

**И \* Л**

**Издательство  
иностранной  
литературы**

**\***

QUANTUM THEORY OF SOLIDS

by

R. E. PEIERLS

Oxford

At the Clarendon Press

1955

Р. ПАЙЕРЛС

# КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*Перевод с английского*  
А. А. АБРИКОСОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва, 1956

**Редакция литературы по физике**  
***Заведующий редакцией проф. А. А. СОКОЛОВ***

## ОТ ПЕРЕВОДЧИКА

Книга Пайерлса посвящена изложению основных вопросов теории твердого тела и является, с моей точки зрения, лучшей книгой по этому вопросу из имеющихся в настоящее время.

Основным ее достоинством является то, что автор уделяет большое внимание физической стороне явлений и ведет изложение в очень наглядной форме. Большим достоинством является также и то, что автор в каждом вопросе не делает упора на какую-то определенную теорию и не старается замаскировать ее недостатки, как это делается в некоторых книгах, а рассматривает вопрос с разных точек зрения и всегда указывает приближения, лежащие в основе той или иной модели.

Как подчеркивает и сам автор, в книге рассмотрены лишь основные вопросы и ряд разделов в ней изложен очень бегло. В этих случаях автор дает ссылки на более подробные источники. Еще несколько ссылок такого рода добавлено мной. Кроме того, с согласия проф. Пайерлса мною добавлен ряд примечаний, касающихся в основном работ, сделанных в последнее время и представляющих интерес в связи с вопросами, затронутыми в книге; дополнен список литературы. В русском издании помещены также любезно присланные автором примечания, добавленные в готовящемся втором английском издании книги.

*А. Абрикосов.*



## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне приятно, что моя книга переведена на русский язык и таким образом стала более доступной для читателей в СССР.

За то небольшое время, которое прошло после опубликования английского издания, она встретила благоприятные отклики, что указывает на широкий интерес к проблемам теории твердого тела, а также показывает, что принятое в книге простое изложение, в котором делается упор на принципы, а не на детальное описание фактов, для многих читателей оказалось удобным.

Теория твердого тела—это развивающаяся область, и со времени написания книги в ней уже произошли некоторые изменения. Те из них, которые имеют отношение к материалу книги, добавлены в качестве примечаний во второе английское издание и учтены в этом переводе.

В настоящее время еще не решены многие важные фундаментальные проблемы, и возможно, что некоторые из читателей смогут не только обнаружить такие нерешенные вопросы, но и найти ответ на них.

Я бы хотел еще раз подчеркнуть, что ссылки, приведенные в книге, были выбраны не с той целью, чтобы дать полный перечень литературы, а лишь для того, чтобы отметить статьи, в которых читатель мог бы легко найти некоторые дальнейшие детали. Поэтому примечания переводчика, которые содержат большое количество ссылок на русские статьи, являются очень ценным дополнением.

*Р. Пайерлс.*

Бирмингам, апрель 1956 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Квантовую теорию твердого тела иногда считают менее серьезной областью, чем другие отделы современной теоретической физики. Такая точка зрения вызвана тем, что динамика систем из многих составляющих, которая и является предметом теории твердого тела, не может быть построена без введения упрощений или приближений в которых часто не находят отражения существенные черты задачи. Тем не менее теория содержит большое количество интересного материала; она либо позволяет убедительно вывести решение из основных принципов, либо по крайней мере дать ясную картину тех явлений, которые не были учтены, и затем качественно описать изменения, которые могли бы быть ими вызваны.

В этом курсе я изложил основные задачи, известные методы их решения в соответствующим образом идеализированных условиях и важные принципиальные вопросы, еще ожидающие своего решения. В литературе последнего времени главное внимание обращалось на практические аспекты теории, в частности на обсуждение свойств конкретных веществ, и поэтому мне казалось полезным сделать упор на принципиальные черты теории.

Эта книга предназначена в первую очередь для физиков-теоретиков, но она будет полезна также и для экспериментаторов, имеющих представление о квантовой механике, которые хотели бы узнать основы моделей, обычно применяемых при рассмотрении свойств твердых тел. Книга является развитием записей, которые я делал в связи с подготовкой курса, прочитанного в 1953 г. в летней школе теоретической физики в Лез-Уше (организованной Гренобльским университетом).

Расположение материала определялось в большей степени удобством изложения, чем историей вопроса. Не делалось никаких попыток отметить заслуги оригинальных авторов. Их имена можно найти в более подробных обзорных статьях и в учебниках, которые перечислены в библиографии.

Некоторые отделы теории твердого тела развились до такой степени, что не было никакой возможности отдать им должное в этой небольшой книге. В частности, вопросы о структуре кристаллов и энергиях связи, упругости и пластичности твердых тел, электрического пробоя диэлектриков были полностью опущены.

Я хотел бы выразить свою благодарность организаторам летней школы в Лез-Уше, и в особенности ее директору г-же Сесиль де Витт, за приглашение, которое дало мне возможность привести в порядок мои идеи по изложенному материалу. Дискуссии с многими участниками летней школы помогли поставить некоторые вопросы более ясным образом. Много конструктивных критических замечаний я получил также от ряда аспирантов Бирмингемского университета, в частности от Дж. Б. Тейлора, У. Маршалла и Д. А. Гринвуда. Последний, кроме того, любезно помог мне при чтении корректур. Наконец, я хотел бы выразить свою благодарность издателям за разнообразную помощь, а также издательским корректорам за многочисленные полезные советы, касающиеся формулировок.

*Р. Пайерлс.*

Бирмингам, июль 1954 г.



## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Здесь не приводятся те обозначения, которые в тексте стоят рядом со своими определениями, не приводятся также обычные математические символы. Ссылка на соответствующую формулу дается лишь в том случае, когда словесное определение неудобно или плохо передает содержание.

Обозначение	Смысл обозначения	Стр.	Применяется только в следующих местах книги
$a$	Период решетки	13	
$\mathbf{a}_n$	Вектор решетки	17	
$A_{n, n'}$	Коэффициент в гармоническом члене (линейная цепочка)	25	
$\mathbf{A}_{j, n; j', n'}$	Коэффициент в гармоническом члене (общий случай)	28	
$\mathbf{A}$	Векторный потенциал		
$(\dots   A   \dots)$	Матричный элемент рассеяния	148	
$b(\dots)$	Коэффициент в кубическом члене, выражении через нормальные координаты	52	
$\mathbf{B}(\dots)$		Стр. 55, формула (2.49)	
$B_{n, n', n''}$	Коэффициент в кубическом члене (линейная цепочка)	24	
$\mathbf{B}_{j, n; j', n'; j'', n''}$	Коэффициент в кубическом члене (общий случай)	28	
$c$	Скорость звука		
$c$	Скорость света		
$c(\dots)$	Коэффициент в члене четвертой степени, выраженном через нормальные координаты	55	Гл. 3, 7 и 10
$\mathbf{c}(\dots)$		Стр. 56, формула (2.54)	

Продолжение

Обозначение	Смысл обозначения	Стр.	Применяется только в следующих местах книги
$C$	Приведенная константа взаимодействия	153	
$d_j$	Положение атома в ячейке	17	
$D$	Порядок величины ширины полосы	153	Гл. 6
$D$	Коэффициент диффузии		Гл. 10
$e$	Заряд электрона		
$e_j$	Заряд иона		
$E$	Энергия		
$E_l(k)$	Энергия электронного состояния	97	
$E$	Вектор электрического поля		Гл. 9, § 1
$f$	Волновой вектор фонона	29	
$f(E)$	Функция Ферми	111	
$F$	Свободная энергия		
$F$	Структурный фактор		Гл. 3, § 2
$F$	Напряженность электрического поля		
$g(\dots)$	Нарушение распределения фононов	66	Гл. 2
$g(\dots)$	Нарушение распределения электронов	150	Гл. 6
$G(\dots)$	Нарушение распределения фононов	150	Гл. 6
$G$	Коэффициент преобразования Фурье от силовых постоянных	29	
$g$	Волновой вектор спиновой волны	194	
$h$	Постоянная Планка		
$\hbar$	$= h/2\pi$		
$H$	Напряженность магнитного поля		
$I$	Взаимодействие электронов	154	
$j$	Номер узлов в ячейке	17	
$J$	Полный волновой вектор	59	Гл. 2
$J$	Плотность тока	139	Гл. 6 и 7
$k$	Постоянная Больцмана		
$k$	Волновой вектор светового кванта или нейтрона	74	Гл. 3 и гл. 8, § 5
$k$	Волновой вектор электрона	96	
$K$	Вектор обратной решетки	30	
$L$	Линейный размер кристалла	29	
$l$	Номер энергетической полосы	96	
$m$	Масса электрона		
$m^*$	Эффективная масса	110	
$M$	Масса атома	24	
$M^{(N)}$	Масса кристалла	34	

Продолжение

Обозначение	Смысл обозначения	Стр.	Применяется только в следующих местах книги
$M^{(e)}$	Масса элементарной ячейки	33	
$n$	Номер ячейки	14	
$n_l(k)$	Число электронов в заданном состоянии	138	
$N$	Полное число ячеек		
$N(\dots)$	Число фононов	40	
$p$	Импульс электрона	103	Гл. 4, § 3
$q$	Нормальная координата	31	
$q$	Разность волновых векторов	78	
$Q$	Нормальная координата бегущей волны	31	
$r$	Общее обозначение радиус-вектора		
$r$	Число атомов в ячейке	17	
$R$	Положение атома		
$R$	Кэффициент Холла		Гл. 7, § 4; гл. 10, § 3
$s$	Тип волны решетки	31	
$S$	Поток энергии	141	
$T$	Кинетическая энергия		Гл. 1, § 7
$T$	Температура		Всюду, за исключением гл. 1, § 7
$u$	Смещение атома	24	
$u_{k,l}$	Волновая функция без фазового множителя	Стр. 97, формула (4.9)	
$U$	Потенциальная энергия	20	
$U(r)$	Потенциал атома	99	
$V$	Объем кристалла	30	
$V(r)$	Потенциальная энергия электрона	94	
$v$	Скорость электрона	107	
$v_j(f, s)$	Относительная амплитуда нормальных колебаний	31	
$W$	Работа выхода	117	
$x, y, z$	Координаты		
$Z$	Функция распределения	51	Гл. 2
$Z$	Число электронных состояний	113	Всюду, за исключением гл. 2
$\alpha$	Интеграл взаимодействия	192	
$\beta$	$= 1/kT$		

Продолжение

Обозначение	Смысл обозначения	Стр.	Применяется только в следующих местах книги
$\beta$	Интеграл перекрытия	193	Гл. 8
$\gamma$	Обменный интеграл	193	Гл. 8
$\delta(x)$	Дельта-функция Дирака		
$\delta_{jk}$	Символ Кронекера		
$\Delta$	Обобщенный символ Кронекера	55	
$e$	Вектор поляризации		
$\eta$	Энергия Ферми	111	
$\Theta$	Температура Дебая	45	Гл. 2 и 6
$\Theta$	Температура Кюри	188	Гл. 8
$\kappa$	Теплопроводность		
$\lambda$	Средний свободный пробег		
$\mu$	Магнетон Бора		
$\mu$	Проекция электронного спина	191	Гл. 8, § 2
$\nu$	Общий номер координаты атома	34	
$\rho$	Плотность		
$\rho$	Поверхностная плотность электронных состояний	138	Гл. 6, § 1
$\sigma$	Номер бегущей волны решетки	32	
$\sigma$	Проводимость		
$\tau$	Время столкновений	137	
$\varphi$	Скалярный потенциал		Гл. 10, § 4
$\varphi$	Общий номер нормальной координаты	34	Гл. 1
$\varphi(\mathbf{r})$	Атомная волновая функция		Гл. 4, § 2, и гл. 8
$\psi$	Электронная волновая функция	95	
$\omega$	Частота		
$\omega(f, s)$	Частота колебаний решетки	31	
$\Omega$	Ларморова частота	168	Гл. 7

## Глава 1

# КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

### § 1. Введение. Примеры структур

Под твердым телом мы обычно подразумеваем вещество, которое обладает некоторой жесткостью по отношению к сдвигу. Обычно такие вещества имеют кристаллическую структуру. В этой книге мы ограничимся рассмотрением только кристаллических твердых тел. При этом исключаются из рассмотрения стекла, и я не буду обсуждать вопрос о том, правильно ли рассматривать стекла как твердые тела и какие из наших результатов к ним применимы (если это вообще имеет место).

Кристаллическую решетку можно построить путем периодического повторения „элементарной ячейки“, которая может состоять из одного или нескольких атомов. Вектор, проведенный из некоторой точки одной элементарной ячейки в соответствующую точку другой, называется „вектором решетки“. Он может быть представлен как линейная комбинация с целочисленными коэффициентами небольшого количества базисных векторов решетки. Совокупность векторов решетки определяет ее „трансляционную группу“. Решетки с одинаковой трансляционной группой различаются видом элементарных ячеек, простейшая из которых содержит только один атом. Поэтому трансляционная группа часто характеризуется названием простейшей относящейся к ней решетки.

Я не буду пытаться дать здесь полный список даже наиболее важных типов решеток, но приведу несколько примеров, которые будут потом использованы в качестве иллюстрации.

Мы начнем с кубических решеток, которые мы определим как решетки, не меняющиеся при повороте на  $90^\circ$  вокруг любой из трех взаимно перпендикулярных осей. Отсюда ясно, что проще всего определять базисные векторы по отношению к этим кубическим осям.

а) *Простая кубическая решетка.* Элементарная ячейка содержит один атом, базисными векторами являются три вектора равной длины  $a$ , направленные вдоль трех кубических осей. Иными словами, если направить оси прямоугольных координат вдоль этих осей, можно представить базисные векторы в виде

$$(a, 0, 0), \quad (0, a, 0), \quad (0, 0, a).$$

Положение любого узла по отношению к некоторому фиксированному дается в общем случае выражением

$$(n_1 a, n_2 a, n_3 a),$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — любые целые числа (положительные, отрицательные или равные нулю).

б) *Объемноцентрированная кубическая решетка.* Элементарная ячейка содержит один атом. Базисные векторы равны

$$(a, 0, 0), \quad (0, a, 0), \quad (0, 0, a), \quad \left(\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a\right).$$

Очевидно, что при увеличении вдвое последнего вектора получается вектор, равный сумме трех первых, так что в общем случае узел кристаллической решетки определяется либо как

$$(n_1 a, n_2 a, n_3 a),$$

либо как

$$\left(\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) a, \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) a, \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) a\right).$$

Первая группа узлов образует простую кубическую решетку; вторая содержит центры всех кубов, образованных соседними узлами первой группы; отсюда и происходит название этого типа решетки.

Можно рассматривать эту решетку как имеющую трансляционную группу простой кубической решетки и содержащую два атома в элементарной ячейке; иногда это более удобно. Но при этом остаются в тени важные соотношения, так как создается впечатление, что расстояние между двумя атомами в элементарной ячейке произвольно, тогда как для сохранения кубической симметрии решетка должна быть в точности такой, как описано выше.

в) *Гранецентрированная кубическая решетка.* Элементарная ячейка содержит один атом. Базисные векторы равны

$$(a, 0, 0), \quad (0, a, 0), \quad (0, 0, a), \quad \left(\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a, 0\right), \\ \left(\frac{1}{2} a, 0, \frac{1}{2} a\right), \quad \left(0, \frac{1}{2} a, \frac{1}{2} a\right).$$

В общем случае узел решетки дается одним из следующих выражений: либо  $(n_1 a, n_2 a, n_3 a)$ , либо  $\left(\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) a, \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) a, n_3 a\right)$ , либо  $\left(\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) a, n_2 a, \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) a\right)$ , либо  $\left(n_1 a, \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) a, \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) a\right)$ ; или, представляя это в иной форме,

$$\left(\frac{1}{2} n_1 a, \frac{1}{2} n_2 a, \frac{1}{2} n_3 a\right),$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа, причем либо одно из них, либо все три четны, т. е.  $n_1 + n_2 + n_3$  четно. Эта решетка состоит из простой кубической и центров граней каждого куба. Она обладает тем свойством, что при заданном расстоянии между соседними узлами число узлов, приходящееся на единицу объема, является наибольшим. Такая структура называется „плотной упаковкой“, поскольку ей соответствует равновесная конфигурация из плотно уложенных твердых шаров.

Этими тремя решетками исчерпывается кубическая трансляционная группа.

г) *Простая гексагональная решетка.* В элементарной ячейке содержится один атом. Из базисных векторов решетки два вектора представляют собой стороны равностороннего треугольника, а третий направлен под прямым углом к плоскости первых двух. В компонентах по прямоугольным осям эти векторы имеют вид

$$(a, 0, 0), \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}\sqrt{3}a, 0\right), (0, 0, b).$$

Отношение  $b/a$  не ограничивается условиями симметрии. Расположение узла в общем случае дается выражением

$$\left(\left(n_1 + \frac{1}{2}n_2\right)a, \frac{1}{2}\sqrt{3}n_2a, n_3b\right),$$

или, в ином виде,

$$\left(n_1 \cdot \frac{1}{2}a, n_2 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}a, n_3b\right),$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа (положительные, отрицательные или равные нулю), причем  $n_1$  и  $n_2$  либо оба четны, либо оба нечетны.

В качестве важного примера решетки, в элементарной ячейке которой содержится более одного атома, можно рассмотреть решетку типа NaCl. Это простая кубическая решетка, в которой узлы попеременно заняты соответственно положительными и отрицательными ионами (например,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ). Так как последние не идентичны, трансляционная группа содержит только те переносы, которые ведут от положительного иона к другому положительному иону. Легко видеть, что эта трансляционная группа совпадает с трансляционной группой гранецентрированной кубической решетки, период которой равен удвоенному периоду простой кубической решетки, образованной всеми ионами.

Следовательно, элементарную ячейку можно считать состоящей из одного положительного иона, расположенного в  $(0, 0, 0)$ , и одного отрицательного иона, расположенного в  $\left(\frac{1}{2}a, 0, 0\right)$ ; трансляционная группа совпадает с трансляционной группой гранецентрированной решетки, которая была описана выше.

Это дает следующие выражения для положений узлов:

$$\left(\frac{1}{2}n_1a, \frac{1}{2}n_2a, \frac{1}{2}n_3a\right) \text{ — для положительных ионов,}$$

$$\left(\frac{1}{2}(n_1+1)a, \frac{1}{2}n_2a, \frac{1}{2}n_3a\right) \text{ — для отрицательных ионов,}$$

опять с тем же ограничением, что сумма  $n_1 + n_2 + n_3$  должна быть четной. Вторая совокупность узлов может быть описана той же формулой, что и первая, причем сумма  $(n_1 + n_2 + n_3)$  должна быть нечетной. При этом очевидно, что все ионы, вместе взятые, образуют простую кубическую решетку с периодом  $a/2$ .

Хотя в этом случае элементарная ячейка содержит два атома, положение их не произвольно, а ограничено условием кубической симметрии. Если бы положительные ионы были сдвинуты относительно отрицательных, то возникла бы структура с гораздо более низкой симметрией.

В качестве дальнейшего важного примера рассмотрим гексагональную плотную упаковку. Она получается из простой гексагональной решетки, если посередине между первоначальными плоскими треугольными сетками поместить такую же треугольную сетку с узлами, расположенными между центрами первоначальных треугольников.

Элементарная ячейка теперь состоит из атомов, расположенных в узлах

$$(0, 0, 0) \text{ и } \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{6}\sqrt{3}a, \frac{1}{2}b\right).$$

Таким образом, общее выражение для положений узлов имеет вид

$$\left(\frac{1}{2}n_1a, \frac{1}{2}n_2\sqrt{3}a, n_3b\right) \text{ или } \left(\frac{1}{2}(n_1+1)a, \frac{1}{2}\left(n_2+\frac{1}{3}\right)\sqrt{3}a, \left(n_3+\frac{1}{2}\right)b\right).$$

Элементарная ячейка из двух атомов вводится по той причине, что соединяющий их вектор нельзя рассматривать как вектор решетки, поскольку его повторение не приводит к узлу, занятому другим атомом. Как и раньше, любое изменение расстояния между атомами в элементарной ячейке при неизменной трансляционной группе уменьшит симметрию. Однако отношение  $b/a$  продолжает оставаться произвольным. В случае, когда

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,632,$$

каждый атом окружен двенадцатью соседями, расположенными на одинаковых расстояниях от него. Это опять приводит к конфигурации, соответствующей плотно уложенным твердым шарам, причем плотность имеет ту же самую величину, что и в случае кубической плотной



упаковки. Это свойство и определяет название решетки, но, вообще говоря, если мы не имеем дело с твердыми шарами, то величина отношения  $b/a$  не играет сколько-нибудь существенной роли.

Этих примеров достаточно для иллюстрации описания решеток. В общем случае для описания структуры элементарной ячейки, содержащей  $r$  атомов, мы должны перечислить их положения<sup>1)</sup>

$$\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_r$$

по отношению к некоторому началу отсчета в ячейке. Кроме того, мы должны перечислить векторы решетки  $\mathbf{a}_n$ , где индекс  $n$ , как и в приведенных выше примерах, обозначает совокупность чисел. Общая формула, описывающая положение узла решетки, тогда имеет вид

$$\mathbf{d}_j + \mathbf{a}_n. \quad (1.1)$$

Иногда удобно выбрать ячейку большей, чем это необходимо, чтобы все трансляционные векторы были равны целочисленным комбинациям трех базисных векторов и узлы решетки задавались выражением

$$\mathbf{d}_j + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — произвольные целые числа. Например, в объемно-центрированной кубической решетке, описанной выше,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  представляют собой векторы длиной  $a$  в направлении координатных осей и

$$\mathbf{d}_1 = (0, 0, 0), \quad \mathbf{d}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a\right).$$

## § 2. Динамическая задача. Адиабатическое приближение

Теперь мы обратимся к вопросу о силах, которые удерживают атомы в узлах или около узлов правильной кристаллической решетки. Для этого нам надо прежде всего найти переменные, с помощью которых может быть сформулирована эта задача.

Атомы, образующие твердое тело, состоят из ядра и электронов. Для описания состояния твердого тела не нужно, однако, определять состояние всех  $Z$  электронов каждого атома, так как мы можем исключить большинство из них или все с помощью принципа, который известен из теории молекул<sup>2)</sup>. Так как атомные ядра гораздо тяжелее электронов, то они движутся значительно медленнее. Поэтому имеет смысл начать с приближения, в котором ядра считаются покоящимися, хотя и не обязательно в правильных положениях. Если мы обозначим общей буквой  $\mathbf{R}$  векторы  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ , описывающие положения  $N$  ядер, то мы можем представить себе решение уравнения Шредингера, описывающее движение  $n$  электронов с координатными векторами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  (общее обозначение  $\mathbf{r}$ ) в поле ядер с конфигурацией  $\mathbf{R}$ .

1) Жирным прямым шрифтом обозначаются векторы или тензоры.

2) См., например, приложение 18 в книге Слэтера [67].

Результирующая волновая функция будет зависеть от  $3n$  переменных  $\mathbf{r}$  и будет содержать  $\mathbf{R}$  в качестве параметров. Собственное значение энергии будет также зависеть от параметров  $\mathbf{R}$ . Таким образом, мы можем определить наименьшее значение энергии  $E_0(\mathbf{R})$  и соответствующую собственную функцию  $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Если мы теперь перейдем к реальной задаче, в которой ядра не зафиксированы, то мы можем сделать предположение, что в любой момент времени состояние электронов описывается той же волновой функцией, в которую в качестве  $\mathbf{R}$  подставлены положения ядер в соответствующий момент времени. Тогда нам останется только описать состояние движения ядер волновой функцией  $\varphi(\mathbf{R})$ ; волновая функция всей системы будет иметь вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{R}) \cdot \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.3)$$

Этот метод известен под названием „адиабатического приближения“, так как функция  $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  характеризует изменение электронного состояния при адиабатическом изменении параметров.

Условие того, что формула (1.3) дает хорошее приближение к решению полного уравнения Шредингера, обычно выводится в теории молекул и, как известно, имеет вид

$$\frac{U\hbar}{l} \ll \Delta E, \quad (1.4)$$

где  $U$  — скорость ядра,  $\hbar$  — постоянная Планка  $h$ , деленная на  $2\pi$ ,  $l$  — расстояние, на которое должно переместиться ядро, чтобы вызвать существенное изменение  $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , а  $\Delta E$  — разность между первым возбужденным электронным уровнем (при фиксированных  $\mathbf{R}$ ) и основным состоянием. Можно легко проверить, что для внутренних электронов (например, для  $K$ -оболочки) это условие всегда удовлетворяется.

Оно может быть выполнено и для всех электронов. Это возможно в том случае, когда твердое тело построено из химически насыщенных составляющих. Простейшим примером такого рода является какой-либо твердый инертный газ, скажем He, Ne, Ar, ... В этом случае  $\Delta E$  в (1.4) равно нескольким электрон-вольтам, а левая часть неравенства значительно меньше. Другой типичный случай — это ионная решетка, подобная решетке NaCl, в которой все ионы имеют замкнутые электронные оболочки. Еще один случай, охватываемый этим приближением, — это твердое тело с молекулярной решеткой, например твердый водород, в котором каждая молекула имеет замкнутую электронную конфигурацию и конечную энергию возбуждения. Несколько более сложным примером является алмаз, в котором атомы углерода связаны гомополярной связью, как в органической молекуле, и поэтому электронную конфигурацию можно опять рассматривать как замкнутую, хотя и нельзя изобразить в виде совокупности малых замкнутых составляющих.

В качестве примера вещества, для которого неприменимо адиабатическое приближение, рассмотрим щелочной металл, например, Na. Здесь каждый атом является ненасыщенным, так как имеет свободный спин, который может иметь две различные ориентации при одной и той же энергии. Поэтому  $N$  атомов, вместе взятые, будут иметь  $2^N$  состояний с очень близкими значениями энергии. (Энергии будут несколько различаться ввиду взаимодействия между атомами; более подробно этот вопрос мы обсудим в дальнейшем.) Если в конечном энергетическом интервале содержится много состояний, то промежутки между ними должны быть ничтожно малыми и неравенство (1.4) не может выполняться.

В таких случаях полное описание состояния системы должно включать некоторые электронные переменные. Однако такое описание необходимо лишь для наружных электронов. Действительно, если убрать валентные электроны, то остающиеся ионы имеют замкнутые оболочки без вырождения и с конечной энергией возбуждения. Поэтому в общем случае мы можем применять к ионам адиабатическое приближение и определять состояние системы, задавая положения ионов и валентных электронов.

В некоторых случаях разделение на ионную сердцевину и валентные электроны может быть неоднозначным; могут возникнуть также сомнения в применимости адиабатического приближения для последней замкнутой оболочки. В таких случаях всегда возможно включить электроны этой оболочки в наше описание, и мы увидим, что многие качественные заключения при этом не изменятся.

Кратко охарактеризованное мною разделение как раз и является разделением на металлы, содержащие „свободные“ электроны, и неметаллы, в которых все электроны являются частями замкнутых конфигураций. Отсюда, однако, не следует, что на основании свойств атома можно сразу предсказать тип твердого тела. Например, приведенное выше рассуждение о щелочном металле было бы неправильным, если бы последний образовывал молекулярную решетку. Молекулярный твердый Na, в котором пары атомов образуют замкнутые составляющие, несомненно, возможен в принципе, однако является менее стабильным, чем обычная форма. Поэтому, чтобы убедиться в том, что щелочные элементы действительно являются металлами, мы должны либо обратиться к известному из опыта обстоятельству, что в обычных условиях они не образуют молекулярных решеток, либо количественно оценить величину энергии молекулярной формы и сравнить ее с атомной.

Даже в неметаллическом кристалле адиабатическое приближение пригодно только для электронного состояния с наименьшей энергией. Если мы будем рассматривать возбужденное состояние просто как возбуждение одного атома, то ясно, что возникнет  $N$  таких состояний с очень близкой энергией, так как любой из атомов может быть возбужденным. Следовательно, неравенство (1.4) опять должно нару-

шаться. Эта задача возникает в связи с оптическими спектрами неметаллических кристаллов, и мы вернемся к ней позже.

Пока мы ограничимся основным состоянием неметаллического кристалла, для которого адиабатическое приближение (1.3) описывает всю систему. Функция  $\varphi(\mathbf{R})$ , описывающая движение ядер, удовлетворяет в этом случае уравнению Шредингера, в котором потенциальная энергия  $U(\mathbf{R})$  состоит из двух частей: энергии электронов  $E_0(\mathbf{R})$  и энергии электростатического взаимодействия между ядрами.

### § 3. Равновесие

Мы увидим ниже, что если температура не слишком низка, то в задаче о движении  $N$  ядер под влиянием потенциала  $U$  квантовые эффекты являются несущественными. Поэтому мы начнем с обсуждения классической задачи. В классической теории система будет находиться в состоянии с наименьшей энергией в том случае, когда все ядра покоятся, образуя конфигурацию, при которой потенциал  $U(\mathbf{R})$  является минимальным.

Можно ожидать, что эта наиболее стабильная конфигурация окажется одной из решеточных структур, рассмотренных ранее. Наиболее стабильное расположение характеризуется следующими особенностями:

а) оно является равновесной конфигурацией, т. е. сила, действующая на каждый атом, равна нулю;

б) оно находится в равновесии по отношению к макроскопическому перемещению, т. е. сжатию, растяжению или сдвигу всей решетки (это условие не является следствием условия „а“);

в) это равновесие является устойчивым, т. е. возникающие силы будут препятствовать каждому малому перемещению, а также любому изменению постоянной решетки или сдвигу;

г) все другие конфигурации, которые удовлетворяют условиям „а“ — „в“, имеют большую энергию.

Условие „а“ автоматически удовлетворяется в любой конфигурации, в которой каждый атом является центром симметрии, т. е. в которой инверсия всех координат с любым атомом, взятым в качестве центра, ведет к идентичной решетке. В этом случае сразу оказывается, что изменение потенциальной энергии, вызванное небольшим перемещением атома, должно равняться изменению, вызванному таким же перемещением в противоположном направлении. Следовательно, изменение энергии должно быть четной функцией перемещения и его производная, описывающая силу, должна обращаться в нуль в центре.

Во всех перечисленных выше простых решетках каждый узел является центром симметрии. Исключением является гексагональная плотная упаковка, в которой имеет место зеркальная симметрия относительно плоскости, параллельной первым двум осям, и относительно трех плоскостей, проходящих через третью ось и образуя-

щих друг с другом углы  $60^\circ$ . Из свойств симметрии такой решетки можно опять легко вывести, что каждый атом находится в равновесии.

Аналогично, при кубической симметрии энергия должна быть четной функцией любого сдвига, и, следовательно, условие „б“, за исключением изменения постоянной решетки  $a$ , выполняется для любого кубического кристалла. Однако постоянная может меняться, и так как мы не можем, вообще говоря, доказать, что решетка находится в равновесии для произвольного значения  $a$ , то в общем случае равновесие будет существовать при определенном значении  $a$ . Очевидно, что это то значение, для которого потенциальная энергия кристалла минимальна. Далее, потенциальная энергия  $U(\mathbf{R})$ , рассматриваемая как функция от  $a$ , стремится к  $+\infty$  при  $a \rightarrow 0$ , так как между атомами при очень тесном сближении возникают большие силы отталкивания. С другой стороны, при  $a \rightarrow \infty$  она стремится к энергии, соответствующей системе изолированных атомов (или, может быть, ионов). В интервале от  $a = \infty$  до некоторого значения  $a$  действуют силы притяжения, так что для  $a = a_1$  из этого интервала  $U(a_1) < U(\infty)$ , и поэтому ясно, что должен существовать минимум энергии.

Те же рассуждения относятся и к гексагональной решетке, за исключением того, что в этом случае симметрия не препятствует конечной деформации сдвига, направленной так, чтобы решетка сжималась в плоскости первых двух осей и растягивалась вдоль третьей или наоборот. Это приводит к изменению отношения  $b/a$ , причем опять существует некоторое значение этого отношения, для которого потенциальная энергия имеет наименьшее значение.

Мы видим отсюда, что при очень общих предположениях о характере  $U(\mathbf{R})$  существуют решетки, обладающие основными типами симметрии, которые удовлетворяют условиям „а“ и „б“, т. е. решетки, находящиеся в равновесии. Для проверки условия устойчивости равновесия „в“ необходимо лучшее знание сил, но это также может быть сделано в очень многих случаях.

Условие „г“, которое отличает абсолютный минимум  $U$  от любого относительного, является наиболее жестким. В общем случае можно исследовать наиболее очевидные структуры и сравнить их энергии, но трудно исключить возможность того, что некоторая другая, возможно, менее правильная структура, будет иметь еще меньшую энергию. Действительно, время от времени появляются статьи, авторы которых претендуют на доказательство того, что истинное равновесие имеет „мозаичную структуру“, т. е. содержит периодическое нарушение правильной решетки с периодом, равным, возможно, нескольким тысячам постоянных решеток или более. До сих пор все эти утверждения оказывались ошибочными, и мы будем считать непреложным фактом, что наиболее стабильная форма твердого тела — это идеальная кристаллическая решетка, хотя на практике,

конечно, идеальный кристалл получить невозможно, и некоторые дефекты останутся, сколь бы тщательно ни выращивался кристалл.

#### § 4. Типы связи

Полный обзор наших сведений об энергиях связи и о стабильности решеток выходит за пределы этой книги, но, поскольку нам часто придется обращаться к некоторым свойствам потенциальной энергии  $U(\mathbf{R})$ , будет полезно кратко обсудить наиболее важные случаи.

Наиболее важные типы сил таковы:

а) *Электростатические силы.* В ионном кристалле притяжение обусловлено главным образом кулоновским взаимодействием между точечными зарядами. Такое взаимодействие особенно легко поддается расчету, и на эту тему сделано большое количество работ. Сила является парной, т. е. взаимодействие между двумя данными ионами не зависит от положений любых других ионов, которые могут присутствовать в решетке. Эта сила центральна, т. е. потенциальная энергия, описывающая взаимодействие между двумя ионами, зависит только от расстояния между ними, причем сила направлена вдоль соединяющей их линии. Радиус действия этих сил достаточно велик, так как потенциал (который обратно пропорционален расстоянию) меняется довольно медленно. Таким образом, сила, действующая на какой-либо ион, не обусловлена преимущественно ближайшими соседями. Для полной энергии связи иона влияние дальних ионов является даже более существенным.

б) *Силы Ван-дер-Ваальса.* Это название сил отражает тот факт, что нейтральный изотропный атом может поляризоваться под влиянием электрического поля, причем даже два нейтральных изотропных атома будут индуцировать друг в друге малые дипольные моменты. Эти моменты обусловлены флуктуациями, которые возникают вследствие наличия виртуальных возбужденных состояний. В результате появляется потенциал между ионом и нейтральным атомом, обратно пропорциональный четвертой степени расстояния (электрическое поле иона пропорционально  $r^{-2}$ , индуцированный дипольный момент пропорционален полю, а энергия пропорциональна их произведению), и такой же поправочный член имеется во взаимодействии двух ионов. В случае двух нейтральных атомов потенциал Ван-дер-Ваальса обратно пропорционален шестой степени расстояния между ними. Эти степенные законы верны асимптотически, т. е. для расстояний, больших по сравнению с радиусом атомов или ионов. Так как эти силы быстро уменьшаются с расстоянием, то они существенны только на малых расстояниях, для которых асимптотический закон непригоден. Поэтому строгое описание этих сил затруднительно, и в большинстве случаев приходится ограничиваться качественными рассуждениями.

Силы Ван-дер-Ваальса дают малую поправку в случае ионного кристалла, но они представляют собой основные силы притяжения в случае химически неактивных атомов, например, инертных газов, а также основные силы притяжения между молекулами в молекулярном твердом теле, например  $H_2$ .

Силы Ван-дер-Ваальса, строго говоря, не являются чисто парными силами, так как момент, индуцированный в одном атоме другим, будет взаимодействовать с третьим, но в случае нейтральных атомов эти силы могут рассматриваться как парные для больших расстояний, когда выполняются упомянутые степенные законы.

В приближении парных взаимодействий они являются, кроме того, центральными и короткодействующими силами, так что в общем случае влияние всех частиц, кроме ближайших соседей, будет пренебрежимо малым.

в) *Гомополярная связь.* Эти силы имеют то же происхождение, что и силы в гомополярных молекулах, и, как известно, они обязаны обменному электронному взаимодействию между атомами. В молекулярных кристаллах ( $H_2$ ,  $Cl_2$  и т. п.) соответствующие связи могут быть легко локализованы, поэтому мы можем исходить из описания молекулы методами квантовой химии, а затем добавлять относительно слабые силы между разными молекулами. Однако в других случаях, например в случае алмаза или графита, несколько валентных электронов являются общими для атома и ряда его соседей, и поэтому невозможно выделить какую-либо группу атомов, которую можно рассматривать как химически насыщенную. Количественное рассмотрение таких сил очень сложно. Вероятно, эти силы являются короткодействующими, и если приписать соответствующие связи определенным парам атомов, их можно рассматривать как парные силы. Однако они не всегда центральны. В двухатомной молекуле типа  $H_2$  энергия химической связи зависит только от расстояния между обоими атомами, но, например, в графите или алмазе существует сильная тенденция к тому, чтобы соседи любого заданного углеродного атома располагались в определенном порядке (как в органической молекуле), т. е. имеется сила, препятствующая боковому перемещению любого из соседей.

г) *Перекрывание.* Если два атома сближаются настолько, что их электронные оболочки перекрываются, то между ними возникает большая сила отталкивания. Эта сила частично имеет электростатическую природу, так как положительные заряды ядер теперь уже не полностью экранированы друг от друга; частично же эта сила объясняется принципом Паули, согласно которому электроны не могут занимать одну и ту же область пространства без увеличения их кинетической энергии. В этом отношении такие силы представляют собой как бы противоположность гомополярным силам, соответствующую тому случаю, когда отсутствуют свободные валентные

связи. Эти силы можно рассматривать как центральные короткодействующие парные силы.

д) *Металлическая связь*. Несмотря на то, что мы пока исключили из нашего рассмотрения металлы, следует отметить, что в случае металла равновесие кристалла и его структура в значительной степени обуславливаются наличием и движением электронов проводимости. Будет удобнее вернуться к этой задаче, когда мы больше узнаем об электронах проводимости. Полезно, однако, иметь в виду, что электроны могут свободно перемещаться на значительные расстояния и что расположение всех атомов, мимо которых они проходят, влияет на их движение, так что результирующая энергия едва ли определяется парными, а также центральными или короткодействующими силами. Это в свою очередь и оказывается причиной того, почему в металлах стабильные решетки могут быть очень сложными, совершенно не похожими на те решетки с высокой симметрией, которые были упомянуты ранее.

## § 5. Колебания атомов. Классическая механика. Линейная цепочка

Практически даже в идеальной кристаллической решетке вследствие теплового возбуждения и по другим причинам атомы не будут точно располагаться в своих положениях равновесия. Ввиду этого рассмотрим их движение вблизи равновесных положений. Это движение можно легко описать даже в наиболее общем случае, но при этом необходимо вводить общие обозначения, которые несколько затемняют картину. Поэтому я начну с простого примера — линейной цепочки.

Представим себе  $N$  атомов с одинаковой массой  $M$ , которые могут свободно перемещаться вдоль некоторой прямой линии. Предполагается, что потенциальная энергия  $U$  минимальна при правильном расположении атомов с одинаковым расстоянием  $a$  между любыми двумя соседями. Пусть  $u_n$  есть смещение  $n$ -го атома относительно положения равновесия. Будем считать, что  $U$  разложено в ряд Тэйлора:

$$U - U_0 = \sum_{n, n'} \frac{1}{2} A_{n, n'} u_n u_{n'} + \sum_{n, n', n''} \frac{1}{6} B_{n, n', n''} u_n u_{n'} u_{n''}, \quad (1.5)$$

где

$$A_{n, n'} = A_{n', n}; \quad B_{n, n', n''} = B_{n', n, n''} = \dots$$

а  $U_0$  — значение потенциальной энергии в состоянии равновесия. Линейные члены отсутствуют, так как для равновесной конфигурации все первые производные  $U$  должны равняться нулю. Отношения коэффициентов  $A$  к коэффициентам  $B$  имеют размерность длины; а величина их при разумных предположениях о силах взаи-



модействия имеет порядок межатомных расстояний. Поэтому в том случае, когда смещения атомов малы по сравнению с  $a$ , второй член правой стороны является малым. В обычных кристаллах это условие выполняется даже в точке плавления, и мы можем пренебречь кубическими членами (и членами более высокого порядка), за исключением определенных случаев, где задача полностью определяется этими членами (к этим вопросам мы вернемся позже).

Пренебрегая кубическими членами, мы находим уравнения движения

$$M\ddot{u}_n = - \sum_{n'} A_{n, n'} u_{n'}. \quad (1.6)$$

Отметим два важных свойства коэффициентов. Во-первых, сила между двумя атомами, которые расположены на заданном расстоянии друг от друга, зависит только от этого расстояния, иначе говоря, от разности между их порядковыми номерами  $n$  и  $n'$ . Таким образом,

$$A_{n, n'} = A(n' - n); \quad A(n' - n) = A(n - n'). \quad (1.7)$$

Во-вторых, силы не меняются, если все атомы передвинуть на одинаковое расстояние в одном и том же направлении. Для этого нужно, чтобы выполнялось условие

$$\sum_n A(n' - n) = 0. \quad (1.8)$$

Теперь мы найдем нормальные колебания, т. е. такие типы движения, при которых все атомы колеблются с одной и той же частотой  $\omega$  рад/сек. Будем искать решение в виде

$$u_n(t) = u_n^0 e^{-i\omega t}. \quad (1.9)$$

Комплексные обозначения употребляются здесь только для облегчения вычислений, и, конечно, в конце концов из комплексных функций типа (1.9) мы построим действительные решения. С помощью (1.9) мы получаем уравнение

$$M\omega^2 u_n^0 - \sum_{n'} A(n' - n) u_{n'}^0 = 0. \quad (1.10)$$

Это разностное уравнение с постоянными коэффициентами. Его решение можно найти хорошо известным способом.

Если сделать подстановку

$$n \rightarrow n + 1,$$

уравнение (1.10) не изменится. Следовательно, любое решение уравнения (1.10) должно удовлетворять этому уравнению и после того, как мы сделали в нем такую подстановку. Полученное таким образом новое решение может либо в основном совпадать со старым, либо отличаться от него. В первом случае оно может отличаться на

постоянный множитель, так что

$$u_{n+1} = e^{ifa} u_n. \quad (1.11)$$

Это соотношение является общим, если мы не требуем, чтобы  $f$  было действительным. С другой стороны, если новое решение не пропорционально старому, то отсюда следует, что уравнение имеет по крайней мере два независимых решения, что можно потом использовать для построения линейных комбинаций (которые тоже являются решениями уравнений), удовлетворяющих уравнению (1.11).

Взяв наше решение в такой форме, мы, очевидно, получаем

$$u_n^0 = \text{const} \cdot e^{ifna} \quad (1.12)$$

или, подставляя в (1.10),

$$M\omega^2 = \sum_l A(l) e^{ifla} = \sum_l A(l) \cos fla; \quad (1.13)$$

последнее равенство вытекает из симметрии коэффициентов (через  $l$  обозначена разность  $n' - n$ ). Мы видим, что  $n$  исчезло из уравнения, т. е. мы свели систему уравнений (1.10) к одному, что подтверждает правильность выбранного решения (1.12). Кроме того, мы видим, что каждому  $f$ , согласно соотношению (1.13), соответствует определенное значение  $\omega^2$ , причем

$$\omega^2(f) = \omega^2(-f).$$

Теперь мы должны рассмотреть, каковы допустимые значения  $f$ . Это зависит от того, что мы предполагаем о концах цепочки. Строго говоря, наше правило (1.7) справедливо только для бесконечно длинной цепочки, так как силы, действующие на атомы около ее конца, отличны от тех, которые действуют на атомы в середине цепочки. Действительно, при разумных предположениях о силах можно показать, что вблизи концов цепочки даже положения равновесия атомов будут нарушены. Мы можем обойти эту трудность, считая, что атомы образуют большое кольцо, так что последний атом ( $n = N$ ) опять находится на расстоянии  $a$  от первого ( $n = 1$ ). Ясно, что при больших  $N$  свойства такой циклической цепочки не будут заметно отличаться от свойств цепочки с незамкнутыми концами. Разница будет представлять собой специфический краевой эффект, который в случае необходимости мы можем рассмотреть отдельно. Соотношение (1.7) для кольца является строгим, однако смещения должны подчиняться условию цикличности

$$u_{n+N} = u_n, \quad (1.14)$$

так как порядковые номера  $n$  и  $n + N$  относятся к одному и тому же атому. Условие (1.14) вместе с выражением (1.12) показывает, что

$$e^{ifNa} = 1. \quad (1.15)$$

Таким образом,  $f$  равно  $2\pi/Na$ , умноженному на целое число.

С другой стороны, ввиду того что  $f$  встречаются только в выражениях типа  $e^{ifna}$ , ничто не изменится, если мы добавим к  $f$  величину, кратную  $2\pi/a$ . Следовательно, изменения  $f$  можно ограничить интервалом

$$-\frac{\pi}{a} \leq f \leq \frac{\pi}{a}. \quad (1.16)$$

Очевидно, что число значений  $f$  в интервале (1.16), которые удовлетворяют условию (1.15), равно  $N$ .

Рассмотрим теперь частоту  $\omega$  как функцию „волнового числа“  $f$ . Для частного случая  $f=0$  функция  $\omega^2$  тоже равна нулю. Это следует из соотношения (1.13), если иметь в виду условие (1.8). Так как, согласно (1.13),  $\omega^2$  есть четная функция от  $f$ , то ее разложение для малых  $f$  будет в общем случае начинаться с члена, пропорционального  $f^2$ . Таким образом, для малых  $f$  частота  $\omega$  пропорциональна  $|f|$ . Это означает, что в том случае, когда длина волны велика по сравнению с  $a$ , колебания представляют собой волны, распространяющиеся с постоянной фазовой скоростью.

Мы знаем, что для любого значения  $f$  величина  $\omega^2$  положительна, т. е. величина  $\omega$  действительна. Иначе существовало бы решение, для которого выражение (1.9) увеличивалось бы экспоненциально со временем, т. е. в котором смещение относительно положения равновесия неограниченно возрастало бы. Это просто свидетельствовало бы о том, что равновесие неустойчиво, или иначе говоря, состояние, с которого мы начали, не было правильным устойчивым равновесным состоянием системы.

Особенно простой случай — это случай пренебрежимо малого взаимодействия между любыми двумя атомами, кроме ближайших соседей. В этом случае легко видеть, что  $A(l)=0$ , за исключением значений  $l=0$  или  $\pm 1$ . Из (1.7) и (1.8) следует

$$A(1) = A(-1) = -\frac{1}{2} A(0),$$

так что

$$M\omega^2 = A(0)(1 - \cos fa),$$

$$\omega = \left( \frac{2A(0)}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{fa}{2} \right|.$$

Из полученных таким образом решений мы можем построить теперь общее решение первоначального уравнения (1.6).

Положим

$$u_n = \sum_f q_f e^{ifna}, \quad (1.17)$$

где суммирование ведется по всем значениям  $f$ , удовлетворяющим условию (1.15). Тогда уравнения движения для любого  $q_f$  имеют вид

$$\ddot{q}_f + \omega^2(f) q_f = 0. \quad (1.18)$$

Таким образом, величины  $q_r$  действительно являются нормальными координатами. В общем случае они будут комплексными и, чтобы быть уверенным, что  $u_n$  действительно, мы должны потребовать выполнения условия

$$q_{-r} = q_r^* \quad (1.19)$$

где звездочкой обозначена комплексно-сопряженная величина. Таким образом, только половина из  $N$  переменных  $q_r$  является независимой, но так как каждая из этих переменных комплексна и содержит две действительных переменных, то количество степеней свободы будет именно таким, каким нужно. [Для большей точности можно отметить, что из (1.19) следует действительность  $q_0$  и  $q_{\pi/a}$ , но эти величины не зависят от других координат.]

### § 6. Колебания атомов. Классическая механика. Общее решение

Распространим полученные выше результаты на более общий случай. Пусть  $u_{n,j}$  — смещение атома, находящегося в узле той элементарной ячейки, положение которой относительно начала отсчета определяется вектором  $a_n$ . Тогда вместо (1.5) мы имеем

$$U - U_0 = \sum_{j,j'} \sum_{n,n'} \frac{1}{2} \mathbf{A}_{j,n;j',n'} u_{j,n} u_{j',n'} + \sum_{j,j',j''} \sum_{n,n',n''} \frac{1}{6} \mathbf{B}_{j,n;j',n';j'',n''} u_{j,n} u_{j',n'} u_{j'',n''}. \quad (1.20)$$

Здесь  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  — тензоры соответственно второго и третьего рангов, связывающие компоненты векторов  $u$ .

Относительно величин  $\mathbf{A}$  опять можно заметить, что в соответствии с определением (1.20) они симметричны по индексам и зависят только от относительных положений элементарных ячеек<sup>1)</sup>:

$$\mathbf{A}_{j,n;j',n'} = \mathbf{A}_{j,j'}(a_n - a_{n'}) = \mathbf{A}_{j',j}(a_{n'} - a_n). \quad (1.21)$$

Одинаковое смещение всех атомов в любом заданном направлении, так же как и раньше, не приводит к изменению  $\mathbf{A}$ :

$$\sum_{n'} \sum_{j'} \mathbf{A}_{j,j'}(a_n - a_{n'}) = 0. \quad (1.22)$$

<sup>1)</sup> Второе из равенств в (1.21) и некоторые из приведенных далее соотношений имеют место только для таких решеток, в которых положение каждого атома является центром симметрии решетки.

Уравнения движения имеют вид

$$M_j \ddot{u}_{j, n} = - \sum_{j'} \sum_n \mathbf{A}_{j, j'} (\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'}) u_{j', n'}, \quad (1.23)$$

где  $M_j$  — масса атома, находящегося в  $j$ -м узле элементарной ячейки.

Мы опять будем отыскивать нормальные колебания, причем, как и ранее, используем соображения о том, что нормальные колебания или сами по себе обладают тем свойством, что при любой трансляции умножаются на постоянный множитель, или могут быть выбраны так, чтобы это условие выполнялось. Поэтому соотношение, аналогичное (1.9) и (1.12), будет иметь вид

$$u_{j, n} = e^{-i\omega t + i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_n} v_j, \quad (1.24)$$

где  $\mathbf{f}$  в данном случае является вектором, а  $v_j$  представляет собой смещение  $j$ -го атома в элементарной ячейке  $\mathbf{n} = 0$  в момент времени  $t = 0$ .

Подставляя это в (1.23), найдем

$$M_j \omega^2 v_j = \sum_{j'} \mathbf{G}_{j, j'}(\mathbf{f}) v_{j'}, \quad (1.25)$$

где

$$\mathbf{G}_{j, j'}(\mathbf{f}) = \sum_n \mathbf{A}_{j, j'}(\mathbf{a}_n) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_n}. \quad (1.26)$$

Последние два выражения являются аналогами выражения (1.13). Однако в то время как выражение (1.13) давало явное решение задачи, уравнение (1.25) представляет собой  $3r$  однородных линейных уравнений для  $3r$  смещений  $r$  атомов в элементарной ячейке. (Следует помнить, что  $\mathbf{v}$  является вектором, а  $\mathbf{G}$  — тензором.) Эти уравнения имеют решения только в том случае, если детерминант системы равен нулю. Последний является полиномом  $3r$ -й степени относительно  $\omega^2$  и в общем случае имеет  $3r$  корней. Опять можно заключить, что все эти корни должны быть действительными и положительными; обратное означало бы, что исходное состояние не было состоянием устойчивого равновесия.

Для отбора правильных значений  $\mathbf{f}$  мы опять вводим условие цикличности, аналогичное условию (1.14), хотя в рассматриваемом случае такому условию уже нельзя дать простой физической интерпретации. Основанием для такого выбора является то, что при этом получается система с правильным числом степеней свободы, отличающаяся от реального кристалла только поверхностными эффектами. Мы предположим, что кристалл является прямоугольным параллелепипедом с ребрами длиной  $L_1, L_2, L_3$ , направленными вдоль трех координатных осей. Тогда из условия цикличности следует

$$e^{i\mathbf{f} \cdot L_1} = e^{i\mathbf{f} \cdot L_2} = e^{i\mathbf{f} \cdot L_3} = 1, \quad (1.27)$$

так что компоненты  $\mathbf{f}$  должны быть действительными и кратными соответственно  $2\pi/L_1$ ,  $2\pi/L_2$ ,  $2\pi/L_3$ . Фактические значения  $\mathbf{f}$  не представляют существенного интереса, так как их точная величина определяется условием цикличности на границе, но из (1.27) можно сделать важное заключение о том, что разрешенные значения  $\mathbf{f}$  равномерно распределены по  $f$ -пространству и что плотность их равна  $L_1L_2L_3/(2\pi)^3$ , т. е.  $V/(2\pi)^3$ , где  $V$  — объем.

Далее мы потребуем, чтобы выполнялось условие, аналогичное условию (1.16). Вектор  $\mathbf{f}$  встречается только в комбинации  $e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{a}_n}$ , где  $\mathbf{a}_n$  — вектор решетки. Следовательно, любые два вектора  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$ , связанные условием, что величина

$$(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}_n$$

кратна  $2\pi$  при произвольном  $n$ , описывают одно и то же нормальное колебание.

Введем систему векторов  $\mathbf{K}$ , подчиняющихся условию

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_n} = 1 \quad (1.28)$$

для любого  $n$ . Эти векторы также образуют решетку [очевидно, что любая сумма векторов, удовлетворяющих (1.28), тоже будет удовлетворять этому условию]. Эта решетка известна под названием обратной решетки. Она зависит только от трансляционной группы исходной решетки, но не зависит от структуры элементарной ячейки.

Для простой кубической решетки обратная решетка также является простой кубической с постоянной решетки, равной  $2\pi/a$ , как это легко видеть из условия (1.28), если в него подставить три базисных трансляционных вектора.

В качестве другого примера рассмотрим кубическую объемно-центрированную решетку. Здесь

$$\mathbf{a}_n = \left( \frac{1}{2} n_1 a, \frac{1}{2} n_2 a, \frac{1}{2} n_3 a \right),$$

где  $n_1, n_2, n_3$  или все четны или все нечетны. В этом случае (1.28) означает, что для любого возможного набора чисел  $n$  сумма  $K_1 n_1 + K_2 n_2 + K_3 n_3$  равна  $4\pi/a$ , умноженному на целое число.

Рассмотрим следующие значения  $n_1, n_2, n_3$ :  $(2, 0, 0)$ ,  $(0, 2, 0)$ ,  $(0, 0, 2)$ ; мы видим, что каждая из компонент  $\mathbf{K}$  должна быть кратной  $2\pi/a$ . Кроме того, в случае  $n = (1, 1, 1)$  видно, что  $K_1 + K_2 + K_3$  должна равняться  $2\pi/a$ , умноженному на четное число. Мы получаем окончательный результат

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} (x_1, x_2, x_3), \quad (1.29)$$

где  $x_1, x_2, x_3$  — произвольные целые числа, сумма которых четна. Таким образом, решетка, обратная кубической объемноцентриро-

ванной решетке с постоянной  $a$ , есть гранецентрированная кубическая решетка с постоянной  $4\pi/a$ . Наоборот, решетка, обратная гранецентрированной, есть объемноцентрированная кубическая решетка.

Возвращаясь к определению  $\mathbf{f}$ , мы видим, что два вектора, отличающиеся на вектор обратной решетки, являются эквивалентными. Теперь мы выберем из всех векторов  $\mathbf{f}$  тот, который имеет наименьшую абсолютную величину. Значения  $\mathbf{f}$ , выбранные в соответствии с этим условием, будут находиться в области  $\mathbf{f}$ -пространства, определенной следующим образом. Проведем в обратной решетке линии из начала координат ко всем соседним узлам решетки. Далее, проведем плоскости, которые перпендикулярны к этим линиям и делят их на две равные части, причем каждый раз будем отбрасывать то отделяемое соответствующей плоскостью полупространство, которое не содержит начала отсчета. Такое построение в конце концов приведет нас к многограннику, который мы назовем основной ячейкой обратной решетки. Этот многогранник содержит все отобранные нами значения  $\mathbf{f}$ .

В простой кубической решетке основная ячейка представляет собой куб с ребром  $2\pi/a$ , в объемноцентрированной решетке — правильный додекаэдр.

Подытоживая, мы замечаем, что нормальные колебания решетки могут быть представлены как бегущие волны вида (1.24), где  $\mathbf{f}$  — вектор, находящийся в пределах основной ячейки обратной решетки. Плотность разрешенных значений  $\mathbf{f}$  равна  $V/(2\pi)^3$ . Для каждого заданного  $\mathbf{f}$  имеется  $3r$  различных типов колебаний, соответствующих различным решениям системы (1.25), в общем случае с различными частотами  $\omega$ . Мы обозначим эти решения через  $\mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s)$ , а соответствующие частоты — через  $\omega(\mathbf{f}, s)$ , где  $s = 1, 2, \dots, 3r$ .

В наиболее общем случае движение атомов может быть выражено, как суперпозиция таких колебаний [см. (1.17)]:

$$u_{\mathbf{r}, \mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{f}, s} q_{\mathbf{r}, s}(t) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s), \quad (1.30)$$

где нормальные координаты  $q$  удовлетворяют уравнению

$$\ddot{q}_{\mathbf{r}, s} + [\omega(\mathbf{f}, s)]^2 q_{\mathbf{r}, s} = 0. \quad (1.31)$$

В некоторых случаях удобно разделить  $q_{\mathbf{r}, s}$  на части, одна из которых имеет временную зависимость вида (1.24) с положительной, а другая — с отрицательной частотой. В результате упругие волны разделятся на волны, распространяющиеся в противоположных направлениях. Мы напишем

$$q_{\mathbf{r}, s} = Q(\mathbf{f}, s) + Q(\mathbf{f}, -s), \quad (1.32)$$

где

$$\dot{Q}(\mathbf{f}, s) = -i\omega(\mathbf{f}, s) Q(\mathbf{f}, s). \quad (1.33)$$

с условием, что  $\omega(\mathbf{f}, s)$  отрицательно, если  $s$  отрицательно. Отсюда следует

$$Q(\mathbf{f}, s) = -\frac{1}{2i\omega(\mathbf{f}, s)} [\dot{q}(\mathbf{f}, s) - i\omega(\mathbf{f}, s)q(\mathbf{f}, s)]. \quad (1.34)$$

Последнее уравнение справедливо как для положительных, так и для отрицательных  $s$ . Вместо  $3Nr$  переменных  $q$  и их временных производных могут быть использованы  $6Nr$  переменных  $Q$ . Чтобы избежать произвола, мы введем обозначение  $\sigma$  вместо  $s$  во всех суммах, взятых как по положительным, так и по отрицательным значениям  $s$ , т. е.

$$\left. \begin{aligned} s &= 1, 2, \dots, 3r, \\ \sigma &= \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 3r. \end{aligned} \right\} \quad (1.35)$$

### § 7. Свойства нормальных колебаний

Здесь будет удобно привести ряд математических и физических соотношений, которые понадобятся в дальнейшем. Во-первых, из (1.26) очевидно, что

$$\mathbf{G}_{j,j'}(-\mathbf{f}) = \mathbf{G}_{j,j'}^*(\mathbf{f}),$$

и, следовательно, при изменении направления  $\mathbf{f}$  на обратное коэффициенты в (1.25) переходят в комплексно-сопряженные величины. Таким образом, решение для  $-\mathbf{f}$  будет иметь вид

$$\mathbf{v}_j(-\mathbf{f}, s) = \mathbf{v}_j^*(\mathbf{f}, s), \quad (1.36)$$

так что условие действительности для смещений атомов  $\mathbf{u}$  в соответствии с соотношением (1.30) имеет вид

$$q_{-\mathbf{r}, s} = q_{\mathbf{r}, s}^*, \quad (1.37)$$

что аналогично соотношению (1.19). Следовательно, согласно формуле (1.34) имеем

$$Q(-\mathbf{f}, -\sigma) = Q^*(\mathbf{f}, \sigma). \quad (1.38)$$

Различные нормальные колебания ортогональны друг к другу в том смысле, что

$$\sum_j \sum_n M_j [\mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_n}]^* \cdot [\mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s') e^{i\mathbf{f}' \cdot \mathbf{a}_n}] = 0, \quad (1.39)$$

за исключением случая  $\mathbf{f} = \mathbf{f}'$ ,  $s = s'$ .

Чтобы доказать это, предположим сначала, что  $\mathbf{f} \neq \mathbf{f}'$ . Тогда суммирование по  $\mathbf{n}$  приводит к множителю

$$S = \sum_n e^{i(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}_n}. \quad (1.40)$$



Эта сумма равна нулю, что можно показать следующим образом. В выражении для  $S$  суммирование распространено на всю решетку. Теперь предположим, что каждый из узлов сместился, скажем, на  $\mathbf{a}$ , где  $\mathbf{a}$  — какой-то вектор решетки. Это приводит к тому, что каждый узел кристалла переходит в другой узел (в соответствии с определением векторов решетки) и поэтому дело сводится к изменению обозначения членов суммы. Таким образом, сумма не должна измениться. С другой стороны, каждый член суммы умножается на  $e^{i(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}}$ , и, следовательно, вся сумма при смещении узлов умножается на эту величину. Таким образом,

$$S = S e^{i(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}}.$$

Это означает, что либо  $S = 0$ , либо  $(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}$  кратно  $2\pi$ , так как  $\mathbf{a}$  может быть любым вектором решетки. В силу определения (1.28), это показывает, что  $S$  должно равняться нулю, если только  $\mathbf{f}' - \mathbf{f}$  не является вектором обратной решетки, и, следовательно,  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$  эквивалентны.

Остается обсудить случай, когда в (1.39)  $\mathbf{f} = \mathbf{f}'$ . В этом случае сумма по  $\mathbf{p}$  дает число  $N$  элементарных ячеек в кристалле и (1.39) становится равным

$$N \sum_j M_j \mathbf{v}_j^*(\mathbf{f}, s) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s).$$

Теперь легко доказать, что эта сумма равна нулю, если  $\omega(\mathbf{f}, s) \neq \omega(\mathbf{f}', s')$ . Действительно, умножим уравнение, комплексно-сопряженное уравнению (1.25), на  $\mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s')$  и просуммируем по  $j$ , а потом вычтем соответствующую величину, в которой  $\mathbf{f}$  заменено на  $-\mathbf{f}$ ,  $s$  переставлено с  $s'$ , и в правой части  $j$  переставлено с  $j'$ . Правая часть при этом окажется равной нулю в силу соотношения (1.21), а в левой требуемая сумма умножается на  $\omega^3 - \omega'^2$ . Если при заданном  $\mathbf{f}$  одной и той же частоте соответствует более одного нормального колебания, то  $\mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s)$  определено неоднозначно, так как система линейных однородных уравнений (1.25) имеет несколько независимых решений. В этом случае мы можем, как всегда, выбрать основную систему решений так, чтобы удовлетворить условию (1.39).

Значение суммы (1.39) в том случае, когда  $\mathbf{f} = \mathbf{f}'$ ,  $s = s'$ , мы можем выбрать любым образом, так как характеристическое уравнение (1.25) определяет  $\mathbf{v}_j$  с точностью до общего постоянного множителя. Для нормировки решений мы можем выбрать условие

$$\sum_j M_j |\mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s)|^2 = M^{(e)},$$

где  $M^{(e)}$  — масса элементарной ячейки. При этом мы можем условие ортогональности и нормировки записать одним уравнением

$$\sum_j \sum_n M_j [\mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_n}]^* \cdot [\mathbf{v}_j(\mathbf{f}', s') e^{i\mathbf{f}' \cdot \mathbf{a}_n}] = M^{(e)} \delta_{\mathbf{f}\mathbf{f}'} \delta_{ss'}, \quad (1.41)$$

где  $M^{(N)} = NM^{(e)}$  — масса всего кристалла из  $N$  элементарных ячеек, а  $\delta_{ff'}$  — обычный символ Кронекера, т. е. единица, когда  $f = f'$ , и нуль в противном случае.

Содержание уравнений типа (1.41) несколько неясно благодаря большому количеству переменных, и поэтому имеет смысл упрощать, где можно, сокращенные обозначения. Для этой цели мы будем применять символ  $\nu$  вместо  $p$ ,  $j$  и трех пространственных направлений и  $\varphi$  вместо  $f$  и  $s$ . Тогда, если  $v_\nu(\varphi)$  — одна из компонент

$$v_j(\mathbf{f}, s) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_j},$$

то мы можем записать (1.41) в виде

$$\sum_{\nu} M_\nu v_\nu^*(\varphi) v_\nu(\varphi') = M^{(N)} \delta_{\varphi\varphi'}. \quad (1.42)$$

Таким же образом мы можем написать наиболее общую форму возмущения в виде

$$u_\nu = \sum_{\varphi} q(\varphi) v_\nu(\varphi). \quad (1.43)$$

Отсюда и из (1.42), как обычно, следует, что

$$q(\varphi) = \frac{1}{M^{(N)}} \sum_{\nu} M_\nu v_\nu^*(\varphi) u_\nu. \quad (1.44)$$

Подставляя (1.44) в (1.43), мы найдем

$$u_\nu = \sum_{\varphi} v_\nu(\varphi) \sum_{\nu'} \frac{M_{\nu'}}{M^{(N)}} v_{\nu'}^*(\varphi) u_{\nu'}.$$

Так как для произвольного возмущения правая сторона должна быть тождественно равна левой, то мы находим „соотношение полноты“

$$\sum_{\varphi} v_\nu(\varphi) v_{\nu'}^*(\varphi) = \frac{M^{(N)}}{M_\nu} \delta_{\nu\nu'}, \quad (1.45)$$

которое, как известно, является также прямым алгебраическим следствием (1.42), если только число возможных значений  $\varphi$  совпадает с числом значений  $\nu$ . (В нашем случае число значений каждой из этих величин равно  $3rN$ .)

Мы напишем для удобства дальнейших ссылок выражение для полной кинетической энергии:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_\nu \dot{u}_\nu^2 = \frac{1}{2} \sum_{\nu} M_\nu \sum_{\varphi, \varphi'} v_\nu^*(\varphi) v_\nu(\varphi') \dot{q}^*(\varphi) \dot{q}(\varphi'),$$

которое, согласно (1.43), принимает вид

$$T = \frac{1}{2} M^{(N)} \sum_{\varphi} |\dot{q}(\varphi)|^2 = \frac{1}{2} M^{(N)} \sum_{\mathbf{f}, s} |\dot{q}(\mathbf{f}, s)|^2. \quad (1.46)$$

В последнем выражении мы вернулись к записи в явной форме. Таким же образом мы могли бы преобразовать потенциальную энергию, но ее вид можно определить сразу, исходя из того, что уравнение движения имеет форму (1.31). Для этого необходимо, чтобы

$$U - U_0 = \frac{1}{2} M^{(N)} \sum_{\mathbf{f}, \sigma} [\omega(\mathbf{f}, \sigma)]^2 |q(\mathbf{f}, \sigma)|^2. \quad (1.47)$$

Наконец, с помощью формул (1.32) и (1.33) мы можем ввести переменные  $Q$  и найти полную энергию

$$\begin{aligned} T + U - U_0 &= M^{(N)} \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\sigma} [ |Q(\mathbf{f}, \sigma)|^2 + |Q(\mathbf{f}, -\sigma)|^2 ] [\omega(\mathbf{f}, \sigma)]^2 = \\ &= M^{(N)} \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\sigma} |Q(\mathbf{f}, \sigma)|^2 [\omega(\mathbf{f}, \sigma)]^2. \end{aligned} \quad (1.48)$$

В последнем выражении сумма распространяется на положительные и отрицательные  $\sigma$ , согласно условию (1.35).

Фактическое решение системы (1.25) и определение нормальных колебаний и частот очень трудно, даже если известны коэффициенты  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{G}$ , зависящие от сил взаимодействия в кристалле. Даже при  $r=1$  для каждого значения  $\mathbf{f}$  пришлось бы решить систему из трех уравнений, соответствующих трем компонентам  $\mathbf{v}$ . Однако для частных случаев, например, если вектор  $\mathbf{f}$  направлен определенным образом по отношению к осям симметрии кристалла, ответ может оказаться совершенно очевидным. Например, в кубической решетке, если вектор  $\mathbf{f}$  направлен вдоль одной из главных осей, то векторы  $\mathbf{v}$  в решении уравнения (1.25) должны быть направлены параллельно либо той же самой оси, либо параллельно одной из двух других. Последним двум случаям соответствует одна и та же частота. Если же направление  $\mathbf{f}$  совпадает с пространственной диагональю куба, то вектор  $\mathbf{v}$  либо параллелен, либо перпендикулярен к  $\mathbf{f}$ ; в последнем случае частота не зависит от ориентации  $\mathbf{v}$ . Если вектор  $\mathbf{f}$  направлен вдоль диагонали грани, то вектор  $\mathbf{v}$  опять может быть либо параллелен, либо перпендикулярен к нему. Но в последнем случае двумя направлениям, перпендикулярным к вектору  $\mathbf{f}$  (лежащему в плоскости, параллельной грани и нормальному к ней), соответствуют разные частоты.

Другой случай, для которого легко найти решение, — это случай бесконечной длины волны:  $\mathbf{f}=0$ . Мы замечаем, что при  $\mathbf{f}=0$  уравнения (1.25) имеют решения для частоты, равной нулю. Эти решения представляют собой одинаковое перемещение всех атомов в одном и том же направлении, так что вектор  $\mathbf{v}_j$  один и тот же для всех  $j$ . При этом правая сторона уравнения (1.25) равна нулю,

так как вследствие (1.22) и (1.26)

$$\sum_{j'} \mathbf{G}_{j, j'}(0) = 0.$$

Поскольку направление  $\mathbf{v}$  остается произвольным, то имеется три независимых решения такого рода. Для простой решетки с  $r=1$  это единственные решения с  $\mathbf{f}=0$ . При  $\mathbf{f} \neq 0$  имеется еще  $3r-3$  решений с большими частотами. Они представляют собой колебания, в которых смещения соответствующих атомов в различных элементарных ячейках одинаковы, но атомы в одной ячейке движутся относительно друг друга. Из ортогональности этих колебаний с колебаниями нулевой частоты легко видеть, что в случае  $r=2$  (например, щелочно-галогидные соли) два атома в элементарной ячейке должны при таких колебаниях перемещаться в противоположных направлениях.

Теперь рассмотрим случай малых, но конечных  $\mathbf{f}$ . Решения в этом случае будут лежать близко к тем, которые получаются для  $\mathbf{f}=0$ <sup>1)</sup>, иначе говоря, всегда имеется три типа колебаний с малыми частотами; хотя для  $r > 1$  существуют также  $3r-3$  типа колебаний с высокими частотами. Низкочастотные колебания для малых  $f$  представляют собой звуковые волны в кристалле. Так как для  $f=0$  смещения всех атомов в элементарной ячейке одинаковы, очевидно, что для малых  $f$  они все еще будут примерно равны друг другу. Три различных решения, соответствующие данному малому  $\mathbf{f}$ , будут различаться направлением этого общего смещения. Мы можем поэтому говорить о звуковых волнах с тремя различными поляризациями.

Как известно, в изотропной среде звуковые волны могут быть продольными или поперечными, причем для данного направления распространения обе поперечные волны имеют одинаковую скорость, которая, однако, меньше скорости продольной волны.

В анизотропном кристалле эти три направления в общем случае не являются ни продольными, ни поперечными, и им соответствуют три разные скорости. Для специальных случаев положение упрощается. Например, если в кубическом кристалле  $\mathbf{f}$  направлено вдоль главной оси, то из условий симметрии следует, что решения (1.25) для малых  $\mathbf{f}$  приближенно соответствуют одному продольному и двум поперечным колебаниям и что частоты двух последних одинаковы.

Разложим значения  $\omega^2$ , для которых (1.25) имеет решения, по степеням  $\mathbf{f}$ . Постоянный член исчезает, так как для  $\mathbf{f}=0$  мы имеем  $\omega^2=0$ . Линейный член также исчезает, ввиду того что, согласно (1.32),  $\mathbf{f}$  и  $-\mathbf{f}$  должны соответствовать одной и той же частоте. Следовательно, главный член  $\omega^2$  должен быть пропорционален  $f^2$ .

<sup>1)</sup> За исключением случая „оптических“ ветвей ионных кристаллов (см. гл. 3, § 1).

Таким образом, для любого заданного направления и заданной поляризации частота  $\omega$  пропорциональна волновому вектору  $f$  и их отношение — скорость звука — не зависит от длины волны, хотя, конечно, зависит от направления и поляризации. Из самого способа, с помощью которого получен этот результат, ясно, что он пригоден только в предельном случае длинных волн.

Именно в этой области применима теория упругости, и, действительно, знание скорости звука эквивалентно знанию упругих постоянных.

### § 8. Замечание об упругих постоянных

С логической точки зрения обсуждение проблемы упругости должно было бы предшествовать рассмотрению колебаний, но нам было удобнее ввести наши обозначения с помощью общей задачи о колебаниях.

Фигурирующие в (1.20) общие силовые константы  $A$ , которые предполагаются известными, должны определять упругие постоянные кристалла. Упругой деформацией называется такая деформация, при которой смещение мало меняется от ячейки к ячейке, т. е.  $u_{j,n}$  является медленно меняющейся функцией  $n$ . Однако зависимость смещений от  $j$  в общем случае будет сложной. При деформации кристалла различные атомы в элементарной ячейке будут перемещаться различным образом.

В общем случае это означает, что опять надо решить систему уравнений типа (1.25); однако мы не станем подробно обсуждать эту задачу.

Положение оказывается простым, если мы имеем дело либо с простой решеткой ( $r = 1$ ), либо с решеткой (например, типа NaCl), в которой относительные расположения двух частиц в элементарной ячейке определяются соображениями симметрии даже в том случае, когда кристалл упруго деформирован. Я рассмотрю только случай  $r = 1$ .

Сначала для уяснения задачи рассмотрим линейную цепочку. Мы оценим квадратичный член в энергии (1.5), который, согласно соотношению (1.7), может быть записан в виде

$$U - U_0 = \frac{1}{2} \sum_{n, l} A(l) u_n u_{n+l}. \quad (1.49)$$

Здесь мы можем рассматривать  $u_{n+l}$  как непрерывную функцию  $l$ , которую можно разложить в ряд Тэйлора:

$$U - U_0 = \frac{1}{2} \sum_n \sum_l A(l) u_n \left( u_n + \frac{du}{dn} l + \frac{1}{2} \frac{d^2u}{dn^2} l^2 + \dots \right). \quad (1.50)$$

Теперь просуммируем почленно это выражение. Первый член ряда в скобках ввиду условия (1.8) не дает вклада в сумму. Второй член

также ничего не дает ввиду того, что, согласно (1.7),  $A(l)$  является четной функцией  $l$ . Итак, введя обозначение

$$\frac{1}{2} \sum_l A(l) l^2 = -\frac{E}{a}, \quad (1.51)$$

получаем

$$U - U_0 = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{E}{a} u_n \frac{d^2 u}{dn^2}. \quad (1.52)$$

Здесь сумма содержит лишь медленно меняющиеся величины, и мы можем заменить суммирование интегрированием

$$U - U_0 = -\frac{1}{2} E \int u \frac{d^2 u}{dx^2} dx = \frac{1}{2} E \int \left(\frac{du}{dx}\right)^2 dx. \quad (1.53)$$

Член, содержащий значения функций на границе, исчезает в силу условия цикличности (1.14).

Соотношение (1.53) есть правильное выражение для упругой энергии линейной цепочки, причем  $E$  — упругая постоянная. Для случая, когда имеется взаимодействие лишь между ближайшими соседями, (1.51) дает

$$E = aA(1) = \frac{1}{2} aA(0).$$

Так как масса, приходящаяся на единицу длины, равна  $M/a$ , то скорость звуковых волн дается выражением

$$c^2 = \frac{a^2 A(0)}{2M}.$$

Это выражение для скорости звука, очевидно, совпадает с величиной  $\omega/f$  для малых  $f$ , вычисленной ранее.

Для трехмерного случая, с одним атомом в элементарной ячейке, мы можем использовать такое же преобразование в формуле (1.20), что дает

$$U - U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\tau} E_{\mu\nu\sigma\tau} \int \left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\mu} \frac{\partial u_\tau}{\partial x_\nu}\right) d^3 x. \quad (1.54)$$

Здесь каждое из  $\mu, \nu, \sigma, \tau$  описывает три пространственные координаты и принимает значения 1, 2, 3. Дифференциал  $d^3 x$  представляет собой элемент объема в трехмерном пространстве, а  $E_{\mu\nu\sigma\tau}$  — коэффициент упругости, который определяется формулой

$$E_{\mu\nu\sigma\tau} = \frac{1}{2v_0} \sum_1 a_\mu(l) a_\nu(l) A_{\sigma\tau}(a_1), \quad (1.55)$$

где  $a_\mu(l)$  и  $a_\nu(l)$  есть соответственно  $\mu$ -я и  $\nu$ -я компоненты вектора решетки  $a_1$ ,  $A_{\sigma\tau}$  — компонента  $\sigma, \tau$  тензора  $\mathbf{A}$ ,  $v_0$  — объем элементарной ячейки.

Мы пока не использовали того факта, что полная потенциальная энергия, очевидно, не изменится, если кристалл повернуть, не меняя его формы. Чтобы удовлетворить этому условию, тензор  $E$  должен быть симметричен относительно индексов  $\mu, \sigma$  и  $\nu, \tau$ . Следовательно, энергию (1.54) можно также записать в виде:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\sigma, \tau} E_{\mu\nu\sigma\tau} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{\sigma}}{\partial x_{\mu}} + \frac{\partial u_{\mu}}{\partial x_{\sigma}} \right) \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{\tau}}{\partial x_{\nu}} + \frac{\partial u_{\nu}}{\partial x_{\tau}} \right) \right]. \quad (1.56)$$

Полученное выражение представляет собой более обычную форму записи упругой энергии в виде квадратичной функции компонент деформаций.

Благодаря симметрии кристалла многие коэффициенты тождественно равны друг другу; в случае кубического кристалла, как известно, только три из этих коэффициентов независимы.

Особый интерес представляет случай однородного всестороннего сжатия, для которого

$$\frac{\partial u_{\sigma}}{\partial x_{\mu}} = \frac{\epsilon}{3} \delta_{\mu\sigma},$$

где  $\delta_{\mu\sigma}$  — обычный символ Кронекера, а  $\epsilon$  — относительное изменение объема. Соответствующее увеличение энергии, согласно (1.54), есть

$$\frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{9} \sum_{\mu, \nu} E_{\mu\nu\mu\nu}. \quad (1.57)$$

Отсюда мы можем найти объемный модуль (обратную сжимаемость), который оказывается равным

$$k = \frac{1}{9} \sum_{\mu, \nu} E_{\mu\nu\mu\nu} = \frac{1}{18v_0} \sum_1 \sum_{\mu, \nu} a_{\mu}(\mathbf{l}) A_{\mu\nu} a_{\nu}(\mathbf{l}). \quad (1.58)$$

## § 9. Квантовая теория

Прежде чем применить наши результаты к практическим задачам, нам будет удобно вывести соответствующие квантовомеханические уравнения, после чего мы сможем получать в дальнейшем для каждой задачи как классический, так и квантовый результат.

Как во всех случаях, связанных с гармоническим движением, квантовомеханическое обобщение может быть произведено без труда, так как основные уравнения (1.30) и (1.31) применимы и в этом случае. Отличие заключается в том, что  $q$  и  $u$  следует теперь рассматривать как операторы. Величины  $u_{j, n}$ , представляющие собой координаты частиц с массой  $M_j$ , удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\dot{u}_{\sigma}(j, n), u_{\tau}(j', n')] = -\frac{i\hbar}{M_j} \delta_{\sigma\tau} \delta_{nn'} \delta_{jj'}, \quad (1.59)$$

где  $\sigma$  и  $\tau$  опять определяют пространственные направления. В дополнение к этому каждое  $u$  коммутирует с любым другим  $u$  и каждое  $\dot{u}$  — с любым другим  $\dot{u}$ .

Применяя (1.44), находим

$$[\dot{q}^*(\varphi), q(\varphi')] = \frac{1}{(M^{(N)})^2} \sum_{v, v'} M_v M_{v'} v_v(\varphi) v_{v'}^*(\varphi') [\dot{u}_v, u_{v'}],$$

что, согласно (1.59), равно

$$-i\hbar \sum_v \frac{M_v}{[M^{(N)}]^2} v_v(\varphi) v_v^*(\varphi')$$

и вместе с соотношением ортогональности (1.42) дает:

$$[\dot{q}^*(\varphi), q(\varphi')] = -\frac{i\hbar}{M^{(N)}} \delta_{\varphi\varphi'}. \quad (1.60)$$

Это показывает, что  $q(\varphi)$  и  $M^{(N)} \dot{q}^*(\varphi)$  представляют собой канонически-сопряженные переменные.

Отсюда получаются законы коммутации для  $Q$  (см. 1.34):

$$[Q(\mathbf{f}, \sigma), Q^*(\mathbf{f}', \sigma')] = \frac{\hbar}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, \sigma)} \delta_{\mathbf{f}\mathbf{f}'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.61)$$

Эти соотношения вместе с уравнением движения

$$\dot{Q}(\mathbf{f}, \sigma) = -i\omega(\mathbf{f}, \sigma) Q(\mathbf{f}, \sigma) \quad (1.62)$$

определяют матрицы  $Q$ .

Последние могут быть получены сразу, если заметить, что соотношения (1.61) и (1.62) для  $Q$  и  $Q^*$ , за исключением масштабных множителей, идентичны с соотношениями для  $\xi = \frac{1}{2} [x + (1/i\omega) \dot{x}]$  и  $\xi^*$ , где  $x$  — координата простого гармонического осциллятора. По аналогии мы находим, что система описывается набором квантовых чисел  $N(\mathbf{f}, s)$ , которые определены для положительных  $s$  и принимают целые неотрицательные значения;  $Q(\mathbf{f}, s)$  имеет отличные от нуля матричные элементы только в том случае, когда переход совершается от состояния, характеризуемого квантовым числом  $N(\mathbf{f}, s)$ , к состоянию, в котором  $N(\mathbf{f}, s)$  возрастает на 1, в то время как все остальные квантовые числа остаются неизменными. Эти матричные элементы равны

$$\begin{aligned} (N | Q(\mathbf{f}, s) | N + 1) &= (N + 1 | Q^*(\mathbf{f}, s) | N) = \\ &= \left[ \frac{\hbar}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, s)} \right]^{1/2} \cdot \sqrt{N + 1}. \end{aligned} \quad (1.63)$$



Из условия действительности вторая из этих величин является также матрицей для  $Q(-\mathbf{f}, -s)$ . Мы можем отказаться от ограничения, что  $s$  принимает лишь положительные значения, если мы определим также квантовые числа для отрицательных  $s$  с помощью соотношения

$$N(-\mathbf{f}, -s) = -N(\mathbf{f}, s) - 1. \quad (1.64)$$

С этим определением формула (1.63) применима как для положительных, так и для отрицательных значений  $\sigma$ .

Энергия кристалла, которая, очевидно, является суммой кинетической и потенциальной энергий, принимает вид

$$E = \sum_{\mathbf{f}} \sum_s \left[ N(\mathbf{f}, s) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega(\mathbf{f}, s) + U_0, \quad (1.65)$$

что соответствует известной формуле для осциллятора. Член  $1/2$  в скобках представляет „нулевую“ энергию, наличие его обусловлено тем обстоятельством, что даже в состоянии с самой низкой энергией атомы не могут находиться в точности на своих положениях равновесия, так как точная локализация вызвала бы большую неопределенность в их скоростях и, следовательно, привела бы к большой кинетической энергии.

Вместо того чтобы говорить об осцилляторе  $(\mathbf{f}, s)$  в  $N(\mathbf{f}, s)$ -м возбужденном состоянии, мы можем рассматривать  $N(\mathbf{f}, s)$  колебательных квантов с волновым числом  $\mathbf{f}$  и поляризацией  $s$ . Эти кванты, называемые „фононами“, можно сопоставить звуковым волнам, точно так же, как световые кванты — фотоны можно сопоставить световым волнам.

Применяя несколько формальное определение (1.64), мы можем записать энергию в более симметричной форме:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\sigma} N(\mathbf{f}, \sigma) \hbar \omega(\mathbf{f}, \sigma), \quad (1.66)$$

где  $\sigma$  принимает как положительные, так и отрицательные значения. Однако простота этой формулы обманчива, так как она оставляет в тени тот факт, что из всех входящих в нее квантовых чисел лишь половина является независимой.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ. ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ

## § 1. Теплоемкость

Если кристалл находится в тепловом равновесии при температуре  $T$ , то, как известно, вероятность квантового состояния с энергией  $E$  равна  $e^{-\beta E}$ , где

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (2.1)$$

а  $k$  — постоянная Больцмана. Отсюда и из формулы (1.65) следует, что средняя энергия каждого осциллятора равна

$$\begin{aligned} \overline{E(\mathbf{f}, s)} &= \hbar\omega(\mathbf{f}, s) \left[ \overline{N(\mathbf{f}, s)} + \frac{1}{2} \right] = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \left( N + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right)}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right)}} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \sum e^{-\beta\hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right)} = \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{2} \hbar\omega \operatorname{cth} \left( \frac{1}{2} \beta\hbar\omega \right); \quad (2.2) \end{aligned}$$

черта над величиной здесь и в дальнейшем обозначает статистическое среднее. Энергия всего кристалла равна

$$E = U_0 + E_Z + E_T,$$

где  $E_Z$  — нулевая энергия,

$$E_Z = \sum_{\mathbf{f}, s} \frac{1}{2} \hbar\omega(\mathbf{f}, s), \quad (2.3)$$

а  $E_T$  — тепловая энергия,

$$E_T = \sum_{\mathbf{f}, s} \overline{N(\mathbf{f}, s)} \hbar\omega(\mathbf{f}, s) = \sum_{\mathbf{f}, s} \frac{\hbar\omega(\mathbf{f}, s)}{e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{f}, s)} - 1}. \quad (2.4)$$

Вычисление суммы (2.4) в общем случае очень сложно и требует знания вида зависимости частоты от  $\mathbf{f}$  и  $s$ .

Однако в предельных случаях высоких и низких температур можно произвести некоторые дальнейшие вычисления. Рассмотрим

сначала температуры столь высокие, что для всех колебаний

$$\hbar\omega(f, s) \ll kT.$$

В этом случае выражение под знаком суммы в (2.4) можно разложить в степенной ряд. Три главных члена такого разложения имеют вид

$$\begin{aligned} E_T &= \sum_{f, s} \frac{1}{\beta} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \hbar\omega(f, s) + \frac{1}{12} [\beta \hbar\omega(f, s)]^2 - \dots \right\} = \\ &= \sum_{f, s} \left\{ kT - \frac{1}{2} \hbar\omega(f, s) + \frac{1}{12} \frac{1}{kT} [\hbar\omega(f, s)]^2 - \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

При суммировании первого члена получается величина  $3rNkT$ , что в точности совпадает с классическим результатом для системы с  $3rN$  колебательными степенями свободы. Второй член сокращается с нулевой энергией, так что при высоких температурах не только теплоемкость, но и энергия асимптотически приближается к классическому результату. Третий член, который исчезает при бесконечном  $T$ , дает меру отклонения от классического результата и является величиной второго порядка по отношению к квантовой постоянной  $\hbar$ . Это весьма общее свойство квантовой статистики. Для оценки третьего члена надо иметь некоторое представление о колебательном спектре. Однако для этого не нужно решать уравнения (1.25), так как сумму квадратов частот можно непосредственно выразить через коэффициенты уравнения.

Действительно, из соотношений ортогональности, найденных в гл. 1, § 7, и из (1.25) легко вывести, что

$$\sum_{f, s} [\omega(f, s)]^2 = \sum_{j, l} \frac{1}{M_j} \mathbf{G}_{jj}(f) = N \sum_j \frac{1}{M_j} \mathbf{A}_{jj}(0). \quad (2.6)$$

Последняя сумма имеет довольно наглядную интерпретацию: она представляет собой сумму значений потенциальной энергии, получаемых при поочередном перемещении всех атомов кристалла в каждом из координатных направлений на бесконечно малые расстояния, деленных на произведения квадратов перемещений на половину массы атома.

Ряд (2.5) можно было бы продолжить. При этом оказалось бы, что он содержит только суммы четных степеней частот; все их можно выразить через силовые константы с помощью соотношений, аналогичных (2.6). При этом, однако, из последнего равенства в (2.2) видно, что если для некоторых частот  $\hbar\omega > \pi kT$ , то ряд по степеням  $\beta$  перестанет сходиться.

В противоположном предельном случае низких температур было бы неправильно пользоваться в (2.4) приближением, в котором  $\hbar\omega$

считается большим по сравнению с  $kT$ , так как ни при каких разумных температурах такое соотношение не могло бы быть справедливо для всех частот. Однако легко увидеть, что только те частоты дадут существенный вклад в (2.4), для которых  $\beta\hbar\omega$  невелико. Если температура низка, то это будет иметь место только для нижней части энергетического спектра. Выше мы нашли, что малые частоты соответствуют малым значениям  $f$ , причем если  $r > 1$ , то только трем из всех  $3r$  частот, возможных при каждом значении  $f$ . Мы видели также, что для этих колебаний частота пропорциональна абсолютной величине  $f$ , причем коэффициент пропорциональности зависит от направления  $f$  и от поляризации волны.

Следовательно, частотный спектр в (2.4) можно представить выражением

$$\omega(f, s) = c_s(\theta, \varphi)f, \quad s = 1, 2, 3. \quad (2.7)$$

Здесь углы  $\theta, \varphi$  определяют направление  $f$ , а  $c_s$  есть скорость звука. Мы можем также заменить суммирование по  $f$  интегрированием, замечая, что плотность разрешенных значений  $f$  в  $f$ -пространстве есть  $V/(2\pi)^3$ . В полярных координатах

$$E_T = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{s=1}^3 \int_0^\infty f^3 df \int \int d\Omega \frac{\hbar c_s(\theta, \varphi)}{e^{\beta\hbar c_s f} - 1}, \quad (2.8)$$

где  $d\Omega$  — элемент телесного угла. Интегрирование по  $f$  может быть распространено до бесконечности, так как большие значения  $f$  не изменят существенным образом величины интеграла. Введем теперь вместо  $f$  новую переменную интегрирования

$$x = \beta\hbar c_s(\theta, \varphi)f. \quad (2.9)$$

Тогда

$$E_T = \frac{V(kT)^4}{(2\pi\hbar)^3} \sum_s \int \int \frac{d\Omega}{c_s^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (2.10)$$

Последний интеграл может быть вычислен и равен  $\pi^4/15$ . Суммирование по  $s$  и интегрирование по углам в принципе можно выполнить, если известны упругие постоянные кристалла. Если положить

$$\sum_s \int \int \frac{d\Omega}{[c_s(\theta, \varphi)]^3} = \frac{12\pi}{c_{эфф}^3}, \quad (2.11)$$

то  $c_{эфф}$  представляет собой некоторую среднюю скорость звука. Окончательно в этом случае имеем

$$E_T = \frac{\pi^2 (kT)^4 V}{10\hbar^3 c_{эфф}^3}. \quad (2.12)$$

Этот закон  $T^4$  для тепловой энергии кристалла, соответствующий закону  $T^3$  для теплоемкости при низких температурах, хорошо подтверждается экспериментом. Он был впервые выведен Дебаем, который дал также интерполяционную формулу. В последней используется упрощенный колебательный спектр, что позволяет сочетать высокотемпературный закон с выражением для низких температур. Дебай предположил, что скорость звука одинакова для всех длин волн и не зависит от направления поляризации, так что закон (2.7) всегда справедлив, причем  $c_s$  является константой. Вместо интегрирования  $\mathbf{f}$  по основной ячейке обратной решетки и добавления всех других типов волн (если  $r > 1$ ) Дебай распространил интегрирование на сферу в  $\mathbf{f}$ -пространстве, которая была выбрана таким образом, что давала правильное число степеней свободы. Это означает, что ее радиус  $f_0$  определяется соотношением

$$\frac{4\pi}{3} f_0^3 \frac{V}{(2\pi)^3} = Nr,$$

или

$$f_0^3 = \frac{6\pi^2 Nr}{V}. \quad (2.13)$$

Максимальная частота в этой модели равна

$$\omega_0 = cf_0, \quad (2.14)$$

где  $c$  — константа.

В этих предположениях мы получаем формулу (2.8) уже при любых температурах, однако при том условии, что интегрирование по  $\mathbf{f}$  ведется только до верхнего предела  $f_0$ . При этом вместо (2.10) мы находим

$$E_T = \frac{V(kT)^4}{(2\pi\hbar)^3} \frac{12\pi}{c^3} \int_0^{x_0} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2.15)$$

где  $x_0 = \beta\hbar\omega_0 = \hbar\omega_0/kT$ . Если ввести характеристическую температуру

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_0}{k},$$

то верхний предел интеграла в (2.15) будет равен  $\Theta/T$ . Мы можем также исключить  $c$  с помощью (2.13) и (2.14). При этом получается

$$E_T = 9Nr kT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (2.16)$$

Это и есть формула Дебая для тепловой энергии кристалла. Из самого ее вывода ясно, что она является не более, чем качественным результатом, и представляет собой интерполяционную формулу, связы-

вающую высокотемпературный и низкотемпературный законы. Характеристическую температуру  $\Theta$  нужно рассматривать как эмпирический параметр. Формула (2.16) является точной при низких температурах, где она правильно описывает зависимость энергии  $E_T$  от температуры законом  $T^4$ , и при очень высоких температурах, где она приводит к теплоемкости, определяемой законом Дюлонга и Пти ( $3k$  на атом). Однако в общем случае она не дает ни правильного значения постоянного члена в (2.5), который совпадает с нулевой энергией, ни коэффициента в члене с  $T^{-1}$ , который дает наиболее существенное отклонение теплоемкости от закона Дюлонга и Пти.

В модифицированном варианте дебаевской модели предположение о постоянной скорости звука применяется лишь для трех низших нормальных частот с любым  $f$ , образующих так называемую акустическую ветвь колебательного спектра. Остальные ветви иногда называют оптическими, поскольку в случае ионных кристаллов они содержат частоты, которые, как мы увидим, проявляются в инфракрасном спектре поглощения. Так как соответствующие колебания могут быть представлены как колебания различных частей элементарной ячейки относительно друг друга, то они в несколько меньшей степени зависят от того, колеблются ли соседние элементарные ячейки с одной и той же или с различной фазой. Следовательно, эти частоты меняются с изменением  $f$  несколько слабее, чем частоты акустической ветви. Ввиду этого иногда употребляется модель, в которой оптические ветви заменяются  $r-1$  частотами, каждая из которых принадлежит  $3N$  различным типам нормальных колебаний. Для некоторых случаев, например для случая молекулярной решетки со слабым взаимодействием между молекулами, как это имеет место в  $H_2$ , такая картина является более правильной, чем простая формула Дебая. С другой стороны, для ионной решетки, подобной решетке  $KCl$ , в которой разница между массами двух ионов мала, вероятно более правильно рассматривать оптическую ветвь как продолжение акустической ветви, вместо того, чтобы считать ее имеющей постоянную частоту.

В более ранней литературе часто можно обнаружить, что закону Дебая в той или иной форме придавался гораздо более глубокий смысл, чем это оправдано его выводом. Поэтому возникло недоумение, когда точные измерения при низких температурах обнаружили значительные отклонения от этой простой теории. Тщательное рассмотрение колебательных спектров кристалла, произведенное Блекманом [7] и Келлерманом [32], показало, что наблюдавшиеся отклонения не превышали того, что можно было ожидать.

Тем не менее модель Дебая является результатом, полезным для качественного описания поведения  $E_T$  и для определения характеристической температуры, которая указывает для каждого вещества ту область, где начинают становиться существенными квантовые поправки.

## § 2. Ангармонические члены. Температурное расширение

Теперь мы обсудим те явления, для которых уже нельзя пренебрегать кубическими членами в (1.20). К числу наиболее важных задач такого типа относятся: а) температурное расширение тел, б) теплоемкость при высоких температурах и в) теплопроводность.

Проще всего сформулировать задачу о температурном расширении, если применить такие граничные условия, в которых задаются силы на поверхности кристалла (или отсутствие таких сил), но размеры кристалла не определены; последние определяются из решения задачи. Такая постановка задачи довольно неудобна при том выборе переменных, которым мы пользовались ранее, однако нам будет достаточно найти свойства кристалла в зависимости от температуры и объема, считая объем за одну из независимых переменных.

Рассмотрим свободную энергию (Гельмгольца) кристалла, объем которого в  $(1 + \varepsilon)$  раз больше его объема в состоянии равновесия при температуре  $T$ ; эту свободную энергию  $F$  будем считать функцией  $T$  и  $\varepsilon$ . Для малых  $\varepsilon$  разложим  $F(T, \varepsilon)$  в ряд по  $\varepsilon$  до членов второго порядка малости:

$$F(T, \varepsilon) = F_0(T) + \varepsilon F_1(T) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 F_2(T). \quad (2.17)$$

Производная  $\partial F / \partial \varepsilon$  пропорциональна давлению; следовательно, значение объема, при котором давление равно нулю, дается уравнением

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = F_1(T) + \varepsilon F_2(T) = 0. \quad (2.18)$$

Таким образом, истинный объем превышает значение, при котором свободная энергия минимальна, на относительную величину

$$\varepsilon(T) = - \frac{F_1(T)}{F_2(T)}. \quad (2.19)$$

Отсюда следует, что числитель  $F_1$  мал при низких температурах и был бы равен нулю, если бы потенциал был гармоническим. Вместе с тем знаменатель  $F_2$ , который, согласно (2.17), представляет собой модуль всестороннего сжатия при температуре  $T$ , имеет конечную величину при  $T = 0$  и в отсутствие ангармонических членов. Очевидно, величина  $F_2$  будет мало отличаться от своего значения при низких температурах, и мы можем, как правило, считать ее постоянной.

Теперь рассмотрим величину  $F_1$ , т. е. рассмотрим поведение кристалла, объем которого отличается от нормального объема. При этом мы ограничимся в разложении только членами первого порядка.

Так как в выражении (1.20) для потенциальной энергии смещения атомов отсчитывались от узлов равновесной решетки, то мы введем теперь новые смещения  $u'$ , которые относятся к аналогичной решетке

с несколько увеличенной постоянной

$$u_{j, n} = \frac{1}{3} \varepsilon (d_j + a_n) + u'_{j, n}. \quad (2.20)$$

В общем случае при однородном расширении атомы не останутся в положениях равновесия, так как для равновесия нужно, чтобы относительные положения различных атомов в элементарной ячейке изменились. Однако мы можем утверждать, что каждый атом все же будет находиться в равновесном положении как в том случае, когда элементарная ячейка содержит только один атом ( $r = 1$ ), так и в том случае, когда относительные положения всех атомов в элементарной ячейке определены условиями симметрии кристалла (последнее имеет место, например, для структур типа NaCl или типа гексагональной плотной упаковки). Мы ограничимся рассмотрением решеток, которые удовлетворяют этому условию. Если мы при этом положим все  $u'$  равными нулю, то каждый атом будет находиться в равновесии, так что потенциальная энергия как функция  $u'$  должна опять иметь вид (1.20).

Представим себе теперь, что (2.20) подставлено в (1.20)<sup>1)</sup> и результат представлен в виде ряда по степеням  $u'$ . Члены, не зависящие от  $u'$ , представляют собой равновесную энергию новой решетки. Члены второго порядка дадут добавочный член, пропорциональный  $\varepsilon^2$ , который представляет собой упругую энергию (1.57) и содержится в члене с  $F_2$  в формуле (2.17). Аналогично члены третьего порядка дадут величину, пропорциональную  $\varepsilon^3$ , которой мы пренебрежем.

Члены, линейные относительно  $u'$ , должны равняться нулю, так как мы знаем, что атомы находятся в равновесии при  $u' = 0$ . Поэтому мы имеем в пределах принятой точности выражение типа (1.20):

$$U - U_0 - \frac{1}{2} k \varepsilon^2 = \sum_{j, j'} \sum_{n, n'} \frac{1}{2} \mathbf{A}'_{j, n; j', n'} u'_{j, n} u'_{j', n'} + \\ + \sum_{j, j'} \sum_{n, n'} \frac{1}{6} \mathbf{B}'_{j, n; j', n'; j'', n''} u'_{j, n} u'_{j', n'} u'_{j'', n''} \quad (2.21)$$

где кубический член остается пренебрежимо малым, но коэффициенты квадратичного члена изменены:

$$\mathbf{A}'_{j, n; j', n'} = \mathbf{A}_{j, n; j', n'} + \frac{1}{3} \varepsilon \sum_{j'', n''} \mathbf{B}_{j, n; j', n'; j'', n''} (a_{j'', n''} + d_{j''}). \quad (2.22)$$

1) Разложение потенциальной энергии по степеням смещений может показаться сомнительным в случае смещений, подобных тем, которые описываются соотношением (2.20), т. е. таких смещений, когда атомы, далекие от начала координат, смещаются на расстояния, значительно большие, чем период решетки. Однако потенциальная энергия является в действительности функцией расстояний между атомами [в результате чего и имеют место тождества (1.22) и (2.23)] и разложение остается справедливым, если только расстояние между любыми двумя атомами изменяется на малую величину. Это соответствует (2.20), если только  $\varepsilon$  — малое число.



Появление  $a_{n''}$ , на первый взгляд, приводит к зависимости  $\mathbf{A}'$  от выбора той элементарной ячейки, для которой мы считаем  $\mathbf{p} = 0$ . Так как однородное расширение не нарушает трансляционной симметрии кристалла, то эта зависимость не может существовать в действительности. Если мы переместим начало координат в любой другой узел решетки, то энергия не должна измениться. Для этого нужно, чтобы было выполнено условие, аналогичное (1.22):

$$\sum_{j'', n''} \mathbf{B}_{j'', n''} = 0. \quad (2.23)$$

Мы видим, что динамическая задача, определяемая потенциалом (2.21), совершенно аналогична первоначальной задаче, за исключением того, что ввиду присутствия ангармонических членов во все константы, определяющие колебательный спектр, войдут поправки первого порядка по  $\epsilon$ . Последствия этого обстоятельства особенно очевидны, если колебательный спектр может быть выражен при помощи одного параметра  $\Theta$ , как в модели Дебая.

В этом случае мы можем написать

$$F(T) = -Tg\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (2.24)$$

где  $g$  — универсальная функция. Действительно, вследствие термодинамического тождества

$$E = -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{F}{T} \right), \quad (2.25)$$

это приводит к соотношению

$$E = T \frac{T}{\Theta} g' \left( \frac{T}{\Theta} \right), \quad (2.26)$$

где  $g'$  есть производная от  $g$  по его аргументу. Иными словами,  $E/T$  опять является универсальной функцией отношения  $T/\Theta$ , что согласуется с (2.16). Зависимость от объема в этом случае содержится в параметре  $\Theta$ , так что

$$F_1 = \frac{\partial F}{\partial \epsilon} = T \frac{T}{\Theta} g' \left( \frac{T}{\Theta} \right) \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \epsilon}. \quad (2.27)$$

Сравнивая (2.27) с (2.26), находим

$$F_1(T) = E(T) \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \epsilon}. \quad (2.28)$$

Так как мы знаем, что температурная зависимость знаменателя (2.19) является очень слабой, то отсюда следует, что в модели Дебая температурное расширение решетки пропорционально ее тепловой энергии. Этот закон, который был сформулирован Грюнейзенем, основывается на идеализированной модели. Область его применимости несколько

больше, чем у закона Дебая, так как он справедлив и для более сложного спектра, если только при расширении тела все частоты умножаются на один и тот же множитель.

Мы видели раньше [см. (2.10), (2.11) и (2.16)], что при очень низких температурах закон Дебая становится точным, если определить  $\Theta$  соотношением

$$(\hbar\Theta)^3 = \frac{3Nr}{V} 2\pi^2 \hbar^3 c_{\text{эфф}}^3, \quad (2.29)$$

где  $c_{\text{эфф}}$  определено формулой (2.11). В этом случае соотношение (2.28) принимает вид

$$F_1(T) = E(T) \left( -\frac{1}{3} + \frac{\partial}{\partial \Theta} \ln c_{\text{эфф}} \right). \quad (2.30)$$

Отсюда следует, что тепловое расширение при низких температурах пропорционально  $T^4$ . Легко также видеть, что при высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) расширение становится линейным по  $T$ , т. е. коэффициент расширения становится постоянным, как это и следует из формулы Грюнейзена (2.28). Последнее, конечно, справедливо с точностью до поправок более высокого порядка, таких, как кубические члены и члены еще более высокого порядка в разложении (2.17), а также поправок, учитывающих изменение знаменателя в формуле (2.19).

Наконец, следует заметить, что в некубических кристаллах примененный здесь метод хотя и дает возможность определить изменение свободной энергии с объемом, но не дает правильного описания теплового расширения, так как в общем случае форма кристалла также меняется с температурой. В таких случаях уравнение (2.17) должно быть заменено системой нескольких уравнений. Закон Грюнейзена сохранит свою применимость для расширения в любом направлении, если колебательный спектр сохраняет свою форму при любой деформации сдвига.

### § 3. Линейный член в теплоемкости

Второе явление, полностью определяющееся ангармоническим характером сил в кристалле, — это отклонение теплоемкости от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах. Ангармонические члены и при более низких температурах дадут малые поправки в теплоемкости, но поскольку теоретический закон в низкотемпературной области практически не может быть найден с большой точностью, малые поправки в этой области не представляют большого интереса. С другой стороны, при высоких температурах, где квантовые эффекты несущественны, теория, в которой рассматриваются лишь гармонические силы, дает простой закон, малые отклонения от которого можно считать и сравнить с экспериментальными данными.

Чтобы найти поправки, достаточно, очевидно, воспользоваться классическим рассмотрением. Прежде чем написать общие уравнения, будет полезно рассмотреть соответствующую задачу для одной частицы, колеблющейся в заданном поле. Энергия в гамильтоновой форме имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + V(x). \quad (2.31)$$

Поэтому функция распределения равна

$$Z(\beta) = \int dp \int dx e^{-\beta p^2/2m - \beta V(x)}. \quad (2.32)$$

Как всегда, интегрирование по  $p$  можно выполнить сразу, в результате чего остается

$$Z(\beta) = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \int dx e^{-\beta V(x)} \quad (2.33)$$

Пусть теперь потенциал соответствует гармоническому осциллятору с малыми ангармоническими членами:

$$V(x) = \frac{1}{2} ax^2 + bx^3 + cx^4. \quad (2.34)$$

При этом, если мы разложим интеграл в (2.33) по степеням  $b$  и  $c$  и сохраним лишь члены первого порядка по  $c$  и второго по  $b$ , то получим

$$Z(\beta) = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \int dx e^{-\frac{1}{2} \beta ax^2} \left( 1 - \beta bx^3 + \frac{1}{2} \beta^2 b^2 x^6 - \beta cx^4 \right). \quad (2.35)$$

Интеграл от кубического члена в силу симметрии, очевидно, окажется равным нулю. Остающиеся интегралы берутся элементарно и мы получаем

$$Z(\beta) = 2\pi \sqrt{\frac{m}{a}} \frac{1}{\beta} \left( 1 - \frac{3c}{a^2\beta} + \frac{15b^2}{2a^3\beta} \right). \quad (2.36)$$

Средняя тепловая энергия может быть получена из функции распределения с помощью соотношения

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (2.37)$$

которое с точностью до членов более высокого порядка дает

$$E = kT - \frac{3c}{a^2} (kT)^2 + \frac{15b^2}{2a^3} (kT)^2. \quad (2.38)$$

Чтобы сохранить аналогию с силами взаимодействия в кристалле, мы примем, что каждая производная потенциала отличается от следующей производной на множитель порядка межатомного расстояния. Это означает что по порядку величины отношение  $a/b$

сравнимо с  $b/c$ . В этом случае оба последних члена в (2.38) имеют сравнимую величину. Они дают поправки к энергии, пропорциональные  $T^2$ , и, следовательно, линейные члены в теплоемкости. Если по порядку величины  $a/b \sim b/c \sim d$ , то оба члена, как второй, так и третий, имеют порядок  $(kT)^2/ad^2$ . Иными словами, они малы по сравнению с первым членом до тех пор, пока температура мала по сравнению с температурой, для которой среднеквадратичная амплитуда равна  $d^2$ . Легко проверить, что члены более высокого порядка, которыми мы пренебрегли, а именно члены следующих порядков в выражении для потенциала (2.34), члены в разложении экспоненты в соотношении (2.35) и в разложении логарифма в соотношении (2.37), содержат более высокие степени  $kT/ad^2$ , так что (2.38) является правильным приближением.

После этого предварительного рассмотрения мы обратимся к общему случаю. Ясно, что мы опять должны принять во внимание члены четвертого порядка, которые не написаны в (1.20). Как и в (2.35), мы опять разложим больцмановский множитель по степеням кубического члена и члена четвертого порядка и сохраним лишь ту часть, которая пропорциональна квадрату кубического члена и первой степени члена четвертого порядка.

Ввиду того, что экспонента содержит квадратичные (гармонические) члены, мы должны перейти к переменным, в которых квадратичные члены разделяются. Иными словами, мы должны использовать нормальные координаты. Учтявая это, мы подставим выражение (1.30) для  $u$  в член, содержащий  $\mathbf{B}$  в соотношении (1.20):

$$U_c = \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}', \mathbf{f}''} \sum_{s, s', s''} b(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; \mathbf{f}'', s'') q_{\mathbf{f}, s} q_{\mathbf{f}', s'} q_{\mathbf{f}'', s''}, \quad (2.39)$$

где

$$b(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; \mathbf{f}'', s'') = \\ = \sum_{j, j', j''} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{n}''} \mathbf{B}_{j, \mathbf{n}; j', \mathbf{n}'; j'', \mathbf{n}''} e^{i(\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}} + \mathbf{f}' \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}'} + \mathbf{f}'' \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}''})} \times \\ \times \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) \mathbf{v}_{j'}(\mathbf{f}', s') \mathbf{v}_{j''}(\mathbf{f}'', s''). \quad (2.40)$$

Из трансляционной симметрии сразу следует важное свойство коэффициентов  $b$ . Мы знаем, что уравнение не меняется, если мы переместим кристалл на величину любого вектора решетки, т. е. добавим вектор решетки  $\mathbf{a}$  ко всем  $\mathbf{a}_{\mathbf{n}}$  в (2.40). При этом выражение (2.39) умножится на

$$e^{i\mathbf{a} \cdot (\mathbf{f} + \mathbf{f}' + \mathbf{f}'')}. \quad (2.41)$$

Так как  $U_c$  не должно измениться, то отсюда следует, что коэффициенты  $b$  должны равняться нулю, если только экспонента (2.41)

не равна единице. Согласно (1.28), это означает, что

$$b(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; \mathbf{f}'', s'') = 0, \quad (2.42)$$

за исключением того случая, когда векторы связаны соотношением  $\mathbf{f} + \mathbf{f}' + \mathbf{f}'' = \mathbf{K}$ , где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки. Это означает, что если два вектора, например  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$ , заданы, то все значения  $\mathbf{f}''$ , для которых коэффициенты отличны от нуля, эквиваленты и лишь одно из них лежит в пределах основной ячейки обратной решетки, содержащей, по определению, все наши волновые векторы  $\mathbf{f}$ . Если  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$  малы, так что их сумма сама лежит в пределах основной ячейки, то мы должны считать в (2.42)  $\mathbf{K} = 0$ ; в противном случае  $\mathbf{K}$  должно быть выбрано так, чтобы вернуть  $\mathbf{f}''$  в основную ячейку.

Теперь, как и в (2.35), мы напишем для больцмановского множителя разложение <sup>1)</sup>

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E_{\text{кпн.}}} e^{-\beta U_h} \left( 1 - \beta U_c + \frac{1}{2} \beta^2 U_c^2 - \beta U_q \right), \quad (2.43)$$

где  $U_h$ ,  $U_c$ ,  $U_q$  соответственно обозначают гармонический и кубический члены и член четвертого порядка в выражении для потенциальной энергии. Для получения функции распределения  $Z$  мы должны проинтегрировать (2.43) по фазовому пространству, что означает взятие средних значений от  $U_c$ ,  $U_c^2$  и  $U_q$  по распределению, которое соответствует гармоническому движению. Так как функция  $U_h$  четна по всем нормальным координатам, то вероятность не изменится при изменении знака у всех  $q$  и, следовательно, среднее от кубической части  $U_c$ , являющейся нечетной функцией координат, равно нулю.

При рассмотрении члена, пропорционального  $U_c^2$ , мы учтем, что нормальные координаты статистически независимы и что средняя потенциальная энергия для каждой из них должна быть равна  $kT/2 = 1/2\beta$ . Следовательно, из (1.47) мы находим

$$\overline{[q_{\mathbf{f}, s}]^2} = [M^{(N)} \beta \omega^2(\mathbf{f}, s)]^{-1}. \quad (2.44)$$

Черточка означает здесь усреднение по распределению, соответствующему гармоническому движению. Квадрат выражения (2.39) содержит

<sup>1)</sup> Разложение экспоненты, которое было применено при выводе (2.43), представляется несколько сомнительным, так как для всего кристалла в целом ни  $U_c$ , ни  $U_q$  не могут считаться малыми по сравнению с  $kT$ . Однако можно дать более строгое доказательство правильности (2.43), основанное на том, что в любой конфигурации, которая появляется с заметной вероятностью, часть  $U_c$  или  $U_q$ , зависящая от какой-либо одной нормальной координаты мала, так что при усреднении по каждой координате может быть применено разложение.

произведения типа

$$q_{r_1, s}^* q_{r_1, s'}^* q_{r_1, s''}^* q_{r_2, s_1} q_{r_2, s_2} q_{r_2, s_3} \quad (2.45)$$

(мы образуем произведение  $U_c^* U_c$ , которое равно  $U_c^2$ , поскольку  $U_c$  действительно).

Ввиду статистической независимости  $q$  среднее значение этого произведения равно нулю, за исключением того случая, когда шесть нормальных координат в этой формуле попарно равны между собой. Симметрия коэффициентов в (2.39) дает возможность переставить первые три  $q$  между собой и последние три  $q$  между собой без изменения  $U_c$ . Следовательно, существуют только три типа членов, которые следует рассмотреть:

$$\begin{aligned} \text{а) } f &= -f', \quad f_1 = -f_2, \quad f'' = f_3; & s &= s', \quad s_1 = s_2, \quad s'' = s_3; \\ \text{б) } f &= f_1, \quad f' = f_2, \quad f'' = f_3; & s &= s_1, \quad s' = s_2, \quad s'' = s_3. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Дальнейшее рассмотрение значительно упрощается для случая решетки, содержащей лишь один атом в элементарной ячейке ( $r=1$ ), и я ограничусь этим случаем<sup>1)</sup>. В случае „а“ из (2.42) следует, что  $f'' = f_3 = 0$ . Если эти значения подставить в (2.40) при  $r=1$ , когда индекс  $j$  может быть опущен, то мы видим, что соответствующий коэффициент  $b$ , согласно соотношению (2.23), должен равняться нулю. Этот член в потенциальной энергии представляет собой изменение гармонических членов, вызванное однородным смещением решетки.

Поэтому у нас остается только случай „б“ и случаи, эквивалентные ему, которые можно получить с помощью перестановки трех первых нормальных координат. Следовательно,

$$\frac{1}{2} \beta^2 U_c^2 = \frac{1}{12} \frac{1}{M^{(N)/3} \beta} \sum_{f, f', f''} \sum_{s, s', s''} \frac{|b(f, s; f', s'; f'', s'')|^2}{\omega^2(f, s) \omega^2(f', s') \omega^2(f'', s'')} \quad (2.47)$$

Строго говоря, в это выражение следовало бы внести поправку, учитывающую случай, когда две из трех нормальных координат в сумме совпадают. В этом случае мы имеем дело уже со средним от четвертой степени одной из нормальных координат, что не совпадает с квадратом среднего квадрата. Однако относительная величина вклада таких членов равна  $1/N$  и, следовательно, пренебрежимо мала. Добавка к энергии опять может быть получена из (2.37) и с точностью до членов более высокого порядка равна

$$E_c = \frac{(kT)^2}{12 M^{(N)/3} \beta} \sum_{f, f', f''} \sum_{s, s', s''} \frac{|b(f, s; f', s'; f'', s'')|^2}{\omega^2(f, s) \omega^2(f', s') \omega^2(f'', s'')} \quad (2.48)$$

<sup>1)</sup> Для решетки общего вида можно показать, что члены типа „а“ связаны с изменением структуры ячейки при изменении температуры. В частности, они отсутствуют и в том случае, когда положения атомов в ячейке  $d_j$  определяются условиями симметрии кристалла.

Ввиду ограничения (2.42) в этой сумме содержится  $3^3 N^3$  членов. В том случае, когда сумма в (2.40) не равна нулю, она пропорциональна  $N$ . Отсюда, принимая во внимание зависимость знаменателя от полной массы, мы находим, что выражение (2.48) пропорционально  $N$ , как это и должно было быть. Оно пропорционально также  $T^2$ , как это можно было ожидать уже на основании рассмотрения простой модели. Можно было бы заподозрить, что частотные знаменатели приведут к каким-либо неприятностям, так как низшие частоты практически равны нулю. Однако эти частоты относятся к акустическому предельному случаю, когда  $f$  очень мало, а в этом случае числитель тоже мал. Действительно, мы уже видели, что коэффициенты  $b(f, s; f', s'; f'', s'')$  равны нулю при  $f=0$ . Следовательно, при малых  $f$  они будут малы. Это же относится к случаю малых  $f'$  и  $f''$ .

Для пояснения физического смысла суммы в (2.48) удобно ввести новый коэффициент  $\mathfrak{b}$ :

$$b(f, s; f', s'; f'', s'') = \omega(f, s) \omega(f', s') \omega(f'', s'') M^{(N)} \Delta(f + f' + f'') \mathfrak{b}(f, s; f', s'; s''). \quad (2.49)$$

Здесь  $\Delta(f)$  есть обобщенный символ Кронекера, который имеет следующий смысл:

$$\Delta(f) = \begin{cases} 1, & \text{если } f \text{ — вектор обратной решетки;} \\ 0 & \text{— в ином случае.} \end{cases} \quad (2.50)$$

Множитель  $M^{(N)}$  вводится для того, чтобы сделать  $\mathfrak{b}$  не зависимым от размеров кристалла. В случаях, когда какая-нибудь из частот стремится к нулю, величина  $\mathfrak{b}$  приближается к конечному пределу, и можно считать, что она имеет одинаковый порядок величины для всех значений аргументов. Часть тепловой энергии, обусловленную кубическими членами, можно записать в окончательной форме:

$$E_c = \frac{(kT)^2}{12M^{(N)}} \sum_{f, f'} \sum_{s, s', s''} |\mathfrak{b}(f, s; f', s'; s'')|^2. \quad (2.51)$$

Чтобы найти часть энергии, обусловленную членами четвертого порядка, мы запишем последние в виде, аналогичном (2.49):

$$U_q = \frac{1}{24} \sum c(f, s; f', s'; f'', s''; f''', s''') q_{f, s} q_{f', s'} q_{f'', s''} q_{f''', s'''} \quad (2.52)$$

Опять при усреднении сохраняются только те члены, в которых нормальные координаты попарно равны. Их можно сгруппировать в пары тремя возможными способами; в виду этого мы получим

$$\beta \bar{U}_q = \frac{1}{8} \sum_{f, f'} \sum_{s, s'} \frac{c(f, s; f, s; f', s'; f', s')}{[M^{(N)}]^2 \beta \omega^2(f, s) \omega^2(f', s')}. \quad (2.53)$$

Отсюда мы, как и раньше, заключаем, что коэффициенты  $c(\mathbf{f}, \mathbf{s}; \dots)$  должны стремиться к нулю, когда соответствующие волновые векторы стремятся к нулю. Далее, те из коэффициентов, которые отличны от нуля, опять содержат множитель, пропорциональный размеру кристалла. Следовательно, если ввести определение

$$\begin{aligned} c(\mathbf{f}, \mathbf{s}; \mathbf{f}', \mathbf{s}'; \mathbf{f}'', \mathbf{s}''; \mathbf{f}''', \mathbf{s}''') = \\ = M^{(N)} \omega(\mathbf{f}, \mathbf{s}) \omega(\mathbf{f}', \mathbf{s}') \omega(\mathbf{f}'', \mathbf{s}'') \omega(\mathbf{f}''', \mathbf{s}''') \times \\ \times \Delta(\mathbf{f} + \mathbf{f}' + \mathbf{f}'' + \mathbf{f}''') c(\mathbf{f}, \mathbf{s}; \mathbf{f}', \mathbf{s}'; \mathbf{f}'', \mathbf{s}''; \mathbf{f}''', \mathbf{s}'''), \end{aligned} \quad (2.54)$$

то коэффициент  $c$  не будет зависеть от размеров кристалла и, грубо говоря, будет иметь неизменный порядок величины.

Доля тепловой энергии, обусловленная членами четвертого порядка, будет иметь вид

$$E_q = - \frac{(\hbar T)^2}{8M^{(N)}} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} c(\mathbf{f}, \mathbf{s}; -\mathbf{f}, \mathbf{s}; -\mathbf{f}', \mathbf{s}'; \mathbf{s}'), \quad (2.55)$$

т. е. опять имеет ту же температурную зависимость, что и (2.51). Можно также показать, что оба члена имеют одинаковый порядок величины.

Полученные выражения легко можно представить и в обобщенной квантовомеханической форме, но это не имеет смысла делать, так как в области низких температур они не представляют интереса.

Соотношения (2.51) и (2.55) дают поправки к закону теплоемкости Дюлонга и Пти в том случае, когда объем кристалла сохраняется неизменным и соответствующим равновесному значению. В действительности кристалл будет расширяться при увеличении температуры. Это даст еще один поправочный член, который можно выразить через коэффициент температурного расширения и упругие постоянные с помощью чисто термодинамических соображений. Я не буду приводить здесь этот расчет.

#### § 4. Теплопроводность

Мы видели, что тепловое возбуждение кристалла может быть описано в виде волн, которые распространяются в кристалле со скоростями порядка скорости звука и обладают способностью переносить энергию. Применяя известные рассуждения кинетической теории газов, мы можем из соображений размерности написать формулу

$$\kappa = \gamma C c \lambda, \quad (2.56)$$

где  $\kappa$  — теплопроводность,  $C$  — теплоемкость на единицу объема,  $c$  — скорость звука,  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега,  $\gamma$  — численный множитель.



В гармоническом приближении волны перемещаются свободно без затухания и, следовательно, имеют неограниченный свободный пробег. В действительности их свободный пробег ограничен: а) ангармоническими членами, б) загрязнениями и нарушениями правильности структуры кристалла и в) конечными размерами кристалла. Мы рассмотрим пока только первый эффект, который доминирует в хороших и чистых кристаллах не слишком малых размеров при не слишком низких температурах.

Для решения этой задачи мы сразу применим квантовую механику, так как теперь интересен случай низких температур. Конечно, при этом в предельном случае получится и классический результат. Теперь мы будем рассматривать кубический член в энергии как малое возмущение и сможем записать его в виде (2.39). Поскольку, как уже отмечалось, переменные  $Q$ , введенные в соотношение (1.32), наиболее удобны для квантового рассмотрения, то мы напишем

$$U_c = \frac{1}{6} \sum_{f, f', f''} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} b(f, \sigma; f', \sigma'; f'', \sigma'') Q(f, \sigma) Q(f', \sigma') Q(f'', \sigma''), \quad (2.57)$$

где суммирование ведется как по положительным, так и по отрицательным значениям  $\sigma$ .

Рассмотрим теперь (2.57) как малое возмущение, которое вызывает переходы между состояниями невозмущенной системы. Общее соотношение, дающее вероятность перехода из некоторого начального состояния  $i$  в конечное состояние  $f$  за единицу времени, имеет вид <sup>1)</sup>

$$\frac{dP_{if}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |(i|U_c|f)|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.58)$$

Здесь  $\delta$  — дельта-функция Дирака,  $E_i$  и  $E_f$  — соответственно энергии начального и конечного состояний,  $(i|U_c|f)$  — матричный элемент оператора (2.57) для заданных состояний  $i$  и  $f$ . Как нам уже известно из соотношения (1.63), при положительных  $\sigma$  оператор  $Q$  имеет отличные от нуля матричные элементы только для тех пар состояний, одно из которых отличается от другого увеличением квантового числа на 1, а при отрицательных  $\sigma$  — соответствующим уменьшением одного из квантовых чисел на 1. Поэтому каждый член в (2.57) описывает процесс, в котором три квантовых числа меняются на единицу. Соответствующее изменение энергии равно

$$\hbar [\omega(f, \sigma) + \omega(f', \sigma') + \omega(f'', \sigma'')]. \quad (2.59)$$

Согласно (2.58), чтобы процесс был возможен, эта сумма должна быть равна нулю. Так как знак  $\omega(f, \sigma)$  совпадает со знаком  $\sigma$ , то

<sup>1)</sup> См., например, раздел 89 в книге Шиффа [59]. (См. также § 4.3 в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [79]. — *Прим. перев.*)

ясно, что числа  $\sigma$ ,  $\sigma'$ ,  $\sigma''$  не могут все одновременно быть положительными или отрицательными. Поэтому в реальном процессе два из этих чисел положительны и одно отрицательно или, наоборот, одно положительно и два отрицательны. Это означает либо уничтожение двух фононов и возникновение нового, или, наоборот, уничтожение одного и возникновение двух фононов. Следовательно, вероятность процесса, в котором два фонона  $f$ ,  $s$  и  $f'$ ,  $s'$  объединяются в один  $f''$ ,  $s''$  [принимая во внимание перестановки в (2.57)], равна

$$|b(f, s; f', s'; -f'', s'')|^2 \frac{2\pi\hbar N(f, s)N(f', s')[N(f'', s'') + 1]}{8[M^{(N)}]^3 \omega(f, s)\omega(f', s')\omega(f'', s'')} \times \\ \times \delta[\omega(f, s) + \omega(f', s') - \omega(f'', s'')]. \quad (2.60)$$

Дельта-функция не будет равна нулю только при выполнении условия:

$$\omega(f, s) + \omega(f', s') - \omega(f'', s'') = 0. \quad (2.61)$$

Кроме того, согласно (2.42), первый множитель в (2.60) будет отличен от нуля только в том случае, если выполняется соотношение

$$f + f' - f'' = K, \quad (2.62)$$

где  $K$  опять означает вектор обратной решетки.

Первое из этих условий выражает закон сохранения энергии при столкновении между двумя фононами. Второе условие аналогично закону сохранения импульса. Действительно, если бы мы имели дело не с кристаллом, а с непрерывной средой, то единственным возможным значением  $K$  в правой части (2.62) был бы нуль и импульс фонона с волновым вектором  $f$  в такой среде был бы равен  $\hbar f$ . Однако этой аналогии не следует придавать слишком большого значения, так как для нормальных колебаний, которые мы рассмотрели, полный импульс наверняка равен нулю (за исключением существенно вырожденного случая  $f=0$ ).

Если применить наше условие, которое ограничивает значения  $f$  областью, соответствующей основной ячейке обратной решетки, то окажется, что для любых заданных  $f$  и  $f'$  существует лишь одно значение  $f''$ , удовлетворяющее (2.62). Будет ли при этом вектор  $K$ , стоящий справа, представлять собой конечный вектор обратной решетки или будет равен нулю, зависит от выбора  $f$  и  $f'$ .

Процессы, для которых в (2.62)  $K \neq 0$ , называются в немецкой литературе процессами переброса (Umklappprozesse). Типичным примером является случай, когда  $f$  соответствует волне, перемещающейся в направлении  $+x$ , и находится почти у края основной ячейки обратной решетки, т. е. длина волны такова, что соседние атомы движутся с почти одной и той же фазой, но в противоположных направлениях. Пусть волна  $f'$ , которая взаимодействует

с первой волной, имеет волновой вектор, также направленный по  $\perp x$ , величина которого очень мала, однако достаточна для того, чтобы сумма вышла за пределы края основной ячейки. Тогда сумма эквивалентна вектору, расположенному около левого края ячейки, а  $\mathbf{K}$  в этом случае представляет собой наименьший отличный от нуля вектор обратной решетки в направлении оси  $x$ .

Из приведенного примера ясно, что нет существенной физической разницы между процессами, в которых сумма  $\mathbf{f} + \mathbf{f}'$  остается в пределах основной ячейки, и теми, в которых она оказывается вне этой ячейки и приводится к последней добавлением надлежащего вектора  $\mathbf{K}$ . Действительно, различие между обоими типами процессов зависит от того, каким образом мы условились выбирать основную ячейку. Однако вопрос о том, сможем ли мы найти условие, при котором (2.62) будет всегда выполняться при  $\mathbf{K} = 0$ , имеет существенное значение.

Действительно, предположим временно, что процессы переброса могли бы быть исключены и что в (2.62) мы могли бы положить  $\mathbf{K} = 0$ . В этом случае очевидно, что в рассматриваемом нами процессе сумма волновых векторов не изменяется, и поэтому величина

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\mathbf{s}} \mathbf{f} N(\mathbf{f}, \mathbf{s}) \quad (2.63)$$

при таких столкновениях должна сохраняться. Следовательно, при таких столкновениях не могло бы установиться полное статистическое равновесие, если бы вдруг оказалось, что  $\mathbf{J} \neq 0$ . Вместо этого такие процессы заставили бы систему приближаться к наиболее вероятному состоянию, соответствующему заданному  $\mathbf{J}$ . (Статистическая задача аналогична задаче о столкновениях между молекулами газа, движущегося без трения в бесконечно длинной прямой трубе, если средняя скорость не равна нулю.) Наличие конечного  $\mathbf{J}$  в направлении положительных  $x$  означает, что число фононов, перемещающихся в этом направлении, больше числа фононов, перемещающихся в противоположную сторону, и эта асимметрия приведет к отличному от нуля переносу энергии. Иными словами, в рассмотренном гипотетическом случае конечный перенос энергии может сохраняться и при отсутствии градиента температуры; это означает бесконечную теплопроводность.

Отсюда следует, что решения (2.61), (2.62) с  $\mathbf{K} \neq 0$  являются постепенно важными для теплопроводности.

Следствия этого заключения особенно очевидны при очень низких температурах ( $T \ll \Theta$ ). В этом случае большинство фононов, которые соответствуют тепловому возбуждению кристалла, являются длинноволновыми, и для взаимодействия таких фононов  $\mathbf{K}$  в формуле (2.62) будет равно нулю. Если наименьшее отличное от нуля значение  $\mathbf{K}$  по абсолютной величине равно  $K_0$ , то  $\mathbf{f} + \mathbf{f}'$  по

абсолютной величине должно превышать  $K_0/2$ , если мы хотим, чтобы добавление вектора обратной решетки действительно соответствовало приведению к основной ячейке. Следовательно, либо  $f$ , либо  $f'$  должно по абсолютной величине превышать  $K_0/4$ . Мы можем, таким образом, указать нижний предел частот фононов, которые должны присутствовать, чтобы сделать возможными процессы переброса. При низких температурах число таких фононов  $N(f, s)$  мало, и, следовательно, величина выражения (2.60) существенно определяется множителями  $N(f, s)$ ,  $N(f', s')$ , которые уменьшаются экспоненциально с температурой, если одна из частот поддерживается выше определенного предельного значения. Поэтому вероятность процессов переброса уменьшается с температурой, как

$$e^{-\gamma^0/T}, \quad (2.64)$$

где  $\gamma$  — некоторый численный множитель, меньший 1. Так как в отсутствие таких процессов нет и теплосопrotivления, то последнее также должно быть пропорционально экспоненте (2.64). Этот вывод подтверждается экспериментами, приведенными в Оксфорде<sup>1)</sup>.

Очевидно, что результат не изменится, если мы рассмотрим обратный процесс, в котором один фонон расщепляется на два, так как этот процесс даст не равное нулю  $K$  в (2.62) только в том случае, когда частота начального фонона  $\omega(f'', s'')$  достаточно велика.

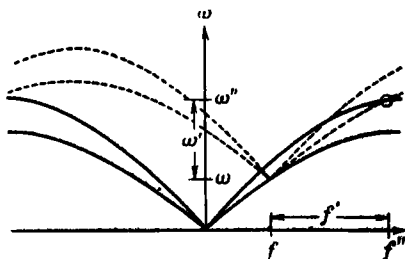
Ясно также, что положение существенно не изменится, если мы включим в потенциал члены четвертого порядка. Эти члены описывают четырехфононные процессы. При этом либо два фонона сталкиваются и превращаются в два новых, либо три соединяются в один, либо, наконец, один расщепляется на три. В каждом случае мы находим законы сохранения, аналогичные приведенным выше, и при этом оказывается, что полный волновой вектор (2.63) всегда сохраняется за исключением процессов, требующих присутствия по крайней мере одного фонона с большой энергией. Если произвести более детальную оценку множителя (2.64), то можно определить, какие члены — кубические или члены четвертого порядка — будут доминировать в том или ином случае.

Для дальнейшего разбора взаимодействий между фононами важно исследовать закон сохранения (2.61) и (2.62) и найти свойства решений, которые разрешены этими законами. Мы произведем соответствующее рассмотрение для решетки с одним атомом в элементарной ячейке, в которой каждому заданному  $f$  соответствуют три частоты. Для дальнейшего упрощения рассмотрим случай, в котором все три вектора  $f$ ,  $f'$  и  $f''$  параллельны одной из главных осей кри-

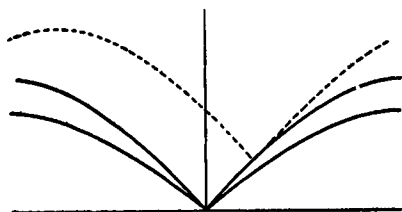
<sup>1)</sup> См. работы Бермана [4, 5].

стала. При этом два из нормальных колебаний будут поперечными и иметь одну и ту же частоту, третье же будет продольным и иметь более высокую частоту. Частоты даются кривыми вида, подобными изображенным сплошными линиями на фиг. 1. Мы можем в этом случае построить решения уравнений (2.61) и (2.62) графически следующим образом. Отметим на сплошной линии точку  $f$ , принадлежащую одному из начальных фононов, и затем нарисуем те же частотные кривые, приняв эту точку за начало отсчета (пунктирные линии), причем в случае необходимости продолжим их периодически. Пересечение этих линий с первоначальными сплошными линиями даст требуемое решение.

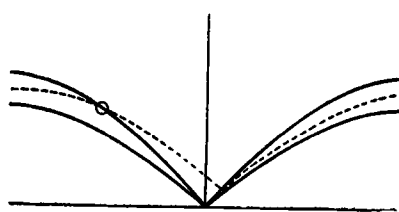
Абсцисса и ордината точки пересечения дают  $f''$  и  $\omega''$ , а расстояния по вертикали и горизонтали между точкой пересечения и началом пунктирных кривых дают  $f'$  и  $\omega'$ . Если при таком построении  $f'$  выходит за пределы основной ячейки, его нужно привести к ней обычным образом, и в этом случае мы имеем дело с процессом переброса. Построение на фиг. 1



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

соответствует тому случаю, когда два поперечных фонона превращаются в один продольный; показано также пересечение, соответствующее слиянию поперечного и продольного фононов в один продольный. Такое же построение для случая, когда оба начальных фонона являются продольными, показано на фиг. 2; в этом случае задача не имеет решений. Если  $f$  особенно мало (длинные волны) и  $s$  соответствует продольной волне, то единственным возможным процессом является столкновение с поперечным фононом сравнимой длины волны (фиг. 3).

Все эти рассуждения применимы лишь для весьма специфических направлений трех волновых векторов. Если, однако, представить себе кривые частот для двух, а затем для трех измерений и обозначить через  $s = 1, 2, 3$  частоты, соответствующие данному  $f$

в порядке возрастания их величины, то легко видеть, что справедливы следующие утверждения: не существует решения, для которого все три фонона принадлежат одному и тому же  $s$ ; процесс

$$(3) + (3) \rightarrow \begin{cases} (1), \\ (2) \end{cases}$$

невозможен; возможными процессами являются

$$\begin{aligned} (1) + (1) &\rightarrow (2), & (1) + (1) &\rightarrow (3), & (1) + (2) &\rightarrow (2), \\ (1) + (2) &\rightarrow (3), & (1) + (3) &\rightarrow (3), & (2) + (3) &\rightarrow (3). \end{aligned}$$

В каждом из этих случаев мы можем считать один из начальных фононов произвольным и затем найти поверхность, на которой должен закончиться второй волновой вектор. В этом случае опять справедливо заключение о том, что если в последних двух случаях мы будем считать длину волны для фонона с  $s=3$  очень большой, то сталкивающийся с ним фонон должен иметь длину волны того же порядка.

### § 5. Уравнение Больцмана

Теперь мы выведем интегральное уравнение, решение которого дает количественное выражение для теплопроводности. Хотя мы и не можем в действительности получить решение этого уравнения, мы все же считаем целесообразным дать его вывод, потому что из него можно сделать некоторые качественные заключения, а также потому что интересно понять природу тех трудностей, которые стоят на пути получения полного решения.

Чтобы рассмотреть теплопроводность, мы должны иметь возможность описать такое состояние, при котором температура в разных точках пространства различна. Для этой цели нам следует применять не сами нормальные координаты, как это мы делали до сих пор, а их комбинации в виде волновых пакетов, каждый из которых принадлежит малому интервалу  $\delta f$  значений волнового вектора и локализован в пространстве в области величиной  $\delta x$ . Из принципа неопределенности мы имеем

$$\delta f_x \delta x \sim 1 \quad (2.65)$$

и аналогичные соотношения для других компонент. Это, конечно, означает, что мы рассматриваем колебания, которые не являются точными нормальными колебаниями, или, иначе говоря, квантовые состояния, которые не являются точно стационарными. Главным следствием этого является то, что каждый из таких волновых пакетов будет перемещаться с соответствующей групповой скоростью. Это обстоятельство мы, конечно, будем учитывать. Далее, энергия такой волны не является точно определенной, так что мы должны допу-

стить небольшой разброс в соотношении (2.61), если частоты в этом соотношении выбираются как средние значения для каждого волнового пакета. Однако это не изменит результаты, если все другие зависящие от энергии множители в уравнениях будут практически постоянны в пределах области этой неопределенности. В тепловом равновесии или при малых отклонениях от равновесия, которые соответствуют не слишком большому тепловому потоку, числа различных фононов будут заметно меняться только при изменениях энергии на величину порядка  $kT$ . Следовательно, применение волновых пакетов не приведет к трудностям, если только

$$kT > \delta E = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial f} \delta f = \hbar v \delta f,$$

где  $v$  — групповая скорость. При подстановке  $\delta f$  из (2.65) это условие превращается в следующее:

$$\delta l > \frac{\hbar v}{kT} \sim \frac{\theta}{T} a. \quad (2.66)$$

В последней оценке мы заменили групповую скорость скоростью звука и приравняли длину  $1/f_0$ , которая входит в определение дебаевской температуры, постоянной решетки  $a$ . Нам поэтому достаточно принять, что температура заметно не меняется на расстояниях порядка (2.66). Это, очевидно, является очень мягким ограничением температурного градиента. Во всех случаях коэффициент теплопроводности по определению относится к бесконечно малому градиенту; условие (2.66) показывает, что на практике нет причин ожидать появления зависимости теплопроводности от величины градиента температуры вследствие произведенных изменений.

Рассмотрим теперь число фононов как функцию их волнового вектора, поляризации и пространственных координат. Сформулируем условие, при котором эта функция распределения будет оставаться стационарной. Она может подвергнуться изменениям в силу двух причин: 1) движения фононов, переносящих энергию из высокотемпературных в низкотемпературные области; 2) влияния столкновений между фононами, которые мы только что рассмотрели. Вероятность таких столкновений дается формулой (2.60), и, чтобы найти соответствующий усредненный эффект, мы должны в действительности знать средние значения произведений трех чисел заполнения, которые могут быть заменены произведением средних лишь при отсутствии корреляций. Действительно, если мы примем, что числа фононов в различных состояниях первоначально некоррелированы между собой, и затем с помощью соотношения (2.60) рассмотрим, как они меняются, то найдем, что если эти числа относятся к состояниям, между которыми произошли столкновения, то в более поздний момент времени между ними возникают корреляции. Это аналогично тому, что имеет место в кинетической теории газов; можно показать, что

после столкновения распределение столкнувшихся молекул в фазовом пространстве обнаруживает корреляции. Вопрос о таких корреляциях мы можем, однако, исключить из рассмотрения, заметив, что вероятность повторного столкновения пары молекул, до того, как каждая из них претерпела множество столкновений с другими, очень невелика. Ввиду этого имеет смысл предположить, что свойства любых двух сталкивающихся молекул не коррелированы.

То же рассуждение можно применить и в нашем случае, если мы имеем дело с большими количествами фононов, так что вероятность нескольких последовательных столкновений одних и тех же фононов ничтожно мала.

Кроме того, имеется еще одно условие, без которого не может быть написано уравнение для средних чисел заполнения. Оно заключается в том, что числа заполнения должны давать всю возможную информацию о системе и что между состояниями с различными числами заполнения не должно быть фазовых соотношений. Если выразить это условие с помощью концепции о статистической матрице плотности, то оно будет обозначать, что матрица плотности должна быть диагональной по числам фононов. Я не буду давать здесь формального доказательства непротиворечивости этого предположения, т. е. того, что если матрица плотности диагональна в начальном состоянии, то она будет диагональной и в более поздние моменты времени. (Это доказательство основано лишь на предположении о большом числе фононов, как это уже делалось раньше.) Я хочу, однако, подчеркнуть, что это утверждение может быть правильным только в том случае, если мы выбрали переменные, соответствующие рассматриваемой задаче. Например, в определении нормальных колебаний мы могли бы выбрать стоячие волны (синус и косинус) вместо движущихся волн. В этом случае состояние, в котором имеется перенос энергии, можно было бы определить только с помощью фазовых соотношений между синусоидальной и косинусоидальной волнами. Если бы мы во всех уравнениях просто опустили все фазовые соотношения и, следовательно, все недиагональные элементы, то пришли бы к заведомо неверному заключению, что градиент температуры не имеет тенденции вызвать поток энергии. В то же время мы были бы также не в состоянии понять важность полного волнового вектора (2.63), среднее значение которого для стоячих волн, естественно, равно нулю, поскольку действительная его величина опять зависела бы от фазовых соотношений между различными стоячими волнами.

Сделав эти замечания, рассмотрим число  $N(\mathbf{f}, s, r)$  фононов в волновом пакете с волновым вектором  $\mathbf{f}$ , поляризацией  $s$  и координатой  $r$ . Изменение этого числа, обусловленное движением фононов, равно

$$-\frac{\partial N}{\partial x} v_x,$$



если градиент направлен по оси  $x$ . Здесь  $v_x$  есть  $x$  — компонента групповой скорости, равная  $\partial\omega(\mathbf{f}, s)/\partial f_x$ .

При расчете изменения, обусловленного столкновениями, мы отметим, что вероятность перехода (2.60) не зависит от размера кристалла, и, следовательно, мы можем сохранить точный вид этой формулы, хотя теперь мы имеем в виду локализованные волновые пакеты, что эквивалентно рассмотрению меньшего кристалла. Действительно, величину изменения  $N(\mathbf{f}, s)$ , обусловленного процессом, определенным в (2.60), с помощью (2.49) можно записать в виде

$$-\frac{\pi\hbar}{4M^{(N)}} \sum_{\mathbf{f}'} \sum_{s', s''} |\mathbf{b}(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; s'')|^2 \omega\omega'\omega''\delta(\omega + \omega' - \omega'') NN'(N''+1). \quad (2.67)$$

Здесь мы для краткости написали  $\omega, \omega', \omega''$  соответственно вместо  $\omega(\mathbf{f}, s), \omega(\mathbf{f}', s'), \omega(\mathbf{f}'', s'')$  и  $N, N', N''$  соответственно вместо  $N(\mathbf{f}, s), N(\mathbf{f}', s'), N(\mathbf{f}'', s'')$ . Мы предположили также, что  $\mathbf{f}''$  есть решение (2.62) при заданных  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$ . Суммирование по  $\mathbf{f}'$  теперь можно заменить интегрированием. Мы видели раньше (см. гл. 1, § 6), что на единицу объема в  $f$ -пространстве приходится  $V/(2\pi)^3$  разрешенных значений  $\mathbf{f}$ , если  $V$  — объем кристалла. Так как этот объем связан с полной массой соотношением

$$M^{(N)} = \rho V,$$

где  $\rho$  — плотность, то мы получаем в конечном итоге вместо (2.67) соотношение

$$-\frac{\hbar}{32\pi^2\rho} \sum_{s', s''} \int d^3\mathbf{f}' |\mathbf{b}(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; s'')|^2 \times \\ \times \omega\omega'\omega''\delta(\omega + \omega' - \omega'') NN'(N''+1), \quad (2.68)$$

которое теперь действительно не зависит от размеров. В дополнение к процессу, описываемому этой формулой, мы должны принять во внимание обратный процесс (фонон с волновым вектором  $\mathbf{f}''$  расщепляется на фононы с волновыми векторами  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$ ), а также процесс, в котором рассматриваемый фонон  $\mathbf{f}$  расщепляется на два других или, наоборот, два фонона дают один фонон  $\mathbf{f}$ . Комбинируя эти четыре процесса и учитывая движение фононов, мы получаем в конце концов уравнение для полного изменения  $N(\mathbf{f}, s)$ :

$$-\frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial f_x} + \frac{\hbar}{32\pi^2\rho} \int d^3\mathbf{f}' \left\{ \sum_{s', s''} |\mathbf{b}(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; s'')|^2 \times \right. \\ \times \omega\omega'\omega''\delta(\omega + \omega' - \omega'') [(N+1)(N'+1)N'' - NN'(N''+1)] + \\ \left. + \sum_{s', s''' } \frac{1}{2} |\mathbf{b}(\mathbf{f}, s; \mathbf{f}', s'; s''')|^2 \omega\omega'\omega'''\delta(\omega - \omega' - \omega''') \times \right. \\ \left. \times [(N+1)N'N''' - N(N'+1)(N'''+1)] \right\}. \quad (2.69)$$

Здесь опять подразумевается, что  $f''$  есть решение уравнения (2.62) и соответственно  $f'''$  есть решение уравнения

$$f - f' - f'' = K. \quad (2.70)$$

Для задачи о теплопроводности мы примем, что

$$N(f, s, x) = N^0(f, s, T) + N^1(f, s), \quad (2.71)$$

где  $N^0$  есть среднее число фононов для теплового равновесия, т. е.

$$N^0 = \frac{1}{e^{3\hbar\omega} - 1}. \quad (2.72)$$

Легко проверить, что

$$\frac{\partial N^0}{\partial T} = N^0(N^0 + 1) \frac{\hbar\omega}{kT^2}. \quad (2.73)$$

Ввиду этого при подстановке (2.71) в (2.69) мы можем пренебречь  $N^1$  в члене, описывающем перенос, так как в противном случае это приведет к членам второго порядка по градиенту температуры. Что же касается членов, описывающих столкновения, то легко видеть, что  $N^0$  само по себе ничего не дает (подтверждая этим, что в отсутствие градиента температуры  $N^0$  дает стационарное распределение), и мы должны поэтому ожидать, что в членах, описывающих столкновения, появятся величины не ниже первого порядка по  $N^1$ . Следовательно,  $N^1$  будет пропорционально градиенту температуры, и мы будем пренебрегать квадратом этой величины. Наконец, удобно выделить из  $N^1$  множитель, аналогичный появляющемуся в (2.73):

$$N^1(f, s) = N^0(f, s) [N^0(f, s) + 1] g(f, s). \quad (2.74)$$

Отсюда, применяя тождество

$$\begin{aligned} N^0(f, s) N^0(f', s') [N^0(f'', s'') + 1] = \\ = [N^0(f, s) + 1] [N^0(f', s') + 1] N^0(f'', s''), \end{aligned} \quad (2.75)$$

справедливое, когда

$$\omega(f, s) + \omega(f', s') = \omega(f'', s''),$$

и опуская индекс у  $N^0$ , так как теперь все числа фононов относятся к равновесному состоянию, мы получаем окончательное „уравнение Больцмана“

$$\begin{aligned} N(N+1) \frac{\hbar\omega}{kT^2} \frac{\partial\omega}{\partial f_x} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\hbar}{32\pi^2 p} \int d^3f' \left\{ \sum_{s', s''} |\mathfrak{b}(f, s; f', s'; s'')|^2 \times \right. \\ \times \omega\omega'\omega''\delta(\omega + \omega' - \omega'')(N+1)(N'+1)N''(g'' - g - g') + \\ \left. + \sum_{s', s'''} \frac{1}{2} |\mathfrak{b}(f, s; f', s'; s''')|^2 \omega\omega'\omega'''\delta(\omega - \omega' - \omega''') \times \right. \\ \left. \times (N+1)N'N'''(g' + g''' - g) \right\}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Это условие стационарности распределения фононов.

Из этой записи очевидно, что в отсутствие температурного градиента уравнение допускает решение

$$g(\mathbf{f}, s) = \text{const} \cdot \omega(\mathbf{f}, s), \quad (2.77)$$

как как при этом значении  $g$  скобки в (2.76) обращаются в нуль благодаря свойствам  $\delta$ -функций. Это решение имеет очень простой физический смысл. Действительно, легко видеть, что подстановка (2.77) в (2.74) дает выражение, пропорциональное (2.73), и таким образом это решение соответствует просто бесконечно малому изменению температуры. Очевидно, что (2.72) должно приводить к стационарному распределению вне зависимости от значения температуры. Далее, в общем случае неоднородное уравнение типа (2.76) имеет решение только в том случае, если свободный член будет ортогонален ко всем решениям соответствующего однородного уравнения. Это действительно имеет место для решения (2.77), так как последнее представляет собой четную функцию направлений, т. е. не меняется при замене  $f_x$  на  $-f_x$ , тогда как левая часть (2.76) является нечетной функцией. Иными словами, градиент температуры не имеет тенденции увеличивать или уменьшать температуру в любой заданной точке.

Если бы мы опустили процессы переброса, то однородное уравнение допускало бы и еще одно решение:

$$g(\mathbf{f}, s) = \text{const} \cdot f_x, \quad (2.78)$$

которое не было бы ортогонально к левой части.

Это обстоятельство можно было бы положить в основу метода решения уравнения при низких температурах, если бы закон дисперсии был известен с точностью, позволяющей действительно определить решения (2.61) и (2.62). Мы могли бы заметить при этом, что при низких температурах, приводящих к перебросу, столкновения редки, так что при большинстве столкновений распределение (2.78) сохраняется. Поэтому имеет смысл предположить, что действительное распределение дается соотношением (2.78) с малой поправкой, порядка отношения количества процессов переброса к количеству обычных процессов. При этом мы можем найти постоянный множитель в (2.78), умножив уравнение (2.76) на  $f_x$  и просуммировав по всем  $\mathbf{f}$  и  $s$ . Иными словами, мы рассчитываем при этом величину изменения  $J_x$ . В правой части равенства в этом случае имеют значения только процессы переброса, и мы можем пренебречь отклонениями истинного распределения от (2.78) как малыми величинами более высокого порядка. Тогда правая часть будет известна нам с точностью до константы. Уравнение определяет, таким образом, константу в (2.78) и с ее помощью перенос энергии. Однако в действительности мы только подтверждаем при этом результат (2.64), который мы уже вывели при помощи качественных рассуждений; количественных результатов мы не сможем получить без более подробного изучения закона дисперсии.

### § 6. Высокие температуры

В той области, где пригодна классическая механика, т. е. в области  $T > \Theta$ , числа фононов, входящие в соотношение (2.76), будут очень велики, так что  $N + 1$  можно заменить на  $N$ , причем величина  $N$  пропорциональна температуре. Собирая температурные множители в уравнении, легко видеть, что для заданного градиента температуры  $g$  должно быть пропорционально  $T^{-3}$ . Возвращаясь к (2.74), мы видим, что из этого вытекает пропорциональность изменения среднего числа фононов  $N^1$  величине  $1/T$ , и поэтому мы можем считать, что перенос энергии и теплопроводность пропорциональны  $1/T$ . Обычно считают, что этот теоретический закон согласуется с действительным поведением большинства кристаллов при высоких температурах.

Однако с теоретической точки зрения правильность этого закона была поставлена под сомнение Померанчуком [57]. Его рассуждение основывается на уже отмеченном нами факте, что длинноволновые продольные фононы (или, точнее, фононы с  $s = 3$ ) могут принимать участие только в столкновениях, в которых другие фононы имеют сравнимую длину волны. Рассмотрим теперь уравнение Больцмана (2.76) для случая  $s = 3$  и очень малых  $f$ . В этом случае левая сторона пропорциональна  $f^{-1}$ . Так как  $f'$  также имеет величину порядка  $f$ , то интегрирование по  $f'$  охватывает объем порядка  $f^3$ . Однако  $\delta$ -функция допускает только одну поверхность внутри этого объема, площадь которой пропорциональна  $f^2$ . Числа фононов обратно пропорциональны частотам, и поэтому частотные множители сокращаются. Было найдено, что для малых частот коэффициент  $b$  является постоянным. Следовательно, правая сторона пропорциональна  $f^2$ , умноженному на некоторое среднее значение  $g$ , усредненное по аргументам порядка  $f$ . Поэтому уравнение требует, чтобы  $g$  для малых  $f$  было порядка  $f^{-3}$ . Отсюда следует, что  $N^1$  в (2.74) пропорционально  $f^{-5}$ , и, следовательно, выражение для величины переноса энергии

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\omega} N^1 \hbar \omega \frac{d\omega}{df} f^2 df d\Omega$$

расходится для малых  $f$  как  $\int f^{-2} df$ . Следовательно, точное решение (2.76) привело бы к бесконечной теплопроводности. Померанчук отметил также тот факт, что затухание длинных волн будет в значительной степени связано членам четвертого порядка, которые включают четырехфононные процессы. В этом случае столкновение длинноволнового фонона с коротковолновым любой поляризации всегда будет возможным, и поэтому приведенное выше затруднение не возникнет. Однако члены, обусловленные четырехфононным процессом,

содержат лишнюю степень  $T$ , и если бы присутствовали только эти члены, то теплопроводность была бы пропорциональна  $T^{-2}$ . В действительности мы должны принять, что в уравнении (2.76) доминируют кубические члены и что члены четвертого порядка будут иметь значение только для ограничения движения длинноволновых фононов. Поэтому температурный закон должен быть чем-то промежуточным между  $1/T$  и  $1/T^2$ . Померанчук приводит рассуждение, которое дает закон  $T^{-5/4}$ . Однако это рассуждение основывается на концепции средней длины свободного пробега, которая неприемлива в рассматриваемых условиях, поэтому такое заключение нельзя считать твердо установленным. Единственный вывод, который, как нам кажется, можно определенно сделать из изложенного выше, состоит в том, что температурный закон должен быть промежуточным между  $T^{-1}$  и  $T^{-2}$  <sup>1)</sup>. Такой результат может показаться плохим вознаграждением за столь длинное рассуждение, но мы не можем надеяться достичь каких-либо успехов в этом направлении, пока не будет найден достаточно простой и достаточно точный закон дисперсии. Этот закон должен дать возможность найти в явной форме решения для возможных столкновений и в то же время быть настолько точным, чтобы приводить к столкновениям правильного вида, включая столкновения с процессами переброса.

## § 7. Примеси и влияние размеров

До сих пор наше рассмотрение относилось к идеальным кристаллам. Если правильность решетки оказалась нарушенной благодаря загрязнению или дефектам в процессе выращивания кристалла, то эти нарушения также будут рассеивать фононы. Так как в этом случае рассеивающие центры присутствуют при любой температуре, то вероятность рассеяния фононов с заданным волновым вектором и поляризацией не зависит от температуры. В области высоких температур, где спектральное распределение фононов фиксировано и где теплоемкость постоянна, такие неоднородности дадут дополнительное сопротивление, не зависящее от температуры. Положение является более сложным при низких температурах, где мы имеем дело с фононами со все увеличивающейся длиной волны. В этом случае температурный ход зависит от изменения сечения рассеяния с длиной волны. Если загрязнений мало, например если они пред-

<sup>1)</sup> После того как была написана эта книга, Херринг [30а] показал, что кривые частот колебаний, соответствующие какому-либо направлению в решетке, в общем случае заметно отличаются от тех, которые представлены на фиг. 1—3. Поэтому, как правило, столкновения длинноволнового продольного фонона с другими коротковолновыми фононами оказываются возможными. Согласно приведенному рассуждению, из этого следует, что для большинства кристаллов выполняется закон  $T^{-1}$ .

ставляют собой единичные неправильно расположенные атомы, то они будут рассеивать длинные волны очень неэффективно. Может случиться, что эти загрязнения сами по себе не приведут к конечному сопротивлению, так как здесь, аналогично случаю, рассмотренному в предыдущем параграфе, длинноволновые фононы сохраняют слишком большую подвижность. Тем не менее такие нарушения решетки могут оказывать большое влияние на сопротивление при низких температурах, если они могут вызвать настолько быстрое изменение полного волнового вектора  $J$ , чтобы сделать ненужными процессы переброса. В этих случаях теплосоппротивление опять будет являться совместным результатом столкновений нескольких различных типов, и какое-либо обсуждение экспериментальных результатов становится соответственно очень затруднительным <sup>1)</sup>.

Сравнивая грубую формулу (2.56) с соотношением, аналогичным соотношению (2.64), можно обнаружить еще одно интересное обстоятельство. При низких температурах теплопроводность быстро возрастает в отличие от теплоемкости, которая падает. Отсюда следует, что свободный пробег фононов становится очень большим.

Например, теплопроводность чистого KCl при 4°K составляет величину порядка 1 кал/сек · град · см. Так как теплоемкость при этой температуре равна около  $10^4$  кал/см<sup>3</sup> · град, а скорость звука имеет величину порядка  $6 \cdot 10^5$  см/сек, то свободный пробег должен быть порядка  $10^{-1}$  см. Отсюда очевидно, что размер реального кристалла и условия на его поверхности являются очень существенными при интерпретации экспериментов. Эксперименты де Гааза и Бирмаца [27] и их анализ, произведенный Казимиром [18], действительно подтвердили существование зависимости теплопроводности от размеров образца.

Нужно сказать, что в том случае, когда размеры образца гораздо меньше среднего свободного пробега, определяемого грубым соотношением (2.56), столкновения между фононами все же играют довольно существенную роль. Указанное обстоятельство затрудняет задачу. Причина его состоит в том, что, как мы видели, теплосоппротивление зависит от редких процессов переброса. При указанных выше условиях мы можем быть уверенными, что фонон имеет малую вероятность подвергнуться процессу переброса при однократном прохождении образца, но он может испытать много столкновений, в которых волновой вектор сохраняется. Сами по себе эти столкновения недостаточны для того, чтобы привести к конечному сопротивлению, но они могут влиять на распределение фононов. Следовательно, в общем случае при рассмотрении рассеяния на границах нужно учитывать столкновения между фононами. Попытка такого

---

<sup>1)</sup> См., например, статью Клеменса [34]. Нужно отметить, однако, что использование времени релаксации, которое применяет Клеменс, является не очень убедительным.

рода была сделана в статье Клеменса [34, на которую я уже ссылался, но вообще в этом вопросе остается еще много невыясненного.

Наконец, следует упомянуть, что столкновения между фононами, которые мы рассматривали в нескольких последних параграфах, ответственны также за затухание звуковых волн в идеальных кристаллах. Этот вопрос рассматривался Слонимским [68]. Однако мы зашли бы слишком далеко, если бы стали входить в детали этой задачи. Насколько мне известно, пока не существует экспериментов, с которыми можно было бы сравнить упомянутую теорию.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С НЕПРОВОДЯЩИМИ КРИСТАЛЛАМИ

### § 1. Постановка задачи. Инфракрасное поглощение

Если в квантовой механике описывается процесс поглощения, испускания или рассеяния света, то в описание обязательно входят два состояния механической системы (в нашем случае кристалла), а именно, начальное и конечное состояния. В этой главе мы будем считать, что оба эти состояния могут быть описаны при помощи изложенного ранее формализма, т. е. что нам не нужно учитывать в явной форме движение электронов в атомах или ионах. Это эквивалентно предположению о том, что все атомы или ионы до и после оптического процесса должны находиться в своих основных состояниях. Иными словами, мы исключаем пока из нашего рассмотрения поглощение и испускание видимого или ультрафиолетового света и поглощение или некогерентное рассеяние рентгеновских лучей. Эти процессы мы обсудим позже. Наши предположения, однако, охватывают поглощение инфракрасного излучения, когерентное рассеяние света любой частоты и наиболее важный случай комбинационного рассеяния (раман-эффект).

Мы начнем с простейшей из этих задач — поглощения инфракрасного излучения. В этом случае речь будет идти о процессе, при котором первоначально имеется кристалл в основном состоянии и падающий квант света, а в конечном состоянии энергия кванта переходит в энергию колебаний или фононов.

Указанный процесс может иметь место только в том случае, если колебания кристалла связаны с движением электрических зарядов или токов. Практически это заставляет нас ограничиваться ионными кристаллами. Строго говоря, и в других кристаллах атомы могут быть носителями электрических или магнитных мультиполей. Такие мультипольные моменты могут быть либо постоянными, либо возникнуть в результате возмущения, создаваемого окружающей решеткой. Вследствие этого, колебания атомов могут порождать электромагнитные поля, обусловленные изменением таких мультипольных моментов; однако практически указанный эффект чрезвычайно мал.

Ввиду этого мы предположим, что имеем дело с ионным кристаллом. В этом случае можно с хорошей точностью допустить, что в процессе колебаний заряд каждого иона перемещается как целое.



Такое допущение опять является не совсем строгим; если ион движется по отношению к соседям, то силы отталкивания будут сильнее противодействовать движению наружной электронной оболочки, чем движению внутренней части иона. В результате этого смещение центра заряда иона может оказаться больше смещения центра инерции в случае положительного иона и меньше в случае отрицательного иона. Эти эффекты приведут к небольшой поправке в интенсивности линий поглощения или испускания и совсем не влияют на правила отбора. Поэтому мы не будем их рассматривать.

Это означает, что мы можем рассматривать заряд иона как сосредоточенный в центре. В этом случае энергию взаимодействия иона с внешним электромагнитным полем, имеющим векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  и не имеющим скалярного потенциала, можно записать в виде<sup>1)</sup>

$$\sum_{n,j} \left\{ \frac{1}{c} e_j \mathbf{A}(\mathbf{R}_{n,j}) \cdot \dot{\mathbf{R}}_{n,j} + \frac{e_j^2}{2M_{n,j}c^2} [\mathbf{A}(\mathbf{R}_{n,j})]^2 \right\}, \quad (3.1)$$

где  $e_j$  — заряд  $j$ -го иона в  $n$ -й ячейке, а  $\mathbf{R}_{n,j}$  описывает положение этого иона. Второй член, пропорциональный квадрату векторного потенциала, имеет матричные элементы только для переходов, в которых число фононов меняется на два или остается неизменным. Этот член представляет интерес для рассеяния света и раман-эффекта, но несущественен для простого поглощения или испускания.

В первом члене мы, как и раньше, положим, что ионы находятся вблизи своих положений равновесия. Так как  $\dot{\mathbf{R}}$  в этом случае представляет собой величину первого порядка малости, то мы можем в аргументе векторного потенциала  $\mathbf{A}$  заменить  $\mathbf{R}_{n,j}$  его равновесным значением  $\mathbf{a}_n + \mathbf{d}_j$ . Скорость  $\dot{\mathbf{R}}$ , естественно, равна скорости изменения величины смещения  $\dot{\mathbf{u}}$ , и выражая указанное обстоятельство при помощи (1.31) и (1.32) через нормальные координаты, мы получим энергию взаимодействия в виде

$$-\frac{i}{c} \sum_{n,j} \sum_{\mathbf{f}, \sigma} e_j \mathbf{A}(\mathbf{a}_n + \mathbf{d}_j) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, \sigma) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_n} \omega(\mathbf{f}, \sigma) Q(\mathbf{f}, \sigma). \quad (3.2)$$

Для нахождения вероятности перехода, вызванного этим взаимодействием, мы применим опять общее соотношение (2.58). Потенциал  $\mathbf{A}$  имеет матричные элементы, соответствующие поглощению и испусканию одного фотона. Рассмотрим процесс поглощения фотона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , поляризованного в направлении единичного вектора  $\mathbf{e}$  и подчиненного тому же циклическому граничному условию, что и колебания решетки. При этом матричный элемент  $\mathbf{A}$

<sup>1)</sup> См., например, раздел 23 в книге Шиффа [59]. (См. также § 128 в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [79]. — *Прим. перев.*)

будет равен

$$\varepsilon \left( \frac{\hbar c^2}{4L^3 \Omega} \right)^{1/2} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_n + \mathbf{d}_j)}, \quad (3.3)$$

где  $\Omega = ck$  — частота света. Очевидно, что при таком процессе энергия может сохраняться только в том случае, если энергия колебаний возрастает, т. е. если возрастает число фононов. Следовательно,  $\sigma$  должно быть положительным, и, определяя вид матричного элемента согласно (1.63), получаем окончательно матричный элемент для превращения фотона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\varepsilon$  в фотон с волновым вектором  $\mathbf{f}$  и поляризацией  $s$ :

$$-i \left( \frac{\hbar}{4L^3 \Omega} \right)^{1/2} \left( \frac{\hbar \omega(\mathbf{f}, s)}{2M^{(N)}} \right)^{1/2} \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j} e_j \varepsilon \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) \sum_n e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}_n}. \quad (3.4)$$

Последний множитель в этом выражении представляет собой сумму, известную из формулы (1.40). Этот множитель всегда равен нулю, за исключением того случая, когда  $\mathbf{k} - \mathbf{f}$  равно вектору обратной решетки. В последнем случае каждый член суммы равен единице и вся сумма дает число  $N$  элементарных ячеек в кристалле. Следовательно, вероятность перехода равна

$$\delta[\omega(\mathbf{f}, s) - \Omega] \frac{\pi N^2}{4L^3 M^{(N)}} \left| \sum_j e_j \varepsilon \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j} \right|^2, \quad (3.5)$$

где

$$\mathbf{f} - \mathbf{k} = \mathbf{K}, \quad (3.6)$$

а  $\delta$ -функция отбирает значение  $\mathbf{k}$ , для которого

$$\omega(\mathbf{f}, s) = ck. \quad (3.7)$$

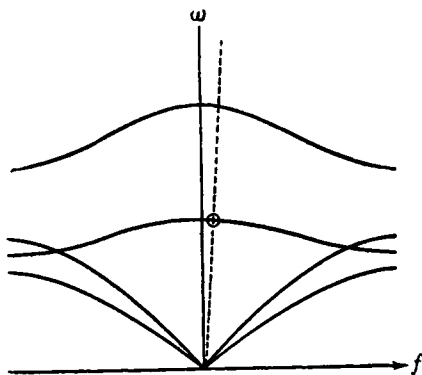
Условия (3.6) и (3.7) проиллюстрированы на фиг. 4. Сплошные линии представляют собой различные ветви колебательного спектра, пунктирная линия дает частоту фонона; любое пересечение есть решение (3.6). Графическую схему, приведенную на фиг. 4, нужно, конечно, рассматривать как одномерное сечение трехмерной картины.

В действительности пунктирная линия должна быть значительно круче, чем это изображено на фиг. 4, так как ее наклон равен скорости света, тогда как начальный наклон жирных линий есть скорость звука, которая имеет величину порядка  $10^{-5}c$ . Отсюда сразу же следует отсутствие пересечений с ветвями, у которых частота обращается в нуль при  $\mathbf{f} = 0$  и которые мы назвали акустическими ветвями. Более того, величина  $\mathbf{f}$  в точке пересечения чрезвычайно мала, а именно порядка отношения скорости звука и скорости света, и в большинстве случаев может считаться равной нулю. Наконец, очевидно, что вектор обратной решетки  $\mathbf{K}$  в (3.6) будет в действительности равен нулю.

Так как  $k$  должно быть очень мало по сравнению с периодом обратной решетки, то отсюда следует, что  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j$  — очень малая величина, которой обычно можно пренебречь. Множитель  $N^2/L^3 M^{(N)}$  можно записать в виде  $\rho/(M^{(c)})^3$ , где  $\rho$  опять обозначает плотность, а  $M^{(c)}$  — массу элементарной ячейки. Таким образом, окончательно (3.5) принимает вид

$$\delta[\Omega - \omega(0, s)] \frac{\pi \rho}{4 (M^{(c)})^3} \left| \sum_j e_j \varepsilon \cdot \mathbf{v}_j(0, s) \right|^2. \quad (3.8)$$

Простейший случай представляет собой решетка типа NaCl, в которой  $r=2$ . В этом случае имеются три акустические и три „оптические“ ветви. Для  $\mathbf{f}=0$  смещения всех положительных ионов должны быть одинаковыми, точно так же все отрицательные ионы должны смещаться одинаковым образом. Более того, из ортогональности по отношению к акустическим колебаниям с бесконечной длиной волны, при которых все смещения одинаковы, при помощи (1.41) или (1.42) мы можем показать, что для трех оптических ветвей  $s=4, 5$  и  $6$  положительные и отрицательные ионы будут смещены в противоположных направлениях на расстояния, обратно пропорциональные их массам. При этом вследствие дальнего действия электростатических сил (см. статью Келлермана [32]) частота зависит от поляризации колебаний даже в том случае, когда  $f$  очень мало. Если  $f$  мало, но длина волны  $1/f$  мала по сравнению с размерами кристалла, то одно из нормальных колебаний является в точности продольным, а другие поперечными; частота продольных колебаний для малых  $f$  больше, чем частота поперечных. Это отмечено на фиг. 4.



Фиг. 4.

Для продольных колебаний вектор  $\mathbf{v}_j$  параллелен  $\mathbf{f}$ , т. е. перпендикулярен к  $\varepsilon$ . Для этого типа колебаний вероятность перехода (3.8) обращается в нуль. Отсюда следует, что существует лишь одна частота поглощения, соответствующая пересечению, отмеченному на фиг. 4.

Для поперечных колебаний вектор  $\mathbf{v}_j$  перпендикулярен  $\mathbf{f}$ , т. е. перпендикулярен к  $\varepsilon$ . Для этого типа колебаний вероятность перехода (3.8) обращается в нуль. Отсюда следует, что существует лишь одна частота поглощения, соответствующая пересечению, отмеченному на фиг. 4.

В кубическом кристалле поперечные колебания должны иметь одинаковую частоту для малых  $f$ , и ввиду этого мы можем выбрать одно из них так, чтобы его поляризация задавалась вектором  $\varepsilon$ . Для этого типа колебаний вероятность перехода равна (мы используем

ортогональность и нормировку)

$$\delta[\Omega - \omega(0, 4)] \frac{\pi r e_1^2}{4M_1 M_2}, \quad (3.9)$$

где  $M_1$ ,  $M_2$  — массы двух ионов, а  $e_1 = -e_2$  — заряд одного из них.

Для получения из (3.9) количественной оценки величины эффекта мы должны вспомнить, что в рассматриваемом приближении линия поглощения имеет нулевую ширину, и мы не можем поэтому определить коэффициент поглощения для монохроматического излучения. Однако мы можем определить величину потери энергии для пучка лучей с непрерывным спектром. Взяв значения молекулярного веса и плотности для NaCl и считая, что излучение однородно распределено по частотному интервалу, равному самой частоте поглощения, которая для NaCl составляет примерно  $4 \cdot 10^{13}$  сек.<sup>-1</sup>, найдем, что на 1 см пути луч будет терять энергию в количестве, определяемом произведением  $2 \cdot 10^{15}$  сек.<sup>-1</sup> на его энергию или, иначе говоря, энергию, в  $7 \cdot 10^4$  раз превышающую его собственную. Это соответствует очень сильному поглощению. В окрестности этой частоты можно обнаружить сильную аномальную дисперсию, как это всегда имеет место около интенсивных линий поглощения, и, следовательно, большой коэффициент преломления. Последнее обстоятельство приводит к большому коэффициенту внутреннего отражения на кристаллической поверхности. После многократных отражений от таких поверхностей в излучении останутся лишь частоты, близкие к резонансу, тогда как другие компоненты ослабляются. Это наиболее простой способ обнаружения таких резонансов.

В действительности линия, конечно, не может быть бесконечно резкой, а будет иметь естественную ширину (радиационное затухание), обусловленную тем, что испускание поглощенного излучения ограничивает время жизни возбужденного состояния. Кроме того, благодаря ангармоническим членам взаимодействия возбужденное состояние может превратиться в состояние, в котором оптический квант превращается в два различных фонона. Этот процесс также ограничивает время жизни фонона в оптической ветви и, следовательно, приводит к расширению линии.

Заканчивая этот параграф, мы заметим, что все результаты, приведенные выше, можно было бы получить классическим путем [о чем можно догадаться из того факта, что конечный результат (3.8) не содержит квантовой постоянной]. Тем не менее мы предпочли пользоваться квантовой механикой, так как, во-первых, в этом случае расчет связан более непосредственно с расчетом других явлений и, во-вторых, что при этом мы можем пользоваться такими представлениями, как фонон и фотон, придающими рассмотрению наглядность.

## § 2. Диффракция рентгеновских лучей

Теперь мы обратимся к рассеянию света. Мы начнем с простейшего случая, когда можно пренебречь смещениями атомов относительно равновесных положений и считать, что решетка является идеальной. Кроме того, мы ограничимся случаем когерентного рассеяния.

В этом случае амплитуда излучения, рассеянного одним атомом, может быть выражена в виде

$$A_{\text{рас.}} = -F \frac{e^2}{mc^2} \frac{e^{ikR}}{R} (\epsilon_{\text{пад.}} \cdot \epsilon_{\text{рас.}}) A_{\text{пад.}} \quad (3.10)$$

Здесь  $R$  — расстояние до атома, на котором происходит рассеяние. Оно предполагается большим по сравнению с длиной волны. Векторы  $\epsilon_{\text{пад.}}$  и  $\epsilon_{\text{рас.}}$  соответствуют поляризациям падающей и рассеянной волн. Величина  $A_{\text{пад.}}$  — векторный потенциал падающей волны, взятый в центре атома. Коэффициент  $F$  представляет собой так называемый „структурный фактор“. Это величина в общем случае комплексная и зависит от природы атома, длины волны света и угла рассеяния. Размерная константа  $—e^2/mc^2$  вводится для того, чтобы сделать  $F$  равным единице в случае, когда имеется один электрон, рассеивающий свет по классическому закону;  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона, а  $c$  — скорость света. Выражение (3.10) следует, конечно, понимать в обычном смысле, т. е. так, что действительный периодический потенциал представляет собой действительную часть комплексной величины.

Это выражение предполагает, что атом является сферически-симметричным. В противном случае  $F$  зависит по отдельности от направлений падающей и рассеянной волн; однако практически такой случай не имеет существенного значения.

Рассмотрим теперь, как изменится приведенный выше результат в том случае, когда атом находится не в начале координат, а в некоторой точке  $\mathbf{r}$ . В этом случае амплитуда падающей волны по сравнению с той, которая приходит в начало координат, должна содержать множитель  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор падающей волны. Аналогично, амплитуда рассеянной волны в точке, находящейся на большом расстоянии  $R$  от начала координат, будет отличаться от амплитуды в точке на расстоянии  $R$  от нашего атома множителем  $e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$ , где  $\mathbf{k}'$  — волновой вектор рассеянной волны. Это означает, что мы должны умножить (3.10) на множитель

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \quad (3.11)$$

Теперь рассмотрим кристалл в целом. Мы будем считать для простоты, что рассеяние является слабым и, следовательно, волна, падающая на любой атом, представляет собой первоначальную падающую волну, а волны, рассеянные другими атомами, пренебрежимо малы по сравнению с этой волной. Тогда мы получим полную

амплитуду рассеянной волны, суммируя по всем атомам выражения (3.10), умноженные на множители типа (3.11), характеризующие положения атомов.

Для идеальной решетки это дает

$$A_{\text{рас.}} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{e^{ikR}}{R} (\epsilon_{\text{пад.}} \cdot \epsilon_{\text{рас.}}) A_{\text{пад.}} \sum_j \sum_n F_j e^{iq \cdot (a_n + d_j)}, \quad (3.12)$$

где

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (3.13)$$

Суммирование по  $\mathbf{n}$  приводит к известному множителю

$$\sum_n e^{iq \cdot a_n}, \quad (3.14)$$

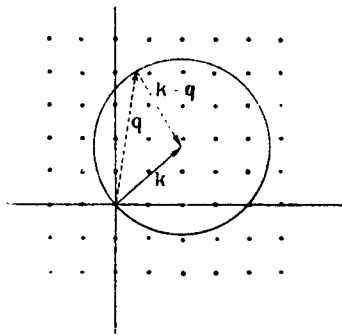
который равен нулю, если не выполняется соотношение

$$\mathbf{q} = \mathbf{K}, \quad (3.15)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки.

Так как мы рассматриваем когерентное рассеяние, то векторы  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  должны быть равны по абсолютной величине. Следовательно, абсолютная величина каждого из них должна быть равна по меньшей мере половине абсолютной величины наименьшего вектора обратной решетки. (Случай  $\mathbf{K} = 0$  означает отсутствие рассеяния.) Так как наименьшее  $\mathbf{K}$  имеет величину порядка  $2\pi/a$ , где  $a \sim 10^{-8}$  см, то мы видим, что идеальная решетка не дает когерентного рассеяния света, если только длина волны этого света не лежит в рентгеновской или еще более коротковолновой области.

В общем случае для заданной падающей волны и заданной ориентации кристалла рассеяние невозможно. Так как  $\mathbf{k}$  задано и  $\mathbf{k}'$  должно иметь ту же самую абсолютную величину, то мы можем построить все возможные векторы  $\mathbf{k}'$ , рисуя в пространстве обратной решетки сферу, проходящую через начало координат (фиг. 5):



Фиг. 5.

или

$$|\mathbf{k} - \mathbf{q}|^2 - k^2 = 0, \quad (3.16)$$

В общем случае ни одно из значений  $\mathbf{q}$ , которые соответствуют точкам на сфере, не совпадает с каким-либо узлом обратной решетки.

На практике рассеяние рентгеновских лучей наблюдается с помощью одного из двух методов. В первом методе рентгеновские лучи немонахроматичны (метод Лауэ). В этом случае сферу надо заменить семейством сфер, получаемых изменением абсолютной величины  $k$  (но не его направления). Через каждый из узлов обратной решетки будет проходить по одной из этих сфер, задавая тем самым определенный вектор  $k'$ . Поэтому каждый узел обратной решетки приведет к рассеянию в определенном направлении и на фотопластинке будет зафиксирована система точек, каждая из которых принадлежит одному из узлов обратной решетки.<sup>1</sup> Длины волн рассеянного излучения, соответствующего каждому из узлов, будут различны, что делает весьма неудобным применение этого метода для количественных наблюдений.

Во втором методе применяется монокроматическое излучение, но положение кристалла меняется. Это можно осуществить путем вращения монокристалла вокруг соответствующей оси. В этом случае на фиг. 5 сфера будет фиксирована, но решетка будет вращаться. Очевидно, что при вращении некоторые узлы решетки пересекут сферу, вследствие чего рассеяние станет возможным. Аналогичный результат можно получить, если взять вместо монокристалла кусок поликристаллического материала или порошок, приготовленный из мелких кристаллов со случайной ориентацией. Это эквивалентно вращению решетки на фиг. 5 вокруг всех возможных направлений. В этом случае каждый вектор решетки  $K$  дает рассеянное излучение, заполняющее конус, ось которого совпадает с направлением падающего луча (метод Дебая — Шеррера).

Если кристалл ориентирован надлежащим образом по отношению к падающему лучу, так что для какого-то определенного вектора  $K$  выполняется условие диффракции (3.16), то для абсолютных величин мы находим

$$2k \sin \frac{\theta}{2} = K,$$

где  $\theta$  — угол между падающим и рассеянным излучениями. Вспоминая связь между волновым вектором и длиной волны, получаем

$$\frac{2}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{K}{2\pi}. \quad (3.17)$$

Правая сторона имеет размерность обратной длины, причем можно показать, что она равна целому числу, умноженному на величину, обратную расстоянию между соответствующими плоскостями, в которых находятся атомы первоначальной решетки. Это соотношение, записанное в виде

$$\frac{2}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{n}{d}, \quad (3.18)$$

известно под названием закона Брэгга.

Согласно (3.12), интенсивность отражения определенного порядка, т. е. соответствующего определенному вектору обратной решетки  $\mathbf{K}$ , зависит от величины

$$\sum F_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j}, \quad (3.19)$$

где сумма берется по всем атомам в элементарной ячейке. Если атомные структурные факторы  $F_j$  известны для всех атомов или ионов кристалла, то измерение, проведенное для достаточного количества линий, определяет векторы  $\mathbf{d}_j$ , иначе говоря, положения атомов в элементарной ячейке.

Структурный фактор  $F_j$  можно определить как опытным путем, так и из теории атомов. Теоретическое определение в общем случае очень сложно, но оно значительно упрощается, если частота рентгеновских лучей существенно больше частот наиболее важных линий поглощения атомов или ионов. В этом случае можно доказать, что во взаимодействии излучения с атомом, которое опять описывается формулой (3.1) с заменой  $e_j$ ,  $M_j$  на  $e$ ,  $m$  — заряд и массу электрона, первый член мал по сравнению со вторым. Так как последний квадратичен по векторному потенциалу, то он имеет матричные элементы, которые прямо соответствуют исчезновению фотона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и испусканию другого с волновым вектором  $\mathbf{k}'$ . Подставляя матричные элементы  $\mathbf{A}$ , которые мы уже использовали в (3.3), мы найдем величину матричного элемента второго члена в формуле (3.1):

$$\frac{e^2}{2mc^2} \frac{\hbar c^2}{4L^3 \omega} (\mathbf{e}_{\text{пад.}} \cdot \mathbf{e}_{\text{исп.}}) \sum_{l=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l}, \quad (3.20)$$

где сумма берется по всем электронам в атоме, а  $\mathbf{r}_l$  описывает положение  $l$ -го электрона. От этого выражения мы должны были бы взять матричный элемент между соответствующими атомными состояниями. Так как при когерентном рассеянии начальные и конечные состояния одинаковы, то надо просто усреднить (3.20) по электронным координатам, используя функцию плотности, описывающую распределение электронов в атоме.

Переходя обычным образом от матричных элементов к амплитудам рассеяния, можно получить следующее выражение для  $F$ :

$$\int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (3.21)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  есть плотность электронов в точке  $\mathbf{r}$ . Полный формфактор элементарной ячейки можно получить подстановкой (3.21) в (3.19), что приводит к выражению

$$\int \sum_j \rho_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (3.22)$$



Здесь  $g$  отсчитывается от фиксированного начала координат в элементарной ячейке и интеграл берется по ее объему. Величина  $\sum_j \rho_j(\mathbf{r})$  представляет собой сумму электронных плотностей всех атомов, т. е. полную электронную плотность. Поэтому нам не нужно определять, какая часть электронной плотности принадлежит тому или другому атому. В самом деле, для внешних, перекрывающихся частей атомов это могло бы быть очень сложно. Из формулы (3.22) вытекает, что эксперименты дают непосредственно коэффициенты Фурье электронной плотности в элементарной ячейке.

Как я уже подчеркивал, эти формулы справедливы только в том случае, когда атомные резонансные частоты пренебрежимо малы по сравнению с частотой рентгеновских лучей. Наиболее важным примером противоположного положения является случай, когда частота рентгеновских лучей близка к краю поглощения одной из оболочек атома в кристалле. В таком случае именно эта оболочка может вызвать наибольшее рассеяние вследствие аномальной дисперсии. При этом соотношения (3.20)—(3.22) будут несправедливы. Они должны быть исправлены также для случая очень жестких рентгеновских лучей или  $\gamma$ -лучей, когда становятся существенными релятивистские эффекты.

Согласно простой теории, изложенной в этом параграфе, отражения рентгеновских лучей являются бесконечно резкими, так как соотношение (3.15) должно выполняться точно. В действительности даже в идеальном кристалле линии имеют конечную ширину, так как, если длина волны имеет такую величину, что рассеяние будет возможным, то волна будет быстро ослабляться при прохождении через кристалл. В этом случае в соотношении (3.12) уже нельзя применять синусоидальные плоские волны; необходимо снабдить их экспоненциально убывающей амплитудой. В этом случае условие (3.15) будет уже не строгим, а лишь приближенным. Количественная теория этого вопроса содержится в „динамической теории“ интерференции рентгеновских лучей Эвальда. Задача оказывается тесно связанной с вопросом о ширине линий в электронной дифракции, который нам придется обсудить с совершенно иной точки зрения.

### § 3. Влияние колебаний атомов

Как мы видели в гл. 1, в реальном кристалле атомы смещаются относительно положений равновесия. Поэтому мы должны исправить формулу (3.12), подставив вместо координат узла решетки действительные положения каждого атома. Таким образом, амплитуда рассеянной волны будет зависеть от смещений атомов, которые подвержены статистическим флуктуациям, т. е. меняются со временем. Следовательно, частота рассеянной волны уже не будет в точности равна частоте падающего излучения. Строго говоря, указанное

обстоятельство необходимо было бы учесть с помощью такой замены волнового вектора рассеянной волны  $\mathbf{k}'$ , чтобы в каждом случае его абсолютная величина соответствовала истинной частоте. Однако возникающее при этом изменение частоты имеет порядок частот колебаний решетки, и до тех пор, пока мы ограничиваемся областью рентгеновских лучей, это изменение совершенно ничтожно.

Учитывая смещения атомов в соотношении (3.12), мы получаем исправленное значение суммы

$$\sum_{n,j} F_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_n + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_{n,j})}. \quad (3.23)$$

Рассмотрим сначала диффракцию низшего порядка, для которой  $\mathbf{q} - \mathbf{q}'$  имеет порядок периода обратной решетки. Поскольку, как мы уже видели, смещения атомов малы по сравнению с межатомным расстоянием, то член, содержащий  $\mathbf{u}$  в экспоненте, является малым, и мы можем разложить его в ряд. С точностью до второго порядка это дает

$$\sum_{n,j} F_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_n + \mathbf{d}_j)} \left[ 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n,j} - \frac{1}{2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n,j})^2 \right]. \quad (3.24)$$

Мы обсудим роль членов первого и второго порядка по отдельности.

В члене первого порядка выразим  $\mathbf{u}$  через нормальные координаты с помощью соотношений (1.30) и (1.32). Среднее значение каждого из  $Q$  обращается в нуль, и единственными неисчезающими матричными элементами будут те, в которых  $N(\mathbf{f}, \mathbf{s})$  увеличивается или уменьшается на единицу. Это соответствует процессу, в котором испускается или поглощается фонon рассматриваемого типа. В явной форме член первого порядка имеет вид

$$\sum_j \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{s}} F_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_j} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{f}) \cdot \mathbf{a}_n} \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, \mathbf{s}) [Q(\mathbf{f}, \mathbf{s}) + Q(\mathbf{f}, -\mathbf{s})]. \quad (3.25)$$

Ясно, что этот член приводит к рассеянию при любой длине волны рентгеновских лучей и любом угле рассеяния, так как для любого заданного вектора  $\mathbf{q}$  всегда можно найти такой вектор  $\mathbf{f}$ , для которого сумма по  $\mathbf{n}$  будет иметь значительную величину. Для этого нужно, чтобы было выполнено соотношение

$$\mathbf{f} = \mathbf{K} - \mathbf{q}, \quad (3.26)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки. Так как  $\mathbf{f}$  по определению находится в пределах основной ячейки обратной решетки, то соотношение (3.26) определяет  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{K}$  однозначным образом. Поэтому выражение (3.25) соответствует непрерывному фону в рассеянии, хотя, как мы увидим, этот фон ни в коей мере не является однородным.

Чтобы найти интенсивность фона, мы упростим задачу, приняв, что в элементарной ячейке содержится лишь один атом, так что индекс  $j$  может быть опущен.

Интенсивность пропорциональна квадрату модуля (3.25), усредненному по времени, что эквивалентно взятию диагонального матричного элемента для начального состояния кристалла. Так как  $Q(\mathbf{f}, s)$  соответствует поглощению определенного фонона, а  $Q(-\mathbf{f}, -s)$  — его испусканию, то в диагональном матричном элементе будет фигурировать лишь их произведение. (Иными словами, это означает, что процессы, в которых испускаются или поглощаются различные фононы, некогерентны друг с другом.) Таким образом, мы получаем

$$|F|^2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \sum_{\mathbf{f}, s} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{f}) \cdot (\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{f}, s)|^2 [Q(\mathbf{f}, s) Q^*(\mathbf{f}, s) + Q^*(\mathbf{f}, s) Q(\mathbf{f}, s)]. \quad (3.27)$$

Подставляя значения матричных элементов из (1.63), находим

$$\frac{|F|^2 \hbar}{M^{(N)}} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \sum_{\mathbf{f}, s} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{f}) \cdot (\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \frac{|\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{f}, s)|^2}{\omega(\mathbf{f}, s)} \left[ N(\mathbf{f}, s) + \frac{1}{2} \right]. \quad (3.28)$$

Детальное поведение этого выражения, рассматриваемого как функция от  $\mathbf{q}$ , зависит от того, совпадает или не совпадает вектор  $\mathbf{f}$ , определенный согласно (3.26), с одним из дискретных значений, допускаемых граничным условием для колебаний (1.27). Этот эффект обязан дифракции на внешней границе кристалла, однако на практике он не поддается наблюдению, так как ни длину волны, ни направление рентгеновских лучей нельзя определить с достаточной для этого точностью. Поэтому нас будет интересовать значение (3.28), усредненное по области, содержащей много решений уравнений (1.27). В этом случае зависимость от  $\mathbf{q}$  будет обязана только двум последним множителям, в которых мы можем рассматривать  $\mathbf{f}$  как функцию  $\mathbf{q}$ , получаемую из соотношения (3.26). Подставляя вместо числа фононов  $N(\mathbf{f}, s)$  его равновесное значение из (2.2), мы видим, что интенсивность фона пропорциональна выражению

$$\sum_{\mathbf{s}} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{f}, s)|^2 \frac{1}{\omega(\mathbf{f}, s)} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega(\mathbf{f}, s)}{2kT}. \quad (3.29)$$

Здесь первый множитель меняется очень медленно с изменением  $\mathbf{f}$ . При высоких температурах, когда гиперболический котангенс можно заменить величиной, обратной его аргументу, последние два множителя обратно пропорциональны  $[\omega(\mathbf{f}, s)]^2$ . В этом случае функция будет наибольшей вблизи  $\mathbf{f} = 0$  и, согласно (1.63), будет меняться в этой области, как  $1/f^2$ . Поэтому интенсивность фона обратно пропорциональна квадрату отклонения от ближайшего узла обратной решетки. Коэффициент пропорциональности зависит от направления этого отклонения.

Отметим также, что в этой высокотемпературной области интенсивность фона пропорциональна  $T$ .

При  $T=0$ , когда выражение (3.29) эквивалентно тому, которое получается, если в (3.28) положить  $N=0$ , так что существенным оказывается лишь испускание, а не поглощение фононов, интенсивность меняется только, как  $f^{-1}$ .

Рассмотрим далее член второго порядка в (3.24). Так как мы предположили, что  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n, j$  — малое число, то второй член в амплитуде мал по сравнению с членом первого порядка, который мы только что рассмотрели. Однако член второго порядка содержит части, когерентные с основным членом, которые дадут в интенсивности величины того же порядка, что и первый член. Этими когерентными частями являются те, в которых не происходит изменение числа фононов и которые, таким образом, представляют собой среднее значение выражения (3.24), взятое по начальному состоянию кристалла. Таким образом, член второго порядка в амплитуде будет равен

$$-\frac{1}{2} \sum_{n, j} F_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_j)} \overline{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n, j)^2}, \quad (3.30)$$

где черта означает усреднение. Последний множитель зависит от среднеквадратичного отклонения атома  $n, j$  в направлении  $\mathbf{q}$ . Ввиду трансляционной симметрии это смещение должно быть одинаковым для соответственных атомов в разных ячейках и, следовательно, независимым от  $n$ . Поэтому сумма по  $n$  имеет ту же самую величину, что и в основном члене в (3.24). Роль поправки (3.30) заключается просто в замене  $F_j$  в формуле для идеальной решетки величиной

$$F_j \left[ 1 - \frac{1}{2} \overline{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n, j)^2} \right]. \quad (3.31)$$

Таким образом, рассматриваемый эффект всегда приводит к уменьшению рассеяния и сводится к замене плотности распределения электронов в атоме меньшей плотностью, распространенной на больший объем, как это свойственно атому, положение которого подвержено флуктуациям.

При расчете среднего значения мы поступим так же, как и при расчете члена первого порядка

$$\begin{aligned} \overline{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n, j)^2} &= \sum_{\mathbf{f}, s} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s)|^2 \overline{[Q(\mathbf{f}, s)Q^*(\mathbf{f}, s) + Q^*(\mathbf{f}, s)Q(\mathbf{f}, s)]} = \\ &= \sum_{\mathbf{f}, s} |\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s)|^2 \frac{\hbar}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, s)} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega(\mathbf{f}, s)}{2kT}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

В том случае, когда в элементарной ячейке содержится лишь один атом, это выражение равно последнему множителю в (3.27), просуммированному по всем  $\mathbf{f}$ , и легко видеть, что в этом случае уменьшение интенсивности регулярной брэгговской дифракции

в точности равно полной интенсивности фона (если не учитывать зависимость  $F$  от  $q$ ). Однако положение не является столь простым в случае более сложной элементарной ячейки. Например, может случиться, что в одном из регулярных диффракционных отражений два атома дадут одинаковые по величине, но противоположные по знаку амплитуды, и, следовательно, в сумме останется лишь малая разность. В этом случае, если амплитуда колебаний одного атома больше, чем другого, то колебания могут привести к возрастанию данного конкретного максимума.

Если в элементарной ячейке содержится лишь один атом, то выражение (3.32) можно упростить еще больше, если решетка имеет кубическую симметрию. В этом случае мы имеем дело с квадратичной формой относительно компонент  $q$ , которая должна соответствовать кубической симметрии, а любая такая квадратичная форма является изотропной. Она должна быть поэтому пропорциональна  $q^2$ , и, следовательно, мы можем заменить первый множитель величиной  $(1/3)q^2 |v(f, s)|^2$ , которая, согласно (1.41), равна просто  $(1/3)q^2$ . Заменяя суммирование по  $f$  интегрированием, имеем

$$|\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}|^2 = \sum_s \int d\Omega \int f^3 df \frac{\hbar}{2(2\pi)^3 \rho_\omega(f, s)} \frac{1}{3} q^2 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega(f, s)}{2kT}. \quad (3.33)$$

Это выражение опять пропорционально  $T$  при высоких температурах и стремится к постоянному пределу при низких температурах. Пользуясь теми же рассуждениями, которые привели нас к формуле (2.12), можно установить, что первая поправка к этому пределу пропорциональна  $T^2$ .

Заслуживает внимания поведение интеграла вблизи  $f = 0$ . В этой области частота пропорциональна  $f$  (с коэффициентом, зависящим от направления и поляризации), и так как гиперболический котангенс для малых значений аргумента приблизительно равен величине, обратной своему аргументу, то подинтегральное выражение равно константе. Если бы, однако, мы рассматривали двухмерную решетку или линейную цепочку, то подинтегральное выражение было бы пропорционально соответственно  $f^{-1}$  или  $f^{-2}$  и интеграл расходился бы. Это означает, что в этом случае уже нельзя заменять сумму интегралом. Легко видеть, что сумма будет возрастать как логарифм линейных размеров в двумерном случае или пропорционально длине в случае цепочки.

Причина этого особенно очевидна в случае линейной цепочки, если мы будем считать, что каждый атом взаимодействует только с ближайшими соседями. Если при этом зафиксировать положение левого конца цепочки, то малое смещение любого атома сдвинет равновесные положения всех атомов, расположенных справа от него, причем не существует механизма, который мог бы впоследствии исправить возникающую таким образом ошибку. Следовательно, при



В этой области некоторые из приближений, сделанные при выводе наших основных уравнений, нуждаются в пересмотре, но проще будет сначала рассмотреть, что получится, если применить выражение (3.23) к области видимого света, а потом уже вводить поправки.

В видимой области длина волны очень велика по сравнению с постоянной решетки, и поэтому  $k$  и  $k'$  малы. В этом случае  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}$  в (3.24) наверняка мало, и, следовательно, нам не нужно брать члены более высокого порядка, чем первый, тем более что решений, удовлетворяющих условиям Брэгга, как мы видели, не существует.

Следовательно, выражение (3.25) описывает в этом случае весь эффект и в нем опять нужно учитывать только те значения  $\mathbf{f}$ , для которых справедливо условие (3.26); в данном случае оно сводится к требованию  $\mathbf{K} = 0$ ,  $\mathbf{f} = -\mathbf{q}$ .

Для решетки с одним атомом в элементарной ячейке волна с малым волновым вектором  $-\mathbf{q}$  является упругой волной; в этом случае знания упругих постоянных в принципе достаточно для описания рассеяния.

Если, в частности,  $\mathbf{q}$  направлено вдоль одной из осей симметрии кристалла, то будут существовать три типа нормальных колебаний, один из которых соответствует продольным, а другие два поперечным колебаниям. Произведение  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(-\mathbf{q}, s)$  для поперечных волн равно нулю, так что существенно лишь одно из трех значений  $s$ . В общем случае для произвольного направления  $\mathbf{q}$  три направления поляризации будут отклоняться от продольного или поперечных направлений на некоторую величину, зависящую от анизотропии упругих свойств, и тогда в рассеянии, вообще говоря, будут существовать все три поляризации, хотя и в различной степени.

Для видимого света изменение частоты, связанное с испусканием или поглощением фонона, поддается наблюдению. Однако это изменение все еще ничтожно, так что мы можем отыскивать  $\mathbf{q}$ , считая  $k$  и  $k'$  одинаковыми по абсолютной величине, что дает

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3.35)$$

где  $\theta$  — опять угол рассеяния. При этом энергия рассеянного фотона должна равняться энергии падающего фотона плюс или минус энергия фонона; иначе говоря,

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{k' - k}{k} = \pm \frac{c_s}{c_L} 2 \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3.36)$$

где  $c_L$  — скорость света,  $c_s$  — скорость звука для волн с поляризацией  $s$ , распространяющихся в направлении  $\mathbf{q}$ . Отношение скоростей имеет порядок  $10^{-5}$ .

Таким образом, если бы кристалл был изотропным в отношении упругих свойств, то мы увидели бы в спектре рассеянного излучения по одной линии с обеих сторон от первоначальной линии. Линия с уменьшенной частотой соответствует испусканию фонона (стоксовская линия), а линия с увеличенной частотой — поглощению фонона (антистоксовская линия). Названия в скобках относятся к правилу Стокса, согласно которому при флюоресценции частота испускаемого излучения меньше частоты падающего излучения. Это правило справедливо для систем, находящихся в основном состоянии, и совершенно ясно, что при низких температурах антистоксовская линия исчезнет, хотя практически достигнуть таких температур не так легко.

В реальном кристалле для произвольного направления рассеяния мы можем ожидать появления трех стоксовских и трех антистоксовских линий, причем самой интенсивной должна быть линия, обусловленная колебаниями, наиболее близкими к продольным, т. е. к тому направлению, для которого скорость звука имеет наибольшую величину.

Вернемся теперь к вопросу о проверке выражения (3.24). Это выражение было основано на предположении, что каждый атом рассеивает свет независимо и что при смещении атома рассеяние света происходит так же, как и раньше. Однако при рассеянии в видимой области большая роль принадлежит внешним электронам, которые могут быть общими для соседних атомов; во всяком случае, внешние оболочки атома не будут смещаться как целое, когда атом смещается по отношению к соседям.

Однако для нас имеют значение лишь эффекты, связанные с длинноволновыми колебаниями. При таких колебаниях относительные смещения соседних атомов очень малы и главным эффектом является флуктуация плотности. Действительно, относительное изменение плотности есть  $(\partial/\partial a_n)u_n$ , которое для волны  $f, s$  с единичной амплитудой, согласно (3.25), равно  $e^{if \cdot a_n} if \cdot v(f, s)$ .

Следовательно, для применимости выражения (3.25) в этом случае необходимо только, чтобы при однородном сжатии некоторого участка кристалла рассеяние на единицу объема увеличивалось бы в первом приближении пропорционально плотности. Это значительно более слабое предположение, чем то, которое было необходимо при выводе выражения (3.25) для рентгеновских лучей, и оно справедливо даже в оптической области. Выражение (3.25) не будет давать правильного описания рассеяния видимого света очень короткими волнами решетки, что, однако, не имеет значения, так как такое рассеяние ничтожно. Эти результаты были впервые описаны Бриллюэном [14].

Теперь обратимся к кристаллу со сложной элементарной ячейкой. В этом случае сумма по  $s$  в (3.25) распространяется не только на „акустическую ветвь“ колебательного спектра, для которой частота обращается в нуль при  $f = 0$ , но, кроме того, и на  $3r - 3$  других



типов колебаний с конечной частотой. Мы можем пренебречь вектором  $\mathbf{q}$  как в частоте, так и в аргументе вектора поляризации  $\mathbf{v}_{j\lambda}(\mathbf{q}, s)$ . Это означает, что мы будем рассматривать колебания, в которых смещения соответствующих атомов в разных ячейках одинаковы. В решетке с кубической симметрией три типа колебаний такого рода имеют одинаковую частоту, так как частота не должна меняться при повороте ячейки на  $90^\circ$  вокруг одной из кубических осей. В этом случае существует только  $r-1$  различных частот.

При этом мы находим, что рассеянный свет содержит линии, сдвинутые по частоте в каждую сторону на величину, равную частоте внутренних колебаний элементарной ячейки.

Этот сдвиг по порядку величины составляет несколько сотых электрон-вольта. Это явление, которое представляет собой один из видов комбинационного рассеяния, очень полезно при исследовании геометрических и динамических свойств элементарной ячейки.

Для этого эффекта было бы неправильно рассчитывать амплитуду с помощью выражения (3.25), так как при относительных смещениях различных атомов в элементарной ячейке мы не должны ожидать, что каждый атом будет перемещаться, как жесткое тело; особенно это относится к внешним оболочкам. Наши выводы о соотношении между волновыми векторами начального и рассеянного фотонов и поглощенного или испущенного фонона, а также между их энергиями все еще применимы, так как они основаны просто на соотношениях симметрии. Однако расчет интенсивности линий комбинационного рассеяния потребовал бы иного подхода (см. книгу Плачека [55]).

## § 5. Рассеяние нейтронов<sup>1)</sup>

Теперь удобно рассмотреть рассеяние нейтронов в кристалле, так как, несмотря на физические различия в механизме рассеяния, математическая задача очень похожа на ту, которую мы только что рассматривали.

Мы можем предположить, что нейтроны взаимодействуют только с атомными ядрами в кристалле. Их взаимодействие с электронами очень слабо, за исключением того, что магнитный момент нейтрона взаимодействует с магнитным полем электрона. В веществе, химически насыщенном, магнитные поля отсутствуют. Даже в том случае, когда атомы имеют магнитные моменты, последние будут ориентированы случайным образом и самое большее дадут рассеяние только в виде непрерывного фона. Особый случай ферромагнитных кристаллов будет рассмотрен позже.

Для рассеяния нейтронов атомным ядром отношение рассеянной и падающей амплитуд описывается выражением, аналогичным

<sup>1)</sup> Более строгое количественное рассмотрение содержится в статье Плачека [56].

формуле (3.10):

$$A_{\text{рас.}} = S \frac{e^{ikR}}{R} A_{\text{пад.}}, \quad (3.37)$$

где  $S$  — теперь „длина рассеяния“, не зависящая от угла рассеяния и в широких пределах — от частоты. Положение усложняется вследствие наличия у нейтрона спина, который может иметь две ориентации; кроме того, ядро тоже может обладать спином. Если это так, то при столкновении возможны два различных процесса: а) компоненты обоих спинов в некотором направлении не меняются, б) обе компоненты меняются. В последнем случае ядро уже не находится в начальном состоянии, и поэтому процессы рассеяния различными ядрами приводят к различным конечным состояниям всей системы и должны рассматриваться как некогерентные. Для расчета дифракции мы включаем поэтому в (3.37) только рассеяние без изменения спина. Все другие процессы приведут лишь к возникновению некоторого непрерывного фона, который будет складываться с рассеянной волной.

Длина рассеяния  $S$  в (3.37) будет зависеть также от начальной ориентации ядерного и нейтронного спинов, и поэтому для разных ядер она различна.

Кроме того, для различных изотопов одного элемента длина рассеяния будет различной. Мы будем поэтому считать, что  $S$  различно для различных ядер даже в том случае, если они находятся в эквивалентных узлах решетки.

Для идеальной решетки вместо (3.12) мы получаем

$$\frac{e^{ikR}}{R} \sum_j \sum_n S_{jn} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_j)}. \quad (3.38)$$

Пусть  $S_j$  есть среднее значение  $S_{jn}$  по всем  $n$ , причем усреднение производится по всем изотопам с учетом их распространенности и по всем ориентациям ядерного спина в каждом случае. Тогда мы можем написать

$$S_{jn} = S_j + D_{jn}, \quad (3.39)$$

где  $D_{jn}$  обращается в нуль при усреднении по  $n$ . Слагаемое  $D_{jn}$  исчезает также, если ядро имеет только один изотоп и его спин равен нулю.

Слагаемое  $S_j$  в (3.38) дает величину, пропорциональную

$$\sum_j S_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_n}, \quad (3.40)$$

в полной аналогии с соотношением (3.12). Второй множитель опять обращается в нуль, если только  $\mathbf{q}$  не равно одному из векторов обратной решетки (условие Брэгга). Первый множитель можно исполь-

зовать для определения положений ядер в элементарной ячейке, если известны интенсивности различных диффракционных максимумов. Поскольку  $S_j$  практически не зависит от  $\mathbf{q}$  (так как размеры ядра малы по сравнению с длиной волны), то амплитуда (3.40) не будет малой для рассеяния высокого порядка. Другая характерная черта нейтронной диффракции состоит в том, что  $S$  имеет заметную величину для водорода; интенсивность отражений зависит от положений атомов или ионов водорода, которые трудно обнаружить с помощью диффракции рентгеновских лучей.

Теперь рассмотрим роль  $D_{jn}$  в амплитуде (3.38). Соответствующее выражение в точности равно нулю, если выполнено условие Брэгга, так как при этом экспоненциальный множитель одинаков для всех ячеек и мы получаем просто усреднение по всем  $N$ . Следовательно, член с  $D$  не изменяет величину диффракционных максимумов, а дает лишь непрерывный фон. Так как распределение изотопов и ориентации спинов в узлах решетки являются случайными, то нас интересует статистически усредненная интенсивность. Последняя пропорциональна

$$\sum_{j, j'} \sum_{n, n'} (S_j + D_{jn})(S_{j'} + D_{j'n'}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'} + \mathbf{d}_j - \mathbf{d}_{j'})}. \quad (3.41)$$

В этом выражении член, содержащий произведение  $S$ , является квадратом амплитуды брэгговской диффракции (3.40). Члены, содержащие произведение  $S$  и  $D$ , исчезают при усреднении. Поэтому у нас остается произведение членов, содержащих  $D$ . Если в этом произведении  $n \neq n'$ , то мы можем заменить каждое из  $D$  его статистическим средним, так как экспоненциальный множитель зависит только от относительного расположения ячеек  $n$  и  $n'$ . Усредняя по всем парам ячеек, находящимся в одинаковых относительных положениях, мы приходим к случайному распределению изотопов и ориентаций спинов. Однако для случая  $n = n'$  и  $j = j'$  мы получаем конечную величину, равную

$$\sum_{j, n} |D_{jn}|^2 = rN \overline{|D|}^2, \quad (3.42)$$

где, как обычно,  $r$  — число атомов в элементарной ячейке, а  $N$  — число ячеек в кристалле. Эта величина не зависит от  $\mathbf{q}$  и потому описывает однородный фон.

Влияние теплового движения атомов можно рассмотреть так же, как и в случае рассеяния света. Для простоты мы предположим здесь, что все ядра каждого элемента одинаковы и не имеют спина. Тогда с помощью очевидного обобщения выражения (3.31) или (3.34) мы получим, что интенсивность диффракционных максимумов уменьшается на величину, определяемую множителем, который для всех  $\mathbf{q}$  совпадает с соответствующим множителем для случая рентгеновских лучей.

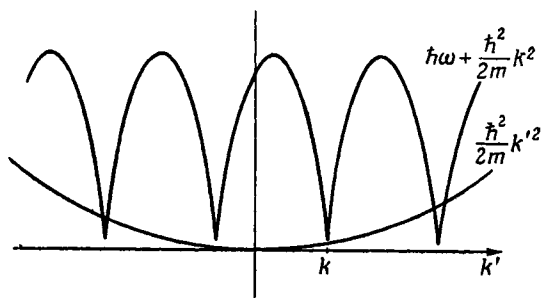
Аналогично тепловой фон опять дается выражением (3.25), в котором  $F_j$  заменено на  $S_j$ . Однако в то время, как энергия рентгеновского кванта с длиной волны  $10^{-8}$  см равна примерно 10 кэв, энергия нейтрона с тем же волновым вектором равна примерно 0,1 эв. Если для рентгеновских лучей изменение энергии, обусловленное испусканием или поглощением одного фонона, совершенно ничтожно, это ни в какой степени не является справедливым для нейтронов. Рассмотрим случай, при котором начальный нейтронный волновой вектор равен  $k$  и происходит поглощение фонона в состоянии  $f$ ,  $s$ . Тогда из (3.26) находим

$$k' = k + f + K \quad (3.43)$$

и из закона сохранения энергии

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \hbar\omega(f, s). \quad (3.44)$$

На фиг. 6 изображены кривые, соответствующие системе уравнений (3.43) и (3.44) для одномерного случая. Каждое пересечение



Фиг. 6.

параболы с волнообразной линией дает решение указанной системы уравнений. Можно заметить, что несколько первых пересечений соответствуют нижней части колебательного спектра и что  $f$  здесь мало, но возрастание энергии нейтронов вполне заметно.

Следовательно, в этом случае тепловое рассеяние для нескольких первых значений  $K$  концентрируется вблизи значений  $k' = k + K$ . Легко показать, что это справедливо и в трехмерном случае. Довольно резкие максимумы, получаемые в таком случае, не следует путать с дифракционными максимумами, так как для последних вместо (3.44) должно выполняться условие  $k'^2 = k^2$ . Для заданной ориентации кристалла и заданной энергии нейтронов в общем случае дифракции от идеальной решетки не возникнет, но тепловые максимумы будут присутствовать.

Особенно простым является случай, когда  $k$  пренебрежимо мало, т. е. когда падающие нейтроны имеют очень малую скорость. В этом случае максимумы находятся вблизи  $k' = K$ , т. е. они всегда соответствуют простым кристаллографическим направлениям.

Обратный процесс испускания фотона происходит аналогичным образом и может быть рассмотрен так же, как и поглощение, если только повернуть волнообразную кривую на фиг. 6 на  $180^\circ$ . Для нейтронов малой энергии, которым как раз и соответствует приведенная на фиг. 6 схема, число пересечений мало; причиной этого является необходимость потерь энергии нейтроном, которая ограничивает значение разности  $k' - k$  величиной  $2k$ .

## ЭЛЕКТРОНЫ В ИДЕАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

## § 1. Теорема Блоха

В этой и нескольких последующих главах мы займемся свойствами металлов. При определении понятия металла физик прежде всего отметил бы его высокую электропроводность, химик — его электроположительность, а инженер — его ковкость и другие характерные механические свойства. Мы обратим главное внимание на электропроводность и в дальнейшем выясним, почему все вещества можно разделить на два совершенно различных класса: металлы и неметаллы, а также увидим, что первый класс имеет все характерные черты, которые на практике связывают с понятием металла. Мы поймем также, почему существуют пограничные случаи — от плохих металлов до полупроводников.

Как известно, электропроводность металлов обусловлена присутствием электронов с большой подвижностью. Поэтому мы займемся задачей о движении электрона в кристаллической решетке. В этой главе мы обсудим эту задачу для случая идеальной решетки, т. е. пренебрежем влиянием колебаний, любыми дефектами или загрязнениями решетки, а также влиянием любых других электронов проводимости, за исключением того, что будем учитывать в виде некоторого среднего образуемый этими электронами пространственный заряд, так как в противном случае у нас возникли бы неправдоподобно большие электростатические силы.

Мы рассмотрим, следовательно, задачу об электроне в периодическом поле сил с некоторым потенциалом  $V(\mathbf{r})$ , который должен обладать трансляционной симметрией решетки:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = V(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

где  $\mathbf{a}_n$  — любой из векторов решетки, определенных в гл. 1. Уравнение Шредингера для такого электрона имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + [E - V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.2)$$

Чтобы избежать трудностей, связанных с наличием внешних поверхностей кристалла, мы опять введем циклические граничные условия

$$\begin{aligned} \psi(x + L_1, y, z) &= \psi(x, y + L_2, z) = \\ &= \psi(x, y, z + L_3) = \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Трансляционная симметрия позволяет нам произвести классификацию волновых функций аналогично тому, как мы классифицировали в гл. 1, § 5 нормальные колебания решетки. Этот результат, который в числе других был выведен Блохом [9], можно получить следующим образом.

Сместим начало координат в уравнении (4.2) на  $\mathbf{a}_n$  и используем соотношение (4.1). Очевидно, что функция  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$  также является решением уравнения (4.2). Она удовлетворяет также циклическому условию (4.3). При этом возникают две возможности: либо значение энергии  $E$  не вырождено, так что все решения уравнения (4.2) должны быть пропорциональны друг другу, либо имеется вырождение. В первом случае новое решение, разумеется, пропорционально первоначальному:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = c\psi(\mathbf{r}). \quad (4.4)$$

Интеграл квадрата модуля новой функции по объему кристалла, очевидно, должен равняться такому же интегралу от функции  $\psi(\mathbf{r})$ , так как эти интегралы отличаются просто изменением начала координат. Отсюда следует, что

$$|c|^2 = 1. \quad (4.5)$$

В случае вырождения общее решение можно записать как произвольную линейную комбинацию некоторой основной системы решений. Выбор этой системы до некоторой степени произволен. Эта свобода выбора как раз достаточна для того, чтобы позволить нам найти такую основную систему, каждая функция которой обладала бы свойством (4.4). Пусть  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  представляют собой основные функции. Тогда смещение каждой из них дает опять решение уравнения, которое является линейной комбинацией основных функций

$$\psi_\mu(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \sum_{\nu=1}^n C_{\mu\nu} \psi_\nu(\mathbf{r}), \quad \mu = 1, 2, \dots, n.$$

Мы можем считать первоначальную систему ортогональной и нормированной, т. е.

$$\int \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{\mu\nu},$$

и так как эти интегралы не меняются при смещении начала координат, то новая система тоже будет ортогональной и нормированной. Следовательно,

$$\sum C_{\nu\mu}^* C_{\nu\lambda} = \delta_{\mu\lambda}.$$

Это показывает, что матрица  $C$  унитарна. Как известно, любую унитарную матрицу при помощи унитарного преобразования можно привести к диагональному виду. Ввиду этого существует система линейных комбинаций  $\psi$ , которые опять ортогональны и нормированы

и которые соответствуют диагональной матрице  $C$ . Такое утверждение означает, что соотношение (4.4) справедливо для каждой из функций.

Мы хотели бы, чтобы (4.4) было справедливо для произвольного вектора решетки  $\mathbf{a}_n$  (константа  $c$  будет, конечно, зависеть от  $\mathbf{n}$ ), и поэтому мы должны быть уверены, что, сделав  $C$  диагональной для некоторого смещения  $\mathbf{a}_n$ , мы можем сделать то же самое для других смещений, не нарушая при этом то, что уже достигнуто. Возможность этого следует из того факта, что любые два смещения являются коммутирующими операциями, т. е. результат не зависит от порядка выполнения операций. Это показывает, что матрицы  $C$ , относящиеся к любым двум векторам решетки, коммутируют, а, как известно, система коммутирующих матриц может быть приведена одновременно к диагональному виду.

Поэтому в дальнейшем мы будем считать, что все собственные функции выбраны так, что они удовлетворяют условию (4.4) для любого смещения.

При смещении  $\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_n'$ , являющемся результатом двух последовательных смещений, волновая функция умножается на  $cc'$ . Следовательно,  $\ln c$  аддитивен и должен линейно зависеть от векторов смещений. Вместе с условием (4.5) это показывает, что

$$c = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n}. \quad (4.6)$$

Таким образом,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n} \psi(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

Вектор  $\mathbf{k}$  определен лишь с точностью до произвольного вектора обратной решетки  $\mathbf{K}$ , так как для этого вектора по определению имеет место соотношение

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_n} = 1 \quad (4.8)$$

при любом  $\mathbf{n}$  [см. (1.28)]. Мы можем использовать эту свободу, ограничивая значения  $\mathbf{k}$ , как и раньше, основной ячейкой обратной решетки, которая была определена в гл. 1, § 6. В теории металлов она часто называется „зоной Бриллюэна“.

Условие цикличности опять приводит к тому, что компоненты  $\mathbf{k}$  соответственно кратны  $2\pi/L_1$ ,  $2\pi/L_2$ ,  $2\pi/L_3$ . Разрешенные значения для вектора  $\mathbf{k}$ , таким образом, те же, что и для волнового вектора  $\mathbf{f}$ , введенного в гл. 1, а число разрешенных значений равно числу элементарных ячеек в кристалле.

Поэтому мы можем нумеровать волновые функции по соответствующим значениям вектора  $\mathbf{k}$ . В действительности существует бесконечное множество волновых функций, принадлежащее одному и тому же  $\mathbf{k}$ . Мы будем обозначать их через  $\psi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r})$ , а соответствующие собственные значения энергии — через  $E_l(\mathbf{k})$ . Все собственные



значения, принадлежащие одному и тому же  $\mathbf{k}$ , различны, за исключением весьма специальных случаев.

Следуя Блоху, мы можем выразить условие (4.7) в совершенно иной форме. Введем следующее представление функции  $\psi_{\mathbf{k}l}$ :

$$\psi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

Тогда из условия (4.7) следует, что

$$u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

Иными словами,  $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r})$  обладает трансляционной симметрией решетки.

Эта функция удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - i\mathbf{k})^2 + [E_l(\mathbf{k}) - V(\mathbf{r})] \right\} u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.11)$$

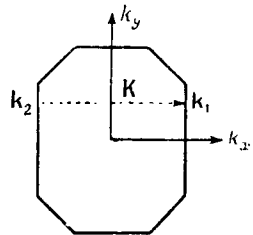
которое вследствие периодичности  $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r})$  может быть решено только для одной элементарной ячейки с такими граничными условиями на противоположных гранях ячейки, чтобы сделать возможным периодическое продолжение решения.

Мы сразу видим, что при переходе к комплексно-сопряженным величинам мы получаем то же самое уравнение с  $-\mathbf{k}$ , решением которого является  $u^*$ . Следовательно,

$$u_{-\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}l}^*(\mathbf{r}); \quad E_l(-\mathbf{k}) = E_l(\mathbf{k}). \quad (4.12)$$

Как известно, малое изменение в коэффициентах дифференциального уравнения должно вызвать малые изменения в его решении. Если способ нумерации выбран правильно, то  $E_l(\mathbf{k})$  должна быть непрерывной функцией  $\mathbf{k}$  и иметь непрерывную производную. (В действительности можно показать, что она является аналитической функцией  $\mathbf{k}$ , но нам это не требуется.)

Непрерывность существует также между точками на противоположных гранях основной ячейки в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Это связано с тем, что ограничение значений  $\mathbf{k}$  размерами такой ячейки является весьма условным. Для плоского случая это изображено на фиг. 7. Многоугольник характеризует основную ячейку, а точка  $\mathbf{k}_1$  — значение на границе. Оно отличается от значения на противоположной границе  $\mathbf{k}_2$  как раз на величину вектора обратной решетки  $\mathbf{K}$ . Точки, находящиеся в правой окрестности  $\mathbf{k}_2$ , могли бы быть с таким же правом помещены в правой окрестности  $\mathbf{k}_1$ . Это показывает, что



Фиг. 7.

$$E_l(\mathbf{k}_1) = E_l(\mathbf{k}_2); \quad \text{grad } E_l(\mathbf{k}_1) = \text{grad } E_l(\mathbf{k}_2). \quad (4.13)$$

Теперь предположим, что симметрия решетки допускает отражение в плоскости  $x = 0$ . Отсюда мы можем заключить, что

$$\begin{aligned} E_l(\mathbf{k}_1) &= E_l(\mathbf{k}_2); & \frac{\partial E_l(\mathbf{k}_1)}{\partial k_y} &= \frac{\partial E_l(\mathbf{k}_2)}{\partial k_y}; \\ \frac{\partial E_l(\mathbf{k}_1)}{\partial k_x} &= -\frac{\partial E_l(\mathbf{k}_2)}{\partial k_x}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Первые два результата совпадают с теми, что получаются из условия непрерывности, но последнее отличается знаком и, следовательно,

$$\frac{\partial E_l(\mathbf{k}_1)}{\partial k_x} = 0. \quad (4.15)$$

В общем случае, если решетка имеет достаточную симметрию, то производная  $E$  в направлении, нормальном к границе ячейки, равна нулю на этой границе. Ясно, что это справедливо и для трех измерений.

Существует, однако, возможное исключение из этого правила, а именно случай, когда значения двух различных функций, скажем  $E_1(\mathbf{k})$  и  $E_2(\mathbf{k})$ , на границе совпадают.

В этом случае (4.13) уже не обязано иметь место; вместо этого может оказаться, что градиент  $E_1$  в точке  $\mathbf{k}_1$  равен градиенту другой функции  $E_2$  в точке  $\mathbf{k}_2$ . Мы встретимся в дальнейшем с таким случаем, но увидим, что он является весьма редким.

На фиг. 8 изображены некоторые типичные кривые  $E(k)$  для линейной цепочки, которые согласуются с полученными здесь результатами<sup>1)</sup>.

## § 2. Сильная связь

До сих пор мы не делали никаких предположений о потенциальной функции  $V(\mathbf{r})$ , кроме предположения о периодичности. Можно, однако, получить более детальное представление о задаче, если решить уравнение для двух предельных случаев: случая сильно связанных и случая почти свободных электронов.

В случае сильной связи мы допустим, что постоянная решетки столь велика или атомный радиус так мал, что волновые функции

<sup>1)</sup> Как сообщил мне В. Шокли, в одномерном случае можно доказать, что максимумы и минимумы  $E(k)$  могут возникнуть только при  $k = 0$  или  $k = \pm \pi/a$ . Поэтому верхняя кривая на фиг. 8 в одномерном случае возникнуть не может. Однако она может возникнуть в случае одномерной цепочки из трехмерных атомов.

атомов в соседних узлах решетки будут перекрываться в очень незначительной степени.

Чтобы избежать ненужных усложнений, будем считать, что задача является одномерной и атомы одинаковы. При этом мы можем записать потенциал в виде

$$V(x) = \sum_n U(x - na), \quad (4.16)$$

где  $U(x)$  — потенциальная энергия электрона в окрестности атома, находящегося в начале координат, а сумма берется по всем атомам в цепочке. Мы можем ожидать, что собственные функции будут находиться в некотором соотношении с функциями отдельного атома. Действительно, любая из  $N$  функций  $\varphi_n(x) = \varphi(x - na)$  является почти решением волнового уравнения

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left[ E - \sum_n U(x - na) \right] \psi(x) = 0 \quad (4.17)$$

с собственным значением  $E_0$ , соответствующим отдельному атому. Это можно увидеть, подставляя  $\varphi_n$  в (4.17). При этом все произведения потенциальных членов и волновой функции будут малыми, за исключением числа с тем же номером  $n$ . Пренебрегая остальными членами, мы получаем

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x - na)}{dx^2} + [E - U(x - na)] \varphi(x - na) = 0, \quad (4.18)$$

т. е. уравнение для отдельного атома, которое удовлетворяется при  $E = E_0$ .

Чтобы улучшить решение, мы применим теорию возмущений. Так как мы имеем  $N$  функций, которые удовлетворяют (4.17) одинаково хорошо и с одним и тем же значением энергии, мы должны ожидать, что правильные решения должны быть близки к некоторым линейным комбинациям:

$$\sum_n A_n \varphi_n. \quad (4.19)$$

Однако мы не можем определить наилучший выбор  $A_n$  с помощью обычного метода теории возмущений, так как не можем разделить потенциал на основную часть и малое возмущение. Каждая часть потенциала велика для одной из волновых функций, содержащихся в (4.19).

Вместо этого мы найдем коэффициенты в линейной комбинации (4.19), применяя вариационный принцип. Мы выберем их таким образом, чтобы сделать математическое ожидание энергии стационарным.

Это математическое ожидание равно

$$E = \frac{\sum_{n, m} A_n^* A_m H_{n, m}}{\sum_{n, m} A_n^* A_m J_{n, m}}, \quad (4.20)$$

где

$$J_{n, m} = \int \varphi_n \varphi_m dx; \quad H_{n, m} = \int \varphi_n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \varphi_m dx. \quad (4.21)$$

Прежде всего мы отметим, что  $J_{n, m}$  и  $H_{n, m}$  зависят только от разности индексов  $n - m$ . Это можно сразу увидеть, если изменить начало координат в интегралах (4.21). Кроме того, легко видеть, что  $J_{n, m} = J_{m, n}$ ,  $H_{m, n} = H_{n, m}$ . Поэтому мы будем обозначать эти величины  $J(n - m)$  и  $H(n - m)$ .

Используя (4.18), можно найти, что

$$\begin{aligned} H(n - m) &= E_0 J(n - m) + \int \varphi_n [V(x) - U(x - ma)] \varphi_m dx = \\ &= E_0 J(n - m) + \hbar(n - m). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Величина  $\hbar(n - m)$  содержит все потенциалы, за исключением потенциала  $m$ -го атома, и так как подинтегральное выражение содержит множитель  $\varphi_m$ , то интеграл является малым. Величина  $J(n - m)$  мала во всех случаях, кроме случая  $n = m$ .

Условие стационарности (4.20) есть:

$$\sum_m [H(n - m) - EJ(n - m)] A_m = 0.$$

Применяя (4.22), находим отсюда

$$\sum_m [h(n - m) - (E - E_0)J(n - m)] A_m = 0. \quad (4.23)$$

Мы можем теперь искать решение в виде

$$A_n = A e^{i x n}. \quad (4.24)$$

Подстановка (4.24) в (4.23) показывает, что это решение удовлетворяет уравнению, если

$$E - E_0 = \frac{\sum_n h(n) e^{i x n}}{\sum_n J(n) e^{i x n}}. \quad (4.25)$$

Обе величины  $h(n)$  и  $J(n)$  очень быстро уменьшаются при возрастании  $n$ , так как они содержат произведения двух атомных волновых функций, смещенных на расстояние  $na$  по отношению друг к другу. Функции  $h(0)$  и  $h(1)$  имеют сравнимую величину, а  $J(0) = 1$ , если  $\varphi$

нормировано. Поэтому с точностью до малых членов имеем

$$E - E_0 = h(0) + 2h(1) \cos \alpha. \quad (4.26)$$

Функция нулевого приближения (4.19) с коэффициентом (4.24), очевидно, удовлетворяет соотношению (4.7), если

$$\alpha = ka. \quad (4.27)$$

В первом приближении выражение для энергии (4.26) соответствует нижней кривой, изображенной на фиг. 8.

Мы здесь нигде не использовали то обстоятельство, что собственное значение энергии  $E_0$  соответствует основному состоянию атома. Ввиду этого изложенная процедура может быть проведена для любого атомного уровня. При этом мы получаем систему уровней энергии  $E_l(k)$  и соответствующие волновые функции, которые образуют полную ортогональную систему. В случае надобности эти функции могут быть использованы для дальнейшего улучшения приближения с помощью теории возмущений более высокого порядка.

В рассмотренном приближении каждый из атомных уровней размывается в непрерывную полосу шириной  $4h(1)$ . Если наше приближение оправдано, то эта ширина должна быть мала по сравнению с расстоянием между атомными уровнями.

Мы здесь молчаливо предполагали, что атомное состояние не вырождено, что обычно действительно имеет место в одномерном случае. Если, однако, мы рассматриваем вырожденный уровень с  $s$  компонентами, то наша волновая функция должна изображаться в виде линейной комбинации  $sN$  атомных функций. После выделения экспоненциального множителя (4.24) у нас все еще остается система  $s$  уравнений. Я не стану рассматривать этот вопрос детально.

Полученные результаты могут быть без труда обобщены на трехмерный случай. Волновая функция нулевого приближения принимает вид

$$\psi_{k, l}(\mathbf{r}) = \sum_{n, j} A_j e^{ik \cdot \mathbf{a}_n} \Phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n - \mathbf{d}_j), \quad (4.28)$$

где  $\Phi_l(\mathbf{r})$  — опять собственная функция для отдельного центра. В простой решетке с одним атомом в элементарной ячейке суммирование по  $j$  отсутствует, так что формула (4.28) полностью определяет решение. В элементе с более сложной ячейкой  $A_j$  должно быть найдено из системы  $s$  уравнений. Если состояние атома вырождено, то число уравнений увеличивается еще больше. Для кристалла, содержащего различные атомы, сумма по  $j$  должна браться только по атомам одного сорта, так как невозмущенные энергетические уровни различных атомов являются в общем случае различными, а соответствующие состояния — невырожденными.

В простейшем случае, когда  $r=1$  и рассматривается атомный  $s$ -уровень, формула (4.25) для трехмерного случая примет вид

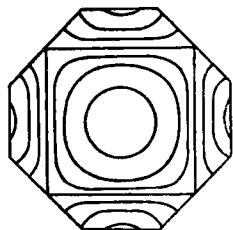
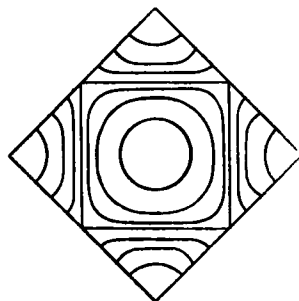
$$E - E_0 = \frac{\sum_n h(n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n}}{\sum_n J(n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n}}. \quad (4.29)$$

Смысл коэффициентов в этой формуле становится очевидным, если произвести простое обобщение формул (4.21) и (4.22).

Например, для объемноцентрированной кубической решетки, для которой обратная решетка является гранецентрированной кубической решеткой и основная ячейка имеет вид ромбоэдра, главные члены в (4.29), соответствующие приближению (4.26), имеют вид

$$E - E_0 = h_0 + 8h_1 \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a. \quad (4.30)$$

На фиг. 9 изображены два сечения основной ячейки обратной решетки соответственно для  $k_z=0$  и  $k_z=\pi/2a$  вместе с линиями постоянной энергии, вычисленными в приближении (4.30).



Фиг. 9.

Вблизи  $\mathbf{k}=0$  линии постоянной энергии являются сферами, и для отрицательных  $h_1$  эта область соответствует минимуму энергии. Энергия достигает наибольшего значения в углах, где какая-либо одна из компонент  $\mathbf{k}$  равна  $2\pi/a$ , а остальные равны нулю. Все эти точки эквивалентны. В их окрестности поверхности постоянной энергии являются частями сфер, которые можно считать образующими непрерывную сферу, разрезанную на октанты вследствие того, что мы ограничились значения  $\mathbf{k}$  основной ячейкой.

Между этими экстремумами энергетические поверхности имеют более сложную форму. Для специального случая ( $E = E_0 + h_0$ ) поверхность является кубом.

С физической точки зрения приближение, примененное в этом параграфе, можно пояснить следующим образом. При сильной связи электрон находится в почти стационарном состоянии, которое соответствует орбите, расположенной вблизи одного из притягивающих центров. Существует, однако, конечная вероятность такого перехода, при котором эта орбита заменяется орбитой вокруг соседнего центра, несмотря на то, что между этими центрами имеется потенциальный барьер (туннельный эффект). Отсюда следует, что электрон будет

медленно перемещаться по решетке. Менее очевидным в этой картине является то, что в идеальной решетке такому движению электрона соответствует волновой вектор  $\mathbf{k}$ , который является интегралом движения и который, как мы увидим, приводит к тому, что электрон в среднем движется с равномерной скоростью.

В реальном кристалле это приближение будет иметь смысл для электронов, находящихся на внутренних оболочках, радиусы которых малы по сравнению с межатомным расстоянием, вследствие чего интегралы  $\hbar$  и  $J$  будут малыми. Соответствующие уровни будут размыты в полосы, ширина которых очень мала по сравнению с расстоянием между ними. В наружных оболочках, которые имеют существенное значение для электронов проводимости, перекрытие будет большим, и результаты этого параграфа будут в лучшем случае иметь смысл качественного описания.

### § 3. Почти свободные электроны

Задачу можно решить и в противоположном предельном случае, т. е. в случае почти свободных электронов. Мы примем, что потенциал  $V(\mathbf{r})$  является слабым, так что можно начать с рассмотрения свободных электронов и затем учесть его как возмущение.

Условие пригодности теории возмущений заключается в том, что матричные элементы возмущающего потенциала должны быть малы по сравнению с разностями энергий между уровнями, к которым относятся эти матричные элементы. Мы опять для простоты начнем с одномерного случая.

Невозмущенные волновые функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx}, \quad (4.31)$$

где  $L$  — длина цепочки, а  $p$  — импульс, измеренный в единицах  $\hbar$ . Энергия равна

$$E(p) = \frac{\hbar^2}{2m} p^2. \quad (4.32)$$

Матричные элементы потенциала для состояний  $p, p'$  имеют вид

$$V(p, p') = \frac{1}{L} \int V(x) e^{i(p-p')x} dx.$$

Вследствие периодичности потенциала  $V$  этот интеграл всегда равен нулю, за исключением того случая, когда  $p' - p$  кратно  $2\pi/a$ . В последнем случае он равен

$$\left. \begin{aligned} V_x &= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{2\pi i x x' / a} dx, \\ x &= \frac{a(p-p')}{2\pi} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.33)$$

Случай  $\kappa = 0$  соответствует диагональному матричному элементу, или, иначе говоря, поправке первого порядка в энергии. Таким образом, поправка равна среднему значению потенциала по пространству, причем удобно так выбрать нулевой уровень энергии, чтобы это среднее обратилось в нуль. При этом  $V_0 = 0$  и смещение энергетических уровней в первом приближении отсутствует.

Теперь рассмотрим матричный элемент с  $\kappa \neq 0$ . Разность энергий между соответствующими состояниями равна

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( p - \frac{2\pi\kappa}{a} \right)^2 - p^2 \right] = \frac{2\pi\hbar^2\kappa}{ma} \left( \frac{\pi\kappa}{a} - p \right). \quad (4.34)$$

Это выражение, очевидно, обращается в нуль, когда  $p = \pi\kappa/a$ , т. е.  $p' = -p$ . Это случай волны, для которой возможно брэгговское рассеяние. Очевидно, что такое состояние благодаря наличию потенциала связано с другим состоянием с той же самой энергией. Ввиду этого в окрестности таких состояний условие применимости теории возмущений никогда не удовлетворяется. С другой стороны, при достаточном удалении от этих исключительных состояний величина (4.34) будет конечной, и мы можем постулировать, что она больше  $V_x$ . В этой области изменение энергии имеет второй порядок по  $V$ , а именно

$$\Delta E = \sum_x \frac{|V|^2}{E(p) - E[p - (2\pi\kappa/a)]} \quad (4.35)$$

с точностью до членов высшего порядка.

Мы будем считать, что в окрестности брэгговского отражения порядка  $\kappa$  все разности, возникающие в (4.35), кроме одной, велики. Мы можем затем применить теорию возмущений для почти вырожденных состояний, полагая, что разность энергий между двумя рассматриваемыми состояниями сравнима с матричным элементом  $V$ . Обозначая эти состояния для краткости через 1 и 2 и их невозмущенные энергии через  $E_1$  и  $E_2$ , попытаемся найти решение возмущенного уравнения, близкое к функции

$$A_1\psi_1 + A_2\psi_2. \quad (4.36)$$

Коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$  определяются таким образом, чтобы функция (4.36) приводила к диагональному виду ту часть полного оператора энергии, у которой отсутствуют матричные элементы между одним из двух выбранных состояний и любыми другими. Это дает уравнения

$$\left. \begin{aligned} (E - E_1)A_1 + V_x A_2 &= 0, \\ V_x^* A_1 + (E - E_2)A_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.37)$$

которые имеют решения, если детерминант системы равен нулю. Для этого нужно, чтобы

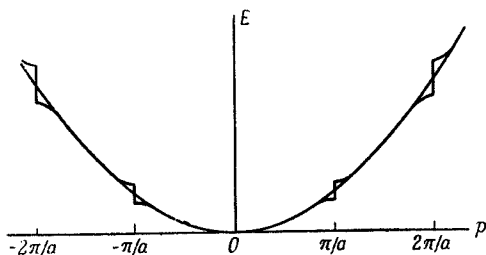
$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{(E_1 - E_2)^2}{4} + |V_x|^2}. \quad (4.38)$$



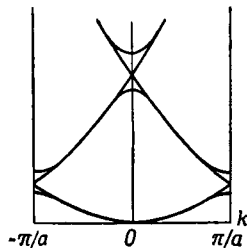
Если разность энергий велика по сравнению с  $V_x$ , то значения энергии, даваемые формулой (4.38), находятся соответственно вблизи  $E_1$  и  $E_2$  с точностью до члена порядка  $|V_x|^2/(E_1 - E_2)$ , который может учитываться наряду с членами, происходящими от переходов к другим состояниям. Если, с другой стороны,  $E_1 = E_2$ , как это имеет место для точного брэгговского отражения, то оба значения (4.38) различаются на величину  $2|V_x|$ . Когда разность  $E_1 - E_2$  мала, то щель между возмущенными значениями энергии отличается от  $2|V_x|$  только на величину, пропорциональную квадрату  $E_1 - E_2$ .

На фиг. 10 показано, как меняется энергия свободных электронов под влиянием малого возмущения такого типа.

Приведенный случай соответствует  $\chi = \pm 1, \pm 2$ . Из формулы (4.37) легко видеть, что для  $E_1 = E_2$ , т. е. для точек с обеих сторон разрыва,  $|A_1/A_2| = 1$ . Волновые функции (4.36) являются поэтому



Фиг. 10.



Фиг. 11.

комбинациями из двух плоских волн (4.31), распространяющихся в противоположных направлениях с равными амплитудами, т. е. представляют собой стоячую волну. Волна с меньшей энергией имеет максимальную амплитуду в центрах, где притягивающий потенциал является наибольшим, а для волны с большей энергией эти точки соответствуют узлам.

Эти результаты мы должны теперь связать с общей теорией, развитой в § 1. Для этой цели мы заметим, что теореме (4.7) удовлетворяет уже невозмущенная волна (4.31). Это неудивительно, поскольку отсутствие потенциала не противоречит условию периодичности (4.1). Однако вектор  $p$  не ограничен размерами ячейки обратной решетки, и поэтому, чтобы вернуться к прежним переменным, мы должны в качестве  $k$  выбрать величину

$$k = p - \frac{2\pi x}{a}, \quad -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (4.39)$$

На фиг. 11 кривая, приведенная на фиг. 10, изображена как функция  $k$ . Парабола, соответствовавшая свободным электронам, теперь разделится на два отрезка, каждый из которых изображает одну

из энергетических кривых  $E_1(k)$ . В каждой из точек  $k=0$  или  $k=\pm\pi/a$  две такие кривые пересекаются, и, следовательно, рассуждение, с помощью которого была получена формула (4.15), неприменимо. Однако если мы приложим периодический потенциал, то, как бы слаб он ни был, пересечение исчезает, и кривая будет иметь нулевой наклон на границе зоны.

Таким образом, мы видим, что энергетические кривые, возникающие в двух предельных случаях, т. е. очень сильной и очень слабой связи, по своим качественным особенностям являются очень сходными, причем основная разница заключается в том, что в одном случае возникают очень узкие энергетические полосы, отстоящие далеко друг от друга, а в другом — широкие полосы, разделенные малыми промежутками. Другая существенная разница — это неравномерная кривизна кривых на фиг. 11 с очень резкими переходами у границ.

Изложенный метод, очевидно, является наилучшим при высоких энергиях, так как мы пренебрегли матричными элементами  $V$  по сравнению с энергиями, соответствующими расстояниям по вертикали между различными кривыми на фиг. 11, за исключением областей сближения. При переходе к верхним кривым эти расстояния увеличиваются, в то время как матричные элементы (4.33) убывают при возрастании порядка.

Изложенный результат дает удобный метод для рассмотрения электронной дифракции. Если пучок электронов падает на кристалл и энергия электронов соответствует одному из промежутков, возникающих на фиг. 10 или 11, то пучок должен быть полностью отражен, так как электрон с такой энергией не может двигаться в кристалле. При помощи метода, изложенного в гл. 3, для строго определенной длины волны и, следовательно, для определенного значения энергии мы должны были бы найти рассеянную волну бесконечной интенсивности. Вместо этого оказывается, что отраженная волна имеет конечную амплитуду (соответствующую интенсивности волны, падающей на кристалл), но распространенную на конечную область энергий. Этот результат совпадает с результатами динамической теории дифракции Эвальда, которая была развита для рентгеновских лучей. При количественном рассмотрении нужно, однако, принять во внимание поверхностные эффекты.

Обобщение проведенного рассмотрения почти свободных электронов на трехмерный случай не представляет большого труда. В импульсном пространстве условие

$$(\mathbf{p} - \mathbf{K})^2 = \mathbf{p}^2, \quad (4.40)$$

являющееся одной из форм записи условия Брэгга для каждого вектора обратной решетки  $\mathbf{K}$ , соответствует плоскости, вдоль которой образуется разрыв. Эти плоскости рассекают импульсное пространство на многогранники, из которых тот, который содержит начало координат, называется „основной зоной Бриллюэна“. Что касается других,

то мы всегда можем найти такую подсистему, которая после переносов на соответствующие векторы  $\mathbf{k}$  опять приведет к основной зоне, в которой энергия будет непрерывной функцией  $\mathbf{k}$ . Многогранники, образующие такую подсистему, известны под названием зон Бриллюэна.

#### § 4. Скорость и ускорение

Так как волновая функция  $\psi_l(\mathbf{k})$  определенного электронного состояния комплексна, то мы можем в общем случае ожидать появления неравной нулю средней скорости. Это можно легко показать, воспользовавшись уравнением непрерывности. Предположим, что мы имеем дело не со строго стационарным состоянием, а с волновым пакетом, образованным из некоторого числа волн с близкими значениями  $\mathbf{k}$ . Если интервал значений  $\mathbf{k}$ , примененный для образования волнового пакета, мал по сравнению с размерами основной зоны Бриллюэна, то протяженность волнового пакета в пространстве должна быть велика по сравнению с размерами элементарной ячейки, но она все еще может оставаться малой по сравнению с размерами всего кристалла.

Мы можем тогда найти скорость перемещения средней точки пакета. Можно, как известно, показать, что она равна групповой скорости

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_l(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (4.41)$$

(Под производной по вектору  $\mathbf{k}$  мы подразумеваем вектор  $\mathbf{v}$ , каждая компонента которого является производной по соответствующей компоненте  $\mathbf{k}$ .) Далее, смещение центра волнового пакета должно равняться смещению всего пакета в целом, и так как состояния, из которых он построен, очень сходны, то мы можем отождествить среднюю скорость со скоростью каждого из этих состояний. Следовательно, формула (4.41) представляет скорость переноса, или среднюю скорость для состояния  $\mathbf{k}$ . Из формулы (4.15) следует, что нормальная компонента скорости на границе зоны обращается в нуль в соответствии с тем обстоятельством, что на такой границе брэгговское отражение делает дальнейшее движение электрона невозможным.

Далее рассмотрим действие на электрон внешнего электрического поля. Такое поле вызовет переходы из одного стационарного состояния в другие. В тех слабых полях, которые практически могут быть приложены к металлу, мы можем пренебречь переходами, при которых меняется  $l$ , поскольку такие переходы требуют значительно большего изменения энергии электрона, чем может передать внешнее поле со сколько-нибудь заметной вероятностью (случай электрического пробоя диэлектриков мы здесь не рассматриваем). Поэтому можно предположить, что единственным результатом действия поля является изменение величины  $\mathbf{k}$ . Далее, если  $\mathbf{k}$  есть средний волновой

вектор волнового пакета, то изменение энергии электрона со временем составит

$$\frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt}.$$

С другой стороны, работа, производимая полем за единицу времени, равна

$$e\mathbf{v} \cdot \mathbf{F} = \frac{e}{\hbar} \frac{\partial E_1(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F},$$

где правая часть берется из (4.41). Из закона сохранения энергии следует, что эти две величины должны быть равными, т. е. уравнение

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar} \mathbf{F} \quad (4.42)$$

должно давать величину изменения  $\mathbf{k}$  под влиянием поля. Этот результат очевиден для свободных электронов, для которых величина  $\hbar\mathbf{k}$  с точностью до аддитивной константы равна их импульсу.

То, что это соотношение должно всегда выполняться, сначала вызывает удивление, если взглянуть на изображенные на фиг. 8 или 11 кривые, из которых видно, что всегда имеются области, где наклон энергетической кривой уменьшается при возрастании  $\mathbf{k}$ . Так как наклон определяет среднюю скорость, то отсюда следует, что поле может ускорить электрон в направлении, противоположном обычному. Это становится более понятным, если мы вспомним связь с явлением дифракции. Благодаря полю электрон приближается к состоянию, в котором полное отражение в среднем приводит его к остановке.

По аналогии, можно ожидать, что под влиянием магнитного поля  $\mathbf{k}$  будет меняться по закону

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}, \quad (4.43)$$

где  $c$  — скорость света,  $\mathbf{v}$  — скорость (4.41), а знак  $\times$  обозначает векторное произведение. Эта формула для многих случаев может считаться правильной. Однако в ней не учитывается тот факт, что в магнитном поле электрон описывает замкнутые орбиты (в плоскости, перпендикулярной к направлению поля) и что поэтому энергетические уровни будут частично дискретными. Это обстоятельство, которое существенно в теории диамагнетизма, не может быть описано как некоторое ускорение. Мы вернемся к этой задаче несколько позднее.

## § 5. Система многих электронов. Статистика

Теперь мы подготовлены к тому, чтобы рассмотреть распределение электронов по стационарным состояниям, описанным в предыдущих параграфах. Чтобы сделать это строго, пришлось бы принять

во внимание взаимодействие электронов друг с другом, но это привело бы к невероятным математическим трудностям. Неумение учитывать взаимодействие электронов является главным источником неуверенности в приложениях электронной теории металлов. В некоторых задачах мы будем в состоянии определить, как будет влиять электронное взаимодействие, и даже сможем приближенно учесть это взаимодействие, но во многих случаях остаются большие сомнения.

Итак, пока примем, что электроны не взаимодействуют между собой, и будем лишь считать, что их средний заряд учтен в нашем определении потенциала.

Однако мы должны принять во внимание принцип Паули, согласно которому в одном квантовом состоянии может находиться самое большее два электрона с противоположными спинами. Состояние, соответствующее наименьшей энергии всей системы, получается при заполнении  $Nrz/2$  наименьших состояний (как и раньше,  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле,  $r$  — число атомов в ячейке, а  $z$  — число электронов на атом). Энергию самого высокого состояния мы будем обозначать через  $\eta_0$ . Тогда возникнут две различные возможности. Либо  $\eta_0$  совпадает с верхней границей одной из энергетических полос, так что эта полоса целиком заполнена, а следующая за ней совершенно пуста, либо же  $\eta_0$  лежит внутри полосы.

В первом случае состояние с наименьшей энергией не будет началом непрерывного энергетического спектра для всего кристалла, поскольку оно отделено от всех более высоких состояний конечным интервалом. Это ясно из того, что невозможно создать никакое другое распределение электронов без перемещения по крайней мере одного из них в соседнюю полосу, для чего требуется конечная энергия. Такое вещество не могло бы реагировать на малое внешнее воздействие. Например, электроны не могли бы так перераспределиться, чтобы компенсировать внешнюю разность потенциалов. Поэтому такое вещество должно быть изолятором. С другой стороны, если в последней полосе есть свободные состояния, то возникнет возможность перемещения электронов в состояния со слегка измененной энергией, так чтобы мог возникнуть ток. Можно также, образуя волновые пакеты, создать неоднородное распределение зарядов. В этом случае мы имеем дело с металлом.

В случае, когда на элементарную ячейку приходится один атом, т. е. число состояний в полосе равно числу атомов, невозможно до конца заполнить какое-либо число полос, если число электронов, входящих на один атом, не является четным. Все элементы с нечетными атомными числами, имеющие решетки с  $r = 1$ , должны быть металлами.

На первый взгляд можно было бы ожидать, что справедливо и такое правило: все четные элементы с  $r = 1$  должны быть неме-

таллами. Однако это неверно, так как полосы могут не различаться по энергиям. Для заданного  $\mathbf{k}$  различные значения энергии  $E_l(\mathbf{k})$ , вообще говоря, различны, однако наибольшее значение  $E_l(\mathbf{k})$  вполне может оказаться выше минимума  $E_{l+1}$ . Это всегда будет иметь место при очень больших энергиях, где, как мы видели в § 3, энергетические щели у границы зоны всегда очень малы, в то время как изменение энергии вдоль границы будет довольно значительным.

Отсюда ясно, почему среди элементов с простой структурой преобладают металлы. В случае более сложных структур число состояний в полосе составляет только  $1/r$ -ю часть атомов, и при этом более вероятно, что такие полосы различаются по энергии. Мы увидим в дальнейшем, что чаще всего встречаются такие структуры, для которых это имеет место.

Полосы, которые целиком заполнены, могут быть в общем случае совершенно исключены из рассмотрения, если речь идет о проводимости и аналогичных явлениях. Такие полосы наверняка включают состояния, соответствующие внутренним атомным оболочкам. Частично заполненную полосу мы будем называть полосой проводимости. Из приведенного выше рассуждения ясно, что может возникнуть несколько полос проводимости, а в металле с четным атомным числом и  $r = 1$  это обязательно должно иметь место.

Особенно простым является случай, когда некоторая полоса содержит малое количество электронов. Они будут находиться в состояниях, близких ко дну полосы, где энергия может рассматриваться как квадратичная функция от  $\mathbf{k}$ . Если этот максимум энергии достигается только при одном значении  $\mathbf{k}$ , то энергетическая поверхность вблизи этого значения  $\mathbf{k}$  должна иметь ту же симметрию, что и вся структура. Если кристалл кубический, то квадратичная функция должна быть изотропной, и поэтому

$$E(\mathbf{k}) = \text{const} + b(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2, \quad (4.44)$$

где  $b$  — константа. За исключением изменения начала координат, эта функция совершенно аналогична энергетической функции для свободных электронов, и мы можем написать

$$b = \frac{\hbar^2}{2m^*},$$

где величина  $m^*$  имеет размерность массы и может быть названа эффективной массой. В таких состояниях электроны во многих отношениях ведут себя так же, как свободные заряженные частицы с массой  $m^*$ . Однако может случиться, что энергетическая функция, обладающая симметрией кристалла, достигает наименьшего значения в нескольких симметрично расположенных точках. В этом случае функция будет оставаться квадратичной вблизи каждой из этих точек, но мы уже не сможем более считать ее изотропной. Поверхности постоянной энергии вблизи одного из минимумов будут в этом

случае эллипсоидами, и для кубического кристалла из соображений симметрии следует лишь то, что вращение на  $90^\circ$  вокруг кристаллической оси должно переводить такой эллипсоид в соответствующий ему эллипсоид, находящийся вблизи другого минимума.

Столь же простым является случай, при котором полоса почти целиком заполнена и доля вакантных состояний очень мала. При этом удобно классифицировать не заполненные состояния, а вакантные. Так как заполненная полоса не обладает проводимостью, то можно считать, что все процессы проводимости обязаны небольшому числу дырок, появившихся в результате удаления электронов из целиком заполненной полосы. Отсутствие электрона эквивалентно появлению положительного заряда. Электрическое поле в направлении оси  $x$  переместит, согласно формуле (4.42), все электроны в состояния с большими  $k_x$ , что, согласно формуле (4.41), вблизи максимума энергии означает убывание скорости. Вакантные состояния, или дырки, тоже движутся с убывающей скоростью в отрицательном направлении оси  $x$ , как если бы они были настоящими положительными зарядами. Отсутствие электронов, перемещающихся в отрицательном направлении оси  $x$ , означает, что в положительном направлении  $x$  появляется ток, и, следовательно, он действительно направлен по полю. Энергия, необходимая для создания дырки, естественно будет минимальной для состояния с наибольшей энергией, и если имеется лишь один максимум, то энергия будет равна

$$\text{const} - b(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2.$$

Константу  $b$ , как и раньше, можно связать с эффективной массой положительных дырок. Вряд ли нужно указывать на сходство этого рассуждения с теорией позитрона Дирака.

При некоторой конечной температуре, когда система не находится в состоянии с наименьшей энергией, распределение электронов подчиняется статистике Ферми — Дирака. Среднее число электронов в состоянии с энергией  $E$  дается выражением

$$2f(E) = \frac{2}{1 + e^{(E-\eta)/kT}}, \quad (4.45)$$

а свободная энергия —

$$F = N_e \eta - 2kT \sum_i \ln [1 + e^{-(E_i - \eta)/kT}], \quad (4.46)$$

где  $N_e$  — полное число электронов,  $i$  — номер состояния, а  $E_i$  — соответствующая энергия. Множитель 2 в формулах (4.45) и (4.46) учитывает два направления спина.

Константа  $\eta$  должна быть определена таким образом, чтобы число электронов во всех состояниях было равно  $N_e$ , т. е.

$$N_e = \sum_i 2f(E_i). \quad (4.47)$$

Практически  $kT$  очень мало по сравнению с шириной полосы, а также по сравнению с шириной заполненных и пустых частей полосы, если только число электронов проводимости или дырок не чрезмерно мало. Поэтому мы можем применить обычное приближение для сильно вырожденного ферми-газа.

В частности, когда мы рассматриваем интеграл с функцией Ферми следующего вида:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{dG}{dE} f(E), \quad (4.48)$$

где  $G$  — некоторая функция энергии, плавная вблизи  $E = \eta$ , то, интегрируя по частям, мы получаем

$$-G(-\infty) - \int_{-\infty}^{\infty} dE G(E) \frac{df}{dE}.$$

Но  $df/dE$  максимально вблизи  $E = \eta$  и быстро убывает, если  $|E - \eta|$  превышает  $kT$ . Поэтому удобно разложить  $G$  вблизи  $\eta$  в ряд Тейлора. При этом получается

$$-G(-\infty) + G(\eta) + G'(\eta)f_1 + \frac{1}{2}G''(\eta)f_2 + \frac{1}{6}G'''(\eta)f_3 + \dots,$$

где штрихи означают производные, а  $f_1, f_2, \dots$  — моменты:

$$f_n = - \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \eta)^n \frac{df}{dE}.$$

Ввиду того что

$$-\frac{df}{dE} = \frac{1}{kT} \frac{1}{(1 + e^{(E-\eta)/kT})(1 + e^{-(E-\eta)/kT})} \quad (4.49)$$

является, очевидно, четной функцией  $E - \eta$ , все нечетные моменты  $f_1, f_3, \dots$  обращаются в нуль. Второй момент  $f_2$  равен

$$f_2 = \frac{\pi^2}{3} (kT)^2,$$

и поэтому с точностью до членов порядка  $T^4$  интересующий нас интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{dG}{dE} f(E) = G(\eta) - G(-\infty) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 G''(\eta). \quad (4.50)$$

Этот результат может быть применен для вычисления суммы в формуле (4.47), которая может быть записана в интегральной



форме. Если  $Z(E)$  обозначает число энергетических уровней с энергией, меньшей  $E$ , то соотношение (4.47) может быть записано в виде

$$N_e = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{dZ}{dE} f(E) = 2Z(\eta) + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{d^2Z}{dE^2} \right)_{\eta} (kT)^2. \quad (4.51)$$

Следовательно, мы можем найти температурную зависимость  $\eta$ :

$$\eta - \eta_0 = - \frac{(d^2Z/dE^2)_{\eta}}{(dZ/dE)_{\eta}} \frac{\pi^2}{6} (kT)^2. \quad (4.52)$$

Отношение первой производной  $Z$  ко второй производной представляет собой меру интервала энергии, в котором плотность состояний заметно меняется. До тех пор пока этот интервал больше  $kT$ , разность  $\eta - \eta_0$  мала по сравнению с  $kT$ , и поэтому в большинстве случаев ею можно пренебречь.

## § 6. Теплоемкость

Основываясь на результатах предыдущего параграфа, можно легко вычислить энергию системы электронов.

Полная энергия, очевидно, равна

$$E(T) = \sum_i E_i f(E_i), \quad (4.53)$$

где сумма берется по всем возможным состояниям  $i$  электрона. Вводя опять число состояний  $Z(E)$  с энергией, меньшей  $E$ , имеем

$$E(T) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} f(E) E \frac{dZ}{dE} dE. \quad (4.54)$$

Применяя результат (4.50), в котором

$$G(E) = \int_{-\infty}^E E \frac{dZ}{dE} dE, \quad (4.55)$$

находим

$$E(T) = 2 \int_{-\infty}^{\eta} E \frac{dZ}{dE} dE + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} + E \frac{d^2Z}{dE^2} \right)_{\eta}.$$

Мы уже видели, что  $\eta$  очень мало отличается от  $\eta_0$ , и поэтому в интеграле можно сначала взять в качестве верхнего предела  $\eta_0$  вместо  $\eta$ , а затем ввести поправку первого порядка по разности:

$$E(T) = 2 \int_{-\infty}^{\eta_0} E \frac{dZ}{dE} dE + 2 \left( E \frac{dZ}{dE} \right)_{\eta_0} (\eta - \eta_0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} + E \frac{d^2Z}{dE^2} \right)_{\eta_0}.$$

Подставляя  $\eta_1 - \eta_0$  из (4.52), находим

$$E(T) = 2 \int_{-\infty}^{\eta_1} E \frac{dZ}{dE} dE + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} \right)_{\eta_0} = \\ = E(0) + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} \right)_{\eta_0}. \quad (4.56)$$

Электронная теплоемкость равна

$$\frac{dE}{dT} = 2 \frac{\pi^2}{3} k \cdot kT \left( \frac{dZ}{dE} \right)_{\eta_1}. \quad (4.57)$$

Результаты (4.56) и (4.57) имеют простой физический смысл. Постоянный член в энергии (4.56) представляет собой энергию низшего состояния системы, в котором все состояния вплоть до предельной энергии Ферми  $\eta_0$  заполнены, а остальные пусты. При конечной температуре  $T$  единственными состояниями, у которых числа заполнения отличаются от значений при абсолютном нуле, будут состояния, расположенные в интервале порядка  $kT$  в окрестности  $\eta_0$ . Увеличение температуры оказывает влияние лишь на те электроны, которые находятся в этой области, остальные же электроны продолжают оставаться „замороженными“. Поэтому следует ожидать, что для каждого из таких электронов теплоемкость будет порядка  $k$ . Число таких электронов равно плотности состояний  $dZ/dE$ , умноженной на ширину интервала  $kT$ .

В неметаллическом кристалле  $\eta_0$  совпадает с верхней границей энергетической полосы, которая в этом случае не перекрывается с какой-либо другой. Следовательно, в этом случае  $(dZ/dE) = 0$ , и до тех пор, пока справедливо приближение (4.50), электронная теплоемкость отсутствует.

В металле мы можем в качестве грубо ориентировочной оценки считать  $dZ/dE$  величиной порядка отношения числа атомов к энергии порядка ширины полосы. Так как последняя в общем случае равна нескольким электрон-вольтам, в то время как  $kT$  при комнатной температуре имеет порядок  $3 \cdot 10^{-2}$  эв, то электронная теплоемкость при комнатной температуре составляет около 1% величины теплоемкости решетки по Дюлонгу и Пти.

Этот результат, на который впервые указал Зоммерфельд, устраняет противоречие, которое существовало между тем фактом, что металлы содержат большие количества, по всей видимости, свободных электронов, и отсутствием какого-либо заметного вклада в теплоемкость, который мог бы быть приписан этим электронам.

В обычном металле электронную теплоемкость можно легче всего наблюдать либо при очень высоких, либо при очень низких температурах. При высоких температурах, когда теплоемкость, обусловленная колебаниями решетки, приблизительно постоянна, легче заме-

тить член, пропорциональный температуре. Однако мы видели в гл. 2, § 3, что сама кристаллическая решетка дает поправку к теплоемкости, пропорциональную  $T$ , и нужно точно знать величину этого эффекта для того, чтобы выделить электронную часть.

Удобнее наблюдать электронную теплоемкость при низких температурах, где обусловленная колебаниями теплоемкость решетки становится пропорциональной  $T^3$ , так что в пределе очень низких температур электронная часть будет доминировать. Эксперименты в этой области температур дают величину плотности электронных уровней вблизи энергии Ферми.

Наша грубая оценка величины  $dZ/dE$  будет неверна в следующих двух случаях:

а) Когда граничная энергия Ферми  $\eta_0$  лежит в очень узкой полосе. Это имеет место в переходных металлах (например, Pd), где свободный атом содержит незамкнутую внутреннюю оболочку, так что некоторые из электронов проводимости находятся на весьма малых орбитах, для которых интегралы, зависящие от перекрытия волновых функций (см. § 2), очень малы.

б) Когда мы рассматриваем почти пустую или почти заполненную полосу. В этом случае энергия мало отличается от предельного значения и является квадратичной функцией  $k$ . Распределение состояний при этом, как мы видели, почти то же самое, что и для свободных электронов, правда масса имеет иную величину. В этом случае легко показать, что

$$\frac{dZ}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} |E - E_1|^{1/2} = \frac{3m^*}{\hbar^2} \left( \frac{V}{6\pi^2} \right)^{2/3} (Z_1)^{1/2}, \quad (4.58)$$

где  $m^*$  — эффективная масса,  $V$  — объем,  $E_1$  — энергия минимума или максимума, а  $Z_1$  — число электронов или число дырок в полосе, в зависимости от того, какая из этих величин мала.

В случае „а“ плотность состояний много больше, чем та величина, которую дает приведенная выше грубая оценка. В случае „б“ она оказывается меньшей. В обоих случаях следующие производные по  $E$  будут больше и члены более высокого порядка, которыми мы пренебрегли в (4.50), уже не будут малыми, даже при очень низких температурах. Мы говорим в этом случае, что электронный газ только частично вырожден.

## § 7. Поверхностные задачи

До сих пор мы принимали, что во всех практически интересных случаях кристалл может рассматриваться как бесконечно протяженный, и вводили циклическое граничное условие просто для того, чтобы получить правильное число состояний. Однако в некоторых задачах нам приходится встречаться с такими явлениями, которые существенно

зависят от наличия у металла поверхности, и в этом случае нужен более осторожный подход. Наиболее существенным из возникающих при этом вопросов является вопрос об абсолютном расположении энергетических полос, если, например, в качестве естественного нуля энергии выбрана энергия покоящегося электрона, находящегося вне металла. На первый взгляд можно подумать, что потенциальная функция  $V(\mathbf{r})$  в принципе может быть получена, если известна структура атомных сердцевин, так что, например, в приближении сильной связи (§ 2) для этого было бы достаточно знания потенциала сердцевины  $U(\mathbf{r})$  и для определения энергетических полос нужно было бы произвести только некоторые вычисления.

Однако положение в действительности не так просто, поскольку, как было показано ранее, атомные сердцевины заряжены положительно, и для того чтобы получить соответствующие действительности результаты, нужно принять во внимание среднюю отрицательную плотность заряда, образованную всеми электронами проводимости. Внутри металла этот заряд должен быть распределен равномерно, так что полный электронный заряд в элементарной ячейке в точности компенсирует заряд, обусловленный сердцевиной, и каждая ячейка в целом нейтральна. Однако нет оснований предполагать, что эта точная компенсация имеет место и вблизи поверхности. Конечно, мы считаем, что кристалл в целом не заряжен, поэтому каждому из поверхностных атомов тоже соответствует где-то расположенный отрицательный заряд, компенсирующий положительный заряд сердцевины. Правда, мы не знаем, каково пространственное распределение этого заряда. Например, может оказаться, что среднее распределение электронного заряда вблизи поверхностного слоя несимметрично и простирается в окружающее пространство на более далекое расстояние, чем внутрь кристалла.

Мы можем представить себе это состояние, построив сначала кристалл из электрически нейтральных ячеек, а затем сместив заряд поверхностных атомов немного наружу, не трогая при этом сердцевины. В результате возникает электрический двойной слой, который уменьшит потенциал внутри металла на некоторую постоянную величину и, конечно, сдвинет на ту же величину положения энергетических полос.

Задача действительного определения этого сдвига очень сложна. Ее решение могло бы быть в принципе получено методом самосогласованного поля, так как значения потенциала вблизи поверхности влияют на электронные волновые функции, и, следовательно, на распределение заряда электронов проводимости. Задача усложняется еще больше благодаря тому, что точное положение поверхностных атомов неизвестно, так как отсутствие соседей с одной стороны нарушает симметрию и узлы идеальной решетки уже не соответствуют положениям равновесия. В общем случае приходится рассматривать сдвиг потенциала у поверхности как эмпирический параметр.

Этот сдвиг не только зависит от физического состояния поверхности и поэтому весьма чувствителен к адсорбированным слоям других атомов, но будет, кроме того, различным для разных кристаллографических ориентаций поверхности. По этой причине на практике неудобно отсчитывать энергию от внешнего уровня, принимаемого за нуль. Лучше рассматривать положения внутренних энергетических полос как заданные по отношению к некоторому произвольному уровню и затем определять значение внешнего нулевого уровня  $U$  по отношению к тому же уровню. Тогда положение энергетических полос не чувствительно к состоянию поверхности, и вся зависимость от структуры и свойств поверхности содержится в  $U$ .

Одним из возможных способов является выбор в качестве нулевого уровня дна полосы проводимости. При этом потенциал  $U$  определяет энергию, нужную для того, чтобы перевести электрон, находящийся на дне полосы проводимости, в состояние покоя вне металла.

При низких температурах в металле имеются электроны во всех состояниях вплоть до энергии  $\eta$ . Наименьшая энергия, нужная для того, чтобы вырвать электрон из металла при  $T=0$ , будет равна

$$W = U - \eta. \quad (4.59)$$

Эта величина называется „работой выхода“. Величины, стоящие в правой части (4.59), зависят от положения нулевого уровня. Величина  $W$  от этого не зависит, но так же, как и  $U$ , она будет зависеть от состояния поверхности.

Теперь рассмотрим два различных металла, соприкасающихся друг с другом. Природа контакта несущественна; важно только то, что электроны могут переходить из одного металла в другой. Тогда, для того чтобы вся система была в состоянии статистического равновесия, распределение электронов в обоих металлах должно быть представлено функцией Ферми  $f(E)$  с одним и тем же значением  $\eta$ . В противном случае электроны будут перемещаться и образовывать двойной слой вблизи поверхности соприкосновения до тех пор, пока это условие не будет выполнено.

За исключением ближайшей окрестности поверхности контакта каждый металл сохраняет свои нормальные свойства, и условия на внешних поверхностях останутся нормальными. Однако контакт привел к равенству фермиевских энергий  $\eta$ . Поэтому из соотношения (4.59) следует, что потенциалы ближайших к поверхности точек снаружи обоих металлов различаются теперь на величину

$$U_1 - U_2 = W_1 - W_2. \quad (4.60)$$

Эта разность потенциалов известна под названием контактного потенциала, и, согласно (4.60), равна разности работ выхода. В этом смысле поверхности металлического кристалла с разными

кристаллографическими ориентациями также должны иметь контактный потенциал по отношению друг к другу.

Из нашего рассмотрения соотношения (4.52), которое дает температурную зависимость  $\eta$ , следует, что в случае двух нормальных металлов можно ожидать практической независимости величины контактного потенциала от температуры.

Далее мы рассмотрим выход электронов из металла при высоких температурах. Предварительно рассмотрим поверхностную область в состоянии равновесия, пренебрегая (это, вообще говоря, не соответствует действительности) пространственным зарядом вне металла, который создается электронами. В этом случае распределение Ферми должно иметь место и вне металла, и, выбирая нулевой энергетический уровень так же, как и раньше, мы находим, что число электронов с кинетической энергией  $E_{\text{кин}}$  вне металла равно

$$2f(U + E_{\text{кин}}) = \frac{2}{1 + e^{(U + E_{\text{кин}} - \eta)/kT}}. \quad (4.61)$$

При всех практически интересных температурах показатель экспоненты велик, и, следовательно, единицу в знаменателе можно отбросить. Вспоминая определение  $W$  (4.59), мы можем записать это выражение в виде

$$2e^{-(W + E_{\text{кин}})/kT}. \quad (4.62)$$

Из статистической механики известно, что число состояний свободной частицы равно

$$(2\pi\hbar)^{-3} d\Omega, \quad (4.63)$$

где  $d\Omega$  — элемент объема в фазовом пространстве. Отсюда мы можем определить плотность электронов вне металла и распределение их скоростей [которое, конечно, является распределением Максвелла, так как зависимость величины (4.62) от кинетической энергии дается обычной функцией Больцмана].

Эти результаты (если не учитывать пространственный заряд) применимы к состоянию теплового равновесия или, иными словами, к таким условиям, при которых на металл из некоторого внешнего источника падает столько же электронов, сколько вылетает из металла. Их можно применить также для получения величины эмиссии с поверхности, если мы предположим то же самое распределение для электронов, уходящих с металлической поверхности, но удалим электроны, падающие на поверхность металла. Это может иметь место, если электроны, находящиеся вне металла около его поверхности, претерпели последнее столкновение внутри металла. Так как плотность электронов эмиссии и их скорость очень малы по сравнению с электронами внутри металла, то влияние столкновений внутри металла остается тем же, что и в случае равновесия. Поэтому модель процесса эмиссии базируется на предположении,

что электроны практически не испытывают какого-либо возмущения при вылете из металла. Так как вблизи поверхности потенциал возрастает на расстоянии, сравнимом с длиной волны электрона, то в действительности существует конечная вероятность того, что электрон вблизи поверхности будет рассеян назад и это уменьшит эмиссию на некоторый численный множитель, который практически не очень существенен.

Таким образом, нам нужно найти поток электронов, определяемый формулами (4.62) и (4.63), в котором учитываются лишь электроны со скоростью, направленной в сторону удаления от поверхности. Элементарное интегрирование дает следующее выражение для тока эмиссии, отнесенного к единице площади поверхности:

$$\frac{em}{2\pi^2\hbar^3} (kT)^2 e^{-W/kT}. \quad (4.64)$$

Зависимость  $e^{-W/kT}$  хорошо согласуется с экспериментом; для чистых поверхностей соотношение между работой выхода, найденной таким способом, и контактным потенциалом также находится в хорошем согласии с экспериментом.

Проверить абсолютное значение другого множителя и его пропорциональность  $T^2$  гораздо труднее, так как он очень чувствителен к малым ошибкам в экспоненте и к любым малым изменениям работы выхода с температурой, которые происходят от второстепенных причин. В дополнение к этому любая малая неоднородность поверхности, связанная с загрязнениями, геометрической формой или кристаллической структурой, усложняет задачу еще больше. Для поверхности поликристалла, которая для разных кристаллитов соответствует кристаллографически неравноценным граням, формула (4.64) должна быть заменена комбинацией выражений того же типа, но со слегка различными работами выхода.

До сих пор мы пренебрегали пространственным зарядом. В действительности при удалении нескольких электронов образуется пространственный заряд, который увеличивает потенциал на некотором расстоянии от металла и поэтому препятствует дальнейшему вылету электронов. По этой причине ток с поверхности зависит от присутствия внешнего поля, и „ток насыщения“ (4.64) получается только тогда, когда поле достаточно сильно, чтобы сделать влияние пространственного заряда несущественным.

Из того, что было сказано прежде о контактном потенциале, очевидно, что в случае металла, состоящего из нескольких слоев различных материалов, в формулу (4.64) должна быть подставлена работа выхода, соответствующая тому металлу, который находится на самой поверхности. Этим и объясняется применяемое на практике покрытие катодов веществом с низким значением работы выхода, которое само по себе не обладает механическими или элек-

трическими свойствами, позволяющими употреблять его в качестве материала для катода.

Электронная эмиссия возможна и при низких температурах, но в том случае, если приложено сильное поле, направление которого таково, что оно может вырвать электроны из поверхности. При этом потенциал падает по мере того, как мы удаляемся от поверхности, и на определенном расстоянии  $x_1$  от поверхности потенциальная энергия падает до значения  $\eta$ . Это расстояние, естественно, равно

$$x_1 = \frac{W}{eF}, \quad (4.65)$$

где  $F$  — напряженность поля. Поэтому электрон внутри металла, находящийся вблизи края распределения Ферми, имеет энергию, достаточную для того, чтобы двигаться вне металла на расстояниях от поверхности, больших  $x_1$ , но не обладает достаточной энергией для того, чтобы пройти над потенциальным „барьером“, который образован промежуточной областью, где потенциал выше.

Из квантовой механики хорошо известно, что частица имеет конечную вероятность прохождения через такой барьер. Эта вероятность содержит в качестве основного множителя экспоненту с показателем

$$\frac{2}{\hbar} \int [2m(V - E)]^{1/2} dx,$$

где  $E$  — энергия частицы,  $V$  — потенциальная энергия, а интеграл берется по области, в которой  $V > E$ . В настоящей задаче  $V - E$  на поверхности металла равно работе выхода, а дальше линейно спадает до нуля в точке  $x_1$ . Следовательно, экспоненциальный множитель принимает вид

$$e^{-\lambda W^{3/2}/F}, \quad \lambda = \frac{4(2m)^{1/2}}{3e\hbar}. \quad (4.66)$$

Как и в предыдущем случае, здесь имеется предэкспоненциальный множитель, зависящий от величины поля. Однако, как и раньше, на практике оказывается, что этот множитель трудно выделить, ввиду того что экспонента меняется вдоль поверхности, а также потому, что в данном случае любая геометрическая нерегулярность поверхности может привести к локальному увеличению электрического поля.

При рассмотрении поверхностных эффектов мы учитывали лишь влияние поверхности на положения главных энергетических полос. В дополнение к этому поверхность вызывает изменения в электронных состояниях. Одним из наиболее очевидных следствий наличия поверхности является необходимость введения вместо бегущих волн стоячих, которые не несут ток в направлении, нормальном к поверхности. Фаза такой стоячей волны зависит от поведения потенциала вблизи поверхности, и так как эта фаза влияет на плотность электронов



около поверхности, то она будет оказывать обратное влияние на потенциал.

Менее очевидным является тот факт, что кроме волновых функций, меняющихся периодически при последовательном смещении на векторы, кратные вектору решетки (4.7), мы не можем теперь отбросить те волновые функции, которые спадают экспоненциально по мере того, как мы углубляемся от поверхности в толщу металла. Иными словами, компонента  $k$ , направленная под прямым углом к поверхности, теперь может оказаться комплексной. Это приводит к возможности существования поверхностных волн. Их число всегда мало по сравнению с числом периодических решений, и поэтому в статистических расчетах, относящихся ко всему металлу в целом, ими можно пренебречь. Однако в задачах, в которых поверхность имеет особое значение, может оказаться необходимым учитывать такие состояния.

## Глава 5

### СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

#### § 1. Общее обсуждение вопроса

Энергия электронов проводимости, как потенциальная, так и кинетическая, сравнима с энергией связи вещества. Поэтому эта энергия должна учитываться при рассмотрении устойчивости решеток. В предыдущей главе мы видели, что энергии электронных состояний зависят не только от сил притяжения вблизи каждой атомной сердцевины, но и от вида решетки.

В связи с этим теория позволяет в принципе рассмотреть следующие вопросы:

а) Зависимость энергии решетки данного типа от периода и других параметров решетки. Минимум энергии даст нам тогда энергию связи для данного частного типа решетки. Соответствующий этому минимуму период является равновесным, а кривизна энергетической кривой будет характеризовать сжимаемость. Если те же результаты удастся получить и для деформированной решетки, то отсюда можно найти и другие упругие постоянные.

б) Сравнение минимумов энергии решеток различных типов позволяет установить, какая структура соответствует наименьшей энергии и поэтому осуществляется при низких температурах.

Количественный подход к этим двум задачам имеет шансы на успех только в случае простых решеток. Некоторые металлы в наиболее устойчивой форме имеют очень сложные и несимметричные решетки. В этих случаях иногда удается понять качественные причины возникновения таких решеток и высказать некоторые соображения об их природе.

Чтобы приступить к изучению дальнейших деталей, полезно иметь в виду следующую простую и наглядную картину<sup>1)</sup>.

Рассмотрим кристалл, построенный посредством сближения изолированных атомов, находившихся на далеком расстоянии друг от друга. В изолированном атоме энергия каждого электрона представляет собой некоторый компромисс между требованиями низкой потенциальной и малой кинетической энергий. Первое требование приводит к концентрации волновой функции вблизи минимума потенциала, но это, согласно принципу неопределенности, приводит к увеличению кинетической энергии. Компромиссное решение определяет размеры

<sup>1)</sup> Эта картина была впервые рассмотрена Хеллманом [30].

области, занятой электроном; грубо говоря, она равна той области, в которой потенциальная энергия меньше истинной энергии электрона, и ее линейные размеры примерно равны длине волны, которая соответствует средней кинетической энергии.

Когда атомы сближаются, то каждый электрон имеет возможность „распространиться“ на соседние атомы. Это уменьшает его кинетическую энергию и позволяет ему лучше использовать потенциал притяжения. Распространение волновых функций, однако, ограничено принципом Паули. В том случае, когда несколько электронов занимают один и тот же фазовый объем, они должны находиться в различных состояниях или в отношении спина, или в отношении скорости. Если бы изолированные атомы были уже насыщены, как в случае инертных газов, подобных гелию, то область притяжения была бы уже использована именно таким количеством электронов с одинаковой энергией, какое допускается принципом Паули. В этом случае никакого выигрыша энергии от распространения волновой функции на большую область не возникает, а происходит лишь проигрыш от того обстоятельства, что атомы перекрываются и область пространства, доступная каждому электрону, уменьшается.

Однако для ненасыщенных атомов возникает выигрыш в энергии, а следовательно, и притяжение, которое можно считать основной причиной связи. Если атомы слишком сблизилась, то энергия опять возрастет, так как объем, который теперь доступен всем электронам, становится еще меньше, и таким образом их кинетическая энергия увеличится. Кроме того, при этом начинают перекрываться сердцевинны, и так как они насыщены, то это также увеличивает отталкивание.

Более подробное исследование энергии мы для простоты проведем для случая одновалентного металла с одним электроном проводимости на атом. Мы должны учесть следующие части в энергии:

1) Энергия каждого электрона в поле потенциала  $V(\mathbf{r})$ . Эту энергию удобно разделить:

1а) на энергию нижнего состояния в полосе проводимости и

1б) на распределение энергии в полосе вплоть до  $\eta$ .

При этом должен быть точно определен потенциал  $V(\mathbf{r})$ . Он состоит, во-первых, из электрического потенциала атомной сердцевины, т. е. атомного ядра и замкнутой электронной оболочки, за исключением внешних электронов. С хорошей точностью можно считать, что распределение заряда в сердцевине такое же, что и в изолированном атоме. Кроме того, мы должны учесть средний заряд всех электронов проводимости. Строго говоря, при этом надо исключить средний заряд одного электрона, а именно того, который мы рассматриваем, подобно тому, как это имеет место при расчете атома по методу Хартри. Однако число электронов в металлическом кристалле столь велико, что разница в один электрон является незаметной.

Если бы мы последовательно применяли это правило, то полный заряд каждой элементарной ячейки был бы равен нулю и электрон должен был бы рассматриваться как движущийся в поле, аналогичное не полю, действующему на последний электрон в атоме, а скорее полю, имеющемуся в отрицательном ионе. Этот подход завышает вероятность нахождения двух электронов проводимости в одной ячейке, и поэтому надо вводить корреляционный член (о чем см. ниже).

Однако так как энергия корреляции не может быть вычислена точно, то желательно сделать эту поправку малой; для этой цели Вигнер предложил применять для каждой ячейки тот же потенциал, что и применявшийся при рассмотрении изолированного атома, т. е. обязанный только сердцевине. Поскольку мы предполагаем, что потенциал периодичен и повторяется во всех ячейках, то это приводит к нарушению непрерывности электрического поля на границе ячейки, откуда следует наличие поверхностного заряда. Ясно, что это тем не менее дает разумные результаты в случае сильно удаленных друг от друга атомов, когда вероятность найти более одного валентного электрона вблизи какого-либо атома мала.

Для реального металла этот метод может показаться несколько непоследовательным, но он все же предпочтительнее противоположного подхода, при котором нужно учитывать большие корреляционные поправки.

В дополнение к этому мы должны рассмотреть:

2) Внутреннюю энергию и энергию взаимодействия атомных сердцевин.

3) Корреляцию между электронами проводимости. Так как до этого момента мы рассматривали электроны проводимости как движущиеся независимо, то их взаимодействие учитывалось в среднем. На самом же деле вероятность нахождения двух электронов вблизи друг друга меньше, чем при случайном распределении. Возможны два случая:

3а) Если спины двух электронов направлены противоположно, то корреляция между ними полностью обусловлена действующей между ними силой. Точное рассмотрение этого вопроса потребовало бы решения задачи многих тел. Этот эффект можно оценить, рассчитав его для свободных электронов и пренебрегая периодическим потенциалом.

3б) Если два электрона имеют параллельные спины, то принцип Паули приведет к корреляции между их пространственными координатами. Из антисимметрии волновой функции следует, что она должна обращаться в нуль, когда положения электронов совпадают, и так как очень резкое увеличение функции привело бы к большой кинетической энергии, то в действительности функция останется малой в конечной области расстояний между электронами (порядка длины волны). Этот эффект может быть рассчитан с помощью построения полной волновой функции в виде антисимметричной комбинации одночастич-

ных волновых функций. Однако практически даже расчет среднего взаимодействия в такой форме очень сложен. Вместо этого применяется приближение свободных электронов. Так как в случае параллельных спинов электроны удерживаются на расстоянии благодаря принципу Паули, то их электростатическое взаимодействие мало и дальнейшая корреляция, вызванная этими силами, дает очень малую поправку.

После того, что было сказано в гл. 4, § 7 о двойных слоях на поверхности, могло бы казаться, что при постановке задачи мы должны принимать во внимание условия на поверхности. Однако это не так ввиду того, что изменение условий на поверхности приведет только к образованию электрического двойного слоя, что изменит внутренний электрический потенциал на постоянную величину. Так как внутренняя область металла электрически нейтральна, то это не вызовет какого-либо изменения в полной энергии.

## § 2. Приближение Вигнера — Зейтца

Для расчета энергии, соответствующей дну полосы проводимости, которая в предыдущем параграфе фигурировала под п. 1а, Вигнер и Зейтц развили метод, особенно удобный для рассмотрения волновых функций, для которых  $k = 0$ .

Рассмотрим две противоположные грани элементарной ячейки кристаллической решетки. Условие периодичности (4.7) в этом случае означает, что функция  $\psi$  и ее производная, взятые в соответственных точках на этих гранях, должны быть равны. Если в дополнение к этому ячейка обладает зеркальной симметрией по отношению к плоскости, расположенной посередине между этими гранями, то отсюда следует, что производные по нормали к граням должны в соответственных точках быть равны по абсолютной величине и иметь разные знаки. Эти два требования, взятые вместе, приводят к тому, что производная волновой функции  $k = 0$ , взятая по нормали к грани, обращается в нуль на этих гранях, а следовательно, и на всей поверхности элементарной ячейки.

Так как в наиболее важных типах металлических решеток, а именно в объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решетках, а также в гексагональной плотной упаковке, граница элементарной ячейки является поверхностью, обладающей высокой симметрией, то можно с хорошей точностью заменить ее сферой с тем же объемом. Мы обозначим радиус этой сферы через  $r_0$ . Расстояния от центра точек, расположенных на истинной границе, отличаются от  $r_0$  не более чем на 12%.<sup>0</sup>

Если мы требуем в качестве граничного условия, чтобы производная от волновой функции, взятая по нормали к поверхности сферы, равнялась нулю, то задача будет обладать сферической симметрией и ее решением будет волновая функция, зависящая только от  $r$  — рас-

стояния от центра. Сравним теперь эту функцию с волновой функцией изолированного атома. Для последней на расстояниях, больших  $r_0$ , потенциал является слабым, и волновая функция принимает вид

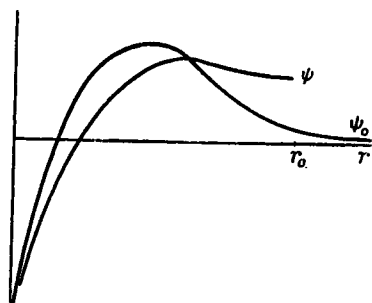
$$\psi_0 = \text{const.} \frac{e^{-\lambda r}}{r}, \quad \lambda = \left( \frac{-2mE_0}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (5.1)$$

где  $E_0$  — энергия электрона (отрицательная).

Поэтому для атомной волновой функции мы имеем

$$\left( \frac{1}{\psi_0} \frac{\partial \psi_0}{\partial r} \right)_{r_0} = - \left( \lambda + \frac{1}{r_0} \right). \quad (5.2)$$

Далее, хорошо известно (и может быть доказано с помощью исследования радиального уравнения Шредингера), что уменьшение энергии приводит к удалению кривой для волновой функции от оси  $r$ , и поэтому ясно, что для перехода от граничного условия (5.2) к нулевому наклону при  $r = r_0$  требуется уменьшение энергии. Следовательно,



Фиг. 12.

при достаточно большом значении  $r_0$  энергия уменьшается. Функции  $\psi$  и  $\psi_0$  схематически изображены на фиг. 12. Так как требуемое изменение кривизны происходит на большом расстоянии и мало по сравнению с кривизной внутри атомной сердцевины, то изменение энергии

в атомных масштабах является очень малым. Если  $r_0$  сделать меньшим, то изменение энергии будет еще меньше, и обратится в нуль, когда  $r_0$  совпадет с точкой максимума.

Это уменьшение энергии, очевидно, связано с тем обстоятельством, что электрон может „распространиться“ на соседние ячейки, как это было отмечено при качественном рассмотрении в предыдущем параграфе.

Таким образом, энергия низшего состояния в полосе может быть легко получена при помощи численного интегрирования обыкновенного дифференциального уравнения, если только известна потенциальная энергия. В соответствии с общим рассмотрением, приведенным выше, мы можем ожидать, что эта энергия уменьшается при уменьшении постоянной решетки (т. е.  $r_0$ ), но при очень малых значениях постоянной решетки она должна проходить через минимум, а затем возрастать.

Значительно труднее рассчитать энергии состояний, для которых волновой вектор  $\mathbf{k} \neq 0$ . В этом случае уже нельзя предполагать изотропию. Приближенные выражения для зависимости энергии от  $\mathbf{k}$

вычислялись неоднократно, но они являются слишком сложными, чтобы здесь их описывать.

В гл. 4, § 5, было показано, что в случае малых  $k$  в кубическом кристалле разность энергии  $E(k) - E(0)$  пропорциональна  $k^3$ , так что

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^3, \quad (5.3)$$

где  $m^*$  — эффективная масса. Если это приближение пригодно для всех состояний, занятых электронами проводимости, то распределение энергий увеличивает среднюю энергию, приходящуюся на один электрон, на величину

$$E(0) + \frac{3\hbar^2}{10m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (5.4)$$

где  $n$  — число электронов проводимости на единицу объема (в этом случае она совпадает с числом атомов).

Второй член в энергии (5.4) соответствует отталкиванию, так как он возрастает при уменьшении расстояния между атомами. Эффективная масса  $m^*$  может быть оценена при помощи теории возмущений, исходя из волновой функции низшего состояния. При этом используется волновое уравнение, решение которого  $\psi_k$  ищется в форме (4.9). Так как  $k$  в это уравнение входит линейно, а изменение энергии является величиной второго порядка относительно  $k$ , то надо взять второе приближение. Для этого требуется знание волновых функций в разных полосах. Приближенная оценка показывает, что эффективные массы для большинства одновалентных металлов очень близки к массе свободного электрона. Это связано с тем фактом, что волновая функция для  $k=0$  (см. фиг. 12) приблизительно постоянна в большей части объема ячейки (расстояния, меньшие  $1/2r_0$ , содержат только  $1/8$  объема сферы), а потому очень близка к волновой функции покоящегося электрона.

Часть энергии решетки, названная в предыдущем параграфе в п. 2, содержит внутреннюю энергию сердцевин, которая вместе с энергией внешнего электрона дает энергию изолированного атома. Далее, она содержит электростатическое взаимодействие различных ячеек, которое является пренебрежимо малым ввиду того, что ячейки электрически нейтральны и почти сферичны. Наконец, в нее входит энергия отталкивания, связанная с перекрытием волновых функций сердцевин. Этот эффект является ничтожным в щелочных металлах, которые имеют малые сердцевинки и большие постоянные решетки, но оказывает большое влияние на величину постоянной решетки и сжимаемость в таких металлах, как  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ .

При рассмотрении той части энергии, которая в предыдущем параграфе фигурировала под п. 3, а именно энергии корреляции, прежде всего следует отметить, что мы действовали непоследовательно, когда опускали внутри каждой ячейки потенциал, обязанный

распределению заряда электронов проводимости в этой ячейке. Поэтому мы должны добавить энергию взаимодействия такого распределенного заряда с самим собой. Обычно ее рассчитывают, предполагая, что заряд равномерно распределен по ячейке. С другой стороны, это взаимодействие несколько уменьшается вследствие корреляции.

Если мы опять будем рассматривать электроны как свободные, то расчет энергии для случая п. 3, б, т. е. для электронов с параллельными спинами, элементарен. Антисимметричная волновая функция для двух электронов с волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$  имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}V} (e^{ik_1 \cdot r_1} e^{ik_2 \cdot r_2} - e^{ik_2 \cdot r_1} e^{ik_1 \cdot r_2}), \quad (5.5)$$

где  $V$  — объем. Квадрат модуля этой функции дает вероятность нахождения электронов в точках  $r_1, r_2$ . Вводя обозначение

$$r = r_1 - r_2, \quad (5.6)$$

получаем значение вероятности

$$\frac{1}{V^2} [1 - \text{Re} (e^{ik_1 \cdot r} \cdot e^{-ik_2 \cdot r})], \quad (5.7)$$

где символ  $\text{Re}$  обозначает, что от величины, стоящей справа от него, берется действительная часть. Для получения общего эффекта надо усреднить это выражение по всем парам электронов с параллельными спинами, что означает усреднение по значениям  $k_1$  и  $k_2$  по сфере с радиусом  $k_0$ . Элементарное интегрирование приводит к следующему результату:

$$\frac{1-g}{V^2} = \frac{1}{V^2} \left[ 1 - \frac{9}{\pi^2} (\sin x - x \cos x)^2 \right], \quad (5.8)$$

где

$$x = k_0 r. \quad (5.9)$$

Если бы мы не учитывали принцип Паули, то получили бы только первый член (5.8), а следовательно,  $g(r)$  описывает эффект корреляции. На малых расстояниях  $g(r) = -1$ , выражая этим то обстоятельство, что электроны с параллельным спином никогда не могут быть обнаружены в одной точке. На расстояниях, больших по сравнению с  $1/k_0$ ,  $g$  спадает до очень малой величины.

Влияние этой корреляции на величину энергии, приходящейся на один электрон, выражается следующей формулой:

$$\frac{1}{4} n e^2 \int \frac{g(r)}{r} d^3 r = \frac{9\pi n e^2}{k_0^2} \int_0^\infty \frac{dx}{x^5} (\sin x - x \cos x)^2, \quad (5.10)$$

где  $n$  опять обозначает электронную плотность; при выводе этой формулы принято во внимание, что число пар электронов с параллельным спином равно  $1/4$  квадрата полного числа электронов.



Интеграл оказывается равным  $1/4$ , и, подставляя значение  $k_0$ , мы приходим к выводу, что благодаря корреляции энергия уменьшается на величину

$$\frac{3}{4} e^2 \left( \frac{3\pi}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (5.11)$$

Корреляция между электронами противоположного спина, даже в случае свободных электронов, определяется решением динамической задачи. Оказывается, что можно получить лишь весьма грубую оценку, которая показывает, что соответствующий член в энергии должен быть заметно меньше (по крайней мере в четыре раза) члена (5.11).

Наибольшая неточность в методе, который я здесь кратко охарактеризовал, заключается в том, что средняя плотность электронов в ячейке и корреляционные эффекты рассматриваются в предположении свободных электронов. Так как эти эффекты оказывают противоположное влияние на энергию, то можно надеяться, что ошибки, происходящие от такого рода расчета, до некоторой степени компенсируются. В действительности суммарный эффект взаимодействия внутри ячейки и корреляции, согласно нашему расчету, очень мал. Он должен оказаться малым и в предельном случае сильной связи, так как при этом каждому электрону соответствует свой собственный атом и взаимодействиями между электроном и чужими атомами можно пренебречь. Поэтому разумно считать, что и в случае промежуточной связи рассмотрение электронов как свободных не приведет к серьезным ошибкам. Казалось бы более последовательно было учитывать электронную плотность в определении потенциала ячейки, но тогда один из рассмотренных противоположных друг другу членов был бы рассчитан более точно, чем другой, и результат оказался бы хуже.

Обзор таких расчетов не входит в нашу задачу. Отметим только, что они дают хорошее согласие с наблюдаемыми на опыте константами металлов с простой структурой.

Аналогичные методы были успешно применены для расчета упругих постоянных, для чего за основу бралась решетка, подвергнутая небольшой деформации сдвига. Эта операция нарушает приближительную сферическую симметрию элементарной ячейки, и поэтому рассмотрение граничного условия для  $k=0$  и расчет распределения энергии в полосе становятся более сложными.

### § 3. Искаженные структуры. Линейная цепочка

Мы обратимся теперь к вопросу о том, почему структура некоторых металлов и сплавов является значительно более сложной, чем у простых плотно упакованных или объемноцентрированных решеток, которые при любых силах, действующих непосредственно между

одинаковыми атомами, соответствовали бы, повидимому, наименьшей потенциальной энергии.

По ичине появления некоторых из таких структур можно понять, если взять какую-нибудь очень простую решетку, а затем ввести небольшое смещение атомов, понижающее трансляционную симметрию или симметрию относительно поворотов или же обе сразу. Сначала мы обсудим влияние таких смещений в одномерной задаче.

Рассмотрим периодический потенциал линейной цепочки атомов, подобно тому, как это делалось в гл. 4, § 1. Если все атомы эквивалентны и период равен  $a$ , то все отрезки, кратные  $a$ , являются векторами решетки, и основной ячейкой в пространстве обратной решетки будет, как обычно, интервал

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}. \quad (5.12)$$

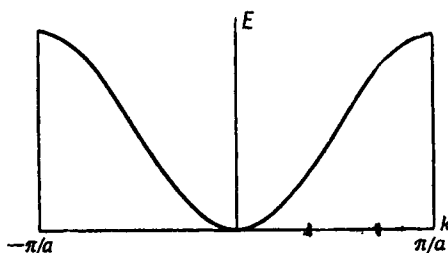
Теперь предположим, что мы исказим цепочку, смещая каждый атом на небольшое расстояние так, чтобы смещение повторялось через каждые  $r$  атомов. Простейшим примером является смещение каждого  $r$ -го атома на небольшое расстояние в определенном направлении.

Такое искажение цепочки немедленно понизит трансляционную симметрию. Теперь мы должны считать, что в ячейке содержится  $r$  атомов, и только те отрезки, которые кратны  $ra$ , являются векторами решетки.

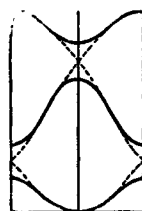
Ячейкой в пространстве обратной решетки служит теперь отрезок

$$-\frac{\pi}{ra} < k < \frac{\pi}{ra}. \quad (5.13)$$

Кривая энергии  $E(k)$  для электрона в потенциальном поле первоначальной цепочки, которая выглядела, например, так, как это изобра-



Фиг. 13а.

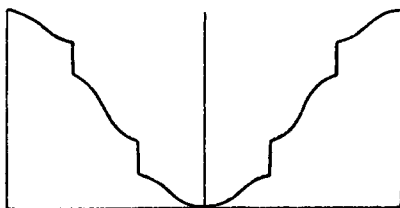


Фиг. 13б.

жено на фиг. 13а, теперь благодаря искажению цепочки изменяется. Ввиду понижения симметрии эта кривая представляет теперь  $r$  различных полос с сокращенной ячейкой обратной решетки [см. (5.13)]. Пунктирная линия на фиг. 13б изображает это сокращение для случая  $r = 3$ .

Влияние смещения можно теперь рассматривать как возмущение, причем надо иметь в виду, что искаженный потенциал имеет не

равные нулю матричные элементы для тех пар состояний, которые соответствуют одной вертикальной линии на фиг. 13б. Таким образом, положение полностью аналогично тому, которое мы обсуждали в гл. 4, § 3. Так же, как и раньше, обычная теория возмущений является неприменимой вблизи концов и середины сокращенной зоны, где пересекаются пунктирные линии и возникает неисчезающий матричный элемент, соответствующий состояниям с почти одной и той же энергией. Модифицированная теория возмущений, развитая в гл. 4, § 3, здесь вполне применима и дает энергетические кривые, аналогичные тем, которые изображены сплошными линиями на фиг. 13б. Тот же результат для удобства рассуждений изображен еще раз на фиг. 13в, однако вместо  $k$  здесь использован первоначальный волновой вектор. Величина вертикальных разрывов, возникающих в точках



Фиг. 13в.

$$k_\rho = \frac{\rho\pi}{ra}, \quad \rho = 1, 2, \dots, r-1, \quad (5.14)$$

так же, как и раньше (см. гл. 4, § 3), равна удвоенному матричному элементу

$$V_\rho = \int \psi_{k_\rho}^*(x) \delta V(x) \psi_{-k_\rho}(x) dx, \quad (5.15)$$

где  $\psi$  — волновые функции первоначальной неискаженной решетки, а  $\delta V$  — изменение потенциала, вызванное смещением атомов.

Роль смещения заключается в разделении любых двух значений энергии, которые на графике фиг. 13б лежат по вертикали близко друг от друга. Среднее от этих двух значений энергии, согласно (4.38), не меняется с точностью до членов второго порядка, которые обусловлены взаимодействием с более далекими состояниями [см. (4.35)] и в данном случае пренебрежимо малы.

Поэтому, если состояния с каждой стороны от одного из разрывов на фиг. 13в заполнены электронами, то полная энергия всех электронов не изменится при искажении решетки. Но если такой разрыв точно совпадает с краем распределения Ферми или очень близок к нему, то состояния, которые „смещаются“ вниз по энергии, оказываются занятыми, а состояния, которые „поднимаются“, — пустыми, так что в результате происходит общее уменьшение энергии.

Отсюда следует, что для одномерного металла с частично заполненной полосой структура в форме регулярной цепочки никогда не будет стабильной, так как всегда можно найти тип искажения с таким значением  $r$ , чтобы разрыв произошел на краю распределения Ферми или вблизи него.

Выигрыш в энергии, а следовательно, и величина искажения, являются наибольшими, когда  $r$  — малое число, иначе говоря, когда число электронов проводимости находится в простом рациональном отношении к числу атомов. Наиболее выгодный случай — это случай, когда край распределения Ферми находится при  $k = \pi/2a$ . Если принять во внимание спин, то это соответствует в точности одному электрону на атом. При этом  $r = 2$ , так что каждый второй атом окажется смещенным, или, иными словами, атомы собираются в пары. Это указывает на тенденцию к образованию молекулярных решеток. Для любого другого числа электронов проводимости на один атом у края распределения Ферми тоже может возникнуть разрыв, и таким образом полоса разделится на какое-то число меньших полос, часть из которых будут заполненными, а остальные пустыми.

Поэтому вполне вероятно, что одномерная модель вообще не может обладать свойствами металла. Однако для полного решения этого вопроса надо принять во внимание то обстоятельство, что, как было подчеркнуто выше (гл. 1, § 2), адиабатическое приближение не пригодно в случае металла. Поэтому, делая физические выводы, основанные на использовании энергий, рассчитанных в предположении покоящихся ядер, следует соблюдать большую осторожность.

Рассмотрим величину матричного элемента (5.15). Смещение  $n$ -го атома  $u_n$  должно быть периодической функцией  $n$  с периодом  $r$  и поэтому может быть написано в виде

$$u_n = \sum_f A_f e^{ifna}, \quad (5.16)$$

где суммирование ведется по всем значениям  $f$ , кратным  $2\pi/ra$ , и где  $A_{-f} = A_f^*$ . Если мы для простоты предположим, что при смещении иона его поле смещается вместе с ним без каких-либо искажений, и будем попрежнему через  $U(x)$  обозначать потенциал отдельного иона, то, ограничиваясь членами первого порядка по смещениям, получаем

$$\begin{aligned} \delta V(x) &= \sum_n [U(x - na - u_n) - U(x - na)] = \\ &= - \sum_n u_n \frac{dU(x - na)}{dx}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Подставляя  $u_n$  из (5.16), мы получаем сумму по различным значениям  $f$ . В матричном элементе (5.15) один член такой суммы дает

$$A_f \sum_n \int dx e^{ifna} \frac{dU(x - na)}{dx} \psi_k^*(x) \psi_{-k}(x). \quad (5.18)$$

Меня переменную интегрирования и вспоминая условие Блоха (4.7), мы получаем

$$A_f \sum_n e^{i(f-2k)na} \int \frac{dU(x)}{dx} \psi_k^*(x) \psi_{-k}(x) dx. \quad (5.19)$$

Интеграл теперь не зависит от  $n$ , а поэтому сумма по  $n$  обращается в нуль, если  $f - 2k$  не является величиной, кратной  $2\pi/a$ . Так как нас интересует матричный элемент, соответствующий  $k$ , определяемому формулой (5.14), то всегда существует только одно значение  $f$ , для которого выполняется указанное выше условие.

Соответствующий коэффициент  $A_r$  непосредственно связан с амплитудой рентгеновской дифракции для определенного брэгговского отражения. Согласно (3.19), последняя содержит структурный фактор

$$\sum_j F_j e^{iqd_j}. \quad (5.20)$$

В случае искаженной решетки ячейка содержит  $r$  одинаковых атомов и

$$d_j = na + u_j, \quad j = 1, 2, \dots, r.$$

Подставляя  $u_j$ , согласно (5.16), и разлагая экспоненту в ряд, мы находим, что сумма равна

$$iF \sum_r A_r \sum_{j=1}^r e^{i(q+n)ja}. \quad (5.21)$$

Если не принимать во внимание постоянный множитель, то мы можем распространить суммирование на все атомы в цепочке, так как при значении  $q$ , удовлетворяющем условию Брэгга для ячейки длиной  $ra$ , суммируемое выражение имеет период  $ra$ . Для отражения заданного порядка, т. е. для заданного  $q$ , существенен только тот член, для которого  $f$  отличается от  $-q$  на величину, кратную  $2\pi/ra$ . Таким образом, для отражений, в которых  $q + 2k$  кратно  $2\pi/ra$ , сумма пропорциональна структурному фактору. Это, конечно, отражения, которые возникают в искаженной цепочке, но исчезают для неискаженной.

Эффективность определенного типа смещений может поэтому измеряться интенсивностью новых рентгеновских линий, которые при этом возникают.

#### § 4. Искаженные структуры. Трехмерная задача

Легко видеть, что аналогичный эффект может иметь место в реальных решетках. Однако получить его гораздо труднее, так как уменьшение трансляционной симметрии приведет к поверхностям разрыва энергии, которые являются плоскостями в  $k$ -пространстве, в то время как граница распределения Ферми в отсутствие искажений является энергетической поверхностью и потому в общем случае далека от плоскости.

Может случиться, что энергетическая поверхность лежит вблизи такой системы плоскостей. Например, в простом рассуждении для

кубической объемноцентрированной решетки со взаимодействием только между ближайшими соседями (см. гл. 4, § 2) мы обнаружили, что энергетическая поверхность, соответствующая заполнению половины полосы (один электрон на атом), была точным кубом. Этот куб является границей зоны для простой кубической решетки с периодом  $a$ . Поэтому представляется возможным создать энергетические щели на этой поверхности и, следовательно, уменьшить полную энергию, вводя различия между центрами куба и его углами. Это привело бы к структуре с трансляционной группой простой кубической решетки и двумя атомами в ячейке. Однако ввиду того, что единственный способ сделать одинаковые атомы структурно неэквивалентными состоит в смещении атомов, мы неизбежно теряем кубическую симметрию. Мы можем сделать все грани куба поверхностями разрыва, смещая центры куба по отношению к вершинам в направлении пространственной диагонали. Результирующая структура будет обладать орторомбической симметрией.

Эта конкретная структура в действительности не возникает, по-видимому, ввиду того, что предположения о сильной связи и о взаимодействии только ближайших соседей не соответствуют действительности.

Однако очень похожие искажения возникают в решетках Bi, Sb и As, которые могут быть получены из простой кубической решетки смещением каждого второго атома в направлении пространственной диагонали и изменением угла других пространственных диагоналей по отношению к заданной на несколько градусов. Однако положение поверхности Ферми определить нелегко, так как ни приближение сильной связи, ни приближение почти свободных электронов не могут дать достоверных результатов.

В этом случае имеется пять валентных электронов на атом (следовательно, десять электронов, или пять занятых состояний на элементарную ячейку), и поэтому они могут занимать некоторые части по крайней мере шести полос. Джонс<sup>1)</sup> показал, что, пользуясь моделью почти свободных электронов в импульсном пространстве, можно найти такую область, ограниченную поверхностями разрыва, которая содержит как раз пять состояний на одну ячейку. Часть из плоскостей, образующих эту поверхность, соответствует таким рентгеновским отражениям, которые отсутствовали бы у более симметричной структуры, но обнаруживаются у рассматриваемых металлов. Представляется разумным предположение, что энергетическая поверхность очень точно следует за этой границей, выходя наружу вблизи середин граней и оставляя свободными углы.

Аналогичное положение имеет место в сплавах, в которых для определенного состава возникают определенные типы структур. Те значения отношения концентраций, при которых возникают такие

<sup>1)</sup> Более подробно — в книге Мотта и Джонса [46].

структуры, различаются для разных пар металлов. Например, так называемая  $\gamma$ -структура, которая является очень сложной кубической структурой с пятьюдесятью двумя атомами в элементарной ячейке, возникает в системе Ag—Zn вблизи атомной концентрации 60% Zn, в системе Cu—Sn—вблизи 20% Sn и в системе Ni—Zn—вблизи 80% Zn. Во всех этих случаях порядок распределения двух сортов атомов по узлам решеток различен, но узлы всегда очень сходны. Юм-Розери указал, что состав, при котором возникает каждый тип такой структуры, соответствует определенному значению числа валентных электронов на атом. В случае  $\gamma$ -структуры это отношение примерно равно 1,6. Это правило может быть понятно, если принять, согласно Джонсу, что для каждого типа структуры существует набор плоскостей, которые приблизительно совпадают с энергетической поверхностью. Структура окажется наиболее предпочтительной, если число электронов таково, что они могут заполнить как раз ту область, которая ограничена этой особой поверхностью.

Отсюда ясно, почему природа атомов и их распределение в решетке как будто не имеет значения; основным здесь является то, что ячейка должна обладать определенной симметрией, для которой характерны определенные плоскости отражений для рентгеновских лучей или электронов.

Эти примеры дают нам некоторое представление о природе металлической связи. Ясно, что любая попытка представить эту связь с помощью простых сил, действующих между парами атомов, повела бы нас по ложному пути. Таким способом можно описывать лишь взаимодействие между ионными сердцевинами; роль атомов заключается в том, что они „поставляют“ валентные электроны, которые затем коллективно взаимодействуют с решеткой, образованной всеми атомами.

Эта точка зрения является теперь общепринятой при рассмотрении стабильности структур, но она пока еще широко не применялась к динамическим и статистическим задачам. Например, статистическая механика подрешеток в сплавах—теория, в которой была прояснена большая математическая изобретательность—обычно строится на различных предположениях о силах, действующих только между ближайшими соседями, что вряд ли соответствует действительности. Правда, более точное рассмотрение было бы, конечно весьма затруднительно.

Аналогично обстоит дело с задачей о колебаниях решетки в металлах, которая обычно рассматривается в предположении короткодействующих сил между атомами. В действительности, как мы видели в гл. 1, § 2, может случиться, что определить межатомные силы для динамических задач вообще невозможно, так как влияние электронов на движение атомов нельзя свести к действию статических сил. Эта задача тесно связана с теорией сверхпроводимости Фрелиха, и мы вернемся к ней в соответствующем месте.

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

## § 1. Общее рассмотрение. Время столкновений

Согласно изложенному в гл. 4, электрон в поле сил идеальной решетки имеет стационарные состояния, в которых средняя скорость, а следовательно, и средний перенос заряда и энергии не обращаются в нуль. Это означает, что мы можем создать электрический ток и поток энергии без электрического поля или градиента температуры, которые бы их поддерживали. Иными словами, электрическое и тепловое сопротивления в идеальной решетке равны нулю. Поэтому реальное сопротивление зависит от нарушений решетки, которые совершенно незначительны для равновесных задач, рассматривавшихся в гл. 4. Основными источниками таких нарушений являются: а) колебания решетки, б) примеси и другие нарушения решетки, в) взаимодействие между электронами. Для хорошего и чистого кристалла наиболее существенен первый из этих эффектов, и это сразу объясняет тот известный факт, что сопротивление идеального металла падает с уменьшением температуры и стремится к нулю при  $T=0$ . Это обстоятельство было одной из основных трудностей классической электронной теории металлов.

Рассмотрение таких нарушений аналогично расчету явлений переноса в кинетической теории газов, но природа взаимодействий и важность квантовых эффектов вносят некоторые совершенно новые моменты.

Обычный подход к проблеме основан на расчете вероятности перехода электрона из одного заданного состояния в другое за единицу времени. Таким образом можно получить величину изменения со временем числа электронов в любом заданном состоянии. Эта величина зависит от распределения электронов по различным уровням, и стационарное распределение определяется как распределение, не меняющееся со временем. В некоторых случаях наличие тока отражается также и на колебаниях решетки. При этом мы должны потребовать, чтобы число и распределение фононов не менялись со временем, т. е. получим две системы уравнений, которые определяют электронное и фононное распределения.

Применяя такой подход, заимствованный из теории газов, мы делаем определенные предположения, которые иногда трудно оправдать. Поэтому ниже в ходе изложения мы всегда будем отмечать такие предположения, а потом вернемся к возможным усовершенствованиям, которые можно было бы сделать при более строгом рассмотрении.



Для того чтобы лучше войти в курс дела, мы сначала получим уравнения, которые соответствуют предположению о постоянной средней длине свободного пробега в теории газов. Однако, поскольку скорость электрона не является удобной переменной, то вместо длины пробега мы будем пользоваться временем столкновений.

Наша простая картина базируется в этом случае на следующих предположениях.

Электроны испытывают только упругие столкновения. Вероятность того, что в единицу времени электрон испытает столкновение, равна  $1/\tau$  ( $\tau$  называется временем столкновений). Время столкновений может зависеть от энергии электрона, но для данной энергии оно постоянно (независимо от направления движения). После столкновения электрон может с одинаковой вероятностью оказаться на любой части энергетической поверхности.

При этом среднее число электронов, переходящих из состояния  $k$  в некоторое другое состояние  $k'$ , пропорционально вероятности того, что состояние  $k$  занято, а  $k'$  не занято (мы рассматриваем только электроны с заданным направлением спина). Таким образом, это число равно

$$An(k)[1 - n(k')]. \quad (6.1)$$

Вероятность обратного перехода из  $k'$  в  $k$  получается путем перемени местами  $k$  и  $k'$ , но коэффициент  $A$  остается тем же (закон детального равновесия). Разность между этими двумя величинами дает нам полное число электронов, перешедших из состояния  $k$  в состояние  $k'$ , которое оказывается равным

$$A\{n(k)[1 - n(k')] - n(k')[1 - n(k)]\} = A[n(k) - n(k')]. \quad (6.2)$$

Последний результат соответствует тому, что получилось бы без применения принципа Паули. Таким образом, в этом случае при расчете столкновений нам не обязательно учитывать принцип Паули.

Рассмотрим теперь все состояния с энергией между  $E$  и  $E + dE$ . Для простоты мы будем считать, что все эти состояния входят в одну полосу, и поэтому будем опускать индекс  $l$ , хотя это и не очень существенно. Число состояний, соответствующих элементу энергетической поверхности  $d\tau$ , равно

$$dz = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{d\tau}{|\text{grad } E|} dE, \quad (6.3)$$

где  $L^3$  — объем кристалла,  $\text{grad } E$  — градиент  $E(k)$  в  $k$ -пространстве, а  $d\tau$  — элемент площади энергетической поверхности. Мы запишем выражение для  $dz$  в виде

$$dz = \rho d\tau dE, \quad (6.4)$$

где  $\rho$  — поверхностная плотность состояний, которая в общем случае меняется вдоль поверхности. Введем обозначение

$$\int \rho \, d\sigma = S(E) = \frac{dZ}{dE}, \quad (6.5)$$

где последнее выражение обозначает полное число состояний на единицу энергии, как и в гл. 4, § 6.

При этом уменьшение за единицу времени числа электронов в состоянии  $\mathbf{k}$  в результате столкновений равно

$$\frac{1}{\tau} n(\mathbf{k}),$$

в то время как увеличение этого числа за счет переходов в состояние  $\mathbf{k}$  из других состояний, в связи с тем, что последние охватывают с равной вероятностью весь энергетический слой, равно

$$\frac{\int n(k') \rho' \, d\sigma'}{\tau S} = \frac{1}{\tau} \bar{n}, \quad (6.6)$$

где  $\bar{n}$  — среднее число электронов на одно состояние в энергетическом слое. Полное изменение числа электронов в состоянии  $\mathbf{k}$  равно

$$\frac{dn(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{1}{\tau} [n(\mathbf{k}) - \bar{n}]. \quad (6.7)$$

Решение этого уравнения в отсутствие внешнего поля есть

$$n(\mathbf{k}, t) = \bar{n} + [n(\mathbf{k}, 0) - \bar{n}] e^{-t/\tau}. \quad (6.8)$$

Любое начальное отклонение от однородности в слое спадает со временем экспоненциально.

В электрическом поле, направленном по оси  $x$ , электроны движутся в  $k$ -пространстве согласно закону (4.42), и, следовательно, изменение  $n$  под действием поля равно

$$-\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial k_x}. \quad (6.9)$$

Складывая изменение под действием поля с тем, которое происходит от столкновений, и требуя, чтобы распределение электронов было стационарным, мы получаем „уравнение Больцмана“

$$\frac{1}{\tau} [n(\mathbf{k}) - \bar{n}] + \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial k_x} = 0. \quad (6.10)$$

Поля, которые могут поддерживаться в металле, слабы, и мы можем пренебречь членами, пропорциональными квадрату напряженности поля. В противном случае нам следовало бы учитывать джоулево тепло, и мы вообще не получили бы стационарных условий до тех

пор, пока не включали бы в явной форме механизм отвода тепла. Поэтому мы примем, что

$$n(\mathbf{k}) = f(E) + n_1(\mathbf{k}), \quad (6.11)$$

где  $f$  — распределение Ферми, а  $n_1$  — малая величина первого порядка. При этом с точностью до членов первого порядка уравнение (6.10) примет вид

$$\frac{1}{\tau} [n_1(\mathbf{k}) - \bar{n}_1] + \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} = 0, \quad (6.12)$$

или, используя для скорости выражение (4.41), получаем

$$\frac{1}{\tau} [n_1(\mathbf{k}) - \bar{n}_1] = -eF v_x \frac{df}{dE}. \quad (6.13)$$

Если мы усредним это уравнение по энергетической поверхности, то выражение в левой части тождественно обратится в нуль; правая часть тоже даст нуль. Действительно, согласно (4.12), энергия будет четной функцией  $\mathbf{k}$ , а поэтому скорость есть нечетная функция, и, следовательно, ее среднее значение по энергетической поверхности должно равняться нулю.

Ввиду этого константа  $\bar{n}_1$  остается неопределенной. Этого следовало ожидать, так как при учете лишь упругих столкновений полное число электронов каждой энергии остается неизменным. Поэтому мы можем добавить к  $n_1$  произвольную функцию энергии. Последняя не будет участвовать в токе, а потому несущественна для наших целей. Однако можно показать, что если допустить некоторое число неупругих столкновений, то  $\bar{n}_1$  должно обратиться в нуль.

Далее, плотность электрического тока, если считать объем металла за единицу, равна

$$J_x = 2e \int n_1 v_x \rho dE d\sigma = -2e^2 F \int \bar{v}_x^2 \tau \frac{dZ}{dE} \frac{df}{dE} dE. \quad (6.14)$$

Множитель 2 учитывает два направления спина,  $\bar{v}_x^2$  — среднее значение  $v_x^2$  по энергетической поверхности.

Величина  $df/dE$  обращается в нуль везде, кроме области шириной  $kT$  вблизи  $E = \eta$ , а остальные множители в подынтегральном выражении в этой области изменяются медленно. Поэтому мы можем заменить эти множители их значениями при  $E = \eta$ , причем интеграл от  $df/dE$  будет равен  $-1$ . Это даст

$$\frac{\partial J_x}{\partial F_x} = 2e^2 \left( \bar{v}_x^2 \frac{\partial Z}{\partial E} \right)_\eta,$$

и путем очевидного обобщения на другие компоненты мы находим тензор проводимости  $\sigma_{\mu\nu}$ :

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\partial J_\mu}{\partial F_\nu} = 2e^2 \left( \tau \bar{v}_\mu \bar{v}_\nu \frac{dZ}{dE} \right)_\eta. \quad (6.15)$$

Для кристалла с кубической симметрией это выражение можно заметить следующим:

$$\sigma = \frac{2}{3} e^2 \left( \tau \bar{v}^2 \frac{dZ}{dE} \right)_\eta.$$

В частном случае свободных электронов  $Z$  пропорционально  $E^{3/2}$ , так что  $dZ/dE = 3Z/2E$ . Используя также то обстоятельство, что  $N = 2Z$  в этом случае равно полному числу электронов в единице объема и что  $\bar{v}^2$  вдоль энергетической поверхности постоянно и равно  $2E/m$ , мы получаем хорошо известный результат:

$$\sigma = \frac{e^2 N \tau}{m}. \quad (6.16)$$

Этот результат зависит от предположения о времени столкновений. Он, очевидно, справедлив для электронов, находящихся у дна полосы, если  $m$  заменить эффективной массой, а также для почти заполненной полосы, если  $N$  означает число незанятых мест.

В случае сферической симметрии приведенный вывод может быть обобщен на случай, когда электроны после каждого столкновения не распределены однородно по энергетической поверхности и вероятность отклонения на заданный угол меняется в зависимости от угла. В этом случае вместо (6.7) мы можем написать уравнение

$$\frac{dn(\mathbf{k})}{dt} = \int d\Omega' \omega(\Theta) [n(\mathbf{k}') - n(\mathbf{k})], \quad (6.17)$$

где интегрирование производится по сфере радиусом  $k$ ,  $d\Omega$  — элемент телесного угла,  $\Theta$  — угол между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , а  $\omega(\Theta)$  — дифференциальная вероятность рассеяния.

Мы разложим  $n$  и  $\omega$  по сферическим гармоникам:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{k}) &= \sum n_{lm} Y_{lm}, \\ \omega(\Theta) &= \sum \frac{\omega_l}{2l+1} P_l(\cos \Theta), \end{aligned} \quad (6.18)$$

где коэффициенты  $n_{lm}$  и  $\omega_l$  могут зависеть от абсолютной величины  $k$ . Подставляя в (6.17) и используя свойства сферических гармоник, получаем

$$\frac{dn_{lm}}{dt} = 4\pi (\omega_l - \omega_0) n_{lm}. \quad (6.19)$$

Отклонение от однородности в угловом распределении электронов будет экспоненциально уменьшаться со временем, если только оно состоит из сферических гармоник определенного порядка. Однако соответствующий период зависит теперь от порядка гармоники. Таким образом, мы можем написать

$$\begin{aligned} \frac{dn_{lm}}{dt} &= -\frac{1}{\tau_l} n_{lm}, \\ \frac{1}{\tau_l} &= 4\pi (\omega_0 - \omega_l) = \int [1 - P_l(\cos \Theta)] \omega(\Theta) d\Omega. \end{aligned} \quad (6.20)$$

В изотропном случае правая часть уравнения (6.13) зависит от угла только через компоненту  $v_x$ , которая пропорциональна соответствующей компоненте  $\mathbf{k}$  и, следовательно, сферической гармонике первого порядка. Поэтому уравнение (6.13) и все последующие уравнения продолжают оставаться справедливыми, если мы заменим  $\tau$  на  $\tau_1$ , что, в соответствии с (6.20), дает

$$\frac{1}{\tau_1} = \int (1 - \cos \theta) \omega(\theta) d\Omega. \quad (6.21)$$

Это показывает, что эффективность рассеяния на малые углы пропорциональна квадрату угла, — заключение, относящееся не только к изотропному случаю, который здесь рассматривался.

В общем анизотропном случае можно отыскать характеристические отклонения, экспоненциально спадающие со временем, но в этом случае возмущение, вызванное внешним полем, будет смесью различных характеристических возмущений, и рассмотрение станет более сложным.

Уравнения этого параграфа могут быть сохранены даже для этого общего случая, если только мы опять будем интерпретировать величину  $\tau$  как среднее значение. Эта величина будет теперь зависеть от изменения величины, стоящей в правой части уравнения (6.13) вдоль энергетической поверхности, а также от весового множителя, используемого при любом усреднении типа (6.14) и для нахождения которого требуется знание функции распределения.

## § 2. Теплопроводность

Если, кроме электрического поля, имеется также градиент температуры, то мы получаем следующую добавку к изменению числа электронов:

$$-v_x \frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial x}. \quad (6.22)$$

Использование функций распределения, зависящих не только от волнового вектора, но и от координат, может быть понято, если применять волновые пакеты, в том смысле, в каком они рассматриваются в гл. 2, § 4. Используя опять представление (6.11) и пренебрегая членами второго порядка по градиенту температуры, вместо (6.13) получим следующее уравнение:

$$\frac{1}{\tau} [n_1(\mathbf{k}) - \bar{n}_1] = -eFv_x \frac{\partial f}{\partial E} - \frac{\partial T}{\partial x} v_x \frac{\partial f}{\partial T}. \quad (6.23)$$

Определяя опять, так же как и в (6.14), плотность тока и вычисляя поток энергии

$$S_x = 2 \int v_x E n_1 \rho dE d\sigma, \quad (6.24)$$

находим уравнения

$$\begin{aligned} J_x &= -2 \int \overline{v_x^2} \tau \frac{dZ}{dE} \left( e^2 F \frac{\partial f}{\partial E} + e \frac{dT}{dx} \frac{\partial f}{\partial T} \right) dE, \\ S_x &= -2 \int \overline{v_x^2} E \tau \frac{dZ}{dE} \left( eF \frac{\partial f}{\partial E} + \frac{dT}{dx} \frac{\partial f}{\partial T} \right) dE. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Несмотря на то, что при выводе этих уравнений мы использовали представление о времени столкновений, их применимость в действительности является очень общей. Это можно видеть из того обстоятельства, что изменение двух членов в правой части (6.23) вдоль энергетической поверхности одно и то же, а весовые множители, стоящие в (6.14) и (6.24), отличаются функцией, зависящей только от энергии. Поэтому до тех пор, пока мы имеем дело только с упругими столкновениями, в случае которых электроны любой энергии по отдельности образуют стационарное распределение, мы можем применять уравнения (6.25) с величиной  $\tau$ , имеющей один и тот же смысл в обоих уравнениях.

При расчете вторых членов в (6.25) необходима некоторая осторожность, так как интеграл по энергии от  $\frac{dT}{dE} \frac{\partial f}{\partial T}$  обращается в нуль (полное число электронов не меняется с температурой). Если бы все остальные множители в этих членах были постоянными, то они ничего бы не внесли в (6.25), поэтому основную роль играет изменение этих множителей в окрестности границы распределения  $f$ . Для рассматриваемых членов существенное значение имеет зависящая от температуры часть интеграла (4.50).

В результате простого вычисления находим

$$\begin{aligned} J_x &= 2e^2 F \left( \overline{\tau v_x^2} \frac{dZ}{dE} \right)_\eta - \frac{2e}{3} \frac{dT}{dx} \pi^2 k^2 T \left[ \frac{dZ}{dE} \frac{d}{dE} (\overline{v_x^2} \tau) \right]_\eta, \\ S_x &= 2eF \left( \tau E \overline{v_x^2} \frac{dZ}{dE} \right)_\eta - \frac{2}{3} \frac{dT}{dx} \pi^2 k^2 T \left[ \frac{dZ}{dE} \frac{d}{dE} (\tau E \overline{v_x^2}) \right]_\eta. \end{aligned} \quad (6.26)$$

При вычислении теплопроводности мы должны считать  $J_x = 0$ . Находя из этого условия поле  $F$ , получаем

$$S_x = -\frac{2}{3} \frac{dT}{dx} \pi^2 k^2 T \left( \frac{dZ}{dE} \overline{v_x^2} \tau \right)_\eta = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (6.27)$$

Сравнивая коэффициент теплопроводности  $\kappa$  с проводимостью  $\sigma$ , выражаемой формулой (6.15), находим

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e^2}. \quad (6.28)$$

Это известный закон Видемана — Франца.

Тот же закон, правда с другим постоянным множителем, может быть также выведен из теории, использующей классическую статистику вместо статистики Ферми — Дирака. Поэтому казалось удивли-

тельным, что с точностью до постоянного множителя закон Видемана — Франца хорошо подтверждался на эксперименте; это создавало впечатление применимости классической статистики, согласно которой электронный газ должен был подчиняться закону равнораспределения для теплоемкости. В действительности из простых размерностных рассуждений можно увидеть, что при заданном числе электронов и времени столкновений теплопроводность зависит от произведения средней квадратичной скорости на теплоемкость, приходящуюся на один электрон. В случае вырожденного Ферми-газа первая значительно больше, чем ее классическое значение  $3kT/m$ , а вторая соответственно меньше своего классического значения, так что произведение имеет примерно ту же самую величину.

Из уравнения (6.25) можно также вычислить термоэлектрические коэффициенты, но в этом случае в формуле (6.26) нужно учесть и поправку к первому члену, так как при этом существенно изменен подынтегральный выражения в энергетическом интервале вблизи края распределения Ферми.

### § 3. Статические препятствия. Примеси и нарушения решетки

Приступая к рассмотрению механизма столкновений, мы обсудим сначала случай, в котором причиной рассеяния является нерегулярный статический потенциал. Это предположение, очевидно, охватывает случай чужеродных атомов, заменяющих атомы решетки или находящихся в промежутках между узлами, а также другие дефекты решетки. Влияние колебаний решетки потребует отдельного рассмотрения.

Мы обозначим возмущающий потенциал через  $W(\mathbf{r})$  и будем считать, что он появляется в результате суммарного действия большого числа одинаковых рассеивающих центров, так что

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}). \quad (6.29)$$

Примем далее, что возмущение, вызванное каждым из этих центров, является достаточно слабым, и их число настолько мало, что в целом потенциал  $W$  можно рассматривать как малое возмущение.

В случае, если мы запишем электронную волновую функцию в момент времени  $t$  в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, l} a_{\mathbf{k}, l}(t) \psi_{\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}) e^{-iE_l(\mathbf{k})t/\hbar}, \quad (6.30)$$

где  $\psi_{\mathbf{k}, l}$  — решения волнового уравнения для идеальной решетки в отсутствие возмущения, то волновое уравнение приведет к соотношению

$$i\hbar \dot{a}_{\mathbf{k}, l} = \sum_{\mathbf{k}', l'} (\mathbf{k}, l | W | \mathbf{k}', l') e^{i[E_l(\mathbf{k}) - E_{l'}(\mathbf{k}')]t/\hbar} a_{\mathbf{k}', l'}, \quad (6.31)$$

где

$$(k, l | W | k', l') = \int \psi_{k,l}^*(r) W(r) \psi_{k',l'}(r) dv \quad (6.32)$$

есть матричный элемент возмущающего потенциала. В первом приближении мы можем рассматривать коэффициент  $a$  в правой части (6.31) как константу; следовательно,

$$a_{k,l}(t) = - \sum_{k',l'} (k, l | W | k', l') a_{k',l'}(0) \frac{e^{i(E-E')t/\hbar} - 1}{E - E'}, \quad (6.33)$$

где через  $E$  и  $E'$  сокращенно обозначены энергии, стоящие в экспоненте (6.31).

Поэтому, если известно, что при  $t=0$  электрон находился в состоянии  $k, l$ , то вероятность найти его в момент времени  $t$  в состоянии  $k', l'$  равна

$$|(k', l' | W | k, l)|^2 2 \frac{1 - \cos(E' - E)t/\hbar}{(E' - E)^2} = |(k', l' | W | k, l)|^2 D(t). \quad (6.34)$$

В некотором смысле это выражение есть вероятность перехода из состояния  $k, l$  в состояние  $k', l'$ . Однако, строго говоря, оно пригодно только, если электрон первоначально находился в стационарном состоянии. Если бы мы учли в (6.33) не только один из коэффициентов  $a(0)$ , но и другие, то при возведении в квадрат в (6.34) мы получили бы также смешанные члены. Применим теперь полученную формулу для того, чтобы проверить свойство стационарности электронного распределения. Время  $t=0$  при этом должно соответствовать произвольному моменту после того, как возмущение уже действовало в течение некоторого времени. Из формулы (6.33) очевидно, что даже если при  $t=0$  только один из коэффициентов был не равным нулю, то в момент  $t$  это уже будет неверно. Ввиду этого могут возникнуть фазовые соотношения между коэффициентами разложения  $a_k$ . Например, если бы возмущение в некоторой области имело форму отталкивающего потенциала, то под его влиянием в этой области, несомненно, возникло бы уменьшение электронной плотности, что должно было бы выражаться при помощи стоячих волн или фазовых соотношений между коэффициентами бегущих волн, которые мы применяли при разложении.

Если мы собираемся пренебречь такими фазовыми соотношениями, то это нуждается в оправдании. Поэтому мы сделаем следующие два предположения:

*Предположение 1.* Природа возмущающего потенциала такова, что мы можем получить статистический ансамбль электронов, распределяя электроны по стационарным состояниям идеальной решетки с соответствующими вероятностями, но без смешанных членов.



Это предположение будет оправдано, если рассеивающих центров много и они распределены случайным образом, так что в полученном выражении для вероятностей (6.34) можно произвести усреднение по положениям этих центров. При этом квадрат диагонального матричного элемента в (6.34), согласно (6.29), имеет вид

$$|(k', l' | W | k, l)|^2 = \sum_{\mu, \nu} |(k', l' | w | k, l)|^2 e^{i(k-k') \cdot (R_{\mu} - R_{\nu})}. \quad (6.35)$$

Если мы независимо усредним по положениям  $R_{\mu}$ , то все члены, за исключением тех, в которых  $\mu = \nu$ , обратятся в нуль. Таким образом, квадрат матричного элемента оказывается пропорциональным числу рассеивающих центров, что является вполне разумным. В дополнение к этому, если бы мы взяли вместо (6.34) смешанный член, то мы получили бы сумму членов вида

$$e^{i(k-k') \cdot R_{\mu} - i(k-k'') \cdot R_{\nu}}, \quad (6.36)$$

которая после усреднения по  $R$ , даст нуль, если не выполнено условие  $k' = k''$ . Вообще говоря, могли бы еще существовать фазовые соотношения между состояниями с одним и тем же  $k$  и разными  $l$ , но так как последние всегда имеют разную энергию, то они не будут связаны при упругих столкновениях. Итак, мы свели предположение 1 к предположению о случайности расположения рассеивающих центров — требованию, тесно связанному с обычным представлением о виде „интеграла столкновений“ в кинетической теории газов.

Принимая формулу (6.34) для вероятности перехода, получаем для изменения числа электронов в состоянии  $k$  в течение промежутка времени от 0 до  $t$  выражение, подобное (6.2), а именно

$$\begin{aligned} n(k, l, t) - n(k, l, 0) = \\ = \sum_{k', l'} |(k', l' | W | k, l)|^2 [n(k', l') - n(k, l)] D(t), \end{aligned} \quad (6.37)$$

где  $D$  — функция, определяемая уравнением (6.34).

Функция  $D$ , рассматриваемая как функция от  $E'$ , имеет резкий максимум при  $E' = E$ . Ширина этого максимума имеет порядок  $\hbar/t$ . Поэтому обычно принимают, что изменение других множителей в формуле (6.37) в зависимости от  $E'$  мало; таким образом, мы можем подставить их значения при  $E' = E$  и выполнить интегрирование с одной функцией  $D$ . Поскольку

$$\int D dE = \frac{2\pi t}{\hbar}, \quad (6.38)$$

то число переходов пропорционально времени и мы можем переписать формулу (6.37) в виде

$$\dot{n}(k, l) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k', l'} |(k', l' | W | k, l)|^2 [n(k', l') - n(k, l)] \delta(E' - E). \quad (6.39)$$

Однако в выражении (6.37) множитель  $n(k', l)$  может также оказаться быстро меняющейся функцией энергии. Это может случиться в том случае, когда  $E'$  находится вблизи  $\eta$ ; эта область изменения  $E$  является наиболее важной. В этом случае  $n$  значительно изменяется в интервале порядка  $kT$ . Поэтому приближение, которое лежит в основе (6.39), годится только в том случае, если этот интервал значительно больше ширины пика функции  $D$ , т. е. если

$$kT > \frac{\hbar}{\tau}. \quad (6.40)$$

С другой стороны, мы не можем сделать время  $t$  слишком большим, так как мы использовали лишь первое приближение теории возмущений, которое наверняка должно оказаться неприменимым, если промежуток времени достаточен для того, чтобы электрон успел испытать второе столкновение. Поэтому  $t$  должно быть меньше, чем время столкновений  $\tau$ , и, следовательно, мы должны сделать второе предположение.

*Предположение 2.*

$$\frac{\hbar}{\tau} < kT. \quad (6.41)$$

Для более коротких, чем в (6.40) промежутков времени, мы должны были бы заменить  $\delta$ -функцию в (6.39) более широким максимумом. Так как  $\delta$ -функция выражает сохранение энергии, то создается впечатление, что в течение малых промежутков времени энергия может не сохраняться. Это неверно. Мы должны помнить, что полная энергия включает, наряду с невозмущенной энергией  $E(k, l)$ , энергию возмущения. Из общих принципов следует, что полная энергия всегда сохраняется точно, но она равна невозмущенной энергии только спустя долгое время после того, как процесс столкновения наверняка закончился. В этой связи мы можем интерпретировать  $\hbar/kT$  как продолжительность столкновения, а неравенство (6.41) считать условием того, что продолжительность столкновения должна быть меньше, чем время между последовательными столкновениями.

Типичным примером возмущения является замена некоторого количества атомов в решетке чужеродными атомами. В этом случае применение первого приближения теории возмущений, строго говоря, не является допустимым, если только новые атомы не очень сходны с теми, которых они заменили. Нам следовало бы применять вместо (6.39) более точное выражение для вероятности рассеяния отдельным центром. Это не изменит ни вид уравнения (6.39), ни пропорциональность вероятности рассеяния числу центров.

Угловое распределение рассеянных электронов будет очень сложным. Однако ввиду того, что рассеивающий центр имеет размеры порядка атомного радиуса и эффективная длина волны электрона ( $2\pi/k$ )

имеет тот же порядок величины (если только мы не имеем в виду почти полную или почти пустую полосу), то мы можем ожидать, что отклонения на большие углы происходят примерно так же часто, как и отклонения на малые углы, а следовательно, имеет смысл произвести усреднение по направлениям импульсов вдоль энергетической поверхности и использовать представление о времени столкновений, введенное выше. Более точное рассмотрение потребовало бы решения интегрального уравнения, но наши сведения об энергетической поверхности и о вероятности рассеяния обычно недостаточны для того, чтобы это было оправдано.

Аналогичным образом обстоит дело, когда в решетке имеются атомы в промежутках между узлами или когда некоторых атомов недостает. Последние два рода нарушений всегда встречаются в ограниченном количестве, но замена атомов в некоторых случаях может дойти до такой степени, что чужие атомы будут составлять значительную долю. Если в кристалле, состоящем из атомов типа  $A$ , все большее количество будет заменяться атомами  $B$ , то в конце концов мы приблизимся к чистой решетке типа  $B$  (если предполагать, что не происходит изменения структуры), и в этом случае электроны опять будут перемещаться без сопротивления. Эта задача была рассмотрена Нордгеймом [49], который исходил из идеальной решетки с потенциалом, равным среднему от потенциалов каждого типа, взятых с весами, пропорциональными концентрациям атомов. В этом случае, рассматривая отклонение от среднего потенциала как малое возмущение, легко показать, что вероятность рассеяния пропорциональна  $c(1-c)$ , где  $c$  — концентрация. Этот закон во многих случаях хорошо согласуется с экспериментом. Как было показано Моттом [42], типичные исключения из этого закона обязаны изменению числа электронов и степени заполнения различных полос в зависимости от концентрации.

Другие нарушения решетки, такие, как границы зерен и дислокации, представляют значительные трудности для количественного рассмотрения.

#### § 4. Влияние колебаний решетки. Общее рассмотрение

Если атомы смещены относительно своих положений в идеальной решетке, то потенциал  $V(\mathbf{r})$  изменится на величину

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{n,j} W_j(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) \cdot \mathbf{u}_{n,j}. \quad (6.42)$$

Здесь  $\mathbf{u}_{n,j}$  — смещение атома  $n$ ,  $j$ , как и в гл. 1,  $W_j$  характеризует изменение потенциала при бесконечно малом смещении атома, которое, как было показано, зависит только от положения точки  $\mathbf{r}$  относительно ячейки  $n$ . Члены второго и более высокого порядков по смещениям не учитываются.

Удобно выразить смещения через нормальные координаты. Применяя формулу (1.30), имеем

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{f}, s} \sum_{\mathbf{n}, j} W_j(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}) \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}}} q(\mathbf{f}, s). \quad (6.43)$$

Нормальная координата  $q(\mathbf{f}, s)$ , как известно, имеет матричные элементы, соответствующие только такому переходу, при котором квантовое число  $N(\mathbf{f}, s)$  меняется на единицу. Следовательно, возмущение (6.43) может вызвать только такие переходы, при которых электрон рассеивается с одновременным испусканием или поглощением фонона.

Для определенности мы рассмотрим случай поглощения. Применяя выражение (1.63) для матричного элемента нормальной координаты, находим выражение матричного элемента  $W$ , соответствующего переходу от  $\mathbf{k}$  к  $\mathbf{k}'$  с поглощением фонона  $\mathbf{f}, s$ , в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}', l' | W | \mathbf{k}, l; \mathbf{f}, s \rangle = \\ = \sum_{\mathbf{n}, j} \int d^3r \psi_{\mathbf{k}', l'}^*(\mathbf{r}) W_j(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}) \psi_{\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}) \times \\ \times \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \left[ \frac{\hbar N(\mathbf{f}, s)}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, s)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Переноса в  $\mathbf{n}$ -м члене начало координат в точку  $\mathbf{a}_{\mathbf{n}}$  и вспоминая теорему Блоха (4.7), имеем

$$\begin{aligned} \sum_j \int d^3r \psi_{\mathbf{k}', l'}^*(\mathbf{r}) W_j(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}) \times \\ \times \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) \left[ \frac{\hbar N(\mathbf{f}, s)}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, s)} \right]^{1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{f} + \mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}}}. \end{aligned} \quad (6.45)$$

Последняя сумма опять обращается в нуль, если не выполнено условие

$$\mathbf{f} + \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}, \quad (6.46)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки. При столкновении электронов и фононов волновой вектор сохраняется с точностью до вектора обратной решетки. Ввиду того что  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{k}$  ограничены основной ячейкой обратной решетки, существует только один возможный вектор  $\mathbf{f}$ , соответствующий заданным  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , и только один вектор  $\mathbf{k}'$  при заданных  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{f}$ .

Найдем так же, как и при выводе формулы (6.39), вероятность рассеяния за единицу времени. Она равна

$$| \langle \mathbf{k}', l' | A | \mathbf{k}, l; s \rangle |^2 \delta [E_{l'}(\mathbf{k}') - E_l(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{f}, s)] N(\mathbf{f}, s), \quad (6.47)$$

где

$$\begin{aligned} & (k', l' | A | k, l; s) = \\ & = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \sum_j N \int \psi_{k', l'}^*(\mathbf{r}) W_j(\mathbf{r}) \psi_{k, l}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}_j(\mathbf{f}, s) \left( \frac{\hbar}{2M^{(N)}\omega(\mathbf{f}, s)} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (6.48)$$

а  $\mathbf{f}$  определяется условием (6.46). Это выражение дает в то же время вероятность излучения фонона с волновым вектором  $-\mathbf{f}$ , если только мы изменим знак  $\omega$  в аргументе  $\delta$ -функции в (6.47) и заменим  $N(\mathbf{f}, s)$  на  $N(-\mathbf{f}, s) + 1$ .

Теперь мы можем использовать этот результат в уравнении Больцмана для нахождения распределения электронов. Правда, при этом мы опять должны принять предположения 1 и 2 предыдущего параграфа. Это дает

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathbf{k}, l) = & \sum_{k', l', \sigma} |(\mathbf{k}', l' | A | \mathbf{k}, l, \sigma)|^2 \delta [E_{l'}(\mathbf{k}') - E_l(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{f}, \sigma)] \times \\ & \times \{ [N(\mathbf{f}, \sigma) + 1] n(\mathbf{k}', l') [1 - n(\mathbf{k}, l)] - N(\mathbf{f}, \sigma) n(\mathbf{k}, l) \times \\ & \times [1 - n(\mathbf{k}', l')] \}. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Здесь мы опять использовали схему разделения положительных и отрицательных частот, введенную при помощи формул (1.33) и (1.64). Члены, которые записаны в явной форме в формуле (6.49), для положительных  $\sigma$  дают соответственно поглощение фонона  $\mathbf{f}, s$  и переход электрона из  $\mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}'$  или обратный процесс. Отрицательное  $\sigma$  означает испускание фонона с волновым вектором  $-\mathbf{f}$ , вместо поглощения фонона с вектором  $\mathbf{f}$ , или обратный процесс. Для заданных  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$   $\delta$ -функция дает возможность осуществиться самое большее одному из этих случаев.

Аналогичным образом изменение распределения фононов дается уравнением

$$\begin{aligned} \dot{N}(\mathbf{f}, s) = & 2 \sum_{k, l, l'} |(\mathbf{k}', l' | A | \mathbf{k}, l, s)|^2 \delta [E_{l'}(\mathbf{k}') - E_l(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{f}', s)] \times \\ & \times \{ [N(\mathbf{f}, s) + 1] n(\mathbf{k}', l') [1 - n(\mathbf{k}, l)] - \\ & - N(\mathbf{f}, s) [1 - n(\mathbf{k}', l')] n(\mathbf{k}, l) \}, \end{aligned} \quad (6.50)$$

где, конечно, подразумевается, что  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  и  $\mathbf{f}$  связаны условием (6.46).

Выражения (6.49) и (6.50) обращаются в нуль, если мы подставим в качестве числа электронов функцию Ферми  $f(E)$  и для числа фононов его среднее значение, соответствующее данной температуре и равное  $N^0(\mathbf{f}, s)$ , согласно (2.4). Это следует из соотношений

$$\left. \begin{aligned} \frac{N^0(\mathbf{f}, s)}{N^0(\mathbf{f}, s) + 1} &= e^{-\hbar\omega(\mathbf{f}, s)/kT}, \\ \frac{f(E)}{1 - f(E)} &= e^{-(E - \eta)/kT}, \end{aligned} \right\} \quad (6.51)$$

Легко заметить, что в том случае, когда удовлетворяется закон сохранения энергии, так что  $\delta$ -функция не обращается в нуль, последняя скобка как в (6.49), так и в (6.50) является разностью между двумя членами, отношение которых, согласно (6.51), равно единице.

Отсюда видно, что распределение Ферми для электронов и распределение Планка для фононов являются стационарными относительно столкновений. Это, конечно, обеспечивается в общей форме принципами статистической механики.

Рассмотрим теперь малое отклонение от статистического равновесия, которое мы запишем в виде

$$\left. \begin{aligned} n(\mathbf{k}, l) &= f(E) - g(\mathbf{k}, l) \frac{df(E)}{dE} = f(E) + \frac{1}{kT} \frac{g}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}, \\ N(\mathbf{f}, s) &= N^0(\hbar\omega) - G(\mathbf{f}, s) \frac{dN^0}{d(\hbar\omega)} = N^0 + \frac{1}{kT} \frac{G}{(e^{\gamma}-1)(1-e^{-\gamma})}. \end{aligned} \right\} \quad (6.52)$$

Здесь мы использовали сокращенные обозначения:

$$\varepsilon = \frac{E - \eta}{kT}, \quad \gamma = \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (6.53)$$

Подставляя выражения (6.52) в (6.49) и (6.50) и ограничиваясь членами первого порядка по  $g$  и  $G$ , мы получаем

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathbf{k}, l) &= \frac{1}{kT} \sum_{\mathbf{k}', l', \sigma} |(\mathbf{k}', l' | A | \mathbf{k}, l, \sigma)|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \times \\ &\quad \times \frac{g' - g - G}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon'} + 1) |e^{\gamma} - 1|}; \end{aligned} \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}(\mathbf{f}, s) &= \frac{2}{kT} \sum_{\mathbf{k}, l, l'} |(\mathbf{k}', l' | A | \mathbf{k}, l, s)|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) \times \\ &\quad \times \frac{g' - g - G}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon'} + 1) |e^{\gamma} - 1|}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Аргументы  $E$ ,  $g$  и др. не записаны здесь в явной форме, но из контекста ясно, что, например,  $g$  означает  $g(\mathbf{k}, l)$ , а  $g'$  означает  $g(\mathbf{k}', l')$ .

Очевидно, что распределения (6.52) будут стационарными, если мы примем

$$g = \text{const}, \quad G = 0, \quad (6.56)$$

или

$$g = \lambda E, \quad G = \lambda \hbar\omega, \quad (6.57)$$

где  $\lambda$  — бесконечно малая константа. Действительно, из (6.52) ясно, что первое из этих решений соответствует бесконечно малому изменению  $\eta$ , а второе — бесконечно малому изменению температуры. Эти два параметра, конечно, связаны с сохранением числа электронов

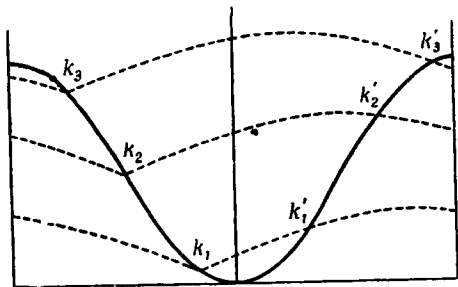
и законом сохранения энергии. Если бы столкновения были ограничены таким образом, чтобы вектор  $\mathbf{K}$  в (6.46) всегда бы равнялся нулю, как это действительно имело место для электрона, взаимодействующего с непрерывной упругой средой, то мы имели бы еще одно решение, а именно

$$g = \lambda k_x, \quad G = \lambda f_x, \quad (6.58)$$

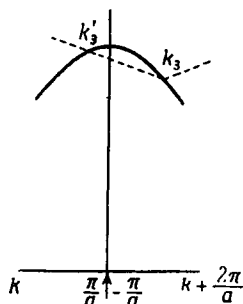
которое возникает вследствие закона сохранения полного волнового вектора. Распределение, модифицированное благодаря добавке (6.58), очевидно, соответствует наличию тока, так что в этих условиях ток мог бы сохраняться и в отсутствие электрического поля и мы имели бы бесконечную проводимость. Отсюда следует, что наличие процессов с  $\mathbf{K} \neq 0$ , или процессов, связанных с нерегулярностями иной природы, нежели электронно-фононные соударения, имеет жизненно важное значение для электрического сопротивления.

Положение является очень похожим на то, которое имело место для теплопроводности неметаллических кристаллов, рассмотренной в гл. 2, § 4.

Кривые, приведенные на фиг. 14, иллюстрируют возможные столкновения для одномерного случая. Сплошная линия соответствует



Фиг. 14.



Фиг. 14а.

кривой  $E(\mathbf{k})$  для одной полосы, а пунктирные линии изображают спектр частот  $\hbar\omega(\mathbf{f})$  для заданной поляризации, причем за начало координат взята какая-либо точка на электронной энергетической кривой. Очевидно, что пересечение двух кривых отвечает условию (6.46) и уравнениям сохранения энергии. Диаграмма выполнена в неправильном масштабе, так как в большинстве металлов энергии фононов значительно меньше электронных энергий, что неудобно для изображения.

На фиг. 14 показаны три случая. Если электрон находится сначала в точке  $k_1$ , то он может перейти в  $k'_1$ , и в этом случае условие для волновых векторов (6.46) будет удовлетворяться при  $\mathbf{K} = 0$ .

В случаях  $k_2$  и  $k_3$  разность  $k' - k$  превышает размеры основной ячейки, так что в обоих случаях

$$f = k' - k - \frac{2\pi}{a}.$$

В частности, в третьем случае  $f$  мало. Вспоминая, что область возможных значений  $k$  была выбрана чисто условно, мы видим, что более удобно изобразить последний случай на диаграмме типа приведенной на фиг. 14а, где верхняя часть предыдущей фиг. 14 изображена как функция волновых векторов, лежащих между 0 и  $2\pi/a$ . Это представление, которое особенно хорошо, когда мы имеем дело с почти заполненной полосой, совершенно эквивалентно предыдущему, но вектор обратной решетки в (6.46) в каждом случае имеет различное значение. Если окажется, что не происходит столкновений, которые требовали бы не равного нулю  $K$  в этом представлении (или при любом другом определении  $k$ ), то мы опять получали бы бесконечную проводимость. Стационарное неравновесное распределение, естественно, выглядело бы в новом представлении подобно (6.58).

В заключение этого параграфа мы произведем оценку матричного элемента (6.48). В него входит величина  $W_j(\mathbf{r})$  — изменение потенциала, обязанное бесконечно малому смещению атома. Разумно предположить, что при смещении атомов его поле просто смещается целиком вместе с ним, и в этом случае

$$W_j(\mathbf{r}) = \text{grad } U_j(\mathbf{r}), \quad (6.59)$$

где  $U_j$  — потенциал атома. Подставляя (6.59) в интеграл, стоящий в выражении (6.48), мы видим, что в случае  $k = k'$ ,  $l = l'$  он должен обратиться в нуль, так как в него входит множитель

$$\sum_j \int |\psi_{k\mathbf{l}}(\mathbf{r})|^2 \text{grad } U_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (6.60)$$

Вследствие периодичности квадрата волновой функции (теорема Блоха) мы можем заменить здесь потенциал ячейки средним по всем ячейкам, и в этом случае формула (6.60) представляет изменение энергии электрона при бесконечно малом смещении всей решетки, которое, естественно, должно равняться нулю. Следовательно, для  $l = l'$  интеграл в (6.48) обращается в нуль в предельном случае длинных акустических волн, для которых наряду с  $f = 0$  выполняется также равенство  $\omega(\mathbf{f}, s) = 0$ . Это будет важно для нас в дальнейшем. При  $l \neq l'$ , т. е. при переходах из одной полосы в другую, случай  $\omega = 0$  не осуществляется, так как два состояния в различных полосах с одним и тем же волновым вектором имеют разные энергии, и поэтому равенство  $\omega = 0$  противоречит энергетическому уравнению.

Ввиду этого разумно предположить, что при  $\omega(\mathbf{f}, s) = 0$  интеграл обращается в нуль, а при малых частотах он пропорционален  $\omega$ .



Таким образом, если вместо (6.48) мы напишем

$$(k', l' | A | k, l, s) = (k', l' | C | k, l, s) \sqrt{\omega(f, s)}, \quad (6.61)$$

то новая величина  $C$  скорее всего меняется по порядку величины меньше, чем  $A$ , и во всяком случае она стремится к константе при  $\omega \rightarrow 0$ , хотя этот предел может в общем случае зависеть от направления  $f$ , от состояния  $k$  и от поляризации  $s$ .

Для очень грубой оценки порядка величины мы можем рассматривать  $C$  как константу. Интеграл (6.48) имеет размерность энергии, деленной на смещение, и так как он описывает влияние смещения атомов только в одной из  $N$  ячеек, то мы можем считать, что он имеет величину порядка  $D\omega/Na\omega_0$ , где  $a$  — расстояние между атомами,  $D$  — электронная энергия порядка ширины полосы, а  $\omega_0$  — максимальная частота колебаний, введенная в гл. 2, § 1. При этом по порядку величины

$$C \sim \frac{D}{a\omega_0 \sqrt{M^{(N)}}}. \quad (6.62)$$

## § 5. Столкновения между электронами

В классической электронной теории металлов влияние столкновений между электронами совершенно не рассматривалось на том основании, что при столкновении между двумя свободными электронами импульс сохраняется, а поскольку электрический ток пропорционален общему импульсу электронов, то такие столкновения не меняют тока. Однако это рассуждение годится только для свободных электронов, и, как мы видели в предыдущем параграфе, для них мы могли бы применить то же самое рассуждение, что и при рассмотрении столкновений с волнами решетки. Если не учитывать структуру решетки, то столкновения с электронами и с упругими волнами недостаточны для того, чтобы создать сопротивление; если учесть структуру решетки, то оба процесса приведут к появлению сопротивления.

Однако, как мы увидим, столкновения между электронами в большинстве случаев менее важны в количественном отношении, чем столкновения электронов с фононами; исключением, возможно, является случай очень низких температур.

Матричный элемент электронного взаимодействия, соответствующий переходу, в котором один электрон меняет импульс с  $k_1$  на  $k'_1$ , а другой — с  $k_2$  на  $k'_2$  (мы опускаем здесь для простоты индекс  $l$ ), равен

$$\int \int \psi_{k_1}^*(r_1) \psi_{k_1}(r_1) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_{k_2}^*(r_2) \psi_{k_2}(r_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (6.63)$$

Из теоремы Блоха опять следует, что матричный элемент обращается в нуль, если не выполнено соотношение

$$k'_1 + k'_2 - k_1 - k_2 = K. \quad (6.64)$$

Для свободных электронов, когда волновые функции являются плоскими волнами,  $K$  должно обратиться в нуль, и при этом матричный элемент становится равным

$$\frac{4\pi e^2}{L^3 (\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1)^2}, \quad (6.65)$$

где  $L^3$  — объем.

Строго говоря, величина (6.65) при малых разностях импульсов становится слишком большой, так как закон Кулона дает очень плохое приближение. В истинной задаче двух тел это было бы верно, но если вспомнить, что, кроме рассматриваемых электронов, присутствуют и другие и что они нейтрализуют поле каждого электрона на больших расстояниях, то мы видим, что более правильным было бы взять в (6.63) экранированное кулоновское поле. В этом случае вместо (6.65) получался бы матричный элемент, расходящийся не так сильно.

Если электроны несвободны, то нужно ввести аналогичную поправку и, кроме того, следует принять во внимание тот факт, что взаимодействие между электронами в среднем уже учтено в определении волновых функций. Поэтому точное определение матричного элемента очень сложно. Однако естественно считать, что по порядку величины он равен примерно (6.65).

Обозначая произведение матричного элемента (6.63) на  $\sqrt{2\pi/\hbar}$  через

$$(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | I | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2),$$

мы находим, что столкновения электронов приводят к следующему члену в выражении для изменения числа электронов:

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathbf{k}) = & 2 \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}_2} |(\mathbf{k}', \mathbf{k}'_2 | I | \mathbf{k}, \mathbf{k}_2)|^2 \delta(E + E_2 - E' - E'_2) \times \\ & \times [n' n'_2 (1 - n)(1 - n_2) - n n_2 (1 - n')(1 - n'_2)], \end{aligned} \quad (6.66)$$

где различные аргументы  $n$  и  $E$  указаны штрихами или индексами, а волновой вектор  $\mathbf{k}'_2$  определяется условием (6.64). Опять-таки очевидно, что величина (6.66) обращается в нуль, когда  $n(\mathbf{k})$  является функцией распределения Ферми. В случае малых отклонений от равновесного состояния, описываемых формулой (6.52), получаем

$$\begin{aligned} \dot{n}(\mathbf{k}) = & \frac{2}{kT} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}_2} |(\mathbf{k}', \mathbf{k}'_2 | I | \mathbf{k}, \mathbf{k}_2)|^2 \delta(E + E_2 - E' - E'_2) \times \\ & \times \frac{g' + g'_2 - g - g_2}{(e^{\epsilon} + 1)(e^{\epsilon_2} + 1)(e^{-\epsilon'} + 1)(e^{-\epsilon'_2} + 1)}. \end{aligned} \quad (6.67)$$

Интересно оценить частоту столкновений для каждого электрона. Выберем некоторое состояние  $\mathbf{k}$ , соответствующее граничной области

распределения Ферми, а именно такой области, где разность  $E - \eta$  по порядку величины не превышает  $kT$ . Тогда число столкновений, испытываемых этими электронами, будет определяться вторым членом, стоящим в скобках в выражении (6.66), если положить в нем  $n = 1$ . Функция  $n_2$  обращается в нуль, если уровень  $E_2$  лежит выше указанной граничной области, а  $(1 - n')$  и  $(1 - n'_2)$  обращаются в нуль, когда уровни  $E'$  или  $E'_2$  лежат ниже этой граничной области.

Выберем величину  $k_2$ , соответствующую граничной области. Число возможных способов выбора  $k_2$  равно

$$kT \left( \frac{\partial Z}{\partial E} \right)_\eta. \quad (6.68)$$

Число способов выбора  $k'$  теперь меньше, чем (6.68), так как оно ограничено энергетическим уравнением. Если считать, что  $k'$  принимает все возможные значения (6.68), то разность энергий начального и конечного состояний будет находиться в некотором интервале  $D$ , величина которого сравнима с шириной энергетической полосы. Из этой области  $\delta$ -функция выбирает одно определенное значение изменения энергии (а именно, нуль), и это дает множитель порядка  $1/D$ . Следовательно, число членов суммы, которые участвуют в процессе, грубо говоря, равно

$$\frac{1}{D} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta^2. \quad (6.69)$$

Применяя оценку (6.65) к матричному элементу, считая, что мы имеем дело с единицей объема, и подставляя в качестве разности волновых векторов в знаменателе какое-то среднее значение порядка  $\pi/a$ , мы находим, что с точностью до численного множителя число столкновений в единицу времени равно

$$\frac{e^4 a^4}{\hbar D \pi^4} (kT)^2 \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta^2. \quad (6.70)$$

Величину  $dZ/dE$  мы можем оценить, взяв величину электронной плотности, которая для одновалентных металлов имеет порядок  $1/a^3$ , и разделив ее на электронную энергию, равную по порядку величины ширине полосы. Следовательно, частота столкновений равна

$$\frac{1}{\pi^4} \left( \frac{e^2}{a} \right)^2 \frac{(kT)^2}{\hbar D^3}. \quad (6.71)$$

Приняв, что  $a$  имеет величину порядка  $2 \cdot 10^{-8}$  см и  $D \approx 2$  эв, мы приходим к выводу, что частота столкновений при комнатной температуре равна  $5 \cdot 10^{11}$  сек.<sup>-1</sup>.

Из дальнейшего будет ясно, что эта величина заметно меньше частоты столкновений, вызванных другими причинами,

## § 6. Столкновения при высоких температурах

Если температура значительно выше характеристической дебаевской температуры  $\Theta$  и, следовательно, величина  $kT$  велика по сравнению с  $\hbar\omega$  для всех упругих волн, то задача значительно упрощается. Во-первых, при этом в общем случае можно утверждать, что столкновения между фононами достаточно часты для того, чтобы поддерживать равновесное фононное распределение; это мы докажем позже. Поэтому мы можем положить в (6.54)  $G = 0$  и вообще не пользоваться уравнением (6.55). Более того, энергия фононов всегда мала по сравнению с энергией электронов, так что мы можем рассматривать столкновения как упругие. Мы можем также считать  $\gamma$  в уравнении (6.54) малой величиной, так что  $e'$  можно заменить на  $e$ , а  $(e\tau - 1)$  — на  $\gamma$ . Если мы теперь учтем внешнее электрическое поле [см. (5.9)] и представим величину матричного элемента согласно формуле (6.61), то мы придем к соотношению

$$\frac{2}{\hbar} \sum_{k', l', s} |C|^2 \delta(E' - E)(g' - g) kT = eFv_{\alpha}. \quad (6.72)$$

Множитель 2 появляется здесь вследствие того, что мы сложили поглощение и излучение, поэтому поляризационное число  $s$  принимает теперь только положительные значения.

Уравнение (6.72) — это интегральное уравнение с интегралом по энергетической поверхности. Уравнение такого типа было рассмотрено в § 1 настоящей главы. При этом, в частности, была показана справедливость закона Видемана — Франца и других следствий теории, основанных на представлении о времени столкновений в том случае, если все столкновения могли считаться упругими.

Далее, мы видим, что в левой части уравнения (6.72) температура входит только в виде множителя  $kT$  и что поэтому решение этого интегрального уравнения  $g(\mathbf{k})$  обратно пропорционально температуре. Это хорошо известный из опыта закон для чистых металлов при высоких температурах.

Если нельзя пренебречь загрязнениями и нарушениями решетки, то в левой части уравнения мы должны учесть соответствующие столкновения. Части сопротивления, происходящие от столкновений различного типа, будут аддитивными, если функция  $g$ , являющаяся решением уравнения для каждого типа столкновения, одна и та же во всех случаях. Это утверждение правильно, если представление о времени столкновений применимо к обоим типам столкновений, а также в случае изотропии. В общем случае отклонения от аддитивности вряд ли будут велики.

Чтобы оценить порядок величины проводимости, мы будем считать величину  $C$  в (6.72) константой. В этом случае интегральному

уравнению удовлетворяет функция

$$g = eF\varphi_{x\tau}.$$

При этом член с  $g'$  обращается в нуль вследствие симметрии. Время столкновений  $\tau$  равно

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{\hbar} kT \frac{dZ}{dE} |C|^2. \quad (6.73)$$

Используя оценку (6.62) для  $C$ , мы получим

$$\frac{2D^2 kT}{\hbar a^2 \omega_0^2 \rho} \frac{dZ}{dE},$$

где вместо  $M^{(N)}$  мы подставили массу единицы объема, равную плотности  $\rho$ . По порядку величины  $dZ/dE$  равно  $Z/D$ , а  $\rho/Z$  — массе атома  $M$ . Так как  $Ma^2\omega_0^2$  есть потенциальная энергия смещения атома на расстояние  $a$ , то она опять имеет порядок электронной энергии, т. е.  $D$ . Это дает окончательно следующую грубую оценку:

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{kT}{\hbar}. \quad (6.74)$$

Полученная формула дает правильную по порядку величины проводимость нормального металла. Если принять оценку (6.71), то формула показывает также, что электронные соударения несущественны.

Остается только доказать правильность предположения о том, что колебания решетки поддерживаются в состоянии равновесия благодаря взаимодействию фононов. Это означает, что фонон сталкивается с другими фононами чаще, чем с электронами.

Мы можем оценить среднее время столкновения для фонона при помощи уравнения (6.50) тем же способом, каким мы выводили формулу (6.73). В результате находим

$$\frac{1}{\tau_{\text{ф.э.}}} \sim 2 |C|^2 \omega kT \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta \frac{1}{D} \quad (6.75)$$

и, следовательно, из (6.73) получаем

$$\frac{\tau_{\text{ф.э.}}}{\tau_{\text{э.}}} \sim \frac{D}{\hbar \omega}. \quad (6.76)$$

Если принять  $\tau_{\text{э.}} \sim 10^{-13}$ , то получим для  $\tau_{\text{ф.э.}}$  значение порядка  $10^{-11}$ . Это значение следовало бы сравнить с временем столкновения фононов друг с другом, которое может быть оценено из теплопроводности неметаллических кристаллов и при комнатной температуре также имеет порядок  $10^{-13}$  сек. Поэтому естественно предположить, что фононы находятся в равновесии.

### § 7. Низкие температуры

Задача становится значительно более сложной, когда температура сравнима с дебаевской температурой  $\Theta$ , и мы обсудим только предельный случай, а именно случай, когда  $T \ll \Theta$ . При этом мы уже не можем пренебрегать передачей энергии при столкновениях, так как для столкновений, существенных в данной задаче, величина передаваемой энергии оказывается порядка  $kT$ . Теперь в уравнениях (6.54) и (6.55) играют роль только малые значения  $f$ , для которых  $\hbar\omega$  имеет величину самое большее порядка  $kT$ . Если  $\omega$  больше, то поглощение таких фононов не происходит, так как их число очень мало, а излучение не имеет места, так как нет электрона, который мог бы потерять столь большую энергию. Как было впервые показано Блохом, это объясняет, почему сопротивление идеального металла стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ , несмотря на нулевые колебания решетки, которые связаны с возможностью испускания фононов. В этом отношении положение радикально отличается от того, которое имеет место при рассеянии рентгеновских лучей (см. гл. 3); в том случае мы видели, что нулевые колебания дают конечное случайное рассеяние даже при  $T = 0$ . Эта разница возникает вследствие того, что в задаче о проводимости сами электроны находятся почти в равновесии при низкой температуре, так что процессы с большой передачей энергии от электронов к решетке исключаются.

Время столкновений можно теперь определить следующим образом.

Для заданного электронного состояния  $\mathbf{k}$  можно написать энергетическое уравнение, применяя при этом также условие (6.46) для волнового вектора при  $\mathbf{K} = 0$ :

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{f}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{f}, s) = 0,$$

или с точностью до величин первого порядка малости

$$\hbar\mathbf{f} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{f}, s) = 0. \quad (6.77)$$

Если не учитывать это условие, то число значений  $f$  с абсолютной величиной в интервале от  $f$  до  $f + df$  равно

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi f^2 df.$$

Однако эти значения  $f$  будут в общем случае нарушать энергетическое условие (6.77) на величину порядка  $\hbar f v$ , где  $v$  — скорость электрона и поэтому  $\delta$ -функция в уравнении (6.49) уменьшит число допустимых значений  $f$ , так что последнее станет равным

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{v} f df.$$

Так как, согласно (6.61), квадрат матричного элемента содержит множитель  $\omega$ , который для малых  $f$  также пропорционален  $f$ , мы видим,

что фононы с волновыми векторами, меньшими  $f$ , дают в (6.49) часть, пропорциональную  $f^3$ . Далее, столкновения, в которых  $\hbar\omega(f, s)$  превышает  $kT$ , очень редки, так что частота столкновений пропорциональна  $T^3$ .

Это, однако, не означает, что сопротивление будет пропорционально  $T^3$ , так как малые  $f$  означают также малые отклонения электронов. Мы видели, что, согласно формуле (6.21), эффективность рассеяния на малые углы пропорциональна квадрату угла, и так как в настоящей задаче угол пропорционален  $f$ , а следовательно, и  $kT$ , то мы можем ожидать, что сопротивление будет пропорционально  $T^6$ .

Формула для сопротивления, находящаяся в согласии с этим асимптотическим законом, была выведена Блохом в предположении об изотропии электронного движения. При этом он рассматривал упругие волны в изотропной непрерывной среде с некоторой максимальной частотой, как и в модели Дебая, и считал, что фононы всегда находятся в равновесии. Блох считал также, что константа  $C$  в формуле (6.61) постоянна для продольных упругих волн и равна нулю для поперечных волн. Результат связывает коэффициент при  $T^6$  в формуле для низких температур с коэффициентом в линейном законе для высоких температур и дебаевской температурой  $\Theta$ . Это соотношение оказывается в лучшем согласии с экспериментом, чем можно было бы ожидать, принимая во внимание то большое количество приближений, которое лежит в его основе.

Это особенно проявляется в том обстоятельстве, что время столкновений фононов с фононами очень быстро возрастает при низких температурах. Теплопроводность неметаллических кристаллов изменяется по крайней мере по закону  $1/T$ , пригодному при высоких температурах. Так как теплоемкость уменьшается пропорционально  $T^3$ , то это означает, что время столкновений увеличивается по крайней мере, как  $1/T^4$ . С другой стороны, отношение числа фононов к числу электронов в граничной области пропорционально  $T^2$ . Мы видели, что частота столкновений фононов с электронами, приходящаяся на один электрон, пропорциональна  $T^6$  и ввиду этого та же частота, отнесенная к одному фонону, пропорциональна  $T$ . (Множитель, соответствующий малости отклонения, здесь не появляется; хотя столкновение приводит к очень малому отклонению электрона, оно имеет следствием либо полное исчезновение фотона, либо создание нового фонона.)

Важным моментом является то обстоятельство, что, как мы видели в гл. 2, § 4, столкновения, при которых меняется полный волновой вектор фононов (столкновения с перебросом), очень редки при низких температурах. Если взаимодействие электронов с фононами не приведет к таким процессам, то равновесие зависит от фонон-фононных столкновений с перебросом, и мы могли бы ожидать, что сопротивление будет экспоненциально уменьшаться при низких температурах.

Поэтому очень важно рассмотреть столкновения с перебросом, т. е. такие, для которых в условии (6.46)  $K \neq 0$ . Так как при низких

температурах  $f$  должно быть мало для всех столкновений, то мы видим, что разность  $k - k'$  должна приблизительно равняться  $K$ , т. е. начальное и конечное состояния должны быть почти эквивалентными. Это означает, что вектор  $k$  должен лежать вблизи границы зоны, а  $k'$  — вблизи противоположной границы.

В частном случае полосы, имеющей минимум энергии вблизи  $k = 0$  и содержащей малое число электронов, состояния вблизи границы зоны являются практически пустыми, так как число заполнения имеет порядок  $e^{-D/kT}$ , где  $D$  — энергия порядка ширины полосы. Эта экспонента ничтожно мала при низких температурах, и в этом случае процессы переброса, а следовательно, и сопротивление, ограничены столкновениями фононов с фононами и должны зависеть от температуры экспоненциально.

То же относится и к случаю с малым числом свободных мест в почти заполненной полосе с тем отличием, что при этом мы в соответствии с диаграммой, приведенной на фиг. 14а, должны изменить наше условие для волновых векторов, а вместе с ним и определение процессов переброса.

Это положение можно сделать более наглядным, заметив, что в первом случае столкновения между электронами и фононами вызывают дрейф фононов в направлении движения электронов. Если скорости дрейфа одинаковы, то дальнейшие столкновения будут приводить к ускорению электронов с такой же вероятностью, что и к замедлению.

То же справедливо и для почти заполненной полосы, только ток в этом случае переносится небольшим числом дырок в электронном распределении, которые, являясь положительными носителями, стремятся вызвать дрейф фононов в направлении, противоположном тому, которое было в предыдущем случае.

В металле, в котором одна полоса почти пустая и одна почти заполненная, электроны в одной полосе стремятся вызвать дрейф фононов в одном направлении, а дырки в другой стремятся вызвать дрейф в противоположном направлении. Обычно утверждается, что в этом случае равновесие всегда может быть установлено, но в действительности это справедливо только в том случае, если число электронов в одной полосе равно числу дырок в другой.

Равновесие, повидимому, всегда может установиться в том случае, когда энергетическая поверхность  $E(k) = \eta$  пересекает границу зоны, так как в этом случае смещение всего электронного распределения может быть восстановлено с использованием фононов всех направлений.

Однако представляется маловероятным, чтобы это имело место в щелочных металлах, так как они имеют объемноцентрированные кубические решетки с одним электроном на атом. При этом полоса заполнена как раз наполовину, и даже при простых предположениях, использованных в гл. 4, § 2 (см. фиг. 8), энергетическая



поверхность, которая делит зону на две части, является кубом, который соприкасается с границей только своими углами.

В таких случаях должен участвовать какой-то другой механизм, и возможно, что это — столкновения между электронами. Раньше мы нашли, что такие столкновения не имеют значения при высоких температурах, но так как они дают время столкновения, пропорциональное  $T^{-2}$  [см. (6.7)], то, сравнивая это с временем столкновения с фононами, пропорциональным  $T^{-5}$ , мы приходим к выводу, что столкновения электронов с электронами неизбежно должны стать преобладающими.

Условие существования столкновений с перебросом между электронами, т. е. столкновений с  $K \neq 0$  в условии (6.64), сводится к тому, что поверхность Ферми должна доходить по крайней мере до половины промежутка от центра до ближайшей границы зоны. Например, если точка, находящаяся на полпути от границы (это расстояние равно  $K/4$ , если  $K$  — вектор обратной решетки, соответствующий этой части границы), лежит на энергетической поверхности, то мы можем взять переход

$$k_1 = k_2 = -k'_1 = -k'_2 = \frac{1}{4} K,$$

который удовлетворяет (6.64) и энергетическому уравнению. Для поверхности Ферми большого размера такие случаи осуществляются еще легче с малым углом между  $k_1$  и  $k_2$ .

Это условие наверняка выполняется в щелочных металлах, и поэтому легко понять, почему их проводимость не возрастает экспоненциально при низких температурах. Однако очень трудно понять, почему при этих обстоятельствах закон  $T^6$ , который учитывает только столкновения электронов с фононами, и даже множитель, получающийся из простой теории Блоха, находятся в таком хорошем согласии с экспериментом. Трудно также понять, почему в случае более сложных структур не могло бы возникнуть такое положение, при котором число электронов проводимости будет настолько малым, что даже столкновений между электронами будет недостаточно, чтобы дать разумную величину сопротивления.

Мы закончим этот параграф замечанием о теплопроводности. Для высоких температур задача решается тем, что столкновения действительно являются упругими, так что в соответствии с § 2 настоящей главы применим закон Видемана — Франца.

При очень низких температурах мы можем найти температурную зависимость с помощью соображений, сходных с применявшимися в случае электропроводности. Однако в то время как столкновения электронов с фононами при низких температурах недостаточны для того, чтобы прекратить дрейф электронов, так как они отклоняют электроны лишь на малые углы, эти столкновения являются вполне

достаточными для того, чтобы привести электроны в состояние, соответствующее температуре их окружения, так как при каждом столкновении энергия электрона может измениться на величину порядка  $kT$ . Для изменения температуры электронного газа только это и нужно. Поэтому эффективное время столкновений в данном случае пропорционально  $T^{-3}$ , а не  $T^{-5}$ , как это было раньше.

Так как теплоемкость электронного газа пропорциональна  $T$ , то теплопроводность оказывается пропорциональной  $T^{-2}$  при низких температурах.

Этот закон не подвержен сомнениям, связанным с существованием процессов переброса. Основанием для этого является тот факт, что определение теплопроводности относится к такому состоянию, при котором нет электрического тока; как и в § 2 настоящей главы, нам следует допустить существование электрического поля, которое обеспечивает отсутствие тока. Поэтому дрейф электронов отсутствует, в связи с чем отсутствует тенденция к возникновению дрейфа фононов.

Фононы в принципе участвуют в теплопроводности, однако, как мы видели, они сталкиваются с электронами гораздо чаще, чем между собой, и поэтому их время столкновений гораздо меньше, чем в изоляторе. Так как их теплоемкость мала, то доля, которую они вносят в общий перенос тепла, совершенно ничтожна.

### § 8. О применимости сделанных предположений

В § 3 настоящей главы я подчеркнул важность двух предположений, которые использовались в наших основных рассуждениях. В частности, предположение 2 заключалось в выполнении неравенства  $\hbar/\tau < kT$ . Но при высоких температурах наша оценка (6.74) показала, что эти величины одного порядка. Взяв более точные цифры для  $\tau$  из измеренных значений проводимости, Мотт и Джонс [46] приводят следующие значения времени столкновений для щелочных металлов:

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
$\tau \cdot 10^{14}$	0,86	3,1	4,4	2,7	2,1

Приведенные значения  $\tau$  следует сравнить с  $\hbar/kT \sim 2,5 \cdot 10^{-14}$ . Отсюда видно, что предположение 2 выполняется, вообще говоря, плохо и положение ухудшается еще более в случае грязных образцов или сплавов. Так как и при высоких температурах  $1/\tau \sim T$ , то изменение температуры в этой области не улучшает дела. Однако при низких температурах, где время столкновений возрастает быстрее, наше предположение в общем является справедливым. Для неидеального образца оно опять может нарушиться при низких температурах,

где сопротивление обязано главным образом загрязнениям и стремится к постоянному пределу.

Поэтому может показаться, что вся теория явлений переноса стоит на очень шатком основании. Однако, как показал Ландау, до тех пор пока мы имеем дело только с упругими столкновениями, те же результаты могут быть получены и без предположения 2 при помощи несколько иного подхода.

В действительности во всех тех случаях, когда возникали сомнения в правильности этого предположения, а именно при высоких температурах и в условиях, когда главную роль играет остаточное сопротивление, связанное с примесями, мы имеем дело с упругими столкновениями, и поэтому они представляют собой наиболее критический случай.

Рассуждение Ландау (полное изложение было дано Пайерлсом [54]) начинается с рассмотрения электронов в статическом поле. Предполагается, что последнее обусловлено как периодическим потенциалом идеальной решетки, так и влиянием нерегулярных возмущений. В этом комбинированном поле энергия продолжает сохраняться, и мы можем определить число состояний на единичный интервал энергии, которое мы опять обозначим через  $dZ/dE$ . Мы рассмотрим большое число электронов, распределенных по этим состояниям, так что число электронов в интервале  $dE$  равно

$$2 \frac{dZ}{dE} f(E) dE,$$

где  $f(E)$  — произвольная функция, не обязательно имеющая отношение к функции Ферми. Так как мы не учитываем никаких процессов, которые могли бы изменить энергию, то любое такое распределение останется стационарным.

Теперь представим себе ту же систему в бесконечно малом электрическом поле. Из общих принципов статистической механики мы заключаем, что если нерегулярная часть потенциала достаточно велика, то это приведет к стационарному состоянию с током, который пропорционален полю. Более того, так как электрическое поле способно изменить электронную энергию лишь на чрезвычайно малую величину, то участие в полном токе электронов определенной энергии будет зависеть только от значения функции распределения для этой энергии и ее ближайшей окрестности.

Нам известно также, что ток должен обратиться в нуль, если  $f(E)$  является константой, так как вещество с однородным распределением электронов по всем энергиям в энергетической полосе должно вести себя как изолятор. Поэтому выражение для полного тока должно иметь вид

$$J = e^2 F \int Q(E) \frac{df}{dE} dE, \quad (6.78)$$

где  $Q(E)$  — какая-то функция от энергии. Это выражение имеет тот же вид, что и формула (6.14), и действительно, большая часть теории, развитой в § 1 настоящей главы, может быть воспроизведена таким же образом.

Важнейшим обстоятельством является следующее: из определения (6.78) следует, что функция  $Q(E)$  зависит только от свойств электронов с энергиями, очень близкими к  $E$ , и так как это должно быть справедливо для любой функции распределения  $f(E)$ , то отсюда не возникают какие-либо ограничения температуры. Далее, нас интересует зависимость  $Q(E)$  от величины нерегулярной части потенциала. Если эта часть очень мала, то несомненно, что предположение 2 выполняется и мы можем использовать результаты предыдущих параграфов. Это дает

$$Q(E) = 2\bar{v}_x^2 \tau \frac{dZ}{dE},$$

где время столкновения  $\tau$  обратно пропорционально квадрату нерегулярной части потенциала и вычисляется согласно § 3 настоящей главы. Этот вывод справедлив до тех пор, пока  $\hbar/\tau < kT$ . Но так как температура не входит ни в механизм рассеяния, ни в определение функции  $Q(E)$ , то это неравенство не может давать истинной границы пропорциональности между  $1/\tau$  и квадратом потенциала. Действительно, единственная величина с размерностью энергии, которая входит в наше рассмотрение, — это энергия электрона, отсчитываемая от ближайшего края полосы.

Отсюда следует, что граница пропорциональности определяется неравенством

$$\frac{\hbar}{\tau} < \eta, \quad (6.79)$$

где  $\eta$  отсчитывается от ближайшего края полосы. Это неравенство гораздо слабее, нежели (6.41), и практически всегда выполняется в металле.

Отсюда следует также, что правильность оценок, произведенных в § 6 настоящей главы, ограничена только неравенством (6.79), так как в высокотемпературной области смещения атомов могут рассматриваться как статические (энергия, передаваемая электронам ничтожна), и рассуждение Ландау применимо к этому случаю.

В настоящее время проводятся теоретические исследования с целью еще более детального освещения этого вопроса. Одно из таких исследований имеется в недавней статье Ван Вирингена [75]; оно основывается на теории возмущений, развитой в § 3 настоящей главы, но, помимо членов второго порядка по потенциалу  $W$ , включает и члены четвертого порядка. При этом оказывается, что поправочные члены порядка  $\hbar/\tau kT$  не возникают и что все поправки имеют порядок  $\hbar/\tau\eta$ . Хотя само по себе это не доказывает правильности первого

приближения вплоть до границы (6.79), но тем не менее служит полезным подтверждением рассуждения Ландау.

На основании изложенного создается впечатление, что в обычной теории проводимости вопрос о пределах применимости обычного подхода является довольно академическим. Похоже на то, что обычные методы приводят к правильным результатам практически во всех случаях, когда мы можем разделить силы на части, определяющие „невозмущенное“ движение электрона и „столкновения“, причем влияние последних ограничено условием типа (6.79). Однако имеются случаи, когда такое разделение невозможно, например в задачах о сопротивлении сплавов или жидкостей, к которым я вернусь ниже, при рассмотрении сопротивления в магнитном поле.

## Глава 7

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

#### § 1. Парамагнетизм

В этом и нескольких последующих параграфах мы займемся влиянием магнитных полей на металлы, находящиеся в условиях теплового равновесия. После этого мы рассмотрим влияние полей на явления переноса.

Простейшая задача — это парамагнетизм, т. е. ориентация электронных спинов во внешнем магнитном поле. В поле с напряженностью  $H$  энергия электрона равна

$$E_l(\mathbf{k}) \pm \mu H, \quad (7.1)$$

где  $\mu = e\hbar/2mc$  — магнетон Бора; знак в (7.1) зависит от значения проекции электронного спина в направлении поля, которая может равняться  $1/2$  или  $-1/2$ . Распределение электронов по состояниям с энергией (7.1) опять дается функцией Ферми с одним и тем же значением  $\eta$  для электронов с разными направлениями спина.

Так как функция Ферми зависит только от разности  $E - \eta$ , то это эквивалентно увеличению параметра  $\eta$  на  $\mu H$  для электронов одного направления спина и такому же уменьшению для другого. Поэтому, если мы обозначим через  $N(\eta)$  даваемое формулой (4.51) полное число электронов в отсутствие магнитного поля, то числа электронов с разными направлениями спина будут равны

$$\begin{aligned} N_+ &= \frac{1}{2} N(\eta + \mu H), \\ N_- &= \frac{1}{2} N(\eta - \mu H). \end{aligned} \quad (7.2)$$

Практически поле всегда так мало, что мы можем приближенно заменить формулы (7.2) следующими:

$$\begin{aligned} N_+ &= \frac{1}{2} N(\eta) + \frac{1}{2} \mu H \frac{dN}{d\eta}, \\ N_- &= \frac{1}{2} N(\eta) - \frac{1}{2} \mu H \frac{dN}{d\eta}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Складывая эти уравнения, мы видим, что полное число электронов равно  $N(\eta)$ , и так как это число должно быть тем же, что и при

$H = 0$ , то отсюда следует, что в рассматриваемом приближении  $\eta$  не зависит от  $H$ . (К этому выводу можно было бы также прийти и непосредственно, приняв во внимание тот факт, что  $\eta$  не может зависеть от знака  $H$  и поэтому не может содержать поправку первого порядка.)

Если температура достаточно низка, чтобы считать электронный газ вырожденным, то из  $N(\eta)$  можно заменить основным членом соотношения (4.51):

$$\begin{aligned} N_+ &= Z(\eta) + \mu H \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta, \\ N_- &= Z(\eta) - \mu H \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Отсюда следует, что магнитный момент равен

$$M = \mu(N_+ - N_-) = 2\mu^2 H \left( \frac{dZ}{dE} \right)_\eta. \quad (7.5)$$

Таким образом, парамагнитная восприимчивость не зависит от температуры и связана с линейным членом в теплоемкости [см. (4.57)]. Однако так как мы пренебрегли взаимодействием между электронами, которое, как мы увидим в следующей главе, вероятно, влияет на парамагнетизм в большей степени, чем на теплоемкость, то полученный результат не следует понимать слишком буквально.

Как и электронная теплоемкость, парамагнетизм является наибольшим в случае узкой энергетической полосы, в которой вырождение снимается при более низкой температуре, поэтому нам скорее следовало бы вместо формулы (7.4) применять формулу (7.3). Мотт (см. книгу Мотта и Джонса [46]) применил это соображение для рассмотрения переходных элементов, таких, как палладий и платина, которые содержат незаполненную внутреннюю оболочку. Электронные состояния, соответствующие этим внутренним оболочкам, сами по себе приведут к узким энергетическим полосам, так как перекрытие волновых функций между соседними атомами мало и ввиду этого применимо приближение, использованное в гл. 4, § 2. Задача усложняется благодаря присутствию внешних электронов, но большее значение  $dZ/dE$ , обусловленное внутренней оболочкой, сохраняется.

Результат (7.5), указывающий на возможность большого не зависящего от температуры парамагнетизма, впервые был получен Паули в его статье [50], которая послужила началом развития квантовой теории металлов.

## § 2. Диамагнетизм свободных электронов (теория Ландау)

В предыдущем параграфе мы рассмотрели влияние магнитного поля на спин электрона. Теперь мы должны рассмотреть влияние этого поля на электронную орбиту. Это более трудная, но в то же

время значительно более интересная задача. Прежде всего мы должны решить ее для случая свободных электронов, а уже потом мы обсудим, как относятся полученные результаты к реальным металлам.

Важно избежать очень естественной ошибки, которая в течение некоторого времени создавала впечатление, что в этой задаче имеется какая-то фундаментальная механическая трудность.

В классической механике проекция электронной орбиты на плоскость, перпендикулярную к магнитному полю, является окружностью радиуса

$$r = \frac{mcv}{eH} = \frac{v}{2\Omega}, \quad (7.6)$$

где  $v$  — скорость электронов в перпендикулярной плоскости,  $c$  — скорость света и

$$\Omega = \frac{eH}{2mc} \quad (7.7)$$

есть ларморова частота. Так как одной электронной орбите в среднем по времени соответствует магнитный момент

$$\frac{evr}{2c} = \frac{mv^2}{2H},$$

то, казалось бы, эту величину следует рассматривать как магнитный момент, отнесенный к одному электрону. То обстоятельство, что это выражение не зависит от заряда и обратно пропорционально  $H$ , очевидно, свидетельствует о том, что такой результат неправилен. Ошибкой такого подхода было предположение, что мы имеем дело с некоторым количеством замкнутых круговых орбит. Однако в любом конечном объеме электроны вблизи границы не могут замкнуть свою орбиту. Поэтому в дополнение к некоторому числу замкнутых окружностей мы должны также рассмотреть незамкнутые дуги окружностей, принадлежащие всем тем электронам, орбиты которых пересекаются со стенкой. Все такие дуги вместе взятые дают в итоге поверхностный ток, который обтекает объем в направлении, противоположном направлению тока индивидуальных электронных орбитам, и можно легко показать, что такой ток уничтожает весь эффект, происходящий от замкнутых орбит.

Такое рассуждение может создать впечатление, что решение нашей задачи зависит от формы и природы поверхности. Этого, однако, можно избежать, если вместо того, чтобы вычислять момент, происходящий от каждой отдельной частицы, мы вычислим свободную энергию системы  $F$  и затем применим термодинамическое соотношение

$$M = - \frac{\partial F}{\partial H}. \quad (7.8)$$



В классической механике с применением классической статистики имеем

$$F = -NkT \ln \int \int d^3p d^3r e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{r})/kT}, \quad (7.9)$$

где  $E(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  — функция Гамильтона, выражающая энергию частицы как функцию импульсов и координат. В присутствии магнитного поля имеем

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}). \quad (7.10)$$

Если вместо  $\mathbf{p}$  мы подставим в качестве переменной интегрирования величину

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (7.11)$$

( $\mathbf{\Pi}$  в действительности равно  $m\mathbf{v}$ , где  $\mathbf{v}$  — скорость электрона) и сначала проинтегрируем по  $\mathbf{\Pi}$ , то сразу становится очевидным, что вектор-потенциал  $\mathbf{A}$ , а вместе с ним и магнитное поле выпадают из уравнения. Поэтому свободная энергия не зависит от  $H$  и, согласно (7.8), магнитный момент отсутствует. То же рассуждение может быть проведено, если мы применим статистику Ферми с классической функцией энергии, и поэтому ясно, что магнитный момент в состоянии теплового равновесия может быть следствием только квантовых явлений в движении частиц.

Таким образом, нам нужно найти энергетические уровни электрона в магнитном поле. В дальнейшем удобно применять векторный потенциал вида

$$A_x = 0, \quad A_y = Hx, \quad A_z = 0, \quad (7.12)$$

дающий однородное поле напряженности  $H$  в направлении оси  $z$ . Уравнение Шредингера при этом имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieHx}{\hbar c} \right)^2 \psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (7.13)$$

Так как это уравнение не содержит в явной форме ни  $y$ , ни  $z$ , то мы можем положить

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} u(x); \quad (7.14)$$

при этом для функции  $u$  получается следующее уравнение:

$$u'' + \left[ \frac{2mE_1}{\hbar^2} - \left( k_y - \frac{eH}{\hbar c} x \right)^2 \right] u = 0, \quad (7.15)$$

где

$$E_1 = E - \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \quad (7.16)$$

есть энергия движения в поперечной плоскости.

Уравнение (7.15) есть волновое уравнение гармонического осциллятора с частотой [см. (7.7)]

$$\frac{eH}{mc} = 2\Omega \quad (7.17)$$

и с центром в точке

$$\dot{x}_0 = \frac{\hbar c}{eH} k_y. \quad (7.18)$$

Ввиду этого собственные значения энергии равны

$$E_1 = (2n + 1) \hbar\Omega = (2n + 1) \psi H. \quad (7.19)$$

Таким образом, энергия не зависит от  $k_y$ . Для нахождения числа состояний, соответствующих каждому собственному значению, мы должны задать граничные условия. В направлении  $y$  и  $z$  мы наложим, как и раньше, циклические граничные условия, которые допускают значения  $k_y$  и  $k_z$ , равные целым кратным соответственно от  $2\pi/L_2$  и  $2\pi/L_3$ . В направлении оси  $x$  накладывать циклическое условие неудобно, так как уравнения (7.13) и (7.15) зависят от  $x$  и поэтому не имеют периодических решений. Вместо этого мы будем считать, что металл в направлении оси  $x$  ограничен двумя стенками на расстоянии  $L_1$  друг от друга. Если при этом  $L_1$  велико по сравнению с протяженностью осцилляторной функции  $u_n(x - x_0)$ , которая имеет порядок радиуса орбиты (7.6), то функции, для которых центр  $x_0$  лежит достаточно глубоко внутри объема, не будут подвержены влиянию стенок. Решений с  $x_0$ , лежащим вне рассматриваемого промежутка, не существует; для малой области значений  $x_0$  вблизи стенки ее присутствие приводит к изменению осцилляторной собственной функции и значений энергии (7.19). Так как в поле 1000 гаусс при энергии электрона, равной 2 эв, радиус равен примерно  $5 \cdot 10^{-8}$  см, то наличием граничной области обычно можно пренебречь.

Следовательно, ширина интервала допустимых значений  $k_y$  равна  $(eH/\hbar c)L_1$ . Таким образом, мы можем окончательно записать

$$E(n, k_z) = (2n + 1) \psi H + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2, \quad (7.20)$$

причем каждому значению энергии соответствует

$$\frac{L_1 L_2 e^2 \mathcal{V}}{2\pi \hbar c} \quad (7.21)$$

состояний. Легко показать, что число состояний в интервале, достаточно большом по сравнению с  $2\psi H$ , равно числу состояний для свободного электрона, так что единственной новой особенностью является расстояние между уровнями.

Отсюда следует, что если мы будем считать, что  $k_z$  изменяется практически непрерывно, то число состояний с энергией, меньшей  $E$

(без учета спина), равно

$$Z(E) = \frac{2(2m)^{3/2} L_1 L_2 L_3 e^{\eta}}{(2\pi\hbar)^3 c} \sum_n [E - (2n+1)\mu H]^{1/2}, \quad (7.22)$$

где сумма берется по всем неотрицательным целым значениям  $n$ , для которых выражение в квадратных скобках положительно.

Выражение для свободной энергии [см. (4.46)] имеет вид

$$F = N\eta - 2kT \int \frac{dZ}{dE} \ln(1 + e^{\eta - E/kT}) dE. \quad (7.23)$$

Интегрируя по частям, находим

$$F = N\eta - 2 \int Z(E) f(E) dE, \quad (7.24)$$

где  $f(E)$  — функция Ферми. Подставляя (7.22), мы после дальнейшего интегрирования по частям находим

$$F = N\eta + A \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/\theta}} \right) d\varepsilon, \quad (7.25)$$

где

$$\varphi(\varepsilon) = \sum_n \left( \varepsilon - n - \frac{1}{2} \right)^{1/2}, \quad (7.26)$$

причем сумма опять берется по всем тем целым значениям  $n$ , для которых выражение в скобках положительно. Для остальных параметров имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \frac{\eta}{2\mu H}, & \theta &= \frac{kT}{2\mu H}, \\ A &= \frac{16m^{3/2} (\mu H)^{3/2} L_1 L_2 L_3}{3\pi^2 \hbar^3}. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Мы вычислим функцию  $\varphi$  с помощью формулы суммирования Пуассона<sup>1)</sup>. Это дает

$$\varphi(\varepsilon) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\varepsilon} (\varepsilon - x)^{1/2} e^{2\pi i l x} dx. \quad (7.28)$$

Этот ряд сходится слишком медленно для того, чтобы можно было вычислить  $\varphi(\varepsilon)$ . Однако если  $\theta$  не слишком мало, то дальнейшее интегрирование в формуле (7.25) приводит к относительному уменьшению членов высокого порядка. Из формулы (7.25) видно также, что нам нужно лишь значение  $\varphi$  в окрестности  $\varepsilon_0$ , которое имеет

<sup>1)</sup> См. § 2.8 в книге Титчмарша [71].

большую величину, если

$$2\nu H \ll \tau_1. \quad (7.29)$$

Для  $l \neq 0$  интеграл в (7.28) может быть приведен к следующему виду:

$$-\frac{3}{8\pi^{3/2}} e^{2\pi i l \varepsilon} \int_0^{\sqrt{\varepsilon}} dy e^{-2\pi i l y^2} + \frac{3\varepsilon^{1/2}}{8\pi^{3/2}} - \frac{\varepsilon^{3/2}}{2\pi l}. \quad (7.30)$$

Первый член является быстро осциллирующей функцией от  $\varepsilon$ , и для умеренных температур

$$kT \gg 2\nu H \quad (7.31)$$

он несущественен по сравнению с остальными членами в формуле (7.25). Поэтому мы пока опустим его. При этом получаем

$$F = N\eta + A \int \left( \frac{2}{5} \varepsilon^{5/2} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{16} \right) \frac{d\varepsilon}{d\varepsilon} \left( \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/\theta}} \right) d\varepsilon. \quad (7.32)$$

Последний множитель в подинтегральном выражении, как всегда, имеет резкий максимум вблизи  $\varepsilon_0$ , при условии, что  $\varepsilon_0 \gg \theta$ , т. е. при

$$\tau_1 \gg kT. \quad (7.33)$$

Мы можем вынести из-под интеграла другой множитель, взятый в точке  $\varepsilon_0$ . При этом остается

$$F = N\eta - \frac{2}{5} A \varepsilon_0^{5/2} + \frac{A}{16} \varepsilon_0^{1/2}. \quad (7.34)$$

Вспоминая определения (7.27), мы видим, что первые два члена не зависят от  $H$  и поэтому должны соответствовать свободной энергии в отсутствие поля. Третий член равен

$$F_1 = \frac{m^{3/2} (\mu H)^2 L_1 L_2 L_3 \sqrt{\eta}}{3\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \quad (7.35)$$

и в соответствии с формулой (7.8) для восприимчивости на единицу объема дает

$$\chi_1 = \frac{M_1}{H} = - \frac{\sqrt{2} m^{3/2} \eta^{1/2} \mu^2}{3\pi^2 \hbar^3} = - \frac{e^2}{12\pi^2 \hbar c^2} \left( \frac{2\eta}{m} \right)^{1/2}. \quad (7.36)$$

Величина  $\eta$ , выраженная через  $k_0$  — волновое число электронов в граничной области, — равна  $\eta = (\hbar k_0)^2 / 2m$ , так что

$$\chi_1 = - \frac{e^2 k_0}{12\pi^2 m c^2}. \quad (7.37)$$

Строго говоря, в первых двух членах свободной энергии (7.34) следовало бы учесть зависимость  $\eta$  от  $H$ , так как мы должны были

включить член, зависящий от поля, и в уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0, \quad (7.38)$$

дающее правильное определение  $\eta$ . Однако изменение  $\eta$  в этом случае пропорционально  $H^2$ , а поскольку, согласно (7.38), изменение  $F$  в зависимости от  $\eta$  является малой величиной второго порядка, то это дает в  $F$  лишь поправку, пропорциональную  $H^4$ , которая в общем случае пренебрежимо мала.

Из качественного рассмотрения можно видеть, что найденная нами постоянная восприимчивость возникает как следствие того факта, что энергетические уровни (7.20) сближаются. В то время как средняя плотность уровней не зависит от  $H$ , число электронов, которые могут быть помещены ниже какого-либо заданного уровня, зависит от того, совпадает ли этот уровень с одним из собственных значений или попадает между ними. В среднем мы „проигрываем“, так как вблизи  $E=0$  мы всегда начинаем с пустого промежутка. Следовательно, в среднем энергия электронов в поле больше, чем без него.

Легко видеть, что диамагнитный момент  $M_1$  численно равен  $1/3$  парамагнитного момента (7.5), если последний вычислен также для свободных электронов. Это утверждение справедливо не только для сильно вырожденного ферми-газа, но и для промежуточного случая, а также для предельного, соответствующего статистике Больцмана.

Если бы нам было нужно определить только ту часть момента, которая пропорциональна  $H$ , то математический расчет мог бы быть несколько более простым. Теперь мы вычислим остающийся член в формуле (7.30), который представляет особый интерес в случае низких температур. Мы предположим, что величина  $2\mu H$  не удовлетворяет неравенству (7.31), а имеет тот же порядок, что и  $kT$ . Однако мы сохраним предположение (7.29), чтобы верхний предел интеграла в (7.30) можно было брать равным бесконечности. При этом для первого члена получим

$$\frac{1-i}{4} \frac{3}{8\pi^3} \frac{1}{t^{3/2}} e^{2\pi i l \epsilon},$$

что дает еще один член в свободной энергии

$$F_2 = -A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{3}{8\sqrt{2}\pi^2 t^{3/2}} \operatorname{Re} \left\{ \int e^{i(2\pi l \epsilon - (\pi/4))} \frac{d}{d\epsilon} \left[ \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_0)/\theta}} \right] d\epsilon \right\}, \quad (7.39)$$

где символ  $\operatorname{Re}$  означает, что от стоящего справа от него выражения берется действительная часть.

Интеграл легко вычислить в комплексной плоскости при помощи смещения пути интегрирования в сторону бесконечно больших

положительных мнимых значений с учетом полюсов в точках  $(2n + 1)\pi i$ . Результат имеет вид

$$- e^{i(2\pi i a - (\pi/4))} \frac{2\pi^2 l \theta}{\text{sh } 2\pi^2 l \theta}.$$

Для свободной энергии на единицу объема это дает

$$F_2 = \frac{\sqrt{2} m^{3/2} (\mu H)^{3/2} kT}{\pi^2 \mu^3} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{\cos [(\pi \eta' \mu H) - (\pi/4)]}{\text{sh } (\pi^2 kT / \mu H)}. \quad (7.40)$$

Осциллирующий характер этого выражения, очевидно, связан с тем, что в процессе изменения поля граничная область распределения Ферми иногда будет близка к одному из дискретных уровней, а иногда будет находиться между двумя уровнями. Знаменатель быстро увеличивается при увеличении  $kT/2\mu H$ . При расчете магнитного момента по формуле (7.8) важно учесть изменения  $\eta$  в зависимости от  $H$ , так как функция  $F_2$  очень чувствительна к малым изменениям в  $\eta$ .

Из полученной формулы ясно, что аномальную часть диамагнетизма очень трудно наблюдать, так как для того, чтобы сделать знаменатель первого члена равным по крайней мере  $\text{sh } 3$ , нужно наложить поле 80 000 гаусс при 2° К. Кроме того, при  $\eta \sim 2$  эв аргумент в первом косинусе в (7.40) будет при этом значении поля иметь величину порядка  $10^4$ , так что для наблюдения эффекта необходимо было бы поддерживать постоянство поля с точностью, большей 0,0001. В дальнейшем мы увидим, что для электронов в решетке положение в некоторых случаях заметно облегчается.

### § 3. Влияние периодического поля

Теперь интересно рассмотреть, как меняется диамагнетизм, если вместо свободных электронов мы рассматриваем электроны в периодическом поле. В этом случае мы должны включить в уравнение Шредингера (7.13) член с потенциальной энергией. Далее, так как сила, действующая со стороны магнитного поля, всегда мала по сравнению с силой, создаваемой потенциалом решетки  $V(\mathbf{r})$ , то может показаться, что следует начать с решения задачи без магнитного поля и рассматривать затем магнитные члены как малое возмущение. Недопустимость этого очевидна из того факта, что даже в присутствии периодического поля орбиты частиц будут замкнуты и энергетические уровни, очевидно, будут дискретными. Возмущение, которое превращает непрерывный спектр в дискретный, не может рассматриваться как малое возмущение. Действительно, то обстоятельство, что  $H$  в формуле (7.13) умножается на  $x$ , означает, что на большом расстоянии от начала координат этот член очень велик.

В качестве начала координат мы можем выбрать произвольную точку, например центр  $n$ -й ячейки решетки. При этом нужно соот-

ветственным образом изменить векторный потенциал (7.12). Волновая функция вместо  $\psi(\mathbf{r})$  тогда принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}) e^{(ie\mathbf{H}/\hbar c) \cdot \mathbf{a}_n \mathbf{y}}, \quad (7.41)$$

где  $\mathbf{x}_n$  обозначает  $x$ -компоненту  $\mathbf{a}_n$ . Функция (7.41) вблизи  $\mathbf{a}_n$  удовлетворяет уравнению, которое очень мало отличается от уравнения без магнитного поля, и поэтому в окрестности этой точки она будет близка к комбинации собственных функций без поля.

В этом заключается основная идея приближения, которое может быть применено целым рядом способов к решению уравнения. Первый шаг при этом состоит в том, что функция (7.41) в  $n$ -й ячейке берется в виде комбинации электронных состояний, принадлежащих к той же самой полосе. Изменение волновой функции в магнитном поле приведет к участию и других полос. Это означает, что в ряду, представляющем волновую функцию атома, находящегося в магнитном поле, будут содержаться малые добавки от различных атомных состояний. Такие члены мы будем называть недиагональными.

Если не учитывать эти недиагональные члены, то можно показать, что энергетические уровни электрона получаются при помощи замены аргумента функции  $E_1(\mathbf{k})$  на вектор  $\mathbf{x}$ , компоненты которого будут операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} x_x x_y - x_y x_x &= \frac{ie}{\hbar c} H_z, \\ x_y x_z - x_z x_y &= \frac{ie}{\hbar c} H_x, \\ x_z x_x - x_x x_z &= \frac{ie}{\hbar c} H_y \end{aligned} \right\} \quad (7.42)$$

[ $E_1(\mathbf{k})$  — энергетическая функция периодического поля, которая применялась ранее]. Это — обобщение случая свободных частиц, в котором мы можем рассматривать формулу (7.13) как выражение энергии через волновой вектор; последний можно взять в виде

$$\mathbf{x} = \text{grad} - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}, \quad (7.43)$$

где  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал. Компоненты вектора  $\mathbf{x}$  удовлетворяют соотношениям (7.42).

Доказательство высказанного утверждения слишком длинно для того, чтобы приводить его здесь. Оно было дано Пайерлсом [52] для частного случая сильной связи (см. гл. 4, § 2); более красивое и общее доказательство дано Харпером [28].

Если в обычной функции энергии полосы проводимости мы будем считать компоненты волнового вектора некоммутующими, то мы получим оператор, собственные значения которого найти нелегко. Однако высокотемпературную восприимчивость (т. е. без осциллирующей

части) можно рассчитать без точного знания энергетических уровней. Для этого я должен опять сослаться на свой первоначальный вывод [52] или некоторые другие выводы, например вывод, приведенный в книге Вильсона [76]. В результате оказывается, что постоянная часть восприимчивости пропорциональна интегралу, взятому вдоль граничной области, от выражения

$$R = \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2, \quad (7.44)$$

где  $E(\mathbf{k})$  — энергетическая функция в отсутствие магнитного поля (принимается, что магнитное поле направлено по оси  $z$ ). Так как объем граничной области пропорционален  $dZ/dE$ , то восприимчивость пропорциональна

$$\frac{dZ}{dE} \bar{R}. \quad (7.45)$$

Для свободных электронов эта величина равна

$$\frac{\hbar^2 k_0}{\pi^2 m}, \quad (7.46)$$

а в общем случае восприимчивость получается, если в формулу (7.37) вместо множителя (7.46) подставить выражение (7.45). Это может быть сделано с помощью нахождения „эффективной массы“ из условия равенства выражений (7.45) и (7.46), для чего надо взять в качестве  $k_0$  какое-то среднее значение волнового вектора в граничной области.

В частности, вблизи дна симметричной зоны, где энергия может считаться пропорциональной  $k^2$  и где мы уже определили эффективную массу по формуле (4.44), нам просто достаточно подставить в формулу (7.37) величину  $m^*$  вместо  $m$ . Интересно, что диамагнитный эффект возрастает для малых эффективных масс, в то время как парамагнитная восприимчивость (7.5) в этом случае убывает. Поэтому в случае сильно диамагнитных металлов, например висмута, когда полная восприимчивость велика, эффективная масса; повидимому, мала, иначе говоря, согласно уравнению (7.44), в этом случае градиент энергетической функции очень быстро меняется в зависимости от  $\mathbf{k}$ .

Это объяснение хорошо согласуется с теорией структуры висмута, предложенной Джонсом (см. гл. 5, § 4). Мы видели, что эта структура является следствием близости границы распределения Ферми к границе зоны, появляющейся в результате искажения простой кубической структуры. Теперь, если взглянуть на фиг. 136, то можно заметить, что вблизи границы зоны, созданной малым искажением, вторая производная энергии по волновому вектору особенно велика, а следовательно, эффективная масса очень мала. То же относится



и к определенным типам структур сплавов, упомянутых в гл. 5, § 4, которые также являются диамагнитными.

Согласно Джонсу, существует по крайней мере одна полоса, которая почти целиком заполнена и содержит лишь небольшое число „дырок“; небольшое число электронов переходит в следующую полосу. Поэтому в данном случае мы имеем дело соответственно с окрестностью максимума или минимума энергии, и ввиду этого разумно считать энергию квадратичной функцией от  $k$ . На первый взгляд опять следует взять почти изотропную функцию, так как по своей симметрии структура висмута мало отличается от кубической. Однако максимумы энергии лежат скорее всего на углах многогранника, определяющего границы зоны, а минимумы следующей полосы — вблизи середин граней. Поэтому имеется несколько точек с одинаковой энергией, различие которых не определяется вектором обратной решетки и которые, следовательно, соответствуют различным электронным состояниям, но переходят друг в друга при таком повороте, при котором кристалл переходит в эквивалентное положение. В этом случае, как я указывал в гл. 4, § 5, энергетические поверхности вблизи каждого минимума не обязаны обладать какой-либо особой симметрией.

Несмотря на это, не следует ожидать, что восприимчивость будет сильно зависеть от направления, так как различные части энергетической поверхности, которые дают вклад в величину (7.44), дадут в итоге изотропный общий эффект.

В случае низких температур, где могут оказаться существенными осциллирующие члены в свободной энергии типа (7.40), нам необходимо знать действительную группировку энергетических уровней. Для функции общего вида от некомутирующих переменных  $x$  эта задача очень трудна, но она упрощается для случая квадратичной функции, т. е. вблизи максимума и минимума энергии в полосе. Если эта квадратичная функция действительно изотропна, то мы можем воспользоваться всеми теоретическими положениями, развитыми в предыдущем параграфе, только массу следует заменить эффективной массой; это надо проделать также в выражении для величины  $\mu$ , стоящей в формуле (7.40), а именно вместо  $\mu$  взять величину

$$\mu^* = \frac{e\hbar}{2m^*c}.$$

Если эффективная масса мала, то осциллирующий член появится при более высоких температурах, так как в этом случае знаменатель в формуле (7.40) уменьшается. Кроме того, осцилляции будут менее частыми и, следовательно, их будет легче обнаружить.

Если энергия является квадратичной функцией  $k$ , но уже не изотропна и, следовательно, энергетические поверхности являются не сферами, а эллипсоидами, то задачу о собственных значениях можно свести к той, которая была решена ранее с помощью преобразования,

меняющего масштабы разных компонент  $k$  в различное количество раз. При этом можно показать, что значения энергии вблизи каждого из минимумов даются прежней формулой (7.20), если только  $\mu$ ,  $H$  и  $m$  заменены множителями, зависящими от направления магнитного поля (Блекман [7]). При этом получается комбинация членов типа (7.40), содержащая различные масштабные множители для каждого из минимумов или максимумов энергии. Поскольку при изменении ориентации кристалла различные осциллирующие части сдвинуты по частоте относительно друг друга, а амплитуды их станут другими, то в конечном результате будет трудно ожидать изотропии<sup>1)</sup>.

Такое осциллирующее поведение восприимчивости висмута действительно было открыто де Гаазом и ван Альфеном [26] при низких температурах в сильных полях, и именно это открытие привело к развитию теории, изложенной в этом и предыдущем параграфах. Далее, в работе Шенберга [63] было показано, что из получающихся исключительно сложных экспериментальных результатов можно извлечь много ценных сведений о природе энергетической функции вблизи максимума и минимума и о количестве электронов в каждой группе. Дальнейшие исследования (см книгу Шенберга [64]) показали, что аналогичные эффекты имеют место и в других металлах<sup>2)</sup>.

В связи с этим возникает вопрос: не следует ли ожидать эффекта де Гааза—ван Альфена также и в том случае, когда полоса проводимости не является почти пустой или почти заполненной? К характерным особенностям описываемых соотношениями (7.20) и (7.21) энергетических уровней, которые мы использовали, относятся их дискретность (за исключением движения в направлении поля), эквидистантность и очень большая мультиплетность (7.21), пропорциональная  $H$ . Харпером в неопубликованной работе было показано, что при переходе от верхнего края полосы к центру энергетические

1) И. Лифшиц и А. Косевич [81] рассмотрели эффект де Гааза—ван Альфена в общем случае произвольной зависимости  $E(k)$ . Магнитный момент выражается суммой, аналогичной формуле (7.40), хотя, конечно, зависящей от детальных характеристик анизотропного энергетического спектра. Период осцилляций оказывается равным

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e\hbar}{cS_m(\eta)},$$

где  $S_m(\eta)$ —экстремальная (максимальная или минимальная при заданном  $E$ ) площадь сечения граничной поверхности Ферми  $E = \eta$  плоскостью  $k_x = \text{const}$ . Из амплитуды осцилляций и ее температурной зависимости могут быть определены производные  $dS_m(\eta)/d\eta$  и  $|\partial^2 S(\eta, k_x)/\partial k_x^2|_m$ . В работе И. Лифшица и А. Погорелова [82] показано, что значение этих величин дает возможность при довольно общих предположениях воспроизвести форму граничной поверхности Ферми и определить скорость электронов на этой поверхности. — *Прим. перев.*

2) См. также работы Б. Веркина, Б. Лазарева, Н. Руденко и др. [83]. — *Прим. перев.*

уровни перестают быть эквидистантными; в то же время резкие и вырожденные уровни растягиваются в узкие полосы, ширина которых возрастает, пока они почти не сливаются в середине полосы проводимости. Изменение расстояний между уровнями в качественном отношении не влияет на эффект де Гааза—ван Альфена, а что касается расширения, то оно не будет играть роли до тех пор, пока ширина не станет сравнимой с расстоянием между уровнями или  $kT$ . Чтобы решить, существует ли область, в которой осциллирующее поведение становилось бы совершенно незаметным, необходимы дальнейшие исследования. Во всяком случае, создается впечатление, что при достаточно низких температурах и при очень точно однородном поле эффект должен быть обнаружен в большинстве металлов <sup>1)</sup>.

Я подчеркивал выше, что в нашем рассмотрении были опущены недиагональные члены. В пределе очень сильной связи они должны дать восприимчивость изолированного атома в той степени, в какой она связана с электронными орбитами. Однако их учет приводит также к появлению смешанного члена, зависящего и от функции  $E(\mathbf{k})$  и от переходов к другим полосам; этот член не имеет аналога ни в случае изолированного атома, ни в случае свободных электронов. Обычно считалось, что недиагональные члены дадут постоянную восприимчивость, имеющую порядок величины восприимчивости отдельных атомов, и поэтому в случае исключительно сильного диамагнетизма, как, например, у висмута, при рассмотрении эффекта де Гааза—ван Альфена они будут несущественными.

---

<sup>1)</sup> Изложенные здесь закономерности становятся особенно понятными благодаря анализу, проведенному И. Лифшицем, М. Азбелем и М. Кагановым [80] в квазиклассическом приближении, которое в данном случае является достаточным для решения задачи. При этом траектории электронов удовлетворяют уравнениям  $E(\mathbf{k}) = \text{const}$ ,  $k_z = \text{const}$  (магнитное поле направлено по оси  $z$ ), иначе говоря, траектории представляют собой сечения энергетических поверхностей плоскостями, перпендикулярными к направлению магнитного поля. Для свободного электрона энергетическая поверхность представляет собой сферу, и все ее плоские сечения — окружности. Однако в том случае, когда электрон находится в периодическом поле, поверхность  $E(\mathbf{k}) = \text{const}$  может быть периодической поверхностью весьма общего вида. В частности, это может быть не набор замкнутых поверхностей, например сфер, а какая-то незамкнутая поверхность. Например, на фиг. 9 поверхность, изображаемая квадратом, в действительности незамкнута.

Если рассматривать определенную энергетическую полосу, то нетрудно видеть, что при переходе от дна полосы, где поверхности  $E(\mathbf{k}) = \text{const}$  являются замкнутыми, окружающими область с меньшими энергиями, к верху полосы, где имеются также замкнутые поверхности, но окружающие область с большей энергией, обязательно возникнет одна или целый слой открытых поверхностей. В таких случаях некоторые плоские сечения будут представлять собой незамкнутые кривые, и при соответствующих направлениях поля эффект де Гааза—ван Альфена будет отсутствовать (подробности см. в оригинальной статье [80]). — *Прим. перев.*

Однако недавно Адамс [1] указал, что если малая эффективная масса обязана малой щели между двумя энергетическими полосами, как предполагается в теории структуры висмута, предложенной Джонсом, то недиагональные члены могут также оказаться исключительно большими, поскольку в этом случае переходы в другие полосы связаны лишь с незначительными изменениями энергии. Пока еще невозможно оценить общую величину вклада, вносимого этими членами, или выяснить, могут ли они влиять на осциллирующие части восприимчивости.

Имеется еще одна очевидная трудность. Дискретный характер энергетических уровней, который мы предполагали в § 2, связан с тем фактом, что классические электронные орбиты периодичны. Если же электроны подвержены столкновениям, то их орбиты уже не будут периодическими, если только время столкновений не будет больше периода. Это может возбудить сомнение в правильности всех наших результатов, за исключением того случая, когда  $\tau \gg 1/\Omega$ , т. е.

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \mu H. \quad (7.47)$$

Однако, как было показано Пайерлсом [52], в действительности столкновения не влияют на постоянную часть восприимчивости, если только

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll kT. \quad (7.48)$$

Это условие в общем случае гораздо слабее, чем (7.47), и всегда удовлетворяется, кроме области высоких температур (см. гл. 6, § 8). На самом деле условие (7.48) почти наверняка не является необходимым для того, чтобы была пригодной формула постоянной восприимчивости, и в этом случае достаточно условия

$$\frac{\hbar}{t} \ll \eta. \quad (7.49)$$

Это утверждение, кажется, еще не было доказано. Если оно справедливо, то оно сделало бы несущественными столкновения при всех температурах; этот вывод может оказаться неверным лишь в случае очень плохих проводников с малым числом электронов проводимости.

Для эффекта де Гааза — ван Альфена условие (7.48), вероятно, существенно, так как расширение уровней вследствие столкновений, как указано Динглем [19], эквивалентно возрастанию температуры.

#### § 4. Эффект Холла и сопротивление в магнитном поле

При обсуждении влияния магнитного поля на явления переноса мы опять опустим недиагональные члены. Если мы введем вектор  $\mathbf{j}$  с некомутирующими компонентами, то из перестановочных соотно-

шений (7.42) следует, что

$$\begin{aligned}\frac{dx_x}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} (E x_x - x_x E) = -\frac{eH}{\hbar^2 c} \frac{\partial E}{\partial x_y} = -\frac{eH}{\hbar c} v_y, \\ \frac{dx_y}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} (E x_y - x_y E) = \frac{eH}{\hbar^2 c} \frac{\partial E}{\partial x_x} = \frac{eH}{\hbar c} v_x,\end{aligned}\quad (7.50)$$

где магнитное поле  $H$  считается направленным по оси  $z$ . Здесь  $v$  опять является функцией, которая определяется выражением (4.41) с аргументом  $\mathbf{x}$ . Мы можем описывать электроны как волновые пакеты, в которых приближенно фиксированы значения  $x_x$  и  $x_y$ ; такая процедура будет адекватной для статистического описания, если только протяженность таких волновых пакетов в  $\mathbf{k}$ -пространстве мала по сравнению с граничной областью, что по порядку величины сводится к условию

$$\mu H \ll kT. \quad (7.51)$$

Принимая это условие, мы теперь можем заменить  $\mathbf{x}$  его средним значением по волновому пакету с коммутирующими компонентами и вернуться к обозначению  $\mathbf{k}$ . Формулы (7.50) подтверждают правильность предположенного нами уравнения (4.43) для описания ускорения в магнитном поле.

Чтобы определить, как влияет поле на ток, мы должны добавить в уравнение Больцмана, помимо члена (6.9), следующее выражение:

$$\frac{eH}{\hbar c} \left( v_y \frac{\partial n}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial n}{\partial k_y} \right). \quad (7.52)$$

Мы опять начнем с предположения о наличии определенного времени столкновений, которое, однако, может зависеть от энергии. Тогда вместо уравнения (6.13) мы получаем

$$\frac{1}{\tau} n_1 + \frac{eH}{\hbar c} \left( v_y \frac{\partial n_1}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial n_1}{\partial k_y} \right) = -e (F_x v_x + F_y v_y) \frac{df}{dE}, \quad (7.53)$$

где по тем же причинам, что и раньше, опущено  $\bar{n}_1$ . Для свободных электронов уравнение упрощается и принимает вид

$$\frac{1}{\tau} n_1 + \frac{eH}{mc} \left( v_y \frac{\partial n_1}{\partial v_x} - v_x \frac{\partial n_1}{\partial v_y} \right) = -e (F_x v_x + F_y v_y) \frac{df}{dE}. \quad (7.54)$$

Скобка в левой части представляет собой операцию, которая дает нуль, если применить ее к любой функции от энергии, и которая превращает функцию, зависящую линейно от скоростей, в другую линейную функцию. Отсюда следует, что уравнение можно решить, положив

$$n_1 = g_x v_x + g_y v_y, \quad (7.55)$$

где  $g_x$ ,  $g_y$  — функции от энергии. Подставляя (7.55) в уравнение и сравнивая угловые зависимости членов в правой и левой частях

уравнения, мы находим

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} g_x - 2\Omega g_y &= -eF_x \frac{df}{dE}, \\ \frac{1}{\tau} g_y + 2\Omega g_x &= -eF_y \frac{df}{dE},\end{aligned}\quad (7.56)$$

где  $\Omega$  — ларморова частота, определяемая формулой (7.7). Следовательно,

$$\begin{aligned}g_x &= \frac{-e\tau(F_x + 2\Omega\tau F_y)}{1 + 4\Omega^2\tau^2} \frac{df}{dE}, \\ g_y &= \frac{-e\tau(F_y - 2\Omega\tau F_x)}{1 + 4\Omega^2\tau^2} \frac{df}{dE}.\end{aligned}\quad (7.57)$$

Если мы имеем ток, текущий по проводу, то считается, что направление тока задано. Если мы будем принимать это направление за ось  $x$ , то  $J_y$  должно обратиться в нуль. Но так как [см. (6.14)]

$$\begin{aligned}J_x &= 2e \int \overline{v_x^2} \frac{dZ}{dE} g_x dE, \\ J_y &= 2e \int \overline{v_y^2} \frac{dZ}{dE} g_y dE\end{aligned}\quad (7.58)$$

и ввиду того, что  $df/dE$  равно нулю везде, кроме окрестности  $E = \eta$ , условие  $J_y = 0$  означает, что другой множитель в  $g_y$  должен обратиться в нуль в точке  $\eta$ , т. е.

$$F_y = 2\Omega F_x \tau(\eta). \quad (7.59)$$

Обычно принято выражать поперечный градиент потенциала через продольный ток и магнитное поле при помощи коэффициента Холла

$$R = \frac{F_y}{HJ_x} = \frac{e\tau(\eta)}{mc\sigma}. \quad (7.60)$$

Подставляя, согласно (6.16), проводимость, имеем

$$R = \frac{1}{ecN}. \quad (7.61)$$

Этот хорошо известный результат создает впечатление, что коэффициент Холла является мерой числа электронов проводимости в единице объема.

При тех же предположениях мы видим, что для энергий, близких к  $\eta$ , первое уравнение (7.56) не зависит от магнитного поля. Так как только эти энергии действительно существенны для тока (7.58), то отсюда следует, что влияние магнитного поля на сопротивление незначительно.

Эти результаты хорошо соответствуют изотропным условиям, даже если вероятность рассеяния является функцией угла, как в фор-

муле (6.17). Это следует из того, что распределение (7.56) является сферической гармоникой первого порядка, и поэтому, как и в случае электропроводности, вместо времени столкновений  $\tau$  входит время  $\tau_1$  из соотношения (6.21).

Причина отсутствия изменения сопротивления в магнитном поле была особенно просто объяснена Вильсоном в его книге [77]. В изотропном случае все электроны имеют одинаковую среднюю скорость. Поперечное электрическое поле будет принимать такую величину, которая компенсирует поперечную силу, возникающую благодаря действию магнитного поля на электроны с этой средней скоростью. Таким образом, электрон будет подвержен действию лишь продольного поля и столкновений.

Однако, если средняя скорость различна для разных групп электронов, то поперечная сила будет компенсироваться только в среднем, и каждый электрон будет двигаться все же по искривленной траектории. Это можно просто проиллюстрировать, если считать, что электроны имеются в двух различных полосах, каждая из которых изотропна и обладает своим временем столкновений. Предположим, что обмен электронами между полосами происходит медленно. При этом для каждой полосы будем иметь

$$F_x = \frac{1}{\sigma} J_x - RHJ_y,$$

$$F_y = \frac{1}{\sigma} J_y + RHJ_x,$$

или для компонент тока

$$J_x = \frac{\sigma F_x + RH\sigma^2 F_y}{1 + R^2 H^2 \sigma^2}, \quad J_y = \frac{\sigma F_y - RH\sigma^2 F_x}{1 + R^2 H^2 \sigma^2}. \quad (7.62)$$

Результирующий ток равен сумме токов в обеих полосах. Складывая выражения типа (7.62) и требуя опять выполнения условия  $J_y = 0$ , после некоторых неинтересных алгебраических преобразований находим

$$F_y = \frac{R_1 \sigma_1^2 + R_2 \sigma_2^2 + R_1 R_2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 H^2 (R_1 + R_2)}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_2 (R_1^2 \sigma_1 + R_2^2 \sigma_2) H^2} HF_x, \quad (7.63)$$

а для относительного увеличения удельного сопротивления получим

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\sigma_1 R_1 - \sigma_2 R_2)^2 H^2}{(\sigma_1 + \sigma_2) + H^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2}. \quad (7.64)$$

Первое из этих уравнений дает коэффициент Холла, если выразить  $F_x$  через  $J_x$ . Обычно эффект Холла изменяется в довольно слабых полях, так что мы можем пренебречь членами порядка  $H^2$  в фор-

муле (7.63) и, кроме того, положить  $F_{\infty} = J_x / (\sigma_1 + \sigma_2)$ . При этом получается

$$R = \frac{R_1 \sigma_1^2 + R_2 \sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}. \quad (7.65)$$

Что касается изменения сопротивления, то мы замечаем, что оно опять обращается в нуль, если произведение коэффициента Холла и проводимости одинаково в обеих полосах. Согласно формулам (7.61) и (6.16), это означало бы, что „подвижность“  $e\tau/m$  одинакова в обеих полосах, что находится в соответствии с качественным рассмотрением, которое было приведено выше.

Если это не имеет места, то сопротивление возрастает; это возрастание сначала пропорционально  $H^2$ , но затем при полях, для которых  $H\sigma R$  в обеих полосах больше единицы, доходит до насыщения. Наличие таких полей означает, что обратное время столкновений для каждой полосы становится меньше ларморовой частоты, иначе говоря, это эквивалентно выполнению неравенства (7.47). В то время как для постоянной восприимчивости соотношение между временем столкновений и периодом ларморовой прецессии было несущественно, мы видим, что для изменения сопротивления в магнитном поле оно имеет большое значение.

Если мы имеем дело с почти заполненной полосой, в которой имеется только небольшое количество свободных мест вблизи изотропного максимума энергии, то теория строится так же, как и раньше. Но поскольку теперь ток переносится положительными „дырками“, то знак эффекта Холла, очевидно, будет обратным, так как в формулу (7.61) заряд входит в первой степени.

Если металл содержит несколько положительных дырок в одной полосе и несколько электронов в другой, то коэффициент Холла определяется соотношением (7.65), и отсюда ясно, что знак эффекта будет зависеть от количества и подвижностей электронов и дырок.

Все это рассуждение относится к изотропному случаю. Для более общего случая нам пришлось бы вернуться к уравнению (7.53). Его решение уже нельзя будет записать в замкнутой форме, хотя оно может быть записано в виде степенных рядов по возрастающим или убывающим степеням  $H$ , пределы применимости которых опять определяются соотношением между временем столкновений и периодом ларморовой прецессии. Изменение сопротивления в магнитном поле опять имеет конечную величину, и мы можем объяснить это исходя из того факта, что, хотя мы и считаем время столкновений постоянным, эффективная масса для электронов, движущихся в разных направлениях, является различной. Можно также показать, что в очень больших полях сопротивление опять стремится к постоянному пределу.

Однако в действительности обсуждение этого уравнения имеет мало смысла, так как предположение о постоянном времени столкновений наверняка не оправдано в анизотропном случае. Мы не можем



теперь использовать тот аргумент, который мы использовали при выводе закона Видемана — Франца. Так, мы не можем считать, что имеем дело с отклонением от равновесия, которое меняется вдоль зоны Ферми как компонента скорости электрона, поэтому мы можем применять то же самое среднее значение времени столкновений, что и в электропроводности. Это справедливо в изотропном случае, где мы нашли решение типа (7.55), но, подставляя эту функцию в общее анизотропное уравнение (7.53), легко видеть, что она не является решением<sup>1)</sup>.

Интересным для применения результатов этого параграфа является рассмотрение вопроса об анизотропии таких металлов, как щелочные. В этом случае почти наверняка все электроны находятся в одной полосе; если энергетические поверхности и столкновения электронов с решеткой были бы изотропными, то следовало бы ожидать отсутствия изменения сопротивления в магнитном поле. Действительно, изменение их сопротивления в магнитном поле заметно меньше, чем у других металлов, но не по порядку величины.

В нашем рассмотрении мы пренебрегали эффектами, возникающими вследствие квантового характера движения электронов. При

<sup>1)</sup> В работе И. Лифшица, М. Азбеля и М. Каганова [80] проведено очень интересное исследование гальваномагнитных явлений в металлах с произвольной зависимостью  $E(k)$  в предположении больших магнитных полей. Результаты существенно зависят от характера энергетических поверхностей в зоне размытия распределения Ферми (см. примечание на стр. 178). Основные закономерности, полученные в работе, сводятся к следующему:

а. Существенны только замкнутые траектории.

В общем случае электрическое поле Холла пропорционально  $H$ , как и в изотропной модели. В случае, когда замкнутые траектории образованы сечениями замкнутых энергетических поверхностей, константа Холла не зависит от направления поля и определяется только разностью чисел электронов (возбуждений с  $m^* > 0$ ) и дырок ( $m^* < 0$ ). Если же эти траектории являются сечениями открытых поверхностей, то константа Холла сильно зависит от направления поля. Изменение сопротивления в магнитном поле стремится к насыщению при увеличении поля, причем в любом случае оно сильно зависит от направления поля.

В особом случае, когда имеются только замкнутые поверхности, причем числа электронов и дырок равны между собой, электрическое поле, перпендикулярное к току (это не совсем то, что называется полем Холла; последнее

определяется как  $\frac{1}{2} [F_{\perp}(H) - F_{\perp}(-H)]$ ), содержит члены, пропорциональные  $H^2$ . Сопротивление не стремится к насыщению, а растет с увеличением поля пропорционально  $H^2$  во всей области практически достижимых полей.

б. В зоне размытия распределения Ферми при заданном направлении поля имеются открытые траектории. В этом случае сопротивление стремится к насыщению с увеличением поля, и то же самое относится к полю  $F_{\perp}$ . Если же определить „константу Холла“ как  $R = [F_{\perp}(H) - F_{\perp}(-H)]/2I_{\omega} H$ , то легко видеть, что она будет убывать пропорционально  $H^{-2}$ . Поскольку при других направлениях поля случай „б“ может перейти в случай „а“, то здесь следует ожидать сильной анизотропии всех эффектов. — *Прим. перев.*

не слишком низких температурах эти эффекты могут быть учтены с помощью расчета по теории возмущений. Такого рода расчет проделал Титейка [72], который показал, что ожидаемые эффекты имеют порядок  $\nu H/\eta$ , но не  $\mu H/kT$ , как это можно было предположить. Метод Титейка пригоден лишь для достаточно сильных полей, чтобы можно было считать, что период ларморовой прецессии больше времени столкновений. Этот расчет был распространен на более общий случай в неопубликованной работе ван Вирингена. Изменение сопротивления в магнитном поле, связанное с квантовыми эффектами, всегда много меньше, чем рассмотренные выше эффекты „искривления пути“.

Квантовые эффекты приобретают особый интерес в области очень низких температур, где Шубников и де Гааз [60] обнаружили аномалии в сопротивлении висмута, аналогичные эффекту де Гааза — ван Альфена. Пока нет никакой теории этого эффекта, создание ее является наиболее привлекательной задачей квантовой статистики, так как условия применимости уравнений Больцмана, которые мы обсуждали в гл. 6, § 8, возможно, не выполняются<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Недавно И. Лифшиц построил квантовую теорию электропроводности металлов в магнитном поле [84]. В основе этой теории лежит уравнение для матрицы плотности (статистического оператора). Рассмотрение проведено для случая произвольного энергетического спектра. При этом оказалось, что для случая сильных полей квантовые эффекты вносят лишь малые поправки к классическим результатам, найденным в работе [80].

Один из этих эффектов, имеющий специальный интерес, — это осцилляции сопротивления в магнитном поле, что соответствует явлению, экспериментально обнаруженному Шубниковым и де Гаазом. Осциллирующая часть проводимости оказывается пропорциональной осциллирующей части магнитного момента. — *Прим. перев.*

## ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

### § 1. Модель Вейсса

Термин „ферромагнетизм“ применяется, когда говорят об особом поведении некоторых веществ в магнитном поле. Типичным примером такого вещества является железо; эти же свойства обнаруживаются также у кобальта, никеля и некоторых сплавов и соединений.

Вейсс нашел, что свойства таких веществ могут быть поняты, если предположить, что в магнитном отношении они состоят из малых доменов, каждый из которых намагничен до насыщения. В явно ненамагниченном куске железа направления намагниченности доменов распределены случайным образом, так что полный момент равен нулю. Процесс намагничивания состоит в изменении направлений векторов намагниченности доменов без изменения величины намагниченности в каждом из них. Отсюда ясно, что величина намагниченности домена, или „самопроизвольной намагниченности“, и ее зависимость от температуры является одной из наиболее важных характеристик ферромагнетика.

Для Вейсса стал понятен и тот факт, что существование самопроизвольной намагниченности должно быть связано с сильным взаимодействием элементарных магнитных моментов, имеющих у различных атомов. Это взаимодействие должно заставить моменты атомов стремиться принять одно и то же направление.

Такое взаимодействие в принципе осуществляется магнитными силами, но эти силы очень чувствительны к внешней форме тела, и, кроме того, как мы увидим, они слишком малы, чтобы с их помощью можно было объяснить возникновение самопроизвольной намагниченности, за возможным исключением области очень низких температур. Поэтому Вейсс постулировал существование „молекулярного поля“ неизвестного происхождения, пропорционального намагниченности и действующего на каждый отдельный элементарный магнитный момент как сильное магнитное поле.

Из измерений гиромангнитного эффекта, т. е. из измерений отношения механического момента к магнитному, известно, что элементарные магниты, обуславливающие ферромагнетизм, — это электронные спины. Пока я буду предполагать, что мы можем рассматривать каждый элементарный магнит как отдельный спин, который, таким образом, может иметь две различные ориентации. В этом случае (это, конечно, не совсем та модель, которую представлял Вейсс) мы

можем сказать, что спин будет иметь в зависимости от своей ориентации различную энергию: вдоль направления преимущественной намагниченности или в противоположную сторону. Эта энергия равна

$$E = \pm \mu H_m, \quad (8.1)$$

где  $H_m$  — молекулярное поле Вейсса. Распределение спинов по двум направлениям в этом случае дается бoльцмановским множителем, так что

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{2\beta\mu H_m}. \quad (8.2)$$

Полный момент при этом равен

$$M = \mu (N_+ - N_-) = \mu N \frac{e^{\beta\mu H_m} - e^{-\beta\mu H_m}}{e^{\beta\mu H_m} + e^{-\beta\mu H_m}} = N\mu \operatorname{th} \frac{\mu H_m}{kT}. \quad (8.3)$$

Теперь предположим, что молекулярное поле пропорционально намагниченности, так что

$$H_m = \frac{C(N_+ - N_-)}{N}. \quad (8.4)$$

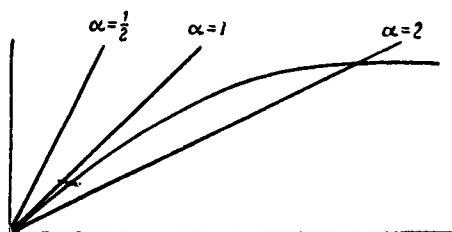
Подставляя (8.4) в (8.3), получаем

$$\frac{M}{M_0} = \operatorname{th} \alpha \frac{M}{M_0}, \quad (8.5)$$

где

$$M_0 = N\mu; \quad \alpha = \frac{\mu C}{kT}. \quad (8.6)$$

На фиг. 15 изображены кривые  $y = x/\alpha$  и  $y = \operatorname{th} x$  для нескольких значений  $\alpha$ .



Фиг. 15.

Точка пересечения кривых дает решение уравнения (8.5); ордината точки пересечения равна  $M/M_0$ . Очевидно, что при  $\alpha \leq 1$ , т. е. если

$$T \geq \frac{\mu C}{k} = \Theta, \quad (8.7)$$

не существует пересечений, соответствующих  $M \neq 0$ . Формула (8.7) является определением „точки Кюри“  $\Theta$ , выше которой самопроизвольная намагниченность обращается в нуль. Ниже точки Кюри  $\Theta$  для  $M/M_0$  всегда существует отличное от нуля решение; при убывании температуры значение  $M/M_0$  быстро приближается к насыщению. Легко видеть, что при приближении к  $\Theta$  снизу справедливо соотношение

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = 3 \frac{\Theta - T}{\Theta}, \quad (8.8)$$

в то время как при очень низких температурах

$$\frac{M}{M_0} = 1 - 2e^{-\Theta/T}. \quad (8.9)$$

Соотношение (8.8) показывает, что намагниченность исчезает постепенно, а в точке Кюри ее производная по температуре обращается в бесконечность. Наличие такой резко определенной температуры является характерным для явления, в котором существенно одновременное взаимодействие большого количества частиц (co-operative phenomenon).

Как количественные результаты формула (8.5) и предельные законы (8.8) и (8.9) не находятся в хорошем согласии с экспериментом; однако они правильно отражают качественное поведение ферромагнетика. Чтобы получить правильный порядок величины точки Кюри, которая для железа равна примерно  $1000^\circ$ , величина  $\mu_S$ , характеризующая энергию одного спина в случае, когда все остальные ему параллельны, должна быть порядка  $0,1 \text{ эв}$ . Молекулярное поле не может быть обусловлено магнитными взаимодействиями, так как его величина, оцененная по точке Кюри, составляет около  $1,5 \cdot 10^7 \text{ гаусс}$ , т. е. превышает эквивалентное поле магнитных сил.

Правильное объяснение было дано Гейзенбергом. Он указал, что именно такой эффект, какой нам нужен, обеспечивается электронным обменом. В системе, содержащей два электрона в различных орбитальных состояниях, спины могут быть как параллельными, так и антипараллельными. В первом случае мы должны построить антисимметричную, во втором — симметричную комбинацию из орбитальных волновых функций. Эти функции соответствуют различным пространственным распределениям электронов, и в случае параллельных спинов электроны с меньшей вероятностью могут оказаться близко друг от друга, что приведет к уменьшению энергии их взаимодействия. Та же причина обуславливает расщепление различных мультиплетных термов в атомных спектрах. Из нескольких мультиплетов с одной и той же конфигурацией (т. е. с теми же уровнями отдельных электронов) наименьшую энергию в общем случае имеет тот, который обладает наибольшей мультиплетностью, т. е. наибольшим полным спином. Разности энергий имеют порядок  $1 \text{ эв}$  и, следовательно, достаточны для нужного нам эффекта.

Таким образом, обменное электронное взаимодействие и является тем механизмом, который может объяснить возникновение ферромагнетизма. Это, по крайней мере принципиально, открывает путь и для количественного рассмотрения. В нескольких последующих параграфах мы рассмотрим два основанных на различных приближениях метода, которые были применены для решения этой задачи. Эти методы известны соответственно под названиями спиновых волн и модели коллективизированных электронов (*collective electron model*). Последняя из этих теорий идет более последовательно по пути тех приближений, которые мы применяли для металлов в предыдущих главах, но в математическом отношении она более трудна, и решения, которые она дает, пока еще мало изучены. Поэтому более удобно обсудить сначала теорию спиновых волн.

## § 2. Теория спиновых волн. Одномерный случай

Очевидно, что ферромагнетизм зависит от взаимодействия между электронами, и поэтому мы не должны пренебрегать этим взаимодействием, как мы до сих пор в большинстве случаев поступали. Таким образом, мы должны рассмотреть всю систему ионов и электронов. Один из простых способов такого рассмотрения—это начать с нейтральных атомов. Мы представим себе, что  $N$  нейтральных атомов, каждый из которых для простоты содержит лишь один валентный электрон, сблизилась друг с другом так, что образовали кристалл.

Если при этом мы все еще можем считать, что атомы достаточно разделены и каждый электрон попрежнему сильно связан со своим атомом, то положение сходно с приближением сильной связи, рассмотренным в гл. 4, § 2. Однако тогда мы считали, что электроны движутся независимо друг от друга, и поэтому вероятность нахождения двух электронов в одном и том же атоме была не меньшей, чем вероятность нахождения их в двух различных местах. Взаимодействие электронов уменьшит вероятность нахождения двух электронов в поле одного и того же иона, и для простоты мы возьмем наиболее крайний случай, считая, что это никогда не может случиться. Поскольку каждый атом содержит только один электрон, то единственная степень свободы, которой мы располагаем,—это размещение электронных спинов.

Такая модель, совпадающая с моделью, применяемой в предложенной Гайтлером и Лондоном теории молекулы водорода, не может дать проводимости, так как в ней предполагается, что электроны не могут пройти друг над другом, а вероятность того, что целый ряд электронов сделает одновременный скачок, чрезвычайно мала.

Однако использование такой модели в случае металла не столь нелепо, как это может показаться на первый взгляд. Мотт и Джонс [46] показали, что в ферромагнитных металлах, в которых атомные

3*d*- и 4*s*-уровни лежат очень близко друг к другу, оба эти состояния следует рассматривать как частично заполненные. Если рассмотреть только 3*d*-состояния, то они приведут к очень узкой полосе, так как перекрытие волновых функций соседних атомов мало, в то время как 4*s*-состояния сами по себе дадут широкую полосу. Если бы мы построили блоховские волновые функции по методу, изложенному в гл. 4, § 2, надлежащим образом исправив их так, чтобы они включали различные атомные состояния, то мы бы нашли, что такие волновые функции в общем случае представляют смесь *d*- и *s*-состояний, но при этом в полосе проводимости будет существовать малая область, в которой основную роль будут играть 3*d*-состояния. Поэтому мы можем различать с достаточной точностью 3*d*- и 4*s*-электроны даже в кристалле, причем Мотт и Джонс показали, что за ферромагнетизм ответственны главным образом 3*d*-электроны, в то время как 4*s*-электроны, которые образуют более широкую полосу и поэтому имеют большие скорости, могут считаться ответственными за проводимость. Модель Гайтлера и Лондона будет применяться только для описания 3*d*-электронов.

Чтобы пояснить процедуру, мы примем, что каждому атому соответствует одно электронное состояние, и рассмотрим линейную цепочку атомов.

Если бы атомы были достаточно разделены, то состояние системы следовало бы описывать при помощи атомных волновых функций  $\varphi_n(x)$  ( $n$  — номер атома), в которую явно входит лишь координата  $x$  валентного электрона, а кроме того, спиновой функции  $\chi_\mu$  этого электрона, где  $\mu$  означает какую-то проекцию спина и может равняться  $1/2$  или  $-1/2$ . Теперь мы можем задать определенное состояние, зафиксировав проекцию спина каждого атома, т. е. введя набор чисел  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ ; для краткости мы будем обозначать весь этот набор чисел символом  $\{\mu\}$ .

Волновая функция, соответствующая этому набору, имеет вид

$$\Phi\{\mu\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1)\chi_{\mu_1}(1) & \varphi_2(x_1)\chi_{\mu_2}(1) & \dots & \varphi_N(x_1)\chi_{\mu_N}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N)\chi_{\mu_1}(N) & \varphi_2(x_N)\chi_{\mu_2}(N) & \dots & \varphi_N(x_N)\chi_{\mu_N}(N) \end{vmatrix}, \quad (8.10)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_N$  — координаты  $N$  электронов,  $\chi_{\mu_1}(1)$  — спиновая функция первого электрона с проекцией спина  $\mu_1$ . Функция (8.10) антисимметрична по электронам в соответствии с принципом Паули; множитель перед детерминантом обеспечивает правильную нормировку.

Если мы теперь поместим атомы на конечном расстоянии друг от друга, то функция (8.10) уже не будет собственной функцией энергии, так как она не учитывает взаимодействия каждого из

электронов с полем других атомов и с электронами, которые в них находятся. Поэтому мы должны отыскать наилучшую комбинацию функций типа (8.10), которая с достаточно хорошей точностью дает полное решение; чтобы это сделать, мы поступим так же, как и в гл. 4, § 2, и будем минимизировать математическое ожидание полной энергии.

Введем линейную комбинацию

$$\Psi = \sum_{\{\mu\}} A \{\mu\} \Phi \{\mu\}; \quad (8.11)$$

определим коэффициенты  $A$ , отыскивая минимум энергии

$$E - E_0 = \frac{(\Psi^* (H - E_0) \Psi)}{(\Psi^* \Psi)} = \frac{\sum A^* \{\mu\} A \{\mu'\} (\Phi^* \{\mu\} (H - E) \Phi \{\mu'\})}{\sum A^* \{\mu\} A \{\mu'\} (\Phi^* \{\mu\} \Phi \{\mu'\})}, \quad (8.12)$$

где  $H$  — гамильтониан, а круглые скобки означают интегрирование по электронным координатам и суммирование по спиновым переменным. Величина  $E_0$  обозначает энергию системы  $N$  изолированных атомов. Выражение (8.12) является стационарным, если  $A$  удовлетворяет уравнению

$$\sum_{\{\mu'\}} [(E - E_0) (\Phi^* \{\mu\} \Phi \{\mu'\}) - (\Phi^* \{\mu\} (H - E_0) \Phi \{\mu'\})] A \{\mu'\} = 0. \quad (8.13)$$

Образуя произведение двух функций типа (8.10), получаем некоторое количество членов, содержащих произведение различных атомных волновых функций

$$\varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x). \quad (8.14)$$

Для  $n \neq n'$  эти произведения всегда малы, так как в соответствии с духом нашего приближения мы считаем расстояния между атомами большими, чем атомный радиус, а перекрытие функций незначительным. Поэтому наибольшими членами будут те, в которых мы берем соответственные члены из обоих детерминантов, так что электрон, который в одном множителе соответствует  $n$ -му атому, соответствует тому же атому и в другом множителе. Такие члены возникают, однако, лишь при  $\mu_{n'} = \mu_n$ , так как в противном случае спиновые функции ортогональны. Поэтому наиболее существенным членом в (8.13) является член, в котором  $\{\mu'\} = \{\mu\}$ . При этом наибольшие члены дают:

$$(\Phi^* \{\mu\} \Phi \{\mu\}) = 1; \quad (8.15)$$

$$\text{где} \quad (\Phi^* \{\mu\} (H - E_0) \Phi \{\mu\}) = \sum_{n \neq n'} \alpha_{n, n'}, \quad (8.16)$$

$$\alpha_{n, n'} = \iint |\varphi_n(x)|^2 |\varphi_{n'}(x')|^2 \times \\ \times \left[ U_{n'}(x) + \frac{1}{2} V(x, x') + \frac{1}{2} W \right] dx dx' \quad (8.17)$$



есть среднее изменение энергии  $n$ -го электрона, вызываемое присутствием атома  $n'$ . Величина  $U_{n'}(x)$  обозначает потенциал сердцевинны атома  $n'$ , как и в гл. 4, § 2,  $V(x, x')$  — взаимодействие между двумя электронами, а  $W$  — между сердцевинами. Множитель  $1/2$  в последних двух членах введен, чтобы не учитывать дважды взаимодействие между любыми двумя частицами. Интеграл  $\alpha_n, n'$  зависит только от расстояния между атомами  $n$  и  $n'$  и быстро уменьшается при увеличении этого расстояния. Мы пренебрежем всеми членами, кроме тех, которые относятся к соседним атомам. Если обозначить  $\alpha_n, n+1$  через  $\alpha$ , то правая часть уравнения (8.16) станет равной  $2N\alpha$ .

Теперь сделаем следующий шаг и включим члены с перекрывающимися множителями типа (8.14), считая, что они содержат не более двух таких множителей, причем перекрытие будем учитывать только для соседних атомов. В диагональном члене  $\{\mu\} = \{\mu'\}$ ; поэтому дальнейшие члены мы получим, перемножая такие два произведения из детерминанта (8.10), в которых переставлены два соседних электрона с одинаковым спином. (Если спины различны, то произведение обращается в нуль вследствие ортогональности функций.) Это приводит к появлению в (8.15) члена  $r|\beta|^2$ , где

$$\beta = \int \varphi_n^*(x) \varphi_{n+1}(x) dx, \quad (8.18)$$

а  $r$  — число пар соседей с параллельными спинами. В уравнении (8.16) появляется член  $-r\gamma$ , где

$$\gamma = \iint \varphi_n^*(x) \varphi_{n+1}^*(x') [U_n(x') + U_{n+1}(x) + V(x, x') + W] \times \\ \times \varphi_n(x') \varphi_{n+1}(x) dx dx'. \quad (8.19)$$

Это — так называемый „обменный интеграл“; в подинтегральном выражении в квадратных скобках первые два члена отрицательны, в то время как остальные два положительны. Множители, находящиеся за скобками, вместе взятые, положительны, когда  $x = x'$ , но отрицательны в другой области, если волновая функция имеет узлы. Пока мы будем считать  $\gamma$  положительным, так как именно в этом случае мы получим ферромагнетизм.

Члены порядка  $\beta$  и  $\gamma$  возникают также, когда  $\{\mu\}$  и  $\{\mu'\}$  не одинаковы, а просто различаются перестановкой противоположных спинов. В этом случае

$$\left. \begin{aligned} (\Phi^* \{\mu\} \Phi \{\mu'\}) &= -\beta^2, \\ (\Phi^* \{\mu\} (H - E_0) \Phi \{\mu'\}) &= -\gamma. \end{aligned} \right\} \quad (8.20)$$

Пользуясь всеми этими формулами, уравнение (8.13) можно переписать в виде

$$[(E - E_0)(1 - r\beta^2) - 2N\alpha + r\gamma] A \{\mu\} = \\ = \sum_{\{\mu'\}} [(E - E_0)\beta^2 - \gamma] A \{\mu'\}, \quad (8.21)$$

причем сумма в правой части содержит только те размещения спинов, которые отличаются от  $\{\mu\}$  обменом двух соседних противоположных спинов.

Повидимому, мы имеем право отбросить величину  $\beta^2$ , поскольку она всегда появляется в комбинации с разностью  $E - E_0$ . Эта разность сама по себе является величиной первого порядка относительно малых величин  $\alpha$ ,  $\beta^2$ ,  $\gamma$ , так как в отсутствие взаимодействий и перекрытия волновых функций  $E$ , очевидно, равно  $E_0$ <sup>1)</sup>. Мы отметим также, что  $N - r$  представляет число пар смежных атомов с различными спинами, что как раз соответствует числу членов в правой стороне уравнения.

Введя сокращенное обозначение

$$\varepsilon = E - E_0 - 2N \left( \alpha - \frac{\gamma}{2} \right), \quad (8.22)$$

мы находим окончательное уравнение для  $A$ :

$$\varepsilon A \{\mu\} = \gamma \sum_{\{\mu'\}} (A \{\mu\} - A \{\mu'\}). \quad (8.23)$$

Здесь сумму следует понимать в том же смысле, что и раньше. В частности, в ней не связываются такие размещения спинов, которые имеют различные значения проекции полного спина

$$m = \sum_n \mu_n. \quad (8.24)$$

(Это справедливо не только в используемом нами приближении, но и в общем случае.) Поэтому мы можем рассматривать каждое значение  $m$  по отдельности. Простейший случай — это  $m = N$ , когда все спины параллельны. При этом сумма в (8.23) не содержит ни одного члена и  $\varepsilon = 0$ .

Далее возьмем  $m = N - 1$ , т. е. случай, когда один спин перевернут. Если положение этого спина характеризовать координатой  $n$  соответствующего атома в цепочке ( $n$  — в единицах постоянной решетки), то мы можем употреблять  $n$  для описания размещения спинов  $\{\mu\}$ . Тогда уравнение (8.23) можно записать в виде

$$\varepsilon A_n = \gamma (2A_n - A_{n+1} - A_{n-1}). \quad (8.25)$$

В качестве решения этого уравнения имеем

$$\begin{aligned} A_n &= \text{const} \cdot e^{igan}, \\ \varepsilon(g) &= 2\gamma (1 - \cos ga). \end{aligned} \quad (8.26)$$

<sup>1)</sup> Роль членов с  $\beta^2$  в (8.21) была рассмотрена в нескольких статьях. Керр [17] приходит к выводу, что ими можно пренебречь, если слегка изменить смысл параметров  $\alpha$  и  $\gamma$ .

Для удобства дальнейших обобщений мы опять включили здесь меж-  
атомное расстояние  $a$  в определение фазового множителя. Рассуждая  
так же, как и раньше в гл. 1, § 5, и гл. 4, § 2, находим, что  $g$   
действительно и кратно  $2\pi/Na = 2\pi/L$ , где  $L$  — длина цепочки; удобно  
считать  $g$  лежащим между  $-\pi/a$  и  $\pi/a$ . Значения энергии образуют  
практически конечную полосу — от  $\varepsilon = 0$  до  $\varepsilon = 4\gamma$ .

Этот результат обнаруживает одно из наиболее важных каче-  
ственных различий между моделью Вейсса и рассматриваемой нами  
картиной. Если в модели Вейсса энергия, нужная для переворачивания  
элементарного магнита в полностью насыщенном состоянии, равна  
постоянной величине  $4k\theta$ , здесь мы находим непрерывное распре-  
деление значений энергии. Это приводит к увеличению числа „непра-  
вильных“ спинов при низких температурах. Действительно, как мы  
увидим, в одномерном случае перевернуть спин так легко, что вообще  
нельзя получить ферромагнетизм.

Рассмотрим теперь  $m = N - 2$ . Здесь мы будем характеризовать  
размещение спинов, фиксируя положения  $n_1$  и  $n_2$  двух „неправильных“  
спинов. Таким образом, появится амплитуда  $A(n_1, n_2)$ , которая опре-  
делена только для  $n_1 \neq n_2$ ; мы можем также считать, что  $n_1 < n_2$ .  
При этом уравнение (8.23) принимает вид

$$\varepsilon A(n_1, n_2) = \gamma [4A(n_1, n_2) - A(n_1 + 1, n_2) - A(n_1 - 1, n_2) - \\ - A(n_1, n_2 + 1) - A(n_1, n_2 - 1)] (n_2 \neq n_1 + 1), \quad (8.27a)$$

$$\varepsilon A(n, n + 1) = \gamma [2A(n, n + 1) - A(n - 1, n + 1) - A(n, n + 2)]. \quad (8.27b)$$

Правая сторона уравнения (8.27a) представляет собой сумму двух  
операторов, из которых первый действует только на  $n_1$ , а второй —  
только на  $n_2$ , и, следовательно, мы можем найти решение этого  
уравнения в виде произведения

$$e^{iag_1 n_1} e^{iag_2 n_2}, \quad (8.28)$$

но это решение не будет удовлетворять (8.27b). Однако мы можем  
удовлетворить и последнему требованию, комбинируя два решения  
типа (8.28) с подходящими коэффициентами. Это положение может  
быть интерпретировано следующим образом. Формула (8.28) описы-  
вает два отдельных „неправильных спина“, или две „спиновые волны“,  
движущиеся вдоль цепочки. Мы можем образовать почти стационар-  
ное состояние, формируя волновые пакеты для каждого из двух  
спинов, и если они достаточно хорошо разделены, то амплитуда  
 $A(n_1, n_2)$  обращается в нуль вблизи  $n_1 = n_2$ , и поэтому уравне-  
ние (8.27b) оказывается ненужным. Однако оба волновых пакета будут  
перемещаться со скоростью, которая, очевидно, равна групповой ско-  
рости

$$v(g) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial g} = \frac{2\gamma a}{\hbar} \sin ga. \quad (8.29)$$

Эти скорости в общем случае будут различными, и, следовательно, обе спиновых волны через некоторое время встретятся. Поправка, происходящая от уравнения (8.27б), приводит к рассеянию. Для этого процесса рассеяния трансляционная инвариантность задачи (совершенно аналогично предыдущим задачам о столкновениях) приводит к уравнению

$$g'_1 + g'_2 - g_1 - g_2 = K, \quad (8.30)$$

где величина  $K$  в рассматриваемом линейном случае равна либо 0, либо  $2\pi/a$ .

Однако решения типа (8.28) с действительными  $g_1$  и  $g_2$  являются не единственными решениями уравнения (8.27а), которые имеют физический смысл. Это связано с тем, что по определению разность  $n_2 - n_1$  положительна, и если мы припишем  $g_1$  и  $g_2$  равные по величине и противоположные по знаку мнимые части, то это приведет к решению, которое экспоненциально убывает при увеличении  $n_2 - n_1$ . Таким образом получается решение вида

$$A(n_1, n_2) = \text{const} \cdot e^{iGa(n_1 + n_2) - ba(n_2 - n_1)}, \quad (8.31)$$

где  $b$  имеет положительную действительную часть. Подстановка этой формулы в уравнения (8.27) после простых вычислений приводит к соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \cos Ga &= e^{-ba}, \\ \varepsilon &= 2\gamma \sin^2 Ga. \end{aligned} \right\} \quad (8.32)$$

Каждому значению  $G$  соответствует лишь одно решение; его энергия положительна, но отличается на множитель  $\cos^2(Ga/2)$  от наименьшей энергии двух отдельных спиновых волн, волновые векторы которых в сумме составляют  $2G$ ; величина этой энергии, согласно формуле (8.26), равна  $8\gamma \sin^2(Ga/2)$ .

Решение (8.31) Бете назвал (см. книгу Бете и Зоммерфельда [6]) „спиновым комплексом“. Оно представляет состояние, в котором два „неправильных“ спина связаны. Так как параллельное расположение смежных спинов более выгодно, можно считать, что образование двух неправильных спинов требует меньшей энергии, если они находятся близко друг от друга. Но так как всего имеется  $N$  возможных значений  $G$  и, следовательно,  $N$  таких связанных состояний, то они статистически „невесомы“ по сравнению со „свободными“ решениями типа (8.28), число которых практически равно  $N^2$ .

Для еще меньших значений  $m$ , т. е. большого количества „неправильных“ спинов, мы опять находим состояния, содержащие только свободные спиновые волны, рассеивающиеся друг на друге при столкновениях, а также спиновые комплексы различной величины, которые также могут рассеиваться друг на друге и на отдельных спинах.

Бете показал, как построить общее решение, но поскольку обобщить это решение на двумерный или трехмерный случай оказалось невозможно, то мы не станем обсуждать подробности такого решения.

Все найденные нами решения обладают энергиями  $\varepsilon \geq 0$ , т. е. не меньшими, чем энергия полностью намагниченного состояния  $m=N$ . Это свидетельствует об отсутствии уровней с отрицательными  $\varepsilon$ . Правильность такого заключения может быть подтверждена при помощи следующего рассуждения. Пусть существует один уровень с отрицательным  $\varepsilon$ . В соответствующей функции состояния (8.11) выберем коэффициент с наибольшим модулем. Такой коэффициент должен существовать, так как число коэффициентов конечно. Если несколько коэффициентов имеют одинаковые модули, то мы можем выбрать один из них. Пусть этот коэффициент относится к размещению  $\{\mu^{(1)}\}$ . Тогда, согласно уравнению (8.23), можно написать

$$A\{\mu^{(1)}\} \left[ 1 - \frac{\varepsilon}{(N-r)\gamma} \right] = \bar{A}, \quad (8.33)$$

где, как и раньше,  $N-r$  есть число пар смежных противоположных спинов и  $\bar{A}$  означает среднее арифметическое от всех коэффициентов, имеющих в правой части уравнения (8.23). Если  $\varepsilon$  отрицательно, то множитель в левой стороне больше единицы и, следовательно,

$$|\bar{A}| > |A\{\mu^{(1)}\}|.$$

Поэтому в определении среднего должен принимать участие коэффициент по модулю, больший  $A\{\mu^{(1)}\}$ . Это противоречит исходному предположению. Отсюда мы заключаем, что ни одно состояние не обладает энергией, меньшей, чем состояние с  $m=N$ . (То же самое рассуждение показывает, что ни одно состояние не может иметь  $\varepsilon > 2N\gamma$ .)

Мы можем легко найти среднюю энергию всех состояний. Хорошо известная теорема показывает, что среднее значение всех собственных значений системы уравнений (8.23) равно диагональной сумме коэффициентов в правой его части, которая в свою очередь равна произведению  $\gamma$  на среднее значение  $N-r$  по всем размещениям спинов. Это дает

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} N\gamma. \quad (8.34)$$

### § 3. Спировые волны и ферромагнетизм

Теперь мы обратимся к случаю трехмерного кристалла с одним атомом в элементарной ячейке. Все введенные выше упрощающие предположения сохраним в силе.

Очевидно, что мы опять получаем уравнение (8.23), где  $\{\mu\}$  означает размещение спинов, каждый из которых может равняться  $\pm 1/2$ ,

по всем узлам решетки, а  $\{\mu'\}$  соответствует размещению, отличающемуся от  $\{\mu\}$  перестановкой любых двух соседних противоположных спинов. Величина  $\varepsilon$  теперь будет определяться соотношением

$$\varepsilon = E - E_0 - zN \left( \alpha - \frac{1}{2} \gamma \right), \quad (8.35)$$

где  $z$  — число соседей, которые окружают каждый атом решетки. Опять состоянию  $m = N$  соответствует  $\varepsilon = 0$ , и поэтому применимо наше рассуждение, согласно которому система не может обладать меньшей энергией. Для одного „неправильного“ спина мы получаем вместо (8.26) следующее решение:

$$A_n = \text{const} \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_n} \quad (8.36)$$

с энергией

$$\varepsilon(\mathbf{g}) = \gamma \sum_{\mathbf{I}} (1 - \cos \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{I}}). \quad (8.37)$$

Здесь сумма берется по  $z$  векторам решетки  $\mathbf{a}_{\mathbf{I}}$ , которые соединяют данный атом с его соседями. Для случая, когда имеется более одного неправильного спина, мы опять должны рассмотреть комбинацию спиновых волн, рассеивающихся друг на друге; при этом могут возникнуть спиновые комплексы, в которых любое число неправильных спинов будет находиться в связанном состоянии<sup>1)</sup>.

Далее, мы будем считать — и это подтверждается вычислениями, — что в состоянии статистического равновесия при низких температурах число неправильных спинов будет составлять малую долю от  $N$  и что все существующие спиновые волны будут обладать малыми значениями  $\mathbf{g}$ . В этом случае мы можем пренебречь рассеянием спиновых волн друг на друге и спиновыми комплексами.

Справедливость последнего обстоятельства не совсем тривиальна, так как спиновые комплексы для каждого данного полного волнового вектора представляют состояние с наименьшей энергией. Однако мы видели, что, согласно формуле (8.32), для заданного полного волнового числа  $2G$  энергия спинового комплекса отличалась от энергии состояния с двумя свободными спиновыми волнами на множитель  $\cos^2(Ga/2)$ , что для малых  $G$  означает поправку более высокого порядка. Для одномерного случая этот вопрос был рассмотрен Бете.

Таким образом, мы можем считать спиновые волны независимыми и ввести в качестве переменной число спиновых волн  $n(\mathbf{g})$  с волновым вектором  $\mathbf{g}$ . Применяв статистику Бозе — Эйнштейна, обычным образом найдем

$$\bar{n}(\mathbf{g}) = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{g})/kT} - 1}. \quad (8.38)$$

<sup>1)</sup> Недавно Дайсон [95] показал, что в трехмерном случае спиновые комплексы отсутствуют. — *Прим. перев.*

Для низких температур нам достаточно знать  $\varepsilon(g)$  при малых  $g$ . В этом случае, разлагая в ряд косинус в формуле (8.37), получаем

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \gamma \sum_1 (g \cdot a_1)^2.$$

Это выражение в случае кубической симметрии может быть заменено следующим:

$$\varepsilon = \frac{1}{6} \gamma z d^2 g^2,$$

где  $d$  — расстояние между ближайшими соседями. Для простой объемноцентрированной или гранецентрированной кубических решеток с длиной ребра куба  $a$  энергия равна

$$\gamma a^2 g^2. \quad (8.39)$$

Используя этот результат и тот факт, что в пространстве обратной решетки число разрешенных значений  $g$  на единицу объема равно  $1/(2\pi)^3$ , для полного числа спиновых волн в единице объема получаем

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi g^2 dg}{e^{\gamma a^2 g^2 / kT} - 1}. \quad (8.40)$$

В том случае, когда  $kT \ll \gamma$ , подинтегральное выражение мало для значений  $g$ , сравнимых с размерами основной ячейки, и поэтому мы можем взять бесконечный предел интегрирования. (При более высоких температурах примененное ранее приближение будет неверным.) Тогда относительное количество „неправильных“ спинов будет равно

$$\frac{1}{2\pi^{3\nu}} \left( \frac{kT}{\gamma} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{ax^2} - 1}, \quad (8.41)$$

где  $\nu$  — число атомов в объеме  $a^3$ , т. е. один атом для простой, два — для объемноцентрированной и четыре — для гранецентрированной кубических решеток<sup>1)</sup>. Численное значение интеграла равно 2,317, и, таким образом, окончательно получим для намагничения при низких температурах следующее выражение:

$$M = M_0 \left[ 1 - \frac{0,1174}{\nu} \left( \frac{kT}{\gamma} \right)^{3/2} \right]. \quad (8.42)$$

Этот закон, по всей вероятности, находится в хорошем согласии с данными о приближении к насыщению при низких температурах

<sup>1)</sup> Следует отметить, что в случаях одного или двух измерений модель спиновых волн дает вместо формулы (8.41) интеграл, в котором  $x^2 dx$  заменено соответственно на  $dx$  или  $x dx$ . При этом интеграл расходится в точке  $x=0$ , показывая тем самым, что приближение не оправдано и доля „неправильных“ спинов не мала. Лишь в трехмерном случае обнаруживается ферромагнитное поведение.

для реальных ферромагнитных металлов. Довольно ясно, что в строгом смысле наша модель неприменима к реальным металлам, так как ни для одного из них не приходится при  $T = 0$  в точности один магнетон Бора на атом. Для железа и кобальта это число больше 2, так что рассмотрение, при котором каждому атому соответствовало бы два спина, было бы ближе к действительности. Эти спины не могут ориентироваться независимо друг от друга, а будут связаны благодаря внутриатомному взаимодействию, которое сильнее, чем рассмотренные нами межатомные силы. Поэтому атом имеет результирующий спин, равный единице, который имеет три возможные ориентации; проекция на какое-либо направление может принимать значения 1, 0 или  $-1$ . Таким образом, мы должны рассмотреть  $3^N$  состояний всей системы. При абсолютном нуле мы можем считать, что все атомы находятся в состоянии  $m = 1$ , а при низких температурах мы должны рассмотреть небольшое число атомов в состоянии 0 и небольшое число других атомов в состоянии  $-1$ . Подробное рассмотрение показывает, однако, что при низких температурах состояния атомов с полностью перевернутыми спинами ( $m = -1$ ) статистически несущественны, так что для остальных атомов применимы формулы (8.36) и (8.37), и поэтому низкотемпературный закон (8.42) продолжает оставаться справедливым (см. статью Маршалла [37]).

Другое затруднение связано с тем обстоятельством, что мы считаем магнитные электроны находящимися в атомных  $3d$ -состояниях, так что их волновые функции являются неизотропными. Такое состояние должно иметь не только спиновый, но и орбитальный момент. Поскольку гиромагнитные опыты показывают, что орбиты не играют роли, мы должны считать, что под влиянием соседних атомов орбитальный момент каждого атома зафиксирован в определенном положении либо абсолютно, либо по отношению к орбитам своих соседей, так что орбиты не могут изменяться под влиянием внешнего магнитного поля.

Тем не менее волновые функции будут неизотропными, и вместо одного обменного интеграла  $\gamma$  нам в действительности следовало бы ввести несколько различных величин. Пока еще не создано никакой теории, принимающей во внимание это обстоятельство.

Кроме того, оказалось невозможным оценить величину намагниченности вблизи точки Кюри, и поэтому мы не знаем, получится ли правильное значение температуры Кюри, если мы возьмем значение обменного интеграла из низкотемпературных данных, согласно формуле (8.42). Мы не знаем также, может ли теория правильно объяснить особенности кривой намагничивания или теплоемкости вблизи точки Кюри.

Можно найти предельный закон при температурах, значительно больших точки Кюри. Так как в нашей модели число состояний конечно, то при высоких температурах они становятся одинаково вероятными и величина энергии становится равной их средней энер-



гии, которая, согласно найденному нами значению для случая одного спина на атом, равна  $N\gamma/2$ . Значение энергии для двух спинов на атом может быть найдено также легко. Таким образом, интеграл от „магнитной“ теплоемкости (т. е. наблюдаемая теплоемкость минус теплоемкость решетки) при высоких температурах должен достигать конечного значения, которое может быть предсказано. В действительности теплоемкость продолжает расти даже выше точки Кюри, и это возрастание намного больше того, что можно ожидать от теплоемкости  $4s$ -электронов. Это обнаруживает ограниченность картины спиновых волн; электроны должны обладать большей свободой перемещения, чем допускается в нашей простой модели.

#### § 4. Модель коллективизированных электронов

Название „модель коллективизированных электронов“ не очень удачно, так как любая теория ферромагнетизма с необходимостью должна с самого начала исходить из рассмотрения общих эффектов, связанных именно с многоэлектронностью системы. Но это, повидимому, установившееся название модели, в которой рассмотрение начинается с задачи об отдельном электроне, движущемся в периодическом поле, как это было сделано в гл. 4, и затем в виде дальнейшей модификации учитывается взаимодействие между электронами.

Таким образом, описание этой модели мы начнем с рассмотрения волновой функции типа (8.10), в которой, однако, волновые функции отдельных частиц являются уже не атомными функциями, а решениями  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  задачи с периодическим полем. Для простоты мы можем рассматривать состояние лишь в одной полосе и, таким образом, опустить индекс  $l$ .

Однако теперь приходится рассматривать значительно больше таких функций, чем раньше. Например, в простейшем случае, когда имеется  $N$  электронов, каждый из которых находится в периодическом поле  $N$  атомов, мы должны распределить эти электроны между  $2N$  возможными спиновыми и орбитальными состояниями, что дает  $(2N)!/(N!)^2$  возможностей. Асимптотическое значение этого числа равно  $2^{2N}$  вместо  $2^N$ , получавшегося в модели спиновых волн. Кроме того, не все состояния, из которых мы исходим, имеют теперь одинаковую энергию. Поэтому математическая задача, возникающая для этой модели, значительно труднее, чем рассмотренная ранее, и пока о свойствах ее решений известно очень мало.

Некоторые указания, однако, могут быть получены из следующего рассуждения, принадлежащего Блоху [10]. Мы рассмотрим только те волновые функции, которые состоят из одного детерминанта (8.10), и ограничимся следующими двумя случаями:

а. Электроны заполняют нижние  $N/2$  орбитальных состояния, причем в каждом состоянии находятся два электрона, которые, конечно, должны иметь противоположные спины. Этому состоянию соответствует полный спин, равный нулю. Функцию в виде такого детерминанта мы обозначим через  $\Phi_0$ .

б. Электроны заполняют  $N$  нижних состояний, причем в каждом состоянии находится один электрон. Кроме того, мы будем считать, что все спины параллельны. Полный спин равен  $N/2$ , и соответствующий детерминант мы будем называть функцией  $\Phi_M$ .

Эти функции являются решениями уравнения Шредингера для нашей системы, когда взаимодействие между электронами не учитывается. Поэтому для нахождения математического ожидания энергии мы должны добавить к энергии отдельных частиц диагональный элемент электронного взаимодействия.

В этом случае волновые функции отдельных частиц ортогональны, поскольку являются различными решениями одного и того же уравнения Шредингера, а следовательно, детерминант (8.10) нормирован правильно. Это ясно из того, что после возведения функции в квадрат для каждого из  $N!$  членов в первом множителе будет существовать только один не ортогональный к нему член во втором множителе, а именно тот, в котором из каждого столбца берется тот же самый элемент. Интеграл от квадрата каждого члена, очевидно, равен единице, так что множитель  $1/N!$  дает как раз правильную нормировку.

Теперь рассмотрим диагональный элемент от энергии

$$\frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (8.43)$$

где  $i$  и  $j$  относятся к двум электронам, а  $r_{ij}$  — расстояние между ними. Рассмотрим какой-либо определенный член первого детерминанта. Не равные нулю интегралы могут возникнуть от двух членов второго детерминанта, а именно от того же члена, что и в первом множителе, в котором электроны  $i$  и  $j$  появляются в волновых функциях с волновыми векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  и имеют соответственно спины  $\mu$  и  $\mu'$ , и от члена, в котором они переставлены. Первый равен

$$\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (8.44)$$

а второй представляет собой обменный интеграл

$$-\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (8.45)$$

если спины  $\mu$  и  $\mu'$  одинаковы, и равен нулю, если они различны (в силу ортогональности волновых функций).

Складывая эти члены и суммируя (8.43) по всем  $i$  и  $j$ , находим математическое ожидание полной энергии в случае функции  $\Phi_0$ :

$$2 \left\{ \sum E(\mathbf{k}) + \sum \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \frac{1}{2} \gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\}, \quad (8.46)$$

где сумма берется по тем значениям  $\mathbf{k}$ , которые относятся к  $N/2$  нижним собственным значениям  $E(\mathbf{k})$ . Второй член представляет собой электростатическое взаимодействие средней электронной плотности с самой собой и должен быть опущен, поскольку это взаимодействие уже было учтено в определении потенциала для отдельной частицы (см. гл. 4). Ввиду этого энергия в состоянии  $\Phi_0$  равна

$$2 \left\{ \sum E(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \sum \gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\}. \quad (8.47)$$

Таким же образом можно найти среднюю энергию в состоянии  $\Phi_M$

$$\left\{ \sum E(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \sum \gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\}. \quad (8.48)$$

Очевидно, что первый член в выражении (8.48) больше, чем в (8.47), так как мы переместили электроны в состояния с большей энергией. Второй член в (8.48) также будет больше, поскольку сумма содержит теперь  $N^2$  членов, в то время как в (8.47) число членов равно  $N^2/4$ ; это изменение перевешивает множитель 2 перед скобкой. Какое из этих состояний даст меньшую среднюю энергию, зависит от отношения энергии обмена к энергии отдельных частиц.

Чтобы получить представление о количественной стороне полученных результатов, рассмотрим случай свободных электронов. При этом имеем

$$\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{4\pi e^2}{V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2}, \quad (8.49)$$

где  $V$  — объем [см. (6.65)]. Следовательно, выражение (8.47) станет равным

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_0} d^3\mathbf{k} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{4\pi e^2 V}{(2\pi)^3} \int_{\substack{|\mathbf{k}| < k_0 \\ |\mathbf{k}'| < k_0}} \frac{d^3\mathbf{k} d^3\mathbf{k}'}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}, \quad (8.50)$$

где

$$k_0^3 = \frac{3\pi^2 N}{V}. \quad (8.51)$$

После вычисления интегралов находим, что энергия на единицу объема равна

$$\frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} k_0^5 - \frac{2e^2}{(2\pi)^3} k_0^4. \quad (8.52)$$

Аналогично для  $\Phi_M$  имеем

$$\frac{\hbar^2}{20\pi^2 m} 2^{5/2} k_0^5 - \frac{e^2}{(2\pi)^3} 2^{4/2} k_0^4. \quad (8.53)$$

Второе из этих выражений будет меньшим, если

$$k_0 < \frac{5me^2}{2\pi\hbar^2} \frac{2^{4/2} - 2}{2^{3/2} - 2}. \quad (8.54)$$

Отсюда следует, что состояние, в котором все электронные спины параллельны, будет основным состоянием системы, если электронная плотность достаточно низка.

Этот результат является не более, чем указанием на имеющуюся тенденцию, и отвечает тому факту, что обменная энергия, которая стремится расположить спины параллельно друг другу, возрастает при увеличении электронной плотности медленнее, чем кинетическая энергия Ферми-газа, для которой более выгодны противоположные спины. Таким образом, для возникновения ферромагнетизма предпочтительна малая электронная плотность (малые  $k_0$ ). Если считать, что этот результат справедлив и для электронов в периодическом поле, то формула (8.54) показывает, что для ферромагнетизма выгодна большая эффективная масса; это действительно имеет место для электронов в узкой  $d$ -полосе реальных ферромагнитных веществ.

Однако совершенно ясно, что формулы (8.52) и (8.53) нельзя рассматривать как приближения к правильной величине нижнего уровня энергии даже для гипотетического случая свободных электронов в поле однородного заряда. Действительно, состояние  $\Phi_0$  является единственным состоянием, которому соответствует наименьшая возможная энергия отдельных частиц, а  $\Phi_M$  — состояние с наименьшей энергией отдельных частиц, при условии, что спин системы имеет максимальное значение. Но можно также построить очень много других состояний со спином 0 или  $N/2$ , переведя некоторое количество электронов несколько выше края сферы Ферми. Это увеличивает энергию отдельных частиц на очень малую величину, но в смесях таких состояний мы имеем возможность сделать обменную энергию более отрицательной. Действительно, матричный элемент электронного взаимодействия (8.49) особенно велик для состояний с примерно одним и тем же импульсом, и поэтому энергия взаимодействия особенно чувствительна к смеси состояний, в которых импульсы электронов мало отличаются друг от друга.

Важность рассмотрения линейных комбинаций детерминантов следует также и из того факта, что электроны с противоположными спинами, которые не удерживаются на расстоянии друг от друга в силу принципа Паули, очевидно, должны отталкиваться благодаря кулоновским силам. Этот эффект, который был упомянут

в гл. 5, § 2, в связи с работой Вигнера, приводит к корреляции между электронами в координатном пространстве, что может быть учтено только при употреблении линейных комбинаций произведенных в импульсном пространстве. Эффект корреляции особенно уменьшает электростатическое взаимодействие в случае малого спина и поэтому „работает“ против ферромагнетизма.

Задача становится еще труднее, если мы хотим не только выяснить, имеет ли состояние с наименьшей энергией большой спин, но и найти намагниченность как функцию температуры. Чтобы это сделать, мы должны рассмотреть и такое положение, когда не все электроны, занимающие поодиночке орбитальные состояния, имеют параллельные спины. В этом случае даже для заданного распределения импульсов электронов и полного спина, как и в теории спиновых волн, имеется много различных антисимметричных волновых функций.

Вследствие этих математических трудностей до сих пор не дано сколько-нибудь убедительного решения этой задачи. Тем не менее модель коллективизированных электронов имеет определенные преимущества по сравнению с моделью спиновых волн. Она, естественно, согласуется с тем фактом, что магнитный момент при насыщении в общем случае не равен целому числу магнетонов Бора на атом, и объясняет возрастание теплоемкости выше точки Кюри.

В оригинальной статье Блоха [10], на которую я уже ссылался, задача упрощается благодаря предположению, что в каждом состоянии имеется определенное распределение электронов в импульсном пространстве; далее, энергии всех состояний с заданным спином заменяются их средним значением. Стонер [70] дал обширный обзор следствий такой модели.

## § 5. Рассяние нейтронов

Как было указано Мурхаузом [41], эксперименты по рассеянию очень медленных нейтронов ферромагнитными кристаллами могут дать весьма подробные сведения о природе ферромагнетизма. Хотя соответствующие эксперименты довольно трудны и пока еще не выполнены, обсуждение этого вопроса представляет интерес как любопытная иллюстрация.

Положение очень сходно с тем, которое обсуждалось в гл. 3, § 5. В идеальном кристалле с полной трансляционной симметрией нейтроны не могли бы рассеиваться, если бы их волновой вектор был меньше, чем наименьший отличный от нуля вектор обратной решетки. Однако „неправильные“ спины представляют собой отклонение от трансляционной симметрии, точно так же как и волны решетки, рассмотренные в гл. 3, § 5. Поэтому мы должны рассмотреть процессы порождения и поглощения „неправильного“ спина. При первом из этих процессов (порождении) электрон, имевший спин, совпадающий с

направлением преимущественной намагниченности, поворачивается в неправильном направлении, при этом переворачивается и спин соответствующего нейтрона. Этот процесс требует энергии и поэтому является редким для медленных нейтронов. При втором процессе (поглощении) нейтрон поворачивает „неправильный“ спин в правильном направлении. Этот процесс может произойти и при очень малой скорости нейтрона, хотя, конечно, он зависит от наличия „неправильных“ спинов и поэтому не будет происходить при  $T = 0$ .

Мы обсудим сначала этот процесс; для этой цели воспользуемся моделью спиновых волн.

Для поглощения спиновой волны мы можем, обобщая очевидным образом формулы (3.43) и (3.44), написать

$$\left. \begin{aligned} k' &= k + g + K, \\ \frac{\hbar^2}{2M} k'^2 &= \frac{\hbar^2}{2M} k^2 + \varepsilon(g). \end{aligned} \right\} \quad (8.55)$$

Энергия спиновой волны  $\varepsilon(g)$ , которая в приближении, учитывающем только ближайших соседей, дается формулой (8.37), качественно имеет тот же вид, что и фононная энергетическая функция, входящая в уравнение (3.44), однако с тем отличием, что имеет непрерывную производную как вблизи минимума, так и вблизи максимума. Одномерное представление уравнений (8.55) поэтому будет почти таким же, как показано на фиг. 6, с тем отличием, что „гребенка“ должна быть заменена косинусоидой. Это приведет к увеличению промежутка между двумя точками пересечения вблизи каждого минимума и, следовательно, к расширению пиков, обязанных магнитному рассеянию, по сравнению с тепловыми пиками. С другой стороны, амплитуда кривой для спиновых волн много больше, чем амплитуда фононной кривой, что оказывает противоположное влияние на соотношение ширины пиков. Мурхауз показал, что если не считать низшего порядка, спиновые волны дают более острые пики, чем фононы.

Для этой оценки нужно знать величину обменного интеграла  $\gamma$ . Мурхауз оценил его, экстраполируя низкотемпературную кривую намагничивания (8.42) к точке Кюри. Эта оценка была улучшена Маршаллом [37], который указал, что более последовательно было бы сравнить закон (8.42) с низкотемпературными измерениями намагниченности. Помимо этого, он применил модель спиновых волн с двумя спинами на атом, что соответствует правильному значению для железа. Оба найденных таким образом уточнения делают пики еще более острыми.

Острота последовательных пиков определяет в действительности ширину кривой спиновых волн на разных высотах и поэтому позволяет подробно проверить картину спиновых волн.

То, что эти результаты являются характерными для модели спиновых волн, можно увидеть уже из того факта, что в модели Вейсса энергия, нужная для поворота спина, считается зависящей только от намагниченности. В этом случае рассеянные нейтроны имели бы одинаковую энергию и, повидимому, были бы распределены более или менее однородно по всем направлениям.

Сделать достаточно надежные предсказания для модели коллективизированных электронов нелегко. В приближении, в котором обменная энергия является функцией полной намагниченности, поворот спина потребует перемещения электрона из граничной области распределения Ферми для „неправильных“ электронов в некоторое место в граничной области „правильных“ электронов. Вблизи насыщения первое распределение Ферми содержит очень небольшое количество электронов, и мы находимся вблизи начала координат в  $k$ -пространстве. Конечное состояние должно иметь импульс, близкий к  $k_0$ . Возросшая кинетическая энергия в очень малой степени перевешивает выигрыш в обменной энергии, так как оба распределения Ферми должны находиться в равновесии друг с другом. Ввиду этого величина изменения энергии может иметь любое из значений порядка  $kT$  и будет слабо связана с передачей импульса. Поэтому эта модель вряд ли приведет к острым пикам.

### § 6. Замечание о кривых намагничивания

Задача о самопроизвольной намагниченности, которая разбиралась в настоящей главе, представляет только „сырье“ для большинства задач, имеющих практический интерес. При помещении ферромагнитного материала во внешнее поле величина самопроизвольной намагниченности в каждом из малых доменов обычно не меняется, а меняется лишь ориентация вектора намагниченности различных доменов и их размеры, если только это не происходит вблизи точки Кюри и поля не слишком сильны.

В рамках настоящего рассмотрения невозможно отдать должное этой обширной и важной области, но небольшое количество замечаний может помочь в выяснении ее связи с предыдущими параграфами <sup>1)</sup>.

Во-первых, необычайно важное значение имеет учет того обстоятельства, что самопроизвольная намагниченность будет направлена по одному из кристаллографически эквивалентных направлений. В полученных нами ранее формулах энергия являлась функцией величины результирующего спина, но так как спин входил только вследствие принципа Паули, то имело значение лишь относительное

<sup>1)</sup> Более подробное изложение можно найти, например, в книге С. Вонсовского и Я. Шура [85], а также в обзоре С. Вонсовского [86]. — *Прим. перев.*

направление спинов электронов, а не их абсолютное направление в пространстве.

Поэтому зависимость от направлений должна быть связана с магнитными взаимодействиями. Магнитное взаимодействие между электронными спинами не может быть ответственно за этот эффект, во всяком случае в кубическом кристалле, так как соответствующая энергия должна быть квадратичной функцией вектора намагниченности и, следовательно, изотропной для случая кубической симметрии.

Однако мы находим подходящий эффект во взаимодействии спина (или спинов) каждого атома с орбитальным движением. Этот эффект пропорционален произведению спина на магнитное поле, создаваемое орбитальным движением. Такое магнитное поле обратилось бы в нуль, если бы речь не шла об электронном спине. Действительно, данные о гирромагнитном эффекте показывают, что орбитальные моменты не имеют существенного значения в создании намагниченности, поэтому различные ориентации орбитальных моментов, которые в атоме являются вырожденными, должны разделиться в анизотропном поле смежных атомов.

Спин индуцирует в атоме момент, основной член которого будет пропорционален магнитному полю спина и вследствие симметрии будет иметь то же самое направление. В этом приближении все еще нет эффекта зависимости от направления. Однако в сильном локальном поле, создаваемом спином в том же самом атоме, восприимчивость не является строго постоянной. Зависимость атомной восприимчивости от поля определяется отношением между  $\mu H$  (где  $\mu$  — магнетон Бора) и разностью энергий  $\Delta E$  между состояниями, соответствующими различным ориентациям орбитального момента. Эти разности энергии обращаются в нуль в свободном атоме, и можно ожидать, что они будут достаточно малыми и в кристалле. Поэтому члены, пропорциональные  $H^3$  в атомной восприимчивости (нечетные степени  $H$  должны отсутствовать вследствие симметрии), уже не являются несущественными.

Таким образом, в монокристалле все домены могут быть легко упорядочены в одном из направлений легкого намагничивания. Однако для того, чтобы намагнитить кристалл полностью в каком-либо другом направлении, требуется магнитное поле, достаточно сильное для того, чтобы противодействовать анизотропной части индуцированного атомного поля. На опыте магнитные поля, нужные для этой цели, имеют порядок нескольких сотен гаусс, и это вполне согласуется с членами высшего порядка, на которые я ссылался.

Под влиянием тех факторов, которые были нами рассмотрены, бесконечно малое поле будет достаточным для того, чтобы намагнитить кристалл вплоть до значения его самопроизвольной намагниченности в направлении легкого намагничивания, а в любом другом направлении — вплоть до такого значения намагниченности, которое получается при ориентации всех доменов по тому из тех напра-



влений легкого намагничивания, которое образует наименьший угол с внешним полем.

Следовательно, мы должны ожидать бесконечно большой начальной восприимчивости, и действительно, начальная восприимчивость чрезвычайно велика для чистых и хорошо выращенных кристаллов. Чтобы понять происхождение реальной восприимчивости и явления гистерезиса, надо рассмотреть механизм, с помощью которого происходит ориентация доменов. Легко видеть, что это не может происходить путем постепенного вращения направления вектора намагниченности, поскольку такая операция включает прохождение через невыгодные направления, которые в отсутствие сильного внешнего поля не являются возможными направлениями намагниченности. Вместо этого домены, ориентированные вдоль направлений легкого намагничивания, будут расти за счет других, и этот процесс зависит от природы границы между доменами.

В идеальном кристалле границы доменов могут свободно перемещаться, но, например, область, где имеются напряжения или примеси, может уменьшить обменные силы, так что в такой области спины имеют меньшую тенденцию быть параллельными друг другу, и граница, проходящая через такую область, обладает меньшей энергией, чем в том случае, когда она проходит через чистый материал. Поэтому на практике границы окажутся в положениях относительно устойчивости, и необходимо магнитное поле конечной величины для того, чтобы провести каждую границу через препятствия, образованные менее выгодными положениями. Если движение границ встречает серьезное сопротивление, как, например, в закаленном материале с большими внутренними напряжениями, то возникает большая коэрцитивная сила, т. е. нужны большие поля для того, чтобы заметное количество границ начало перемещаться.

Еще одна привлекательная задача—это исследование скорости движения границ в неискаженной области кристалла.

## § 7. Антиферромагнетизм

Другая важная область, которую я не смогу адекватно отобразить,—это явление антиферромагнетизма, которое было изучено и описано Неелем [47, 48]<sup>1)</sup>.

Некоторые вещества, среди которых имеются металлы, сплавы и неметаллические кристаллы, обнаруживают аномалию теплоемкости при температуре, ниже которой магнитная восприимчивость меньше,

<sup>1)</sup> Это не совсем точно. Неель в своих основных работах [47, 48] хотя и высказывал мысль о возможности магнитных подрешеток, однако рассматривал это состояние как предельный случай парамагнетизма при  $T=0$ . У него отсутствовало представление об антиферромагнетизме как особом состоянии вещества, отделенном от парамагнитного состояния точкой фазового перехода. Ясное понимание сущности явления антиферромагнетизма было впервые высказано Л. Д. Ландау [87].— *Прим. перев.*

чем при более высокой температуре. Неель объяснил это как стремление спинов соседних атомов иметь не параллельную, а антипараллельную ориентацию. В этом случае следует ожидать, что при достаточно низкой температуре решетку можно представлять разделенной на две подрешетки так, чтобы все или большая часть спинов одной подрешетки были параллельны друг другу, но противоположны спинам другой подрешетки.

Многие свойства таких веществ могут быть описаны при помощи модели Вейсса, подобной той, которая применялась в § 1. При этом, однако, приходится считать, что в выражении для силы, действующей на каждый спин, имеется член, пропорциональный полному моменту подрешетки, к которой относится этот спин, а также член с полным моментом другой подрешетки; поскольку у спинов имеется тенденция к антипараллельной ориентации, то константа пропорциональности во втором члене должна быть отрицательной.

На первый взгляд можно считать, что как раз такое поведение будет иметь место, если в модели спиновых волн (см. § 2) мы будем считать обменный интеграл  $\gamma$  отрицательным. Поэтому можно думать, что все вещества, для которых достаточно хорошо применимо приближение Гайтлера—Лондона, исходящее из определенного числа электронов в каждом атоме, должны быть либо ферромагнитными, либо антиферромагнитными (если только  $\gamma$  не окажется равным нулю). Однако при более детальном рассмотрении модели выясняется, что это неверно.

Если в формулах § 2 мы будем считать  $\gamma$  отрицательным, то состояние с наименьшей энергией будет соответствовать наибольшему значению  $\epsilon/\gamma$ . Далее, в то время как наименьшее значение этого отношения легко получить, причем оно оказывается равным нулю и соответствует стационарному состоянию очень простого типа, наибольшее значение  $\epsilon/\gamma$  неизвестно. Мы показали, что оно не может превышать  $2N$ , но легко видеть, что в действительности оно не может достигнуть этого значения.

В § 2 мы построили простое стационарное состояние, соответствующее  $\epsilon = 0$ , и оно очень хорошо соответствует той интуитивной картине ферромагнитного состояния, в которой все спины параллельны. Но соответствующая интуитивная картина с противоположными направлениями смежных спинов, расположенных в шахматном порядке, не является стационарным состоянием. Довольно легко проверить при помощи уравнения (8.23), особенно в форме (8.33), что предположение  $A = 1$  для такого размещения спинов, в котором смежные спины противоположны, и  $A = 0$  для всех других размещений не дает правильного решения уравнения. Причина этого очень проста: явление обмена не позволяет спинам оставаться на своих местах, а засвагляет их обмениваться местами. Это обстоятельство не имеет значения (и в действительности не наблюдается), когда все спины параллельны, но оно существенно, когда это не так.

Вследствие этих трудностей мы не имеем точного решения, описывающего наибольшие значения  $\varepsilon/\gamma$ <sup>1)</sup> и мы не знаем, обнаружит ли модель с отрицательным  $\gamma$  свойства антиферромагнетизма<sup>2)</sup>.

Однако вряд ли можно сомневаться в том, что качественно антиферромагнетизм обусловлен обменным взаимодействием, по знаку противоположным случаю ферромагнетика. То обстоятельство, что антиферромагнетизм наблюдался у окислов и других соединений, сначала рассматривалось как трудность. Действительно, в этих веществах расстояние между магнитными ионами велико и вряд ли можно ожидать, что обменное взаимодействие, которое зависит от перекрытия атомных волновых функций, будет иметь заметную величину. Эта трудность была разрешена благодаря предложенному Крамерсом [35] косвенному обмену, охватывающему несколько электронов, в котором принимает участие промежуточный немагнитный ион.

Члены, соответствующие такому множественному обмену, в принципе содержатся в уравнении (8.12). Они были отброшены при выводе уравнения (8.21), так как содержат более высокие степени „фактора перекрытия“ (8.14) и в случае ферромагнетика привели бы к изменению результата лишь в количественном отношении. Однако, как известно из энергий связи молекул, интеграл перекрытия в действительности не мал для реальных расстояний и его квадрат наверняка намного больше, чем перекрытие между двумя магнитными ионами, которые находятся на расстоянии, вдвое большем межатомного расстояния.

Для примера мы можем представить себе, что два магнитных иона, содержащих по одному электрону, разделены немагнитным ионом, содержащим несколько электронов в замкнутой оболочке. Пусть  $u$  и  $w$  — волновые функции этих магнитных ионов, а  $v_1$  и  $v_2$  — два различных орбитальных состояния атома, расположенного посередине. Мы будем считать, что все эти состояния имеют параллельные спины, и пронумеруем электроны от 1 до 4. Тогда числитель (8.12) содержит

---

1) Для одномерного случая Бете [88] и затем Хьюлтену [89] удалось найти основное состояние и определить его энергию, которая оказалась равной  $\varepsilon/\gamma = 2N \ln 2$ . Это состояние действительно не соответствует антиферромагнитному упорядочению, что уже было отмечено автором. — *Прим. перв.*

2) Недавно Маршаллом [37a] с помощью вариационного метода было показано, что простая модель, учитывающая взаимодействие лишь между соседними магнитными атомами, которая применялась в этой главе, не приводит к упорядочению в основном состоянии антиферромагнетика. Понятно, что более точный расчет дает другой результат, но, во всяком случае, разность энергий между энергиями низшего упорядоченного и низшего неупорядоченного состояний будет очень мала, так что реальное появление антиферромагнетизма, вероятно, зависит от других малых эффектов, таких, как взаимодействие между более далекими атомами. Повидимому, эта точка зрения согласуется с опытными фактами.

интеграл по всем координатам от выражения типа

$$- u^*(x_1) v_1^*(x_2) v_2^*(x_4) w^*(x_3) [V_{12} + V_{14} + V_{23} + V_{34}] \times \\ \times u(x_2) v_1(x_3) v_2(x_1) w(x_4). \quad (8.56)$$

Такой член отсутствует, когда электроны в состояниях  $u$  и  $w$  имеют противоположные спины.

В последних работах на эту тему обычно рассматривают несколько иной механизм косвенного обмена, который зависит от возможности осуществления промежуточного состояния; считается, что немагнитный ион в центре потерял электрон или получил его от одного из своих соседей. В рамках приближения, описанного в § 2, такие члены соответствуют приближению более высокого порядка [как и выражение (8.56), так как оно содержит четыре фактора перекрытия], но в реальном случае они не обязаны быть малыми.

Обзор современной теории антиферромагнетизма можно найти в статье Ван Флека [73]<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> См. также последний обзор теоретических и экспериментальных данных по антиферромагнетизму, написанный Нагамия, Иосида и Кубо [90].— *Прим. перев.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С ЭЛЕКТРОНАМИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

### § 1. Общая часть. Классическая теория

В этой главе мы вернемся к вопросу о действии световых волн, который уже обсуждался в гл. 3. Там мы ограничивались случаем, в котором электронная система до и после перехода находилась в основном состоянии. Теперь мы должны обсудить более общий случай, когда имеют место электронные переходы. Этот случай включает все оптические явления в металлах и фотоэффект. Сюда относятся также поглощение и испускание света во всех твердых телах при частотах, сравнимых с частотами, соответствующими атомным линиям поглощения. Особые случаи когерентного рассеяния и колебательного раман-эффекта были уже рассмотрены в гл. 3.

В металлах важный класс процессов, наиболее существенных при низких частотах, т. е. обычно в инфракрасной и видимой областях, связан только со свойствами полосы проводимости. При этом возникают две области частот, для одной из которых частота света больше, а для другой меньше обратного времени столкновений  $1/\tau$ . Когда  $\omega\tau \ll 1$ , действие поля в основном не отличается от действия статического поля, так что обычная статическая проводимость адекватно отражает свойства металлов. Такое положение наверняка имеет место для волн в радиочастотной и в далекой инфракрасной областях. Так как времена столкновений для обычных металлов при комнатной температуре близки к  $3 \cdot 10^{-14}$  сек., длина волны света, для которого период равен времени столкновений, имеет порядок  $10^{-3}$  см.

В противоположном предельном случае столкновения несущественны, и практически мы имеем дело с электронами в идеальной решетке.

Мы можем дать обзор наиболее важных процессов этого класса, следуя классической теории Друде [20]. Будем считать, что каждому электрону соответствует среднее время столкновений  $\tau$ , определяемое так же, как и в гл. 6, § 1. Среднюю скорость электронов тогда можно получить из уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{e}{m} \mathbf{E} - \frac{1}{\tau} \mathbf{v}, \quad (9.1)$$

где  $\mathbf{E}$  — приложенное поле. Если это поле зависит от времени, как  $e^{i\omega t}$  (обычно комплексная экспонента берется из соображений математи-

ческого удобства и истинное поле равно действительной части конечного результата), то отсюда следует, что

$$\mathbf{v} = \frac{e\mathbf{E}}{m [i\omega + (1/\tau)]}. \quad (9.2)$$

Следовательно, для суммарной плотности тока, происходящего от всех электронов, получим

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m [i\omega + (1/\tau)]} \mathbf{E} = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau} \mathbf{E}, \quad (9.3)$$

где  $\sigma_0$  — проводимость в постоянном поле [см. (6.16)]. Избавляясь от комплексности в знаменателе, находим

$$\mathbf{j} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} (1 - i\omega\tau) \mathbf{E} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \left( \mathbf{E} - \tau \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right). \quad (9.4)$$

Ток, пропорциональный изменению электрического поля и, следовательно, находящийся не в фазе с полем, физически эквивалентен не току проводимости, а току смещения, возникающему при наличии диэлектрической постоянной.

Следовательно, для эффективной проводимости при частоте  $\omega$  получим

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (9.5)$$

а для эффективной диэлектрической постоянной

$$K(\omega) = 1 - \frac{4\pi\tau\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (9.6)$$

Эти соотношения показывают, что до тех пор пока  $\omega\tau \ll 1$ , ток почти полностью находится в фазе с вектором электрического поля [это видно из (9.4)], и поэтому в большинстве случаев диэлектрическая постоянная не существенна. Однако если  $\omega\tau \gg 1$ , то большая часть тока находится не в фазе с  $\mathbf{E}$ , и свойства электромагнитной волны, перемещающейся в среде, в основном определяются диэлектрической постоянной, которая в этом случае приближенно равна

$$K(\omega) = 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau}.$$

Это выражение не зависит от времени столкновений, так как введенное нами  $\sigma_0$  является просто удобной сокращенной записью величины  $ne^2\tau/m$ , т. е.

$$K(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}. \quad (9.7)$$

Для обычных металлов эта величина отрицательна даже для частот, значительно больших частоты столкновений. Отрицательная диэлектрическая постоянная означает мнимый показатель преломления, т. е. сильно затухающие волны.

Диэлектрическая постоянная меняет знак при критической частоте

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}. \quad (9.8)$$

Согласно Зинеру [78], этот результат можно связать с тем опытным фактом, что все щелочные металлы становятся прозрачными в ультрафиолетовой области. Значение частоты, начиная с которого это имеет место, находится в достаточно хорошем согласии с формулой (9.8), если предположить, что на атом приходится один электрон и приравнять  $m$  массе свободного электрона.

При выводе этого результата мы пренебрегли влиянием переходов между различными полосами; эти переходы мы рассмотрим позже. Кроме того, мы рассматривали свободные электроны вместо электронов в периодическом поле; в тех случаях, когда энергетические поверхности нельзя приближенно считать сферами или когда эффективная масса сильно отличается от массы свободного электрона, это, по всей вероятности, ведет к численному изменению результатов. Общий характер результатов вряд ли особенно чувствителен к сделанным упрощениям.

Однако, кроме этого, мы предположили существование определенного времени столкновений. Найденный результат может быть непосредственно распространен на случай изотропного движения с вероятностью столкновений, зависящей произвольным образом от угла отклонения. В этом случае применимы рассуждения, приведенные в гл. 6, § 1, и так как возмущающая сила имеет ту же угловую зависимость, что и сила, происходящая от статического внешнего поля, то время столкновений опять равно  $\tau_1$  [см. (6.21)], т. е. имеет ту же величину, что и в случае обычной проводимости.

Однако когда мы имеем дело с анизотропной энергетической поверхностью и столкновения приводят к тому, что после каждого столкновения электроны однородно распределяются по этой поверхности, тогда задача сводится к решению интегрального уравнения, в котором член, соответствующий зависимости от времени, меняется вдоль энергетической поверхности иным образом, чем член, происходящий от столкновений, так что результаты зависят от отношения этих двух членов, т. е. от  $\omega\tau$ . Следует ожидать, что решения уже не смогут быть представлены в форме (9.5), (9.6) с постоянным  $\tau$ .

Задача становится еще более сложной при низких температурах, но даже в этой области справедливо утверждение, что при увеличении частоты ток будет менять фазу от чисто проводящей до чисто диэлектрической, и частоты, для которых совершается этот переход, опять зависят от столкновений. Мы видели в гл. 6, § 7, что частота столкновений была пропорциональна  $T^3$ , а средний угол отклонения пропорционален  $T$ . Поскольку столкновения, при которых электрон отклоняется не на малый угол, в данном случае также несущественны,

то эффективная частота столкновений опять будет пропорциональна  $T^6$ , как и при статической проводимости. Следовательно, можно считать, что формулы (9.5), (9.6) будут качественно справедливы. При этом время  $\tau$  должно быть по порядку величины такое, какое получается из классической формулы проводимости.

При экспериментальном изучении оптических констант металлов обычно приходится работать с отраженным светом, так как прозрачность металлов для света слишком незначительна; исключением является область частот, где диэлектрическая постоянная (9.6) положительна, а переходы в более высокие энергетические полосы еще не играют роли. В случае отражения надо быть уверенным в том, что на результаты не влияют специфические свойства поверхности. Помимо чистоты поверхности и ее макроскопической структуры, которые зависят от экспериментальной техники, существен и тот факт, что электроны, отстоящие от поверхности меньше чем на длину пробега, будут вести себя иначе, чем те, которые находятся в толще металла, так как, помимо обычных столкновений, они могут отклоняться самой поверхностью. Однако это явление заметно только на расстояниях от поверхности, равных по порядку величины расстоянию, которое электрон проходит за время  $\tau$  (средний свободный пробег) или в течение периода световой волны, в зависимости от того, какая из этих величин меньше. Так как скорость электрона очень мала по сравнению со скоростью света, то это расстояние много меньше длины волны и в общем случае несущественно.

Применяя формулу (9.2), мы считали, что поле, действующее на каждый электрон, можно рассматривать как среднее по пространству, т. е. как то поле, которое фигурирует в уравнениях Максвелла. Это справедливо только в том случае, когда отсутствует корреляция между положением какого-либо одного из электронов и положениями других электронов, которые принимают участие в создании поля, действующего на первый электрон. Хорошо известно, что в других случаях, например при расчете диэлектрической постоянной непроводящего твердого тела, в котором каждый атом находится в очень симметричном положении по отношению к его соседям, эти корреляции существенны и приводят к множителю Лорентц — Лоренца.

Если мы рассматриваем свободные электроны как строго независимые, то, конечно, возможность каких-либо корреляций отсутствует. С другой стороны, мы знаем, что вследствие принципа Паули и в силу электростатического взаимодействия между электронами возникает стремление к удалению электронов друг от друга, так что в среднем каждый из них окружен сферической областью, в которой вероятность нахождения другого электрона меньше, чем ее среднее значение по всему пространству. Поэтому можно думать, что некоторая часть поправки Лорентц — Лоренца должна быть введена и в этом случае. С другой стороны, Вильсон [76] пришел к заключению, что никакой поправки вводить не нужно.



Наличие периодического потенциала, повидимому, увеличивает корреляции, а следовательно, и необходимость введения поправки; в случае сильной связи каждый электрон наверняка находится вблизи некоторого атома, а любые другие электроны, могущие оказаться поблизости, с наибольшей вероятностью будут находиться в соседних атомах и с очень малой вероятностью в том же самом атоме.

## § 2. Переходы между энергетическими полосами

При рассмотрении переходов электрона из одной полосы в другую мы должны применить уже известный нам закон сохранения волнового вектора. Строго говоря, при этом надо было бы написать уравнение между начальным и конечным волновыми векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  электрона и волновым вектором фотона, но если мы имеем дело не с рентгеновскими лучами, то волновой вектор фотона пренебрежимо мал, и с достаточно хорошей точностью можно считать, что  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ . Таким образом, электрон, находящийся в заданном состоянии  $\mathbf{k}$ , в полосе проводимости может совершать оптические переходы только в те состояния другой полосы, которые имеют то же значение  $\mathbf{k}$ . Однако частота поглощения зависит от  $\mathbf{k}$  и равна

$$\hbar\omega = E_V(\mathbf{k}) - E_I(\mathbf{k}), \quad (9.9)$$

где  $I$  и  $I'$  относятся к соответствующим полосам. Изменение энергии в зависимости от  $\mathbf{k}$  неодинаково в различных полосах; например, в одной полосе точке  $\mathbf{k} = 0$  может соответствовать наименьшая энергия, а в другой — наибольшая. При этом будет существовать наименьшее значение разности энергий, а потому и минимальная частота, ниже которой процесс не может иметь место. Однако эту частоту нелегко интерпретировать, так как она зависит от энергетических функций обеих полос.

На опыте этот край поглощения будет более заметно выражен, если частота превышает критическое значение (9.8), при котором часть диэлектрической постоянной, происходящая от одной полосы, перестает быть отрицательной, как это имеет место у щелочных металлов.

Формулы, определяющие  $K$  и  $\sigma$  с учетом переходов между полосами, имеются в литературе, однако ввиду того, что эти результаты мало используются на практике, мы не будем их здесь выводить.

Если мы увеличим частоту света, то получим переходы электронов из полосы проводимости в более высокие полосы, а также переходы из более низких энергетических состояний в полосу проводимости или в ближайшую над ней. Первый из этих случаев неинтересен, так как он в очень малой степени характеризует структуру уровней; в этом случае изменение энергии электрона опять выражается формулой (9.9), причем оба состояния находятся в широких полосах.

и верхние полосы при возрастании энергии все больше и больше перекрываются.

С другой стороны, поглощение рентгеновских лучей внутренними электронами дает гораздо более ясные результаты, так как мы можем считать, что полосы, относящиеся к рентгеновскому уровню атома, имеют очень малую ширину и  $E_l(\mathbf{k})$  в формуле (9.9) практически постоянно. Поэтому частота поглощенного излучения с точностью до константы соответствует энергии конечного состояния.

Величина поглощения пропорциональна плотности уровней в конечной полосе, умноженной на вероятность перехода. Последняя пропорциональна квадрату матричного элемента:

$$\int \psi_{kl}^*(\mathbf{e} \cdot \text{grad}) \psi_{kl} d^3r, \quad (9.10)$$

где  $\mathbf{e}$  — вектор поляризации излучения. Интеграл берется по всему кристаллу. Однако, согласно теореме Блоха, подинтегральное выражение периодически, так что с точностью до численных множителей достаточно брать интеграл по элементарной ячейке. В каждой элементарной ячейке функция  $\psi_{kl}$  в основном соответствует одной из внутренних атомных волновых функций. Рассмотрим сначала этот матричный элемент при  $\mathbf{k} = 0$ . Как мы видели из приближения Вигнера — Зейтца (гл. 5, § 2), функция  $\psi_{kl}$  в этом случае почти в точности изотропна. Поэтому, если функция  $\psi_{kl}$  относится к  $p$ -уровню, то два множителя в формуле (9.10) имеют одинаковую угловую зависимость и интеграл не обращается в нуль. В этом случае он не очень чувствителен к изменениям  $\mathbf{k}$ .

С другой стороны, если нижнее состояние является  $s$ -состоянием, то при  $\mathbf{k} = 0$  мы получаем изотропную функцию, умноженную на градиент другой изотропной функции, так что результат обращается в нуль при интегрировании по углам. Поскольку матричный элемент при  $\mathbf{k} = 0$  обращается в нуль, то вблизи этой точки он должен быть пропорционален  $\mathbf{k}$ , а вероятность перехода — пропорциональна  $\mathbf{k}^2$ . Вблизи другого края полосы для больших значений  $\mathbf{k}$  может случиться, что волновая функция будет иметь максимум на некоторых гранях многогранника, ограничивающего элементарную ячейку, и обращаться в нуль на других; поэтому по своей симметрии она будет ближе к  $p$ -волне и сделанные выше утверждения надо заменить на обратные.

Таким образом можно ожидать, что вероятность перехода будет более или менее постоянна вдоль полосы, за исключением краев полосы, где она может уменьшаться пропорционально расстоянию от того или иного края, в зависимости от того, где находится минимум энергии, а также от характера внутреннего уровня, участвующего в процессе.

При таком методе наилучшие результаты получаются при использовании весьма мягких рентгеновских лучей, так как для больших энергий (очень глубокий начальный уровень) ширина полосы прово-

димости будет составлять малую долю от полной разности энергий. Таким путем Скиннер [66] и другие авторы получили кривые, которые дают ясное представление о плотности уровней в зависимости от энергии для многих металлов.

Таким же образом можно изучать испускание мягких рентгеновских лучей, с той разницей, что в случае поглощения выявляются лишь те уровни, которые в нормальных условиях не заполнены, а испускание зависит от верхнего занятого уровня. Оба результата должны дополнять друг друга, причем оказывается, что кривая поглощения резко спадает у своего низкочастотного порога, а для кривой испускания этот порог является верхним краем.

То обстоятельство, что, во всяком случае качественно, результаты совпадают с предсказаниями простой теории, совсем не тривиально. Как всегда, наша модель не учитывает взаимодействие между электронами, за исключением усредненного эффекта. Если внутренний электрон был удален из какого-либо атома, то распределение потенциала в этом атоме должно измениться по сравнению с соседями. В дальнейшем мы обсудим очень похожее явление в неметаллах, где оно окажется существенным. В принципе вполне возможно, что в окрестности этого конкретного атома дополнительный потенциал притяжения привел бы к появлению отдельного энергетического уровня, находящегося под нижним краем обычной полосы проводимости. Если бы такое явление было возможно, то можно было бы ожидать появления около низкочастотного края полосы испускания нескольких дискретных линий или довольно узких пиков, так как столкновения могут привести к уширению линий. Однако на опыте это не обнаружено.

### § 3. Фотоэффект

Особый случай поглощения света представляет собой фотоэффект, при котором электрон может покинуть металл. Если мы применим формулу (9.9), то найдем, что порог фотоэффекта не определяется хорошо известным уравнением

$$\hbar\omega = W, \quad (9.11)$$

так как соответствует более высокой частоте. Это можно сразу увидеть следующим образом. Для определения порога формулой (9.11), нужно, чтобы электрон из состояния на границе распределения Ферми ( $E = \eta$ ) переходил в свободное состояние с нулевой скоростью. Полагая для простоты, что свободная поверхность является плоскостью  $x = 0$ , мы приходим к выводу, что трансляционная симметрия кристалла требует неизменности компонент волнового вектора  $k_y$  и  $k_z$  при прохождении частицы через поверхность. Если ее скорость снаружи пренебрежимо мала, то мы должны иметь  $k_y = k_z = 0$  внутри

кристалла. Далее, в каждой полосе уравнение

$$E_z(k_x, 0, 0) = \eta \quad (9.12)$$

имеет только два решения, соответствующих равным и противоположным значениям  $k_x$ , из которых одно описывает электрон, удаляющийся от свободной поверхности. Следовательно, конечная энергия  $E_V(\mathbf{k})$  тоже имеет совершенно определенную величину для каждого из  $k_x$ . В общем случае ни одно из этих значений энергии не будет совпадать с  $W + \eta$ , т. е. с энергией электрона, покоящегося вне металла.

Однако при таком рассуждении не принимается во внимание влияние, которое оказывает поверхность металла на движение электронов. Утверждение, что при оптическом переходе волновой вектор не изменяется, было выведено с использованием трансляционной симметрии кристалла. Вблизи поверхности эта трансляционная симметрия в направлении, нормальном к поверхности, очевидно, отсутствует. Используя аналогию между волновым вектором и импульсом, мы можем сказать, что баланс энергии и импульса, который невозможен для фотона с частотой, находящейся у самого порога (9.11), может быть восстановлен при помощи поверхностных сил, которые примут на себя лишний импульс и передадут его всему кристаллу в целом.

Этот эффект, очевидно, наиболее важен для электронов, находящихся в достаточно тонком поверхностном слое. Чтобы волновой вектор имел неопределенность  $\delta k$ , электрон должен находиться на расстоянии порядка  $2\pi/\delta k$  от поверхности. Отсюда можно увидеть, что если только работа выхода не очень мала или один из уровней в верхних полосах, достижимых с уровня (9.12), не находится приблизительно на нужном месте, в поверхностном эффекте принимает участие слой толщиной лишь в несколько атомов.

Поскольку даже в сильно поглощающем металле свет проникает на глубину от  $10^3$  до  $10^4$  атомных расстояний, ясно, что в общем случае для оптических эффектов поверхность несущественна. Для фотоэффекта она имеет особое значение, так как электроны, которые совершают переход вблизи поверхности, имеют гораздо большие шансы выйти из металла, чем те, которые начинают с большей глубины. Если электрон поглотил фотон достаточно глубоко внутри металла, он может испытать столкновение, до того как достигнет поверхности. При этом столкновения с волнами решетки и примесями несущественны, ибо, как нам известно, они являются почти упругими. Такие столкновения могут отклонить в сторону от поверхности некоторые электроны, которые в ином случае вылетели бы из металла, но в то же время могут направить в сторону поверхности другие электроны, летевшие к ней под углом. Однако электрон может претерпевать неупругие столкновения с другими электронами, и одного такого столкновения в общем случае достаточно для того, чтобы воспрепятствовать вылету электрона из металла. Столкновения между

электронами были рассмотрены в гл. 6, § 5, причем было найдено, что они очень редки; однако это было справедливо для электронов, которые образовывали часть распределения Ферми, а потому имели энергию, достаточную лишь для столкновений с небольшим количеством избранных электронов в граничной области.

В настоящей задаче мы имеем дело с сильно возбужденными электронами, которые могут обмениваться энергией почти со всеми электронами распределения Ферми. В этом случае рассуждение, приведенное в гл. 6, § 5, показывает, что средний свободный пробег будет сравнимым с атомным расстоянием, хотя, вероятно, численно большим.

Возникает следующая картина; при частотах, находящихся непосредственно над порогом (9.11), возможен лишь „поверхностный фотоэффект“. При более высокой частоте, зависящей от конкретных свойств энергетических полос металла, становится возможным и объемный эффект. Этот эффект в общем случае будет более интенсивным, чем поверхностный, хотя и не столь большим, как это следует из оценки, произведенной в пренебрежении неупругими столкновениями,

Вряд ли можно надеяться на детальный анализ объемного эффекта. Поверхностный эффект существует также и в отсутствие атомного потенциала, и расчеты для свободных электронов, находящихся в окрестности скачка или постепенного возрастания потенциала вблизи поверхности, дают достаточно хорошие результаты.

Митчелл [39, 40] указал на необходимость принимать во внимание изменение световой волны вблизи поверхности, обусловленное оптическими свойствами среды. Это делает задачу слишком сложной для того, чтобы излагать ее здесь детально.

Интересным результатом является то, что теория свободных электронов вблизи плоской поверхности предсказывает отсутствие эффекта для световой волны, у которой электрический вектор направлен параллельно поверхности (следовательно, это всегда имеет место при нормальном падении). Причиной этого является тот факт, что для свободных электронов движение может быть разделено на движение, перпендикулярное к поверхности, и движение в плоскости, параллельной поверхности. Если электрический вектор параллелен поверхности, то световая волна не оказывает влияния на электроны, движущиеся в нормальном направлении, и, следовательно, волновой вектор в этом направлении не может возрастать, как это требуется.

В действительности все металлы обнаруживают эффект при любой поляризации и любом угле падения света. Это может быть связано с тем обстоятельством, что электроны не свободны и их движения в разных направлениях неотделимы, или с тем, что они сталкиваются с фонами и при этом способны восстановить баланс импульсов. Кроме того, любое отклонение поверхности от предположенной нами плоскости будет приводить к тому же результату.

#### § 4. Непроводящие кристаллы

Рассуждения, приведенные в § 2, могут быть также применены для случая, когда валентные электроны заполняют в точности одну полосу, а следующая является пустой. В этом случае переходы в одной полосе, рассмотренные в § 1, не существуют и вещество прозрачно вплоть до края поглощения, находящегося в видимой или ультрафиолетовой области. Этот край поглощения должен соответствовать переходу электронов из самой верхней занятой полосы в самую нижнюю пустую полосу, которая обычно в этом случае называется полосой проводимости.

Если максимальная энергия в нижней полосе относится к тому же  $k$ , что и минимальная энергия в верхней, то край поглощения должен равняться ширине энергетической щели между полосами. Однако вполне возможно, что эти два состояния относятся к различным значениям  $k$ , и в этом случае наименьшая частота поглощения, соответствующая формуле (9.11), больше ширины щели. Однако и здесь, как в случае фотоэффекта, может существовать небольшое поглощение, связанное с поверхностными силами, а также другими отклонениями, которые делают возможными такие переходы, и мы должны ожидать появления области частот, в которой имеется слабое поглощение, чувствительное к изменениям температуры и механическому состоянию кристалла. При больших частотах должно появляться сильное поглощение.

В результате такого процесса поглощения в верхней полосе появляется электрон, а в нижней — вакантное место. До тех пор пока мы будем следовать по пути нашего обычного приближения и будем пренебрегать взаимодействием между электронами, мы должны считать „дырку“ и электрон движущимися независимо. Однако сразу очевидно, что здесь это значительно более сомнительное предположение, чем в случае металла. Действительно, электрон и дырка имеют противоположные электрические заряды, а потому притягивают друг друга на любом расстоянии. В металле любой избыток заряда будет сразу нейтрализован благодаря соответствующему изменению плотности электронов проводимости, и, следовательно, два отдельных заряда будут взаимодействовать только на очень малом расстоянии.

Поэтому мы должны ожидать не только таких состояний, в которых электрон в верхней полосе и дырка в нижней разделены и движутся независимо, но и состояний, в которых они связаны и вращаются один вокруг другого.

В действительности они могут остаться в том же самом атоме или группе атомов; при этом их описание с помощью энергетических полос не слишком удобно, и лучше вместо электронов, движущихся поодиночке в периодическом поле, брать за основу независимые атомы. Это означает, что надо исходить из модели Гей-

тлера — Лондона, как это делалось в гл. 8, § 2, с тем отличием, что теперь мы будем считать основное состояние каждого атома невырожденным и допускать, что один или несколько атомов находятся в возбужденном состоянии. Состояние, в котором один атом возбужден, является в этом случае  $N$ -кратно вырожденным, так как возбуждение любого атома требует той же энергии. Это вырождение снимается благодаря взаимодействию между атомами. Положение в точности совпадает с тем, которое имело место для состояний отдельного электрона в приближении сильной связи (гл. 4, § 2) или для случая спиновых волн. Стационарные состояния опять имеют вполне определенный волновой вектор, и энергия является функцией этого волнового вектора, так что вместо атомного возбужденного уровня мы получаем узкую полосу. Ширина этой полосы определяется интегралом взаимодействия следующего вида:

$$(\varphi_0^*(1) \varphi_1^*(2) W_{1,2} \varphi_0(2) \varphi_1(1)), \quad (9.13)$$

где  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  — волновые функции соответственно основного и возбужденного состояний одного атома; аргументы 1 и 2 соответствуют координатам всех электронов в атомах 1 и 2;  $W_{1,2}$  — энергия взаимодействия между всеми частицами в атоме 1 и всеми в атоме 2, а скобки означают интегрирование по всем координатам.

Это выражение аналогично интегралам взаимодействия, с которыми мы встречались в гл. 4, § 2, или обменному интегралу (гл. 8, § 2), с тем отличием, что оно не связано с переносом электрона из одного атома в другой. Поэтому это выражение имеет заметную величину даже в том случае, когда расстояние между атомами столь велико, что атомные функции не перекрываются. Если с атомным переходом связан не равный нулю электрический дипольный момент, то выражение (9.13) на больших расстояниях убывает, как взаимодействие между двумя диполями, т. е. как куб обратного расстояния между атомами.

Состояние, возникшее при таком возбуждении и перемещающееся с определенным волновым вектором, было названо волной возбуждения, или «экситоном» (Френкель [21]). Из приведенных выше рассуждений можно сделать следующий вывод. Поскольку кристалл в основном состоянии обладает полной трансляционной симметрией, то экситон, образованный благодаря поглощению световой волны в идеальном кристалле, должен иметь волновой вектор, равный вектору световой волны, который в большинстве случаев может считаться пренебрежимо малым.

Следовательно, вне зависимости от того, насколько широка экситонная полоса, спектр поглощения идеального кристалла должен содержать лишь резкие линии, соответствующие атомным линиям поглощения. Эти дискретные линии относятся к частотам, находящимся ниже начала непрерывного поглощения, рассмотренного нами раньше.

Таким образом, мы видим, что в результате поглощения фотона могут возникнуть три различных состояния:

а. Электрон возбужден, но остается в том же атоме; после этого возбуждение может перейти к другим атомам в форме волны возбуждения, но при этом каждый атом остается нейтральным.

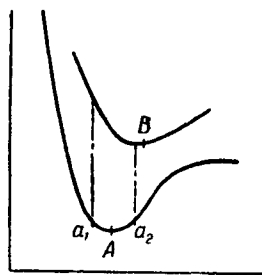
б. Электрон покидает атом, но остается по соседству, образуя вместе с дыркой, которая образуется в атоме, нечто вроде атома водорода. Эта связанная пара может в свою очередь перемещаться по решетке, хотя в идеальной решетке поглощение света приводит лишь к состояниям, в которых волновой вектор, связанный с движением центра тяжести пары, равен нулю.

в. Электрон и дырка могут разделиться и двигаться независимо с равными и противоположными волновыми векторами.

Первое состояние не всегда возможно. Например, в ионном кристалле, подобном  $\text{NaCl}$ , наименее сильно связанные электроны относятся к отрицательному иону хлора. Этот ион не имеет атомных возбужденных состояний, так что при оптическом переходе электрон всегда уходит от своего иона. Ионы натрия имеют возбужденные состояния, но их энергия возбуждения выше, чем энергия, нужная для отрыва электрона от иона  $\text{Cl}^-$ , и поэтому дискретные уровни возбуждения перекрываются с непрерывным спектром и расширяются настолько, что теряют свою индивидуальность.

Другая причина расширения уровней—это движение атомов в решетке. Это лучше всего объяснить при помощи диаграммы, на которой схематически изображены энергии основного и возбужденного электронных состояний, как функции некоторой координаты, характеризующей положения атомов (фиг. 16). Например, при переходе электрона из иона  $\text{Cl}^-$  на соседний ион  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$  абсцисса может соответствовать расстоянию между этими конкретными ядрами  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$ .

Точка  $A$ , представляющая равновесное положение для нормальной решетки, уже не совпадает с равновесным положением для возбужденного состояния, так как силы притяжения уменьшились. Вследствие тепловых колебаний и нулевого движения начальное состояние соответствует не в точности точке  $A$ , а небольшому интервалу положений в окрестности этой точки, обозначенному как  $a_1 a_2$ . Очевидно, что переход, происходящий, когда атомы находятся в своих экстремальных положениях, приводит к изменению энергии, обозначенному вертикальными пунктирными линиями. Это изменение значительно больше, чем сама тепловая энергия, которая определяется высотой точек  $a_1$  и  $a_2$  нижней кривой над минимумом.



Фиг. 16.



Рассуждения, связанные с применением этой диаграммы, очень сходны с теми, которые используются в теории молекулярных спектров. Однако в то время как в задаче о двухатомной молекуле имеется лишь одна координата, а именно расстояние между ядрами, кристалл имеет очень большое число степеней свободы. Так, например, в случае молекулы кривые на фиг. 16 означали бы, что после поглощения кванта молекулой, находящейся в точке *A* или ее окрестности, ядра не были бы в состоянии равновесия и ускорялись бы в противоположных направлениях, что вызвало бы колебания с большой амплитудой или диссоциацию, в соответствии с конкретным видом кривой.

В кристалле колебания одной определенной группы атомов должны сильно затухать, так как энергия будет переходить к соседним атомам, и поэтому рассматриваемые атомы придут в состояние покоя вблизи нового минимума, которому соответствует точка *B*, если такой минимум существует. В результате вблизи возбужденного состояния возникнет деформация решетки; при этом возбуждение будет локализовано и представится в виде суперпозиции экситонных состояний со всеми возможными волновыми числами. Надо думать, что это описание применимо только в том случае, если взаимодействие (9.13) является достаточно слабым. Если оно является сильным, мы должны ожидать, что состояния имеют структуру волн возбуждения, положение которых не определено, так что нет причины, по которой какая-либо определенная группа атомов принимала бы положение, соответствующее возбужденному состоянию.

Аналогичным образом электрон в верхней полосе или дырка в нижней могут либо свободно перемещаться, либо занять определенное положение в кристалле с соответствующим изменением решетки вблизи этого места. После этого они уже не будут иметь возможность перемещаться, так как это бы потребовало либо увеличения энергии, если речь идет о перемещении в то место, где решетка имеет нормальную структуру, либо смещения тяжелых ядер, если бы нарушение перемещалось вместе с электроном. Условия для того, чтобы это могло осуществиться, не очень хорошо изучены<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> С. И. Пекар [91] развил детальную теорию таких состояний, называемых „поляронами“. Им была вычислена эффективная масса полярона, оказавшаяся во много раз большей электронной массы (в NaCl  $M = 391 m$ ), его подвижность, рассмотрены фотовозбуждение и фотодиссоциация полярона. Кроме того, им было показано, что концентрация поляронов в ионном кристалле значительно превосходит концентрацию „свободных“ электронов. Принимая во внимание, что экспериментальные данные о подвижностях хорошо согласуются со значениями, найденными для поляронов, Пекар приходит к выводу, что поляроны играют основную роль в проводимости ионных кристаллов. В этой связи следует также отметить работу Файнмана [94], вычислившего энергию и эффективную массу полярона вариационным методом, позволяющим охватить случай произвольной связи электронов с решеткой. Результаты для случая сильной связи практически совпадают с результатом Пекара. — *Прим. перев.*

На опыте явление захвата электронов в однородной решетке, кажется, не известно; однако такой захват всегда имеет место в узлах, где решетка нарушена.

Процесс испускания света в принципе является обратным поглощению; однако здесь основным является вопрос о возникновении возбужденного состояния и о том, какие другие процессы конкурируют с испусканием. Эти вопросы будут разобраны в следующей главе.

## ПОЛУПРОВОДНИКИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

### § 1. Полупроводники

В гл. 4 мы разделили твердые тела на два класса, а именно на тела, у которых в основном состоянии наиболее высоким занятым уровнем является верхний край полосы, и на тела, в которых последний занятый уровень находится где-то внутри полосы. В этом заключается различие между изоляторами и металлами. Так как в определении этого различия говорится о состоянии с наименьшей энергией, то оно относится к абсолютному нулю температуры, и в этом случае дает возможность строго различать эти два случая. Однако если энергетическая щель между последней занятой и ближайшей пустой полосой мала, то небольшое число электронов перейдет в верхнюю полосу благодаря тепловому возбуждению, в результате чего возникнет небольшое количество электронов проводимости в верхней полосе и небольшое число дырок в нижней.

В таких веществах число носителей тока должно очень быстро возрастать с температурой. Эти вещества называются полупроводниками и характеризуются малой проводимостью, которая возрастает при увеличении температуры. Полупроводники описанного типа, в которых повышение температуры вызывает переходы между энергетическими полосами идеального кристалла, носит название полупроводников с собственной проводимостью.

Такие вещества встречаются очень редко, ибо для того, чтобы, например, при комнатной температуре проводимость была достаточно большой, необходима очень малая энергетическая щель.

В принципе любой непроводящий кристалл при достаточно высоких температурах должен был бы являться полупроводником, но обычно этот эффект ничтожно мал. Кроме того, вещество может содержать примеси, в которых могут образовываться занятые электронные состояния или вакантные уровни — в щели между наиболее высоким из заполненных и наиболее низким из пустых уровней кристалла. Если заполненный уровень лежит вблизи верхнего края щели, то достаточно небольшой добавки к энергии, чтобы поднять электрон в полосу проводимости; если вблизи нижнего края щели лежит пустой уровень, то небольшое увеличение энергии приведет к переходу электрона из занятой полосы на уровень примеси, и в полосе появится дырка. Эти два типа примесей называют соответственно донорами и акцепторами.

Такие примеси не обязательно должны состоять из чужеродных атомов; они могут просто соответствовать избытку или недостатку атомов, образующих нормальную решетку. Например, недостающий ион хлора в кристалле каменной соли приводит к избытку положительного заряда в окрестности пустого узла, и поэтому соответствующая область содержит электронные уровни, расположенные ниже незанятых уровней основного кристалла.

Аналогичным образом в окислах (особенно тех, которые существуют в виде химических соединений с разными степенями окисления) может оказаться, что содержание кислорода в реальном кристалле отличается от того, что должно иметь место в идеальном кристалле, и любые вакантные узлы решетки или дополнительные атомы (в „междуузлиях“) могут рассматриваться как примеси.

На первый взгляд кажется удивительным, что в примесных полупроводниках проводимость обязательно исчезает при низких температурах, так как должны были бы существовать случаи, когда донорный уровень в атоме примеси будет лежать выше нижнего края пустой полосы, а акцепторный — ниже верхнего края заполненной полосы. В таких случаях можно было бы ожидать, что число носителей тока будет равно тому, которое появляется из соответствующих атомов примеси и не зависит от температуры.

Объясняется это опять тем, что здесь нельзя пренебрегать электронным взаимодействием. Если в нейтральную решетку введен дополнительный атом, который теряет электрон, переходящий в пустую полосу решетки, то атом окажется ионизированным и будет притягивать электрон. Поэтому состояние с наименьшей энергией, т. е. то, которое реализуется при нулевой температуре, соответствует электронной орбите, связанной с положительно заряженным центром. Электрон на такой связанной орбите, конечно, не имеет возможности принимать участие в процессе проводимости, и, следовательно, для его освобождения нужна конечная энергия.

Такие состояния существуют, по всей вероятности, и в полупроводниках с собственной проводимостью, так что появление электронов и дырок в состояниях, когда они связаны друг с другом, требует несколько меньшей энергии, чем когда они разделены. Только в последнем случае частицы могут играть роль носителей тока, и поэтому соответствующая энергия определяет температурную зависимость числа носителей тока в полупроводнике.

## § 2. Число носителей тока

Чтобы рассчитать число носителей тока в полупроводнике с собственной проводимостью, мы примем, что  $E_1$  означает верхний край занятой полосы, а  $E_2$  — дно пустой полосы. Величина  $Z_1(E_1 - E)$  характеризует число состояний в нижней полосе с энергией выше  $E$ , а  $Z_2(E - E_2)$  — число состояний в верхней полосе с энергией ниже  $E$ .

Применяя распределение Ферми и учитывая спин, находим

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 2 \int \left| \frac{dZ_1}{dE} \right| \frac{dE}{1 + e^{-\beta(E-\eta)}}, \\ n_2 &= 2 \int \frac{dZ_2}{dE} \frac{dE}{e^{\beta(E-\eta)} + 1}, \end{aligned} \right\} \quad (10.1)$$

где  $n_1$  — число дырок в нижней полосе, а  $n_2$  — число электронов в верхней. Эти две величины должны быть равны, если кристалл нейтрален; при умеренных температурах обе они будут малыми. Чтобы оба выражения были малыми, их знаменатели должны быть большими, поэтому единицей можно пренебречь. При этом получаем

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 2e^{-\beta(\eta-E_1)} \int_0^{\infty} \frac{dZ_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = e^{-\beta(\eta-E_1)} K_1, \\ n_2 &= 2e^{-\beta(E_2-\eta)} \int_0^{\infty} \frac{dZ_2(\varepsilon)}{d\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = e^{-\beta(E_2-\eta)} K_2, \end{aligned} \right\} \quad (10.2)$$

где в первом интеграле мы ввели в качестве переменных интегрирования  $E_1 - E$ , а во втором  $E - E_2$ .

Если можно считать, что в обеих полосах энергия является квадратичной функцией от волнового числа вблизи максимума или минимума энергии, то мы можем характеризовать состояния в каждой из них соответствующей эффективной массой (если энергия вблизи максимума или минимума анизотропна, то это должно быть надлежащим образом взятое среднее по направлениям), так что на единицу объема получим

$$K_1 = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_1 kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad K_2 = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_2 kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (10.3)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — эффективные массы. Чтобы  $n_1$  и  $n_2$  были равны, выражение для энергии  $\eta$  должно иметь вид

$$\eta = \frac{1}{2}(E_2 + E_1) + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_1}{m_2}. \quad (10.4)$$

В нашем приближении предполагается, что щель  $E_2 - E_1$  значительно больше  $kT$ , и если массы не слишком сильно различаются, то второй член будет пренебрежимо мал. Тогда энергия Ферми  $\eta$  будет лежать как раз в середине щели, и легко проверить, что пренебрежение единицей в обоих знаменателях в (10.1) оправдано. Подставляя  $\eta$  в (10.2), получаем

$$n_1 = n_2 = \frac{1}{4} \left( \frac{2m^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_2 - E_1)/2kT}, \quad (10.5)$$

где

$$m^* = \sqrt{m_1 m_2}. \quad (10.6)$$

Выражение (10.5) имеет характерную экспоненциальную зависимость числа носителей тока от температуры. Появление в экспоненте половины требуемой энергии типично для реакций диссоциации.

Электропроводность зависит от числа носителей тока и времени их столкновений, но последнее по сравнению с экспонентой в (10.5) будет медленно меняющейся функцией температуры, и поэтому в общем случае закон (10.5) даст также температурную зависимость проводимости.

Для примесного полупроводника, имеющего  $n_d$  донорных атомов на единицу объема, каждый из которых содержит один электрон с энергией  $E_d$ , второе выражение (10.2) останется применимым, но первое должно быть заменено следующим:

$$n_1 = n_d e^{-\beta(\eta - E_d)}, \quad (10.7)$$

где  $n_1$  теперь характеризует число вакантных донорных уровней которое опять-таки должно равняться  $n_2$ .

Тогда имеем

$$\eta = \frac{1}{2}(E_d + E_2) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{n_d}{K_2}. \quad (10.8)$$

Следовательно,

$$n_2 = \frac{1}{2} \sqrt{n_d} \left( \frac{2m_2 kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/4} e^{-(E_2 - E_d)/2kT}. \quad (10.9)$$

Важными особенностями этой формулы являются экспоненциальная зависимость  $n_2$  от температуры и пропорциональность  $n_2$  квадратному корню из концентрации доноров.

Аналогичная формула, естественно, имеет место и для акцепторов.

Если одновременно имеются и доноры и акцепторы, а уровни доноров лежат выше уровней акцепторов, то электроны оставляют донорные атомы и переходят к акцепторным до тех пор, пока какой-нибудь из типов уровней не истощится. Тогда формула (10.9) должна быть изменена. Если уровни акцепторов лежат выше уровней доноров, то энергия Ферми будет находиться между ними, и, следовательно, либо число электронов в верхней полосе, либо число дырок в нижней будет меньше, чем оно было бы при отсутствии чужеродных атомов какого-либо одного типа.

Однако в одном и том же веществе различные чужеродные атомы могут при изменении условий давать главным образом либо дополнительные электроны, либо вакантные места.

### § 3. Электрические свойства

Если число носителей задано, то мы можем рассмотреть свойства вещества так же, как это было сделано в гл. 6 для металла. Важное отличие заключается в том, что электронная плотность в общем

случае мала, так что электроны и дырки не образуют вырожденного Ферми-газа, и поэтому применимы уравнения статистики Больцмана. Малое число носителей означает также, что некоторые свойства электронов, например их доля в теплопроводности или в теплоемкости, намного переключаются величинами, происходящими от колебаний решетки, и поэтому не имеют практического интереса.

Что касается проводимости, то в общем случае применимы рассуждения, приведенные в гл. 6. Если мы имеем дело с кубическим кристаллом и если энергетическая поверхность пустой полосы имеет только один минимум (или поверхность заполненной полосы только один максимум), то энергетическая функция  $E(\mathbf{k})$  будет изотропной. Так как электронные волны являются длинными, то столкновения с примесями в среднем также будут изотропными, и поэтому кристаллографическая анизотропия рассеивающего центра несущественна. При этом можно с достаточной уверенностью пользоваться понятием времени столкновений.

Столкновения с фононами также приблизительно изотропны, хотя анизотропия упругих констант и приводит к тому, что скорость звука зависит от направления распространения фонона по отношению к кристаллографическим осям. Столкновения можно считать упругими, несмотря на то, что кинетическая энергия электронов по порядку величины равна теперь лишь  $kT$ . Это объясняется тем, что наиболее энергичный фонон, могущий быть поглощенным данным электроном, — это тот, который изменит движение электрона на обратное. Законы сохранения волнового вектора и энергии в этом случае требуют, чтобы выполнялось соотношение

$$f = 2k + \frac{2m^*c}{\hbar}, \quad (10.10)$$

где  $m^*$  — эффективная масса,  $c$  — скорость звука. Энергия фонона при этом будет мала по сравнению с начальной энергией электрона, если только

$$4m^*c \ll \hbar k, \quad (10.11)$$

или, иными словами, если скорость электрона велика по сравнению со скоростью звука. Средняя тепловая скорость электронов при комнатной температуре в предположении  $m^* \sim m$  имеет порядок  $10^7$  см/сек. Это значение велико по сравнению с  $c$ , и поэтому передача энергии при столкновении является ничтожной.

Отсюда следует, что мы можем пользоваться понятием времени столкновений. Время столкновений для электрона может быть получено из уравнения (6.49), если пренебречь  $n(\mathbf{k}, l)$  и  $n(\mathbf{k}', l')$  по сравнению с единицей и считать, что  $n(\mathbf{k}, l)$  содержит член, пропорциональный косинусу угла между вектором  $\mathbf{k}$  и некоторым фиксированным направлением. При выполнении условия (10.10) мы можем пренебречь энергией фонона. Для фиксированных  $\mathbf{k}$  температура

входит только в выражения для чисел фононов, и если она не слишком низка, так что квантовые свойства фононов с волновым числом, меньшим  $2k$ , можно считать несущественными, то  $N$  и  $N+1$  пропорциональны температуре. Частота столкновений для заданного электронного состояния остается, таким образом, пропорциональной  $T$ .

Для определения зависимости от  $k$  заметим, что суммирование по  $k'$  может быть заменено интегрированием, причем элемент объема в  $k$ -пространстве равен  $k'^2 dk' d\Omega'$ , где  $d\Omega'$  — элемент телесного угла. Так как дифференциал от энергии равен  $dE' = (\hbar^2/m^*) k' dk'$ , то после исключения  $\delta$ -функции с помощью интегрирования по энергии у нас остается множитель  $k$ . Квадрат матричного элемента  $|(k', l' | A | k, l)|^2$ , согласно формуле (6.61), пропорционален частоте фонона. С другой стороны, числа фононов  $N$ , согласно формуле (2.4), в классическом пределе обратно пропорциональны частоте фононов. Отсюда следует, что частота столкновений пропорциональна волновому вектору или скорости электрона; это можно сформулировать иначе, отметив, что свободный пробег не зависит от скорости.

Что касается эффекта Холла, то существование определенного времени столкновений дает возможность применить теорию, развитую в гл. 7, § 4 вплоть до формулы (7.58). Однако так как электроны не все обладают одной и той же скоростью, то вместо формулы (7.59) надо вывести новую путем более тщательного вычисления тока  $J_y$  по формулам (7.58) и (7.57). При этом оказывается, что в формуле (7.59) время  $\tau$  заменяется следующим выражением:

$$\frac{\tau^2 v^2}{\tau v^2},$$

где  $v$  — опять скорость электрона, а среднее следует брать по максвелловскому распределению. Соответствующее среднее значение в выражении для проводимости (6.16) равно

$$\frac{\tau v^2}{v^2}.$$

Используя наш вывод о независимости  $v\tau$  от скорости, мы находим, что выражение (7.61) должно быть умножено на отношение

$$\frac{v^2}{(v)^2},$$

которое в случае максвелловского распределения равно  $3\pi/8$ . Следовательно, коэффициент Холла для изотропного полупроводника, в котором существуют либо электроны, либо дырки, равен

$$R = \frac{3\pi}{8ecN}. \quad (10.12)$$

Однако прежде чем использовать это соотношение для определения числа электронов или дырок, надо быть уверенным в том, что выпол-



няются условия его применимости. В частности, для полупроводника с собственной проводимостью, в котором электроны и дырки в общем случае дают сравнимые величины эффекта Холла, надо заменить формулу (10.12) выражением (7.65), которое обычно недостаточно для нахождения параметров из опытных данных без некоторых дополнительных предположений о характере модели.

#### § 4. Градиенты плотности и пространственный заряд <sup>1)</sup>

До сих пор мы рассматривали только случаи, в которых плотность электронов однородна по пространству. Для полупроводников интересен также случай, когда их плотность неоднородна. Это может произойти либо в силу неоднородности плотности атомов примеси, которые действуют как доноры или акцепторы, либо вследствие перехода электронов в верхнюю полосу под действием световой волны, которая может иметь градиент интенсивности вследствие поглощения в веществе или в соответствии со своей направленностью создает некоторое преимущественное направление скорости электронов. Я рассмотрю детально только первый из этих возможных случаев; второй имеет значение в связи с фотоэффектом в поверхностном слое, который мы не будем здесь рассматривать.

Предположим, что некоторая область кристалла содержит донорные уровни с плотностью  $n_d$ , так что равновесная плотность электронов дается формулой (10.9), и что энергетическая щель между заполненной и пустой полосой много больше  $kT$ , поэтому эффект, связанный с собственной проводимостью, пренебрежимо мал. Предположим также, что где-то по соседству имеются другие источники электронов (например, область с большим количеством доноров или контакт с веществом, обладающим большой электронной плотностью и низкой работой выхода, или наоборот), вследствие чего электронная плотность будет отличаться от своего равновесного значения. В рассматриваемой области мы можем применять выражение (10.2) для электронной плотности и формулу (10.7) для числа вакантных донорных уровней, но теперь мы не будем требовать, чтобы обе плотности были одинаковы. Тогда в общем случае будет существовать некоторая плотность поверхностного заряда, равная

$$e(n_2 - n_1). \quad (10.13)$$

Этот заряд создает электростатический потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$ , который должен учитываться при рассмотрении электронных уровней. Потенциал будет мало меняться на атомных расстояниях, и поэтому мы можем просто заменить энергии  $E_2$  и  $E_d$  соответственно на  $E_2 - e\varphi$  и  $E_d - e\varphi$ . Считая, что  $\varphi$  зависит только от координаты  $x$ , получаем из уравнения

1) См. работу Мотта [43].

Пуассона и уравнения (10.13) следующее соотношение:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi e(n_2 - n_1). \quad (10.14)$$

В состоянии равновесия параметр  $\eta$  должен быть константой, не зависящей от  $x$ . Подставляя в качестве  $n_2$  второе выражение (10.2), а в качестве  $n_1$  — выражение (10.7), находим

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi en_2^0 (e^{e\varphi/kT} - e^{-e\varphi/kT}), \quad (10.15)$$

где  $n_2^0$  — равновесная электронная плотность, которая выражается формулой (10.9). Может возникнуть сомнение, можно ли при выводе уравнения (10.15) брать в качестве энергии  $\eta$  ее значение из формулы (10.8). Однако изменение  $\eta$  эквивалентно добавлению константы к электрическому потенциалу, что не противоречит уравнению (10.14). Выбор в качестве величины  $\eta$  ее равновесного значения сводится к условию, чтобы при  $\varphi = 0$  электронная плотность принимала равновесное значение.

То решение уравнения (10.15), для которого  $d\varphi/dx = 0$  при  $\varphi = 0$ , имеет вид

$$e\varphi = 2kT \ln \operatorname{cth} \left( \frac{x - x_0}{l} \right), \quad (10.16)$$

где

$$l^2 = \frac{kT}{2\pi e^2 n_2^0} \quad (10.17)$$

и  $x_0$  произвольно. Следовательно, для малых отклонений от равновесия, когда  $\varphi$  мало, находим

$$e\varphi = 4kTe^{-2(x-x_0)/l}. \quad (10.18)$$

Отсюда с той же точностью получим

$$n_2 - n_2^0 = \operatorname{const} \cdot e^{-2x/l}. \quad (10.19)$$

С другой стороны, если источник приводит к локальному возрастанию плотности, намного большему  $n_2^0$ , так что  $e\varphi$  много больше, чем  $kT$ , то получим

$$n_2 = n_2^0 e^{e\varphi/kT} = n_2^0 \frac{l^2}{(x - x_0)^2} = \frac{kT}{2\pi e^2 (x - x_0)^2}. \quad (10.20)$$

Последняя форма записи показывает, что в этом случае результат не зависит от  $n_2^0$ , и поэтому формула вполне применима и в случае отсутствия доноров. Результат можно кратко сформулировать, сказав, что  $1/n_2$  возрастает линейно с  $x$ .

Таким образом, мы заключаем, что малые отклонения от нормальной электронной плотности выравниваются на расстояниях порядка (10.17), которые для малых значений равновесной плотности могут

быть очень большими по сравнению с периодом решетки. Очевидно также, что для металлов рассматривать соответствующую задачу не имеет смысла. Действительно, в этом случае электронная плотность велика и отклонения выравниваются почти сразу. Конечно, наши формулы непригодны для металлов, так как для них надо принимать во внимание электронное вырождение, и поэтому результаты содержат  $\eta$  вместо  $kT$ , но длина, заменяющая  $l$ , в этом случае опять очень мала.

Если мы будем считать, что вместо статических условий имеется некоторый внешний градиент потенциала, то в этом случае возникает электрический ток  $J$ , определяющийся выражением

$$J = -\sigma \frac{d\varphi}{dx} - D \frac{dn}{dx}, \quad (10.21)$$

где  $\sigma$  — проводимость, а  $D$  — коэффициент диффузии. Из предыдущего рассмотрения нам известно, что электроны должны находиться в равновесии, и, следовательно, если

$$n_2 = \text{const} \cdot e^{-e\varphi/kT},$$

то ток равен нулю. Отсюда видно, что имеет место следующее соотношение:

$$D = \frac{kT}{e} \frac{\sigma}{n_2} = kTu. \quad (10.22)$$

Оно было выведено Эйнштейном. Величина  $u = \sigma/n_2 e$  не зависит от электронной плотности и называется подвижностью.

В наиболее общем случае, когда электронная плотность неоднородна и присутствует электрический ток, к формуле (10.21), в которой для стационарных условий  $J$  считается константой, т. е. не зависит от  $x$ , надо добавить уравнение Пуассона (10.14). Такой случай, однако, является слишком общим для простого анализа, и мы рассмотрим в следующем параграфе только некоторый частный пример.

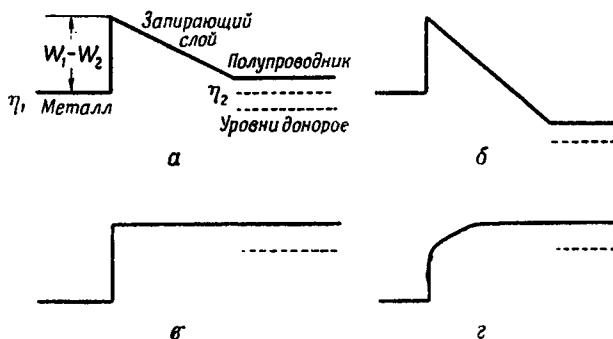
## § 5. Выпрямляющие контакты

Важное явление, происходящее с участием полупроводников, — это выпрямляющий контакт. Речь идет о контакте между металлом и полупроводником, который обладает высоким сопротивлением по отношению к нулевому току, идущему через его поверхность, причем сопротивление быстро уменьшается при увеличении поля в одном направлении, так называемом „прямом“; однако же если разность потенциалов будет иметь другой знак, то сопротивление быстро возрастает по крайней мере в определенном интервале.

Известно несколько возможных механизмов, могущих дать зависимость контактного сопротивления от разности потенциалов. Мы обсудим здесь только одну определенную модель, теорию которой построил Мотт [44] и которая хорошо подтверждается экспериментами для случая контакта медь — окись меди.

Большое сопротивление контакта в этом случае обусловлено наличием плохо проводящего слоя („запирающего слоя“), причем известно, что во многих случаях это слой, в котором не хватает примеси. Важный пример такого контакта — это случай, когда поверхность металла оксидирована. С одной стороны, мы в этом случае имеем окисел, в котором избыточный кислород является активирующей примесью; надо полагать, что в том месте, где окисел находится в контакте с чистым металлом, избыточный кислород должен отсутствовать.

Предположим теперь для однозначности, что носителями тока являются электроны, а не дырки, и допустим, что работа выхода металла превышает работу выхода нормального полупроводника.



Ф и г. 17.

Тогда между двумя слоями должен существовать контактный потенциал, возникающий оттого, что металл отнимает некоторое количество электронов у полупроводника. Однако эти электроны не могут прийти из запирающего слоя, который практически не содержит электронов, и поэтому они приходят из „хорошего“ полупроводника, находящегося за этим слоем. Иными словами, двойной слой, который создает контактный потенциал, имеет толщину, равную толщине запирающего слоя. Таким образом, вместо того чтобы ограничиться несколькими атомными слоями, повышение потенциала распределяется на слой, толщина которого в типичных случаях оказывается равной от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  см.

Соответствующая картина изображена на фиг. 17, а. Уровень Ферми у металла соответствует той же самой энергии, что и у полупроводника, где он находится посередине между дном полосы проводимости и уровнями доноров. Электроны, находящиеся на донорных уровнях, до некоторой степени проникают в запирающий слой, но повышение потенциала приводит к быстрому уменьшению их плотности,

Если теперь приложить поле в таком направлении, чтобы направить электроны в полупроводник, то положение будет таким, как показано на фиг. 17, б. Основная часть дополнительной разности потенциалов остается в запирающем слое и делает градиент потенциала более крутым. Это уменьшает число электронов, приходящих благодаря тепловым флуктуациям энергии из полупроводника, и мало помогает электронам в металле достигнуть запирающего слоя. Только тогда, когда поле становится достаточно сильным, чтобы создать условия для холодной эмиссии (см. гл. 4, § 7), сопротивление начнет уменьшаться.

С другой стороны, если знак приложенной разности потенциалов таков, чтобы направить электроны в металл, распределение потенциала будет приближаться к изображенному на фиг. 17, в. При этом в запирающем слое потенциал будет практически постоянным, так что электронная плотность будет такой же, как и при наличии доноров, а сопротивление запирающего слоя — пренебрежимо малым.

Для большей точности отметим, что высокая электропроводность запирающего слоя означает большую электронную плотность, а следовательно, наличие пространственного заряда. Поэтому нам следовало бы рассмотреть предельный случай, изображенный на фиг. 17, г, где кривизна потенциала в запирающем слое обусловлена наличием пространственного заряда.

В расчете Мотта влияние пространственного заряда не принимается во внимание и, таким образом, считается, что градиент потенциала в запирающем слое является однородным.

В этом случае, согласно формуле (10.21), мы находим

$$J = u \left( neF - kT \frac{dn}{dx} \right), \quad (10.23)$$

где  $u$ ,  $F$  и  $J$  могут считаться постоянными. Индекс 2 при  $n$  опущен. Интеграл уравнения (10.23) равен

$$n = \frac{J}{euF} + Ce^{-eFx/kT}. \quad (10.24)$$

Плотность электронов задается на поверхности металла, где она равна второму из выражений (10.2) с  $\eta$ , равным его значению для металла. Она известна также для  $x = d$  в нормальном полупроводнике.

Таким образом, находим

$$J = euF \frac{e^{eFd/kT} n(0) - n(d)}{e^{eFd/kT} - 1}. \quad (10.25)$$

Если показатель компоненты не является большим положительным числом, то электронная плотность в запирающем слое будет велика, а сопротивление — ничтожно малым. Если же показатель велик, то

мы можем пренебречь единицей в знаменателе и при этом получим

$$J = euF [n(0) - n(d) e^{-eFd/kT}]. \quad (10.26)$$

Вспоминая, что в отсутствие внешней разности потенциалов (случай фиг. 17, а) имеет место соотношение

$$\frac{n(d)}{n(0)} = e^{eF_0 d/kT},$$

находим

$$J = \frac{eun(0)}{d} (V_0 - V) (1 - e^{eV/kT}), \quad (10.27)$$

где  $V$  — приложенная разность потенциала и

$$V_0 = F_0 d.$$

Формула (10.27), пригодная лишь для  $V < V_0$ , демонстрирует характерное несимметричное поведение контактного выпрямителя.

Наше рассмотрение проведено в предположении, что толщина запирающего слоя велика по сравнению со средним свободным пробегом электронов, так как в противном случае в уравнении (10.23) появятся более высокие производные от плотности. Кроме того, как я уже указывал, не принимается во внимание пространственный заряд. Расчет может быть непосредственно распространен и на случай дырочной проводимости, если соответствующим образом изменить знаки.

## § 6. Электроны в неравновесном состоянии

В предыдущих параграфах мы имели дело с тепловым равновесием, так что число электронов в верхней полосе или дырок в нижней в каждом случае было постоянным и не зависело от времени, если не говорить о флуктуациях. При этом нас в общем случае не интересовал механизм, благодаря которому электроны были переведены в верхнюю полосу, так как все результаты можно было получить из статистической механики независимо от механизма.

Однако положение меняется, когда электроны переводятся в верхнюю полосу с помощью некоторого внешнего агента, например света. В этом случае для нас уже важен механизм возбуждения, а также последующая судьба электронов. Чтобы иметь возможность изложить основные идеи, мы рассмотрим случай, при котором электрон благодаря поглощению света переводится из некоторого состояния заполненной полосы в верхнюю полосу.

В этом случае в верхней полосе появляется электрон, а в нижней — дырка. Между ними будет действовать электростатическое притяжение, и если их кинетическая энергия мала, то они могут остаться в связанном состоянии, в котором они будут вращаться

около друг друга и быстро терять свою энергию благодаря различным процессам. В конце концов электрон вернется в нижнюю полосу с испусканием света, частота которого несколько меньше, чем частота падающего излучения. Если энергия перехода достаточно велика, то электрон и дырка могут преодолеть взаимное притяжение и разделиться. В этом случае они будут перемещаться независимо друг от друга, но будут менять свое направление в результате столкновений с волнами решетки, что уже отмечено в предыдущем параграфе, а также столкновений с нарушениями решетки. Кроме того, и электрон и дырка будут постепенно терять энергию опять-таки главным образом вследствие взаимодействия с волнами решетки. В течение этого периода носители тока могут пройти заметные расстояния, и если приложить электрическое поле, то в среднем они будут переносить ток в направлении поля. Если бы никакие другие процессы не были возможны, то электроны и дырки в конце концов перешли бы в состояние с очень низкой энергией, но продолжали бы участвовать в проводимости. Действительно, так как время столкновений обратно пропорционально скорости, такие медленные носители особенно эффективны.

Однако время жизни этих свободных носителей в действительности ограничено, так как они принимают участие и в других процессах.

а. *Рекомбинация.* Электрон может столкнуться с дыркой и при этом перейти в нижнюю полосу, как правило, с испусканием излучения. Кроме того, электрон может в результате столкновений постепенно потерять такое количество энергии, что, оказавшись поблизости от дырки, попадет на замкнутую орбиту. Окончательным результатом при этом опять будет рекомбинация.

б. *Рекомбинация без излучения.* В некоторых случаях рекомбинация с испусканием излучения может быть запрещена правилами отбора. В частности, это важно тогда, когда нижнее состояние в верхней полосе и верхнее в нижней относятся к разным волновым числам. В этом случае испускание фотона возможно, если только одновременно излучается или поглощается фонон. Это не влияет заметным образом на баланс энергии, но может восстановить баланс волновых векторов. Однако этот процесс является эффектом более высокого порядка и соответственно происходит менее часто.

С другой стороны, переход может произойти и без излучения, причем вся дополнительная энергия уйдет на создание фононов. Так как энергетическая щель между двумя полосами обычно много больше, чем энергия самого жесткого из фононов, то это обычно соответствует рождению большого количества фононов. Такие переходы хорошо известны в теории молекулярных спектров, и условие для их осуществления заключается в том, чтобы кривые потенциальной энергии обоих электронных состояний, изображенной в виде функции от координат ядер, пересекались. На фиг. 16 схематически

изображены такие энергетические кривые в зависимости от какой-то символической переменной, характеризующей движение ядер в решетке. Если кривые пересекаются, то мы можем считать, что система как бы движется вдоль верхней кривой вплоть до пересечения, а затем переходит на нижнюю кривую с соответствующим увеличением колебательной кинетической энергии, которая быстро диссипируется. Однако здесь существенно, что в действительности речь идет о задаче многих тел, так что такие простые диаграммы могут иметь лишь качественный смысл. Количественная теория этого эффекта должна быть, повидимому, значительно более сложной.

в. *Захват*. Электрон может потерять свою подвижность и без возвращения в нижнюю полосу, а именно благодаря захвату. Примером может служить состояние, которое упоминалось в гл. 9, § 4. В этом состоянии решетка деформируется под влиянием силы, создаваемой электроном в некотором фиксированном положении, в результате чего образуется притягивающий центр для электрона. Этот процесс называется „автолокализацией“ (self-trapping). В то время как с теоретической точки зрения весьма вероятно, что такие состояния могут существовать, их как будто еще не удалось определенно идентифицировать на опыте <sup>1)</sup>.

С другой стороны, захват может произойти на какой-либо нерегулярности решетки, для которой выгодно присутствие электрона. В качестве примера можно привести дефект в ионном кристалле, представляющий собой вакантный узел, в котором раньше находился отрицательный ион; окрестность такого дефекта имеет слишком большой положительный заряд (Мотт и Герни [45]). Границы зерен и другие нерегулярности тоже, повидимому, приводят к появлению энергетических уровней, на которые может быть захвачен электрон.

Те же замечания относятся и к могущим быть захваченными дыркам.

Захваченные дырки или электроны могут быть освобождены благодаря тепловым флуктуациям энергии, которые имеют возможность передать достаточную энергию для того, чтобы перевести эти дырки или электроны обратно в подвижные состояния, или в результате поглощения света много меньшей частоты, чем нужно для перехода через щель между заполненной и пустой полосами.

В этом и заключается механизм наиболее обычного типа фосфоресценции. Фосфором называется прозрачный кристалл, который содержит небольшое число примесных центров, поглощающих видимый или ультрафиолетовый свет. Процесс поглощения ведет к переходу электрона из примесного центра в пустую полосу. Некоторые из электронов сразу возвращаются на вакантные примесные уровни с испусканием излучения. Другие захватываются до того, как они встречают вакантный уровень. Если энергия связи ловушки сравнима

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 225. — *Прим. перев.*



с  $kT$  при комнатной температуре, электроны могут через некоторое время вернуться в пустую полосу и таким образом опять получают возможность излучить свет. Испускание света таким фосфором продолжается в течение некоторого времени после прекращения облучения. Этот процесс может быть ускорен при помощи нагрева, так как при этом электроны чаще освобождаются из ловушек, а кроме того, освобождаются те электроны, которые попали в более глубокие ловушки. Испускание может быть также ускорено при помощи облучения инфракрасным светом.

Энергия испускаемого света обычно меньше энергии первоначального возбуждения электронов. Это происходит по двум причинам. Во-первых, электрон может быть переведен в состояние, расположенное выше дна пустой полосы, но при этом он, вообще говоря, еще до излучения теряет часть своей энергии вследствие столкновений. Во-вторых, сначала, когда электрон удаляется из примесного центра, положения атомов, окружающих этот центр, очень близки к равновесным положениям, соответствующим присутствию электрона. Когда же этот электрон возвращается, положения атомов будут соответствовать наиболее выгодной конфигурации для ионизированного атома примеси. Таким образом, при возвращении электрона атомы будут иметь конфигурацию с более высокой потенциальной энергией, а поэтому для перехода остается меньшая энергия. Остаток энергии при этом диссипируется в виде волн решетки <sup>1)</sup>.

Фосфоресценция представляет практический интерес в связи с производством светящихся красок, которые в темноте испускают свет в результате поглощения ими света в течение дня или при предварительном облучении. Это явление применяется также для преобразования ультрафиолетового излучения в видимое; возникающее флюоресцентное свечение выглядит весьма красиво.

Помимо света, кристаллы можно активировать также при помощи быстрых электронов или других заряженных частиц. Это дает способ обнаружения частиц по световым вспышкам, что используется в сцинтилляционных счетчиках в ядерной физике.

Все эти применения, а также чисто научная ценность данных об этом явлении для изучения твердых тел привели к тому, что свойства люминесцентных веществ изучались очень широко (см. книгу Гарлика [25]).

---

<sup>1)</sup> Поведение электронов, захваченных ловушками в щелочногалогидных солях, было детально исследовано С. И. Пекаром [91]. — *Прим. перев.*

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

### § 1. Общий обзор свойств<sup>1)</sup>

Во всех предыдущих главах мы рассматривали такие свойства твердых тел, которые, во всяком случае качественно, были вполне понятны. Это дало возможность вести теоретическое изложение дедуктивным путем, исходя из общих принципов, хотя этот путь и не отражал действительного исторического развития соответствующей области. В этой главе мы рассмотрим сверхпроводимость, где положение является иным. За последние годы Фрелих предложил картину сверхпроводимости, которая очень привлекательна, и вполне возможно, что она дает правильное объяснение явления, однако ее математическая формулировка пока является неполной, и потому нельзя быть уверенным в том, что эта модель позволит объяснить все известные свойства сверхпроводников без учета каких-либо новых эффектов, на которые пока не обращали внимания.

Поэтому я начну с изложения основных опытных фактов и, таким образом, укажу основные результаты, которые должны быть получены из полной теории сверхпроводимости; после этого я дам краткий обзор теории Фрелиха.

Сверхпроводящие металлы имеют критическую температуру  $T_C$ , обычно равную нескольким градусам, выше которой они ведут себя как нормальные металлы. При понижении температуры ниже  $T_C$  электрическое сопротивление внезапно исчезает. Для чистых металлов переход является необычайно резким, однако неоднородность структуры или состава может несколько растянуть его.

Ниже точки перехода сопротивление оказывается не просто очень малым, а в точности равным нулю. Это впервые было продемонстрировано при помощи тока, индуцированного в свинцовом кольце. Ток не прекращался в течение многих часов, практически столько времени, сколько можно было сохранять гелиевую ванну, поддерживающую низкую температуру. Таким образом, было показано, что состояние с электрическим током было настоящим равновесным состоянием, которое может сохраняться сколько угодно времени. Такую интерпретацию подтверждает существование эффекта Мейсснера.

---

<sup>1)</sup> См. книгу Шенберга [64]. (См. также последний обзор В. Л. Гинзбурга [92]. — *Прим. перев.*)

Если к сверхпроводящему кольцу приложить внешнее магнитное поле, то оно индуцирует в кольце ток. Величина этого тока определяется из того факта, что любое изменение магнитного потока внутри кольца приведет к возникновению электродвижущей силы в металле. Так как в веществе с бесконечной проводимостью не может существовать электрическое поле, то магнитный поток внутри кольца остается равным нулю, а следовательно, поток, происходящий от тока в кольце, должен быть равным и противоположным произведению приложенного поля на площадь кольца.

Наоборот, если кольцо охлаждается во внешнем магнитном поле и при этом переходит в сверхпроводящее состояние, то поток, проходящий через кольцо, должен с момента перехода оставаться неизменным; при выключении поля поток будет „заморожен“ и появится ток (равный и противоположный тому, который появлялся в предыдущем опыте), поддерживающий этот поток.

Мейсснер впервые проделал такие опыты со сплошными телами, например со сверхпроводящим шаром. Опять, если шар сначала охладить, а затем приложить поле, то силовые линии не проникают в вещество. Поэтому магнитное поле внутри шара остается равным нулю, и это означает, что должны существовать поверхностные токи, компенсирующие внешнее поле. Шар ведет себя, как диамагнитное тело с нулевой проницаемостью или с магнитной восприимчивостью, равной  $-1/4\pi$ .

До сих пор все эти свойства можно было предвидеть, исходя из бесконечной проводимости. Однако когда шар охлаждается в поле, то оказывается, что окончательный результат останется таким же, как и раньше, т. е. появятся поверхностные токи, которые делают поле внутри шара равным нулю.

Этот результат, известный под названием эффекта Мейсснера, показывает, что аналогия между сверхпроводящим шаром (или любым другим односвязным телом) и веществом с нулевой магнитной проницаемостью является полной и что при изменениях поля и температуры поведение такого тела является обратимым. Это опять указывает на то, что состояние с токами является истинным стационарным состоянием.

Необратимое поведение кольца происходит оттого, что при переходе кольца в сверхпроводящее состояние никакие дальнейшие изменения потока, проходящего через него, уже невозможны.

Когда величина поля на поверхности превосходит определенное критическое значение, то сверхпроводимость разрушается. Это критическое поле, которое обычно имеет порядок нескольких сотен гаусс, является функцией от температуры и обращается в нуль, когда температура достигает  $T_C$ . Его зависимость от температуры может быть приближенно описана соотношением

$$H_C = A(T_C^2 - T^2), \quad (11.1)$$

где  $A$  — константа.

Это свойство сверхпроводника означает также, что сверхпроводящий провод способен выдержать ток лишь ограниченной величины, так как более сильные токи создадут поля, которые на поверхности провода превысят  $H_C$ .

Теплоемкость сверхпроводника в точке перехода имеет скачок, но при отсутствии магнитного поля теплота перехода отсутствует. Если переход происходит в магнитном поле, то появляется конечная теплота перехода.

Эти факты могут быть связаны друг с другом при помощи термодинамики. Если свободная энергия на единицу объема в сверхпроводящем состоянии при отсутствии магнитного поля равна  $F_s$ , то при наличии магнитного поля она составит

$$F = F_s + \frac{H^2}{8\pi}. \quad (11.2)$$

Это следует из того, что индуцированный магнитный момент, приходящийся на единицу объема и определяемый соотношением

$$M = - \frac{\partial F}{\partial H}, \quad (11.3)$$

должен равняться  $-H/4\pi$  для того, чтобы был возможен эффект Мейсснера.

На первый взгляд можно подумать, что при наличии магнитного поля энергия объема, в котором поле отсутствует, должна быть ниже, чем энергия такого же объема в нормальном состоянии из-за отсутствия в плотности электромагнитной энергии члена  $H^2/8\pi$ . Однако такое рассуждение не учитывает то обстоятельство, что поток, который прошел бы через тело, теперь должен идти другим путем, а потому увеличит энергию поля в других местах и если это корректно учесть, то результат будет совпадать с формулой (11.2).

Переход в нормальное состояние происходит тогда, когда энергия (11.2) будет равна свободной энергии нормального состояния  $F_n$ . Следовательно,

$$F_s - F_n = - \frac{H_T^2}{8\pi}, \quad (11.4)$$

откуда, дифференцируя по температуре и используя термодинамические соотношения, находим

$$S_s - S_n = \frac{1}{8\pi} \frac{d}{dT} (H_C^2), \quad (11.5)$$

$$E_s - E_n = \frac{T^2}{8\pi} \frac{d}{dT} \left( \frac{H_C^2}{T} \right). \quad (11.6)$$

Разность теплоемкостей может быть получена при помощи дальнейшего дифференцирования. Эти соотношения хорошо подтвер-

ждаются экспериментом, из чего следует правильность предположения о том, что мы имеем дело с состояниями равновесия.

Так как  $H_C$  убывает при увеличении температуры, то энтропия и энергия в сверхпроводящем состоянии меньше, чем в нормальном. При таких низких температурах существенной частью энтропии является часть, происходящая от электронов проводимости и пропорциональная  $T$ . Из наблюдаемых значений  $H_C$  следует, что разность (11.5) содержит часть, пропорциональную  $T$ , которая в точности соответствует электронной энтропии нормального состояния.

В результате для энтропии в сверхпроводящем состоянии остается лишь часть, пропорциональная более высокой степени  $T$ , вероятно  $T^3$ . Таким образом, энтропия электронов заметно меньше, т. е. электроны находятся в более упорядоченном состоянии.

В термодинамическом выводе предполагается, что пока металл находится в сверхпроводящем состоянии, магнитное поле внутри него обязательно равно нулю.

В действительности магнитное поле должно проникать в тонкий поверхностный слой металла, так как поверхностные токи, которые экранируют внутреннюю часть металла от проникновения внешнего поля, не могут быть сконцентрированы в математической поверхности, а должны распределиться в слое конечной толщины. Эта глубина проникновения изучалась во многих различных экспериментах, причем оказалось, что она имеет порядок  $10^{-5}$  см.

К другим свойствам металла, обнаруживающим аномальное поведение в точке перехода, относятся теплопроводность, которая для чистого металла в сверхпроводящем состоянии ниже, чем в нормальном, и термоэлектрические эффекты, которые в сверхпроводящем состоянии отсутствуют.

Таким образом, теория должна объяснить следующие основные свойства сверхпроводников:

1) Существование перехода в состояние с более низкой энтропией и с нулевой магнитной проницаемостью.

2) Возможность появления в неодносвязном сверхпроводнике циркулирующих токов и способность сверхпроводника переносить ток в отсутствие разности потенциалов, если этот сверхпроводник является частью цепи из нормальных проводников.

Часто утверждается, что свойство (2) является следствием свойства (1), но это никогда не было доказано.

3) Количественные соотношения, в частности значения критической температуры, критического поля и глубины проникновения.

При изучении сверхпроводников различного изотопического состава было обнаружено (Максвелл [38], Рейнольдс и др. [58]), что критическая температура неодинакова для различных изотопов и меняется приблизительно обратно пропорционально корню квадратному из массы ядра. Это прямо указывает на то, что механизм сверхпроводимости должен существенным образом зависеть от движения

атомов в решетке, и это сразу указывает на несостоятельность всех более старых теорий, которые пытались объяснить явление сверхпроводимости взаимодействием свободных электронов или электронов в фиксированном поле, соответствующем бесконечно тяжелым атомам.

Вместе с тем, Фрелихом непосредственно перед открытием изотопического эффекта была выдвинута новая теория, в которой основным механизмом является взаимодействие между электронами и волнами решетки. Это единственный род теории, где естественным образом можно учесть изотопический эффект.

## § 2. Основы теории Фрелиха — Бардина

Согласно Фрелиху [22], сверхпроводимость является следствием взаимодействия электронов с волнами решетки, приводящего к косвенному взаимодействию между электронами.

Рассмотрим сначала отдельный электрон с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в решетке, в которой отсутствуют фононы. Взаимодействие с колебаниями решетки, рассмотренное в гл. 6, приводит к возможности возникновения фонона с соответствующим переходом электрона в состояние  $\mathbf{k}'$ . Если при таком переходе энергия сохраняется, то это реальный переход такого типа, который, как мы видели, существует для появления сопротивления в идеальном металле. Однако даже тогда, когда реальные переходы невозможны, надо принять во внимание виртуальные переходы, при которых энергия не сохраняется, т. е. электрон может находиться некоторое время в состоянии  $\mathbf{k}'$ , и при этом ему сопутствует фонон.

Такие виртуальные переходы всегда приводят к появлению энергии возмущения. Изменение энергии электронного состояния равно

$$\Delta E(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}', s} \frac{|\langle \mathbf{k}' | A | \mathbf{k}, s \rangle|^2}{E(\mathbf{k}') + \hbar\omega(\mathbf{f}, s) - E(\mathbf{k})}, \quad (11.7)$$

где матричный элемент в числителе дается формулой (6.48), а  $\mathbf{f}$  — волновой вектор фонона, удовлетворяющий закону сохранения (6.46). Для простоты я учел только переходы внутри одной полосы и опустил индекс  $l$ .

Уравнение (11.7) соответствует обычному результату второго приближения теории возмущений. Члены суммы, для которых знаменатель положителен, описывают такие виртуальные переходы, когда сумма энергий фонона и электрона больше  $E(\mathbf{k})$ ; эти члены стремятся сделать энергию возмущения отрицательной, в то время как члены с отрицательными знаменателями увеличивают полную энергию.

Обращение в нуль знаменателя соответствует реальному переходу. Если такие члены действительно возникают, то выражение (11.7)

является неоднозначным, но из общей теории известно, что сумму надо понимать в таком смысле, как будто знаменатель имеет малую отрицательную мнимую добавку. Заменяя суммирование интегрированием, мы можем выразить результат как главное значение интеграла, которое является действительным и конечным, плюс половина вычета в полюсе, который является мнимым. Мнимая часть энергии в состоянии  $k$  соответствует экспоненциальному затуханию со временем и отражает тот факт, что благодаря реальным столкновениям электрон проводит в состоянии  $k$  лишь конечный промежуток времени.

Однако при обсуждении свойств нижнего состояния всей системы такие реальные столкновения несущественны, так как в нижнем состоянии отсутствует энергия, которая могла бы пойти на излучение фонона.

До сих пор энергия возмущения (11.7) не представляла большого интереса, так как она вносила лишь очень малую поправку в электронную энергетическую функцию, которая и сама по себе не известна с большой точностью.

Однако, как отметил Фрелих, этот эффект вызывает взаимодействие между электронами. Если имеется несколько электронов, то мы должны исключить из суммы в формуле (11.7) все состояния  $k'$ , которые уже заняты, так как, согласно принципу Паули, электрон не может совершать переход в занятое состояние независимо от того, идет ли речь о реальном переходе или о виртуальном. Следовательно, поправка к суммарной энергии всех электронов в этом приближении равна

$$\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{k, k', s} \frac{|(k' | A | k, s)|^2 n(k) [1 - n(k')]}{E(k) - E(k') - \hbar\omega(f, s)}, \quad (11.8)$$

где  $n(k)$  — числа заполнения.

Теперь разделим эту поправку на две части. Часть, происходящая от единицы в числителе, равна выражению типа (11.7), где сумма берется по всем занятым состояниям и, таким образом, эта часть эквивалентна малой поправке в энергетической функции. Другая часть имеет вид

$$-\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{k, k', s} \frac{|(k' | A | k, s)|^2 n(k) n(k')}{E(k) - E(k') - \hbar\omega(f, s)}. \quad (11.9)$$

Это выражение мы можем записать в более симметричной форме, комбинируя каждый член с выражением, получаемым из него перестановкой  $k$  и  $k'$ . Такие два члена имеют одинаковые матричные элементы и относятся к противоположным фоновым векторам, которым соответствует одна и та же частота. При этом получаем

$$-\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{k, k', s} \frac{\hbar\omega(f, s) |(k' | A | k, s)|^2 n(k) n(k')}{[E(k') - E(k)]^2 - [\hbar\omega(f, s)]^2}. \quad (11.10)$$

Это выражение очень чувствительно к распределению электронов. Два электрона, обладающие одинаковой энергией, но движущиеся в разных направлениях, дают положительный член в (11.10). Однако если их энергии слегка различны, причем как раз настолько, насколько нужно для реального перехода, то знаменатель меняет знак. Для еще больших разностей энергии знаменатель остается положительным, что приводит к уменьшению полной энергии.

Поэтому рассмотренное взаимодействие делает более выгодным такие электронные распределения, в которых меньшее количество электронов занимает смежные точки  $k$ -пространства и большее количество разделено расстояниями, достаточными для того, чтобы сделать знаменатель формулы (11.10) положительным.

Фрелих вычислил интеграл, получающийся из суммы в (11.10), для случая, когда электроны могут рассматриваться как свободные, а волны решетки — как волны в изотропной среде. Он рассчитал энергию взаимодействия для состояния, в котором электроны занимают сферу вокруг начала координат в  $k$ -пространстве, а кроме того, концентрический сферический слой, у которого внутренний радиус больше радиуса сферы на величину  $a$ , равную толщине слоя. Для  $a = 0$  это сводится к сплошной сфере и, следовательно, дает распределение Ферми при  $T = 0$ . Фрелих нашел, что энергия взаимодействия для щели конечной ширины больше, чем при  $a = 0$ . Наиболее выгодное значение  $a$  соответствует разностям энергии примерно того же порядка величины, как и при столкновениях электронов с фононами, а поэтому отношение ширины щели к радиусу сферы имеет порядок отношения скорости звука к скорости электронов, т. е. порядка  $10^{-3}$ .

Уменьшение энергии можно оценить следующим образом: знаменатель в формуле (11.10) имеет порядок квадрата энергии фонона; в числителе первого множителя стоит энергия фонона, а квадрат матричного элемента (включая множитель  $\hbar$ ), согласно оценке (6.62), имеет порядок  $D$ , где  $D$  — какая-то электронная энергия. Число членов, которые существенны в сумме (11.10), равно числу пар состояний, которые лежат внутри оболочки или внутри такого же поверхностного слоя основной сферы. Это дает величину, пропорциональную  $N^2(\hbar\omega)^2/D^2$ , и, следовательно, уменьшение энергии взаимодействия порядка

$$\frac{N(\hbar\omega)^2}{D}. \quad (11.11)$$

С другой стороны, невозмущенная электронная энергия имеет наименьшее значение для обычного распределения Ферми, т. е. для сплошной сферы, и при возникновении слоя к ней добавляется величина, которая тоже имеет порядок (11.11), так как в данном случае  $N\hbar\omega/D$  электронов получают добавочную энергию порядка  $\hbar\omega$ .



Основное состояние будет соответствовать сфере с дополнительным слоем или сплошной сфере в зависимости от того, что больше: изменение энергии взаимодействия или изменение невозмущенной энергии. Неизвестно, можно ли построить состояние с еще меньшей энергией, но по порядку величины изменение энергии будет не больше, чем величина (11.11).

Согласно рассуждению, можно думать, что некоторые металлы при  $T=0$  будут находиться в состоянии, в котором электронное распределение будет заметно отличаться от обычной модели Ферми. При повышении температуры распределение сначала останется таким же, но число слабо возбужденных состояний металла будет меньше, чем обычно, так как теперь энергия будет очень чувствительной к деталям распределения электронов и небольшое смещение электронов в  $k$ -пространстве будет иметь существенное значение. Поэтому можно отметить, что энтропия этого состояния будет ниже энтропии нормального состояния; при повышении температуры настанет момент, когда стабильным окажется нормальное состояние. Пока еще этот вопрос детально не исследован.

Величина (11.11) наверняка имеет тот же порядок, что и наблюдаемая разность энергий (11.6) при  $T=0$ . Поскольку электронная теплоемкость в сверхпроводящем состоянии при низких температурах много меньше теплоемкости нормального состояния и ввиду того, что в точке перехода отсутствует скрытая теплота, электронная энергия в нормальном состоянии при  $T=T_C$  должна примерно равняться разности энергий при  $T=0$ .

Определяя последнюю по формуле (11.11), мы получаем отсюда правильный порядок величины для  $T_C$ .

Если мы сравним различные изотопы, то увидим, что величина (11.11) обратно пропорциональна массе атомов. Это связано с тем, что частоты колебаний обратно пропорциональны квадратному корню из массы; так как тепловая энергия электронов в нормальном состоянии пропорциональна  $T^2$ , то  $T_C$  будет обратно пропорционально квадратному корню из массы. Такой результат соответствует наблюдаемому изотопическому эффекту, хотя степенной закон  $\sim M^{-1/2}$  пока еще точно не установлен.

Теория, основанная практически на том же самом механизме, но использующая другой приближенный метод, была развита Бардином [2] (см. также [3]). В этой теории вместо формулы (11.7), заимствованной из теории возмущений и весьма сомнительной для случая малых энергетических знаменателей, применяется вариационный метод. Результаты весьма сходны с полученными Фрелихом. Однако в этом методе для каждого электрона, взаимодействующего с колебаниями решетки, строится отдельная волновая функция, для чего применяются волновые функции, не являющиеся взаимно ортогональными; поэтому этот метод тоже не может считаться строгим.

### § 3. Действие магнитного поля

Некоторое указание для описания эффекта Мейсснера было дано Лондоном [36]. Взаимодействие электрона с аксиально симметричным магнитным полем может быть записано в виде [см. формулу (7.10)]:

$$\frac{e}{mc} A p_{\varphi} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2}, \quad (11.12)$$

где вектор-потенциал  $A$  имеет компоненту только в азимутальном направлении, а  $p_{\varphi}$  — момент относительно оси. Если поле, в котором движется электрон, обладает аксиальной симметрией, то момент  $p_{\varphi}$  имеет дискретные значения. Если мы рассмотрим состояние с  $p_{\varphi} = 0$  или некоторое число электронов, для которых  $p_{\varphi}$  в среднем равно нулю, то их энергия в поле увеличивается только благодаря последнему члену. Если их плотность в пространстве  $n$  приблизительно постоянна, то полная плотность энергии будет зависеть от поля только благодаря члену

$$\frac{ne^2 A^2}{2mc^2}, \quad (11.13)$$

и ток будет равен

$$j = - \frac{\partial E}{\partial A} = - \frac{ne^2 A}{mc^2}. \quad (11.14)$$

Если этот результат подставить в уравнения Максвелла, то окажется, что векторный потенциал будет экспоненциально убывать от поверхности вглубь тела, причем средняя глубина проникновения имеет порядок

$$\sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}}.$$

При помощи такого рассуждения Фрелих [23] пытается показать, что его модель приводит к результату, сходному с формулой (11.14). Он считает, что в случае металла в нормальном состоянии член (11.13) компенсируется благодаря переходу электронов от состояния с положительными  $p_{\varphi}$  в состояние с отрицательными  $p_{\varphi}$ , даже несмотря на то, что в соответствии с принципом Паули это требует увеличения их кинетической энергии. Общий результат будет заключаться в полной компенсации изменений энергии, за исключением малого диамагнетизма, имеющегося в металле в нормальном состоянии. Если энергия более чувствительна к распределению электронов, то для их перераспределения нужна большая энергия, и поэтому член (11.13) уже не будет в точности компенсироваться и часть тока (11.14) останется, что приведет к эффекту Мейсснера с несколько большей глубиной проникновения.

В этом рассуждении не учитывается то обстоятельство, что взаимодействие электронов с волнами решетки приведет к изменению

момента количества движения; поэтому первый член в формуле (11.12) уже не будет соответствовать постоянному сдвигу энергии для каждого состояния, но вызовет возмущение, которое также даст члены второго порядка, пропорциональные  $A^3$ . Следовало бы показать, что эти члены не уничтожают остатка от члена (11.13).

Другое объяснение предложено Бардином [2], который рассматривает эффект Мейсснера как случай сильного электронного диамagnetизма. Так как, согласно гл. 7, диамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна квадрату эффективной массы электронов, то уменьшение этой массы в  $10^3$  раз приведет к восприимчивости порядка  $1/4\pi$ , что и нужно для эффекта Мейсснера. Так как в рассмотренной модели сверхпроводимости изменение состояния электрона требует гораздо большей энергии, чем обычно, то это эквивалентно очень малой эффективной массе. При этом, однако, употребление простой формулы для восприимчивости неоправдано, так как индуцированный момент пропорционален истинному полю в каждой точке. На языке феноменологических уравнений индуцированный момент в этом случае должен выражаться как  $\chi B$ , а не как  $\chi H$ . В случае обычного диамagnetизма эта разница несущественна, но в данном случае оказывается, что для нулевой магнитной проницаемости требуется, чтобы  $\chi$  имело бесконечную отрицательную величину.

Это следует также и из того, что в противном случае еще меньшая эффективная масса привела бы к отрицательной магнитной проницаемости, что не имеет смысла.

#### § 4. Возражения и трудности

Несмотря на многие обнадеживающие черты модели, остается еще заметное количество серьезных трудностей:

1) Применение теории возмущений очень сомнительно, когда возмущение настолько велико, что меняется порядок различных состояний системы. Это особенно важно, когда речь идет о непрерывном спектре для каждого электрона. Выражение (11.9) можно интерпретировать как столкновение, при котором виртуальный фонon, испускаемый одним электроном, поглощается другим таким образом, что электроны обмениваются волновыми векторами. Вследствие тождественности электронов система при этом остается в первоначальном состоянии. Однако очевидно, что при столкновении, при котором электроны обмениваются фононом и состояния обоих меняются более общим образом, энергия все же может сохраниться, а потому такое столкновение является не менее существенным. Однако, чтобы учесть такие члены, надо исходить из волновой функции, которая допускает корреляции между электронами. Даже вариационный метод Бардина, который до некоторой степени позволяет избежать теории возмущений, повидимому, не дает возможности рассмотреть  $\Theta_T$

В более новой работе Фрелиха [24] вместо теории возмущений применяется каноническое преобразование. Однако так как при этом делается большое количество упрощений, то пока неясно, является ли полученный результат более точным.

2) Согласно Вентцелю [74], взаимодействие, которое приводит к формуле (11.7), вызывает также зависимость возмущенной энергии от количества присутствующих фононов. Если связь достаточно сильна, то для того, чтобы удовлетворить критерию сверхпроводимости Фрелиха, возмущение должно убывать с числом фононов настолько быстро, что перевешивает невозмущенную энергию фононов. Иными словами, энергия фонона при этом будет отрицательной, что приведет к неустойчивости решетки.

Для одномерной модели этот результат был получен Вентцелем без применения теории возмущений. Существует тесная связь между этим результатом и замечанием, приведенным в гл. 5, § 3, относительно того, что любое отклонение от идеальной трансляционной симметрии в линейной цепочке из ненасыщенных атомов должно привести к понижению энергии. Разница между этими точками зрения заключается в том, что в гл. 5, § 3, мы обсуждали действие статического потенциала, в то время как Вентцель в своем рассмотрении допускает движение атомов. В более простом случае покоящихся атомов ясно, что, так же как и в теории структуры висмута Джонса, этот эффект просто приведет к новой равновесной конфигурации с менее регулярной структурой и, вероятно, то же самое произошло бы в модели Вентцеля, если бы силы между атомами рассматривались более точно, чем в гармоническом приближении. Однако при этом нельзя быть уверенным в правильности рассмотрения, в котором отклонения атомов от регулярной структуры считаются малыми.

В гл. 5, § 3, мы видели, что этот эффект стремится так изменить структуру полос, чтобы реальный электронный газ в точности заполнял одну полосу. На первый взгляд отсюда следует, что результирующее состояние с более низкой энергией скорее должно обладать плохой проводимостью, а не сверхпроводимостью. Поэтому особенно важно тщательно проверить, действительно ли „сверхпроводящее“ состояние в модели Фрелиха обладает электрическими и магнитными свойствами сверхпроводника.

3) Модель приводит к косвенному взаимодействию между электронами при посредстве фононов. Это очень слабое взаимодействие и поэтому соответствует очень низким критическим температурам и малым разностям энергии, наблюдаемым на опыте. Однако учет этого малого эффекта и пренебрежение всеми другими причинами взаимодействия, в особенности электростатическим взаимодействием между электронами, которое тоже приводит к корреляциям между ними, создает впечатление непоследовательности. Это возражение снимется, если удастся показать, что косвенное взаимодействие имеет

качественные следствия, не чувствительные к присутствию электростатических сил.

В то же время Гейзенберг [29] предложил другую теорию, основанную всецело на электростатическом взаимодействии, в которой тоже казалось возможным изменить состояние при очень низких температурах. Метод, применявшийся в этой теории, сводился к теории возмущений, очень похожей на ту, которая излагалась в предыдущем параграфе, а потому подверженной тем же возражениям. Из изотопического эффекта теперь ясно, что электростатический эффект, который не зависит от движения ядер, сам по себе не может быть причиной сверхпроводимости, но его влияние на косвенное взаимодействие еще должно быть рассмотрено.

Действительно, Вентцель высказывает предположение, что электростатическое взаимодействие важно для того, чтобы исправить подмеченную им нестабильность решетки, но пока сомнительно, действительно ли оно нужно для этой цели и сможет ли оно исправить нестабильность.

Нам придется ограничиться этими краткими замечаниями относительно наиболее привлекательной задачи теории твердого тела. Имея такой ключ, как изотопический эффект, и применяя теорию Фрелиха—Бардина в качестве отправной точки, мы можем ожидать дальнейшего прогресса в этой области.

## БИБЛИОГРАФИЯ

Здесь приведены названия лишь тех книг, в которых читатель сможет найти более подробные или более полные сведения. Мы не пытались указать оригинальные источники каждой теории.

Чтобы получить более полное представление о большей части затронутых в книге вопросов, можно воспользоваться следующими книгами и статьями:

1. Kittel C., Introduction to Solid-State Physics, New York, 1953 (готовится русский перевод).

2. Seitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется русский перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М. — Л., 1949.)

3. Mott Jones, Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.

4. Bethe H., Sommerfeld A., Handbuch der Physik, Bd. 24/2, Berlin, 1933, p. 333. (Имеется русский перевод: Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, М. — Л., 1938.)

5. Wilson A., Theory of Metals, Cambridge, 1936. (Имеется русский перевод: А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М. — Л., 1941.)

В дополнение к этому для дальнейшей информации по материалу отдельных глав читатель может воспользоваться следующими источниками:

К главе 1:

1) Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, 1923. (Имеется русский перевод: М. Борн, Теория твердого тела, М. — Л., 1938.)

2) Peierls R., Ann. Inst. H. Poincaré, 5, 177 (1934).

К главам 1—3:

Born M., Huang Kun, Dynamical Theory of Crystall Lattices, Oxford, 1954 (готовится русский перевод).

К главе 3:

James R., Optical Principles of Diffraction of X-rays, London, 1948. (Имеется русский перевод: Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950.)

К главе 4:

Brillouin L., Wave Propagation in Periodic Structures, New York, 1946.

К главам 7 и 8<sup>1)</sup>:

Stoner E., Magnetism, London, 1947.

К главе 9:

Mott N., Gurney R., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1940 (Имеется русский перевод: Н. Мотт и Р. Гурни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)

К главе 10:

1) Garlick, Luminescent Materials, Oxford, 1949.

2) Shockley W., Electrons and Holes in Semi-Conductors, New York, 1950. (Имеется русский перевод: В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.)

---

<sup>1)</sup> См. также С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, М. — Л., 1948; С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, М. — Л., 1953; Бозорт Р., Ферромагнетизм, ИЛ, 1956. — *Прим. перев.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adams, Phys. Rev., **89**, 63 (1953).
2. Bardeen J., Phys. Rev., **79**, 167; **80**, 567 (1950).
3. Bardeen J., Rev. Mod. Phys., **23**, 261 (1951).
4. Berman F., Proc. Roy. Soc., **A208**, 90 (1951).
5. Berman F., Phil. Mag., Suppl. 2, 103 (1953).
6. Bethe H. A., Sommerfeld A., Handbuch der Physik, Bd. 24/2, 1933.  
(Имеется русский перевод: Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, М.—Л., 1938.)
7. Blackman M., Proc. Roy. Soc., **A166**, 1 (1938).
8. Blackman M., Phys. Soc. Rep. Progr. in Phys., **8**, 11 (1942).
9. Bloch F., Zs. f. Phys., **52**, 555 (1928).
10. Bloch F., Zs. f. Phys., **57**, 545 (1929).
11. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, 1923.
12. Born M., Phys. Soc. Rep. Progr. in Phys., **9**, 294 (1943).
13. Born M., Huang Kun, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954 (готовится русский перевод).
14. Brillouin L., Ann. de phys., **17**, 88 (1922).
15. Brillouin L., Quantenstatistik, Berlin, 1931. (Имеется русский перевод: Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, Харьков—Киев, 1934.)
16. Brillouin L., Wave Propagation in Periodic Structures, New York, 1946.
17. Carr W. J., Jr., Phys. Rev., **92**, 28 (1953).
18. Casimir H. B. G., Physica, **5**, 495 (1938).
19. Dingle, Proc. Roy. Soc., **A211**, 517 (1952).
20. Drude P., Ann. Phys., **14**, 936 (1904).
21. Френкель Я. И., Sow. Phys., **9**, 158 (1936).
22. Fröhlich H., Phys. Rev., **79**, 845 (1950).
23. Fröhlich H., Proc. Phys. Soc., **A64**, 129 (1951).
24. Fröhlich H., Proc. Phys. Soc., **215**, 291 (1952).
25. Garlick G. F. J., Luminescent Materials, Oxford, 1949.
26. de Haas W. J., van Alphen P. M., Proc. Amsterdam Acad., **33**, 1106 (1930).
27. de Haas W. J., Biermasz, Physica, **5**, 495 (1935).
28. Harper, Ph. D. thesis, Birmingham, 1954; Proc. Phys. Soc., **A68**, 874, 879 (1955).
29. Heisenberg W., Zs. Naturforsch., **2**, 185 (1947).
30. Hellman, Zs. f. Phys., **85**, 180 (1933).
- 30a. Herring, Phys. Rev., **95**, 954 (1954).
31. James R. W., Optical Principles of Diffraction of X-rays, London, 1948.  
(Имеется русский перевод: Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950.)
32. Kellerman, Phil. Trans. Roy. Soc., **A238**, 513 (1940).
33. Kittel Ch., Introduction to Solid-State Physics, New York, 1953 (готовится русский перевод).
34. Klemens P. G., Proc. Roy. Soc., **A208**, 108 (1951).
35. Kramers H. A., Physica, **1**, 184 (1934).
36. London F., Phys. Rev., **74**, 562 (1948).
37. Marshall W., Proc. Phys. Soc., **A67**, 85 (1954).
- 37a. Marshall W., Proc. Roy. Soc., **A232**, 48 (1955).

38. Maxwell E., Phys. Rev., **78**, 447; **79**, 173 (1950).
39. Mitchell J., Proc. Roy. Soc., **A146**, 442 (1934).
40. Mitchell J., Proc. Roy. Soc., **153**, 513 (1936).
41. Moorhouse, Proc. Roy. Soc., **64**, 1097 (1953).
42. Mott N. F., Proc. Camb. Phil. Soc., **32**, 281 (1936).
43. Mott N. F., Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 568 (1938).
44. Mott N. F., Proc. Roy. Soc., **A171**, 27 (1939).
45. Mott N. F., Gurney R., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1940. (Имеется русский перевод: Н. Мотт и Р. Гурни Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)
46. Mott N. F., Jones H., Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
47. Néel L., Ann. de phys., **18**, 5 (1932).
48. Néel L., Ann. de phys., **5**, 232 (1936).
49. Nordheim L. W., Ann. Phys., **9**, 641 (1931).
50. Pauli W., Zs. f. Phys., **41**, 81 (1926).
51. Peierls R., Ann. Phys., **3**, 1055 (1929).
52. Peierls R., Zs. f. Phys., **80**, 763; **81**, 186 (1933).
53. Peierls R., Ann. Inst. H. Poincaré, **5**, 177 (1934).
54. Peierls R., Helv. Phys. Acta, **7**, Suppl. 2, 24 (1934).
55. Piaszek G., Handbuch der Radiologie **6/2**, 209 (1934). (Имеется русский перевод: Г. Плячек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков—Киев, 1935.)
56. Piaszek G., Phys. Rev., **86**, 377 (1952).
57. Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), **7**, 197 (1943); см. также: И. Померанчук, ЖЭТФ, **12**, 419 (1942).  
Reynolds C. A. et al., Phys. Rev., **78**, 487 (1950).
59. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York, 1949.
60. Schubnikow L. W., de Haas W. J., Proc. Amsterdam Acad., **33**, 418 (1930).
61. Seitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется русский перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
62. Shockley W., Electrons and Holes in Semi-Conductors, 1950. (Имеется русский перевод: В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.)
63. Shoenberg D., Proc. Roy. Soc., **A170**, 341 (1939).
64. Shoenberg D., Superconductivity, Cambridge, 1952. (Имеется русский перевод: Д. Шенберг, Сверхпроводимость, ИЛ, 1955.)
65. Shoenberg D., Phil. Trans. Roy. Soc., **A245**, 1 (1952).
66. Skinner H. W. R., Phys. Soc. Rep. Progr. in Phys., **5**, 257 (1938).
67. Slater J. C., Quantum Theory of Matter, New York, 1951.
68. Слонимский, ЖЭТФ, **7**, 1457 (1937).
69. Stoner E. C., Magnetism, London, 1947.
70. Stoner E. C., Phys. Soc. Rep. Progr. in Phys., **11**, 43 (1948).
71. Titchmarsh E., Introduction to the Theory of Fourier Integrals, 1937. (Имеется русский перевод: Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, М.—Л., 1948.)
72. Titeica, Ann. Phys., **22**, 129 (1935).
73. Van Vleck J. H., Journ. phys. et rad., **12**, 262 (1951).
74. Wentzel G., Phys. Rev., **83**, 168 (1951).
75. Van Wieringen, Proc. Phys. Soc., **A67**, 206 (1954).
76. Wilson A. H., Theory of Metals, Cambridge, 1936. (Имеется русский перевод: А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М.—Л., 1941.)
77. Wilson A. H., Semi-Conductors and Metals, Cambridge, 1939.
78. Zener C., Nature, **132**, 968 (1933).



Дополнительная литература <sup>1)</sup>

79. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, М. — Л., 1948.
80. Лифшиц И. М., Азбель М., Каганов М. И., ЖЭТФ, **30**, № 1 (1956); **31**, 63 (1956).
81. Лифшиц И. М., Косевич А. М., ЖЭТФ, **29**, 730 (1955).
82. Лифшиц И. М., Погорелов А., ДАН СССР, **96**, 1143 (1954).
83. Веркин Б., Лазарев Б., Руденко Н., ЖЭТФ, **20**, 93, 955 (1950); **21**, 658 (1951); ДАН СССР, **80**, 45 (1951); Сборник „Памяти С. И. Вавилова“, изд. АН СССР, 1952; Веркин Б., ДАН СССР, **81**, 525 (1951); Веркин Б., Михайлов И., ЖЭТФ, **24**, 342 (1953); ЖЭТФ, **25**, 471 (1953); Веркин Б., Дмитренко И., Михайлов И., ДАН СССР, **101**, 233 (1955).
84. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, **30**, 814 (1956).
85. Вонсовский С. В., Шур Я. С., Ферромагнетизм, М. — Л., 1948.
86. Вонсовский С. В., Современное учение о магнетизме, М. — Л., 1953.
87. Ландау Л. Д., Sow. Phys., **4**, 675 (1933).
88. Bethe H., Zs. f. Phys., **71**, 205 (1931).
89. Huithén L., Arh. Mat. Astron. Fisik, **A26**, No. 11.
90. Nagamiya L., Yosida K., Kubo K. Advances in Phys. (Suppl. Phil. Mag.), **4**, No. 13 (1955).
91. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов, М. — Л., 1951.
92. Гинзбург В. Л., Усп. физич. наук, **42**, 169, 333 (1950); **48**, 25 (1952).
93. Fröhlich H., Proc. Roy. Soc., **A223**, 296 (1954).
94. Feunpman R. P., Phys. Rev., **97**, 660 (1955).
95. Dyson F. J., Phys. Rev., **102**, 1217 (1956).

---

<sup>1)</sup> Здесь приведена литература, цитирующаяся в примечаниях переводчика, — *Прим. перев.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От переводчика . . . . .	5
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	7
Предисловие автора . . . . .	8
Список обозначений . . . . .	9
<b>Глава 1. Кристаллические решетки. Общая теория . . . . .</b>	<b>13</b>
1. Введение. Примеры структур . . . . .	13
2. Динамическая задача. Адиабатическое приближение . . . . .	17
3. Равновесие . . . . .	20
4. Типы связи . . . . .	22
5. Колебания атомов. Классическая механика. Линейная цепочка . . . . .	24
6. Колебания атомов. Классическая механика. Общее решение . . . . .	28
7. Свойства нормальных колебаний . . . . .	32
8. Замечание об упругих постоянных . . . . .	37
9. Квантовая теория . . . . .	39
<b>Глава 2. Кристаллические решетки. Применения теории . . . . .</b>	<b>42</b>
1. Теплоемкость . . . . .	42
2. Ангармонические члены. Температурное расширение . . . . .	47
3. Линейный член в теплоемкости . . . . .	50
4. Теплопроводность . . . . .	56
5. Уравнение Больцмана . . . . .	62
6. Высокие температуры . . . . .	68
7. Примеси и влияние размеров . . . . .	69
<b>Глава 3. Взаимодействие света с непроводящими кристаллами . . . . .</b>	<b>72</b>
1. Постановка задачи. Инфракрасное поглощение . . . . .	72
2. Диффракция рентгеновских лучей . . . . .	77
3. Влияние колебаний атомов . . . . .	81
4. Рассеяние света . . . . .	86
5. Рассеяние нейтронов . . . . .	89
<b>Глава 4. Электроны в идеальной решетке . . . . .</b>	<b>94</b>
1. Теорема Блоха . . . . .	94
2. Сильная связь . . . . .	98
3. Почти свободные электроны . . . . .	103
4. Скорость и ускорение . . . . .	107
5. Система многих электронов. Статистика . . . . .	108
6. Теплоемкость . . . . .	113
7. Поверхностные задачи . . . . .	115
<b>Глава 5. Силы сцепления в металлах . . . . .</b>	<b>122</b>
1. Общее обсуждение вопроса . . . . .	122
2. Приближение Вигнера — Зейтца . . . . .	125
3. Искаженные структуры. Линейная цепочка . . . . .	129
4. Искаженные структуры. Трехмерная задача . . . . .	133

<b>Глава 6. Явления переноса</b> . . . . .	136
§ 1. Общее рассмотрение. Время столкновений . . . . .	136
§ 2. Теплопроводность . . . . .	141
§ 3. Статические препятствия. Примеси и нарушения решетки . . . . .	143
§ 4. Влияние колебаний решетки. Общее рассмотрение . . . . .	147
§ 5. Столкновения между электронами . . . . .	153
§ 6. Столкновения при высоких температурах . . . . .	156
§ 7. Низкие температуры . . . . .	158
§ 8. О применимости сделанных предположений . . . . .	162
<b>Глава 7. Магнитные свойства металлов</b> . . . . .	166
§ 1. Парамагнетизм . . . . .	166
§ 2. Диамагнетизм свободных электронов (теория Ландау) . . . . .	167
§ 3. Влияние периодического поля . . . . .	174
§ 4. Эффект Холла и сопротивление в магнитном поле . . . . .	180
<b>Глава 8. Ферромагнетизм</b> . . . . .	187
§ 1. Модель Вейсса . . . . .	187
§ 2. Теория спиновых волн. Одномерный случай . . . . .	190
§ 3. Спиновые волны и ферромагнетизм . . . . .	197
§ 4. Модель коллективизированных электронов . . . . .	201
§ 5. Рассеяние нейтронов . . . . .	205
§ 6. Замечание о кривых намагничивания . . . . .	207
§ 7. Антиферромагнетизм . . . . .	209
<b>Глава 9. Взаимодействие света с электронами в твердых телах</b> . . . . .	213
§ 1. Общая часть. Классическая теория . . . . .	213
§ 2. Переходы между энергетическими полосами . . . . .	217
§ 3. Фотоэффект . . . . .	219
§ 4. Непроводящие кристаллы . . . . .	222
<b>Глава 10. Полупроводники и люминесценция</b> . . . . .	227
§ 1. Полупроводники . . . . .	227
§ 2. Число носителей тока . . . . .	228
§ 3. Электрические свойства . . . . .	230
§ 4. Градиенты плотности и пространственный заряд . . . . .	233
§ 5. Выпрямляющие контакты . . . . .	235
§ 6. Электроны в неравновесном состоянии . . . . .	238
<b>Глава 11. Сверхпроводимость</b> . . . . .	242
§ 1. Общий обзор свойств . . . . .	242
§ 2. Основы теории Фрелиха — Бардина . . . . .	246
§ 3. Действие магнитного поля . . . . .	250
§ 4. Возражения и трудности . . . . .	251
<b>Библиография</b> . . . . .	254
<b>Литература</b> . . . . .	255

Р. Па й е р л с  
КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Редакторы:

*И. Г. НАХИМСОН и А. А. ГУСЕВ*

Технический редактор *Е. С. Герасимови*

Художник *Н. Н. Румянцев*

Корректор *Т. П. Пашковски*

Сдано в производство 31/V 1956 г.

Подписано к печати 15/X 1956 г.

Бумага 60×92<sup>2</sup>/<sub>10</sub>=8,1 бум. л.  
16,2 печ. л. Уч.-изд. л. 15,5. Изд. № 2/2979.

Цена 12 р. 85 к. Зак. 1254

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

---

Министерство культуры СССР.  
Главное управление полиграфической  
промышленности  
4-я тип. им. Евг. Соколовой.  
Ленинград, Измайловский пр., 29.