

Ф. ЗЕЙТЦ

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
под редакцией Г. С. ЖДАНОВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1949 ЛЕНИНГРАД

АННОТАЦИЯ

В книге даётся характеристика главных типов твёрдых тел, основанная на различии их физических свойств (металлы, полупроводники, изоляторы, ионные соединения, молекулярные кристаллы), кратко описаны структуры и физические свойства некоторых наиболее важных простых веществ и химических соединений и изменения этих свойств в зависимости от температуры. Главное место в книге отведено теоретическому рассмотрению важнейших физических свойств твёрдых тел. Силы сцепления в твёрдых телах, электрические, магнитные, оптические и другие свойства рассматриваются на основе зонной теории, позволяющей с единой точки зрения охватить достаточно широкий класс веществ. Несколько глав отведено изложению основ квантовой механики и приближённых методов решения квантовомеханических задач. В книге дан ряд ссылок на монографии по специальным разделам физики и теории твёрдого тела, а также многочисленные ссылки на оригинальные работы. В приложении дана библиография опубликованных за последние годы работ советских авторов по вопросам физики твёрдого тела. Книга рассчитана на научных работников, работающих в области исследования свойств и структуры твёрдых тел, а также аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в той же области. Книга будет полезна также для инженеров и технологов соответствующих производств, работающих над повышением своего научного кругозора.

Редактор В. А. Григорова.

Техн. редактор Р. А. Негримовская.

А-04381. Подписано к печати 1/VI 1949 г. 46 печ. л. 49201 тип. зн. в печ. л.

Отпечатано в типографии Т-26 с матриц 1-ой Образцовой типографии имени А. А. Жданова Главполиграфиздата при Совете Министров СССР. Москва.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода	8
Из предисловия автора	10
Обозначения часто встречающихся величин	12
Глава I. Эмпирическая классификация типов твёрдых тел	15
§ 1. Пять типов твёрдых тел	15
§ 2. Одноатомные металлы	16
§ 3. Металлические сплавы	39
§ 4. Ионные кристаллы	59
§ 5. Валентные кристаллы. Общие свойства	74
§ 6. Полупроводники.	76
§ 7. Молекулярные кристаллы.	85
§ 8. Связь между различными типами твёрдых тел	87
Глава II. Классическая теория ионных кристаллов	89
§ 9. Введение	89
§ 10. Энергия электростатического взаимодействия	90
§ 11. Силы отталкивания	92
§ 12. Мультипольное взаимодействие и нулевая энергия	97
§ 13. Относительная устойчивость различных типов решёток	103
§ 14. Ионные радиусы	105
§ 15. Следствия из отклонений от соотношений Коши-Пуассона	108
§ 16. Поверхностная энергия	110
Глава III. Удельная теплоёмкость простых твёрдых тел	113
§ 17. Введение	113
§ 18. Энергия системы осцилляторов	114
§ 19. Функция распределения частот	118
§ 20. Наблюдаемые отклонения от дебаевского закона для удельной теплоёмкости	131
§ 21. Собственные колебания одномерной системы	132
§ 22. Общий случай трёх измерений	140
§ 23. Вычисления Блэкуэна	148
§ 24. Поправка на $C_p - C_v$	151
Глава IV. Теория свободных электронов для металлов и полупроводников	154
§ 25. Введение	154

А. Металлы

§ 26.	Распределение электронов по скоростям	155
§ 27.	Удельная теплоёмкость непереходных металлов	167
§ 28.	Электронная удельная теплоёмкость переходных металлов при низких температурах	169
§ 29.	Теория парамагнетизма простых металлов Паули	174
§ 30.	Термоионная эмиссия и эмиссия Шоттки	177
§ 31.	Уравнение Больцмана; решение Лоренца	183
§ 32.	Электро- и теплопроводность*	189
§ 33.	Термоэлектрические эффекты*	193
§ 34.	Изотермический эффект Холла*	196

Б. Полупроводники

§ 35.	Простая модель полупроводника	201
§ 36.	Проводимость*	204
§ 37.	Термоэлектрические эффекты и эффект Холла в полупроводниках*	206

Глава V. Основы квантовой механики 210

А. Теоремы квантовой механики

§ 38.	Основные постулаты теории	210
§ 39.	Вспомогательные теоремы	214
§ 40.	Спин электрона*	218
§ 41.	Принцип Паули	223

Б. Взаимодействие материи и излучения

§ 42.	Классическая теория электромагнитного поля	226
§ 43.	Полуклассическая трактовка излучения	230
§ 44.	Оператор плотности тока	237
§ 45.	Ширина спектральных линий	238

Глава VI. Приближённое рассмотрение проблемы многих тел . . . 242

§ 46.	Введение	242
§ 47.	Функция Гамильтона и её среднее значение	242
§ 48.	Проблема атома гелия	246
§ 49.	Одноэлектронное приближение	250
§ 50.	Собственные функции определённой кратности*	258
§ 51.	Уравнения Фока	258
§ 52.	Решения уравнений Хартри и Фока для отдельных атомов	261
§ 53.	Типы решений уравнений Фока для многоатомных систем	267

Глава VII. Молекулярные силы связи 269

§ 54.	Введение	269
§ 55.	Ион молекулы водорода	269
§ 56.	Молекула водорода	273
§ 57.	Молекула лития	277
§ 58.	Взаимодействие заполненных оболочек и силы Ван-дер-Ваальса	278
§ 59.	Валентность молекул	286

Глава VIII. Приближение теории зон 288

§ 60.	Качественное рассмотрение с помощью модели зон	288
§ 61.	Связь между зонной структурой и симметрией кристалла.	292

§ 62.	Обзор правил и основных положений, касающихся трёхмерных зон	312
§ 63.	Примеры зонной структуры	315
§ 64.	Случаи, когда методы Гайтлера-Лондона и Блоха совпадают*	318
§ 65.	Приближённые функции Блоха для случаев узких зон*	320
§ 66.	Полные волновые функции электронов для твёрдого тела	325
§ 67.	Теорема Купмэнса*	330
§ 68.	Скорость и ускорение в схеме Блоха	332
§ 69.	Уравнение Больцмана для схемы Блоха	336
§ 70.	Дополнительные энергетические уровни	338
§ 71.	Оптические переходы в зонном приближении	343
Глава IX. Приближённые методы		346
§ 72.	Введение	346
§ 73.	Метод ячеек	346
§ 74.	Поле Хартри	350
§ 75.	Обменные члены*	352
§ 76.	Корреляционная поправка для совершенно свободных электронов	360
Глава X. Энергия сцепления		363
§ 77.	Введение*	363
A. Металлы		
§ 78.	Щелочные металлы	367
§ 79.	Металлический водород	386
§ 80.	Одновалентные благородные металлы	387
§ 81.	Металлический бериллий	391
§ 82.	Упругие постоянные металлов	393
§ 83.	Силы сцепления в сплавах	398
§ 84.	Упрощённое рассмотрение сил сцепления	400
B. Ионные кристаллы		
§ 85.	Хлористый натрий	407
§ 86.	Гидрид лития	411
§ 87.	Упругие постоянные ионных кристаллов	413
B. Молекулярные кристаллы		
§ 88.	Вычисления энергии сцепления	413
Глава XI. Работа выхода и поверхностный барьер		418
§ 89.	Принципы расчёта работы выхода	418
§ 90.	Вычисление объёмных членов выражения для работы выхода	421
§ 91.	Работа выхода в неметаллических кристаллах	424
§ 92.	Термоионная эмиссия и температурная зависимость работы выхода*	425
Глава XII. Возбуждённые состояния электронов твёрдого тела		431
§ 93.	Введение	431
§ 94.	Возбуждённые состояния в зонной модели	431
§ 95.	Возбуждённые состояния в методе Гайтлера-Лондона	432
§ 96.	Волны возбуждения	439

Глава XIII. Электронная структура пяти типов твёрдых тел	445
§ 97. Введение	445
А. Металлы	
§ 98. Общие замечания	445
§ 99. Простые металлы	446
§ 100. Металлы с неправильной структурой.	450
§ 101. Переходные металлы	451
§ 102. Простые твёрдые растворы замещения.	458
§ 103. Сплавы, содержащие переходные металлы	460
§ 104. Плотности уровней, определённые из мягких рентгеновских эмиссионных спектров	462
Б. Ионные кристаллы	
§ 105. Предварительный обзор	467
§ 106. Галогидно-щелочные соединения	468
§ 107. Окислы и сульфиды щелочно-земельных металлов	473
§ 108. Равновесная атомная конфигурация возбуждённых состояний.	477
В. Валентные кристаллы	
§ 109. Зонная структура алмаза	480
Г. Полупроводники	
§ 110. Общие основы	483
§ 111. Кристаллы галогидно-щелочных соединений-полупроводников	486
§ 112. Окись цинка	492
§ 113. Закись меди и другие соединения переходных металлов	494
Д. Молекулярные кристаллы	
§ 114. Обзор.	496
§ 115. Переходы между различными типами твёрдых тел	496
Глава XIV. Динамика движения ядер. Фазовые переходы	498
§ 116. Адиабатическое приближение*	498
§ 117. Качественная теория фазовых переходов.	501
§ 118. Состояния с малой энергией.	504
§ 119. Полиморфизм	507
§ 120. Влияние электроинных возбуждений на фазовые переходы	513
§ 121. Плавление.	515
§ 122. Диффузия в твёрдых телах*	520
§ 123. Границы фаз в сплавах	525
§ 124. Упорядоченное и неупорядоченное размещение атомов в сплавах	528
§ 125. Свободное вращение в кристаллах.	537
Глава XV. Теория электропроводности	543
А. Металлическая проводимость	
§ 126. Обзор ранних теорий проводимости	543
§ 127. Взаимодействие электронов с колебаниями решётки в одновалентных металлах*.	545
§ 128. Другие простые металлы	563

§ 129. Сопротивление переходных металлов, зависящее от температуры	563
§ 130. Остаточное сопротивление. Сопротивление сплавов*	569
§ 131. Сверхпроводимость	573

Б. Ионная проводимость

§ 132. Общие основы	575
-------------------------------	-----

В. Фотопроводимость

§ 133. Средняя длина свободного пробега свободных электронов в ионных кристаллах	586
§ 134. Фотопроводимость окрашенных кристаллов галоидно-щелочных соединений	592
§ 135. Фотопроводимость сульфида цинка и галоидов серебра	600

Глава XVI. Магнитные свойства твёрдых тел 605

§ 136. Введение	605
§ 137. Гамильтониан при наличии магнитного поля	606
§ 138. Орбитальный диамагнетизм свободных электронов*	612
§ 139. Орбитальный диамагнетизм квазисвязанных электронов*	619
§ 140. Спиновый парамагнетизм валентных электронов*	628
§ 141. Парамагнитные соли	632
§ 142. Макроскопические поправки и поправки на эффективное поле	632
§ 143. Ферромагнетизм	637
§ 144. Дополнительные приложения к сплавам	653
§ 145. Ферромагнитная анизотропия	657

Глава XVII. Оптические свойства твёрдых тел 659

§ 146. Введение	659
§ 147. Классическая теория	660
§ 148. Квантовая формулировка оптических свойств*	672
§ 149. Приложение к металлам	681
§ 150. Ионные кристаллы	686
§ 151. Полупроводники	691
§ 152. Инфракрасный спектр ионных кристаллов	694
§ 153. Специальные вопросы	698

Приложение	707
----------------------	-----

Библиография	711
------------------------	-----

Предметный указатель	732
--------------------------------	-----

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Обширная монография Ф. Зейтца «Современная теория твёрдого тела», предлагаемая вниманию советского читателя, вышла в оригинале в 1940 г. В этой книге с единой точки зрения рассматриваются важнейшие свойства различных типов твёрдых тел: металлов, ионных кристаллов, валентных кристаллов и полупроводников. Хотя зонная теория твёрдого тела, широко используемая автором книги, является приближённой теорией и в настоящее время создаются новые пути (Л. Ландау, С. Пекар) для теоретической трактовки электропроводности, оптических свойств, по крайней мере применительно к ионным кристаллам, тем не менее зонная теория явилась важным этапом в развитии учения о твёрдом теле.

Книга Зейтца будет полезна для широкого круга научных работников, в первую очередь физиков и химиков, занятых исследованиями структуры и свойств твёрдых тел, а также процессов, протекающих в этих телах. Несмотря на интенсивную разработку некоторых других отделов физики, интерес и внимание к твёрдому телу отнюдь не ослабевают. Этот интерес нетрудно понять, так как не только в теоретических исследованиях, но и при решении большинства практических задач современной техники чаще всего приходится иметь дело именно с твёрдой фазой. Хорошо известны успехи в создании широкого круга новых материалов, обладающих самыми разнообразными физическими свойствами: механическими, тепловыми, электрическими, магнитными и т. д. Создание новых материалов будет значительно ускорено, если работающие в этом направлении научные работники, инженеры-исследователи и технологи будут хорошо владеть основами теории твёрдого тела. Необходимость в серьёзном курсе по теории твёрдого тела для подготовки квалифицированных специалистов по физике металлов, полупроводников, изоляторов, кристаллолюминофоров и т. п. совершенно ясна. Книга Зейтца поможет аспирантам и студентам старших курсов соответствующих специальностей ознакомиться с кругом идей современной теории твёрдого тела.

Несмотря на большой объём этой книги, автор не смог охватить всех разделов теории твёрдого тела и всех свойств кристаллов. Например, совершенно исключена теория групп симметрии как анизотропных сплошных сред, так и правильных систем точек. Отсутствует макро-

скопическое рассмотрение свойств кристаллов с помощью тензоров. Автор намеренно не касается вопросов пластичности ввиду отсутствия квантовомеханической теории пластичности кристаллов. Из общего плана книги выпали также вопросы кристаллизации, недостаточно освещены фазовые переходы, фазовые равновесия и ряд других вопросов. Для восполнения этих пробелов читателю придётся обратиться к другим источникам. Например, симметрия и макроскопическая кристаллофизика рассмотрены в «Основах кристаллографии» А. В. Шубникова, Е. Е. Флинта и Г. Б. Бокия. Сжатое изложение симметрии молекул и кристаллов дано также в «Механике сплошных сред» Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, теория фазовых переходов (точки Кюри) — в «Статистической физике» тех же авторов. Большой материал по кристаллизации и механическим свойствам кристаллов приведён в «Физике твёрдого тела» В. Д. Кузнецова.

Зейтц в своей книге даёт ряд ссылок на работы советских учёных по твёрдому телу, но, конечно, в основном автор использует работы зарубежных исследователей. вклад советских учёных в разработку вопросов твёрдого тела огромен. При редактировании мы ссылались на литературу на русском языке и указали некоторые работы советских учёных. Однако сколько-нибудь полное отображение этих работ потребовало бы серьёзной переработки всей монографии Зейтца. Мы считаем, что эта задача должна быть решена советскими физиками путём создания собственного, оригинального курса по теории твёрдого тела.

О масштабе исследовательских работ по твёрдому телу, проводимых в СССР, можно судить хотя бы по тому, что за послевоенные годы только в пяти журналах появилось около 500 статей. В приложении к переводу данной монографии дана библиография этих статей, составленная совместно с проф. В. И. Ивероновой.

Перевод книги был выполнен: гл. I—V и XIV — Л. М. Бреховских, VI—VIII и XVI — М. С. Рабиновичем и Э. Л. Бурштейном, IX и X — К. В. Владимирским, XI—XIII, XV и XVII — Е. В. Колонцовой.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Предлагаемая монография написана с целью удовлетворения запросов тройкого рода читателей. Прежде всего студентов, специализирующихся в области физики и химии, желающих углублённо изучить рассматриваемую здесь область физики, имеющую широкое применение. Во-вторых, экспериментаторов физиков и химиков, а также инженеров и металлургов с достаточным математическим образованием, интересующихся возможными приложениями физики в своей области. В-третьих, физиков-теоретиков с различной степенью подготовки, желающих ознакомиться с современным состоянием тех глав учения о твёрдом теле, которые непосредственно связаны с электронной структурой. Отчётливо представляя себе, что читатели двух первых категорий не заинтересованы в тонкостях теории, автор отметил наиболее трудные в математическом отношении параграфы звёздочками. Читатель может при желании не изучать этот материал подробно, а только просмотреть его, обращая внимание на рассуждения качественного характера и выводы.

Автор считает, что просмотр оглавления позволит познакомиться с содержанием книги лучше, чем один-два параграфа, которые можно было бы поместить в качестве введения. Нужно признать, что, несмотря на большой объём книги, многие важные вопросы остались не разобранными. Так, например, пластические свойства твёрдых тел только слегка затронуты. Причиной этого является то, что в настоящее время теория пластичности основывается не на современной квантовой теории и её лучше рассматривать отдельно совместно с другими структурно-чувствительными свойствами твёрдых тел. Кроме того, для ограничения объёма книги пришлось сократить обсуждение многих интересных вопросов. Во всех таких случаях, носящих обычно весьма специальный характер, автор старался дать читателю ссылки, из которых и могут быть почерпнуты дальнейшие сведения.

Автор начал работу над книгой в 1936 г. во время своего пребывания в Рочестерском университете, пользуясь при этом помощью проф. Л. А. Дю-Бриджа, которому он в связи с этим выражает свою признательность. Работа над книгой продолжалась с 1937 по 1939 г.

Автор признателен своим друзьям и коллегам за советы и дискуссии. Среди них прежде всего нужно отметить Р. П. Джонсона, В. Шокли, Л. Н. Риденауэра, С. Дэшмена, Е. У. Кондона, Е. П. Вигнера и Дж. Г. Ван-Флека.

Филадельфия
Июнь 1940

ОБОЗНАЧЕНИЯ ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ ВЕЛИЧИН

- a_h — боровский радиус атома водорода.
 A — магнитный вектор-потенциал.
 α_V — коэффициент объёмного расширения.
 β — объёмная сжимаемость; магнетон Бора.
 c — скорость света; скорость упругих волн.
 c_v — удельная теплоёмкость при постоянном объёме.
 C_V — молекулярная или атомная теплоёмкость при постоянном объёме.
 C_p — молекулярная теплоёмкость при постоянном давлении.
 γ — постоянная затухания осциллятора.
 e — заряд электрона; основание натуральных логарифмов.
 E — напряжённость электрического поля.
 $\epsilon(\mathbf{k})$ — энергия электрона, соответствующая волновому вектору \mathbf{k} .
 ϵ — диэлектрическая постоянная.
 ϵ' — энергия электрона, расположенного на верхнем уровне заполненной полосы.
 ϵ'_0 — энергия электрона, расположенного на верхнем уровне заполненной полосы, при абсолютном нуле.
 ϵ_0 — энергия электрона на нижнем уровне заполненной полосы.
 $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия электрона.
 $\underline{\epsilon}_0$ — средняя энергия электрона при абсолютном нуле.
 δ — дельта-функция.
 Δ — оператор Лапласа.
 f_E — эйнштейновская функция удельной теплоёмкости.
 f_D — дебаевская функция удельной теплоёмкости.
 f — сумма состояний.
 $g(r_s)$ — энергия корреляции свободных электронов.
 h — постоянная Планка.
 \hbar — постоянная Планка, делённая на 2π .
 H — оператор Гамильтона.
 H — напряжённость магнитного поля.
 J, I — плотность тока.
 \mathbf{k} — волновой вектор электрона; его компоненты — k_x, k_y, k_z .
 k — постоянная Больцмана; коэффициент оптического затухания.
 k_0 — волновое число электрона наверху заполненной полосы.

- K, K_x — главные векторы обратной решётки кристалла.
- l — средняя длина свободного пробега (усреднённая по всем углам рассеяния).
- $l(k)$ — средняя длина свободного пробега электрона с волновым вектором k .
- L — вектор орбитального механического момента.
- L — квантовое число орбитального механического момента.
- λ — длина волны электрона, светового кванта или волны в решётке.
- m — масса электрона.
- m^* — эффективная масса электрона [определяемая по кривой $\epsilon(k)$].
- M — масса атома или иона.
- M — орбитальный магнитный момент.
- M_d — электрический дипольный момент атома.
- M_{ij} — матричные компоненты дипольного момента атома.
- M — магнитный момент единицы объёма.
- M_s — магнитный момент насыщения.
- μ — вектор спинового магнитного момента электрона.
- μ — магнитная восприимчивость.
- n — показатель преломления; показатель в борновской функции отталкивания ионов.
- n_0 — число частиц в единице объёма.
- n_f — эффективное число свободных электронов (обычно — число электронов в полосе шириною kT у верхнего края заполненной области).
- N — общее число атомов или электронов в системе; комплексный показатель преломления.
- N_A — число Авогадро.
- ν — частота колебания.
- ν_m — максимальная частота в спектре упругих колебаний решётки.
- P — электрическая поляризация.
- φ — силовая функция для металла; азимут.
- r_s — радиус сферы с объёмом, равным объёму атомарной ячейки.
- r_{12} — расстояние между двумя частицами.
- R — газовая постоянная; постоянная Холла; коэффициент отражения; отражательная способность.
- ρ — удельное сопротивление; плотность излучения; плотность заряда.
- S — полное спиновое квантовое число.
- σ — электрическая проводимость; абсолютное значение волнового вектора.
- σ_s — намагничение насыщения, выраженное в борновских магнетонах на атом.
- \mathcal{C} — волновой вектор для колебаний решётки; вектор спинового момента количества движения; в обоих случаях его компоненты обозначаются $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$.
- σ_T — томсоновское тепло.
- T — температура, обычно в градусах Кельвина.

- θ — характеристическая температура в теории теплоёмкости или электрической проводимости; эффективное поперечное сечение для соударений между электронами и решёткой.
- θ_D — характеристическая температура Дебая.
- θ_C — температура Кюри.
- τ — среднее время между соударениями.
- τ_l — векторы основных трансляций решётки.
- $v(\varepsilon_0)$ — скорость электрона, находящегося на наивысшем уровне в заполненной полосе.
- V — общий объём системы.
- χ — магнитная восприимчивость (на единицу объёма).
- χ_m — молярная магнитная восприимчивость.
- Z — атомный номер.
-

ЭМПИРИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Пять типов твёрдых тел. Под термином «твёрдое тело» мы будем подразумевать только тела, имеющие кристаллическую структуру. Таким образом из нашего рассмотрения будут исключены такие вещества, как стекла, не обладающие определённой кристаллической структурой. Кроме того, как правило, мы будем иметь дело с кристаллами, имеющими сравнительно простую структуру, так как они наиболее доступны для теоретического анализа. Это ограничение не очень важно, поскольку вещества со сложной структурой могут быть в общих чертах классифицированы подобно простым. Однако оно становится весьма существенным, если требовать от теории ответа на вопросы, возникающие при техническом использовании твёрдых тел. Но, для того чтобы освободиться от этого ограничения, имеется, повидимому, единственный путь, заключающийся в дальнейшем развитии исследований по наметенным здесь направлениям.

Хотя не существует однозначного способа классификации всех встречаемых в природе твёрдых тел, однако, используемое здесь разделение достаточно естественно, и поэтому мы не обсуждаем других возможностей. Оно основано на рассмотрении химических, тепловых, электрических и магнитных свойств твёрдых тел. Эта классификация такова:

- а) металлы;
- б) ионные кристаллы;
- в) валентные кристаллы;
- г) полупроводники;
- д) молекулярные кристаллы.

Отличительной чертой металлов является хорошая электро- и теплопроводность; металлы образуются из атомов электроположительных элементов.

Ионные кристаллы отличаются хорошей ионной проводимостью при высоких температурах, сильным поглощением в инфракрасной области спектра и хорошей спайностью. Они образуются сочетанием сильно электроположительных и сильно электроотрицательных элементов. Типичными примерами ионных кристаллов являются хлористый натрий, окись магния*) и др.

*) Окись магния не является чисто ионным соединением, так как наряду с ионными силами значительную роль играют и ковалентные силы. (*Прим. ред.*)

Валентные кристаллы, примерами которых являются алмаз и карбид кремния (карборунд), обладают малыми электронной и ионной проводимостями, большой твёрдостью и плохой спайностью. Они образуются из комбинации более лёгких элементов средних столбцов периодической системы.

Полупроводники, хорошими примерами которых являются оксид цинка и закись меди, имеют небольшую электронную проводимость, возрастающую с повышением температуры.

Существуют определённые данные, из которых следует, что эти вещества проявляют электронную проводимость только в тех случаях, когда в них имеются примеси или когда их состав несколько отличается от состава, соответствующего идеальному стехиометрическому отношению, как, например, в случае избытка цинка в окиси цинка. Поэтому полупроводники характеризуются способностью воспринимать примеси, а также нарушением простых правил валентности.

Наконец, молекулярные кристаллы являются твёрдыми телами, образованными инертными атомами (например атомами благородных газов) или насыщенными молекулами (например молекулами водорода или метана). Они характеризуются низкими точками плавления и кипения и, как правило, испаряются в виде устойчивых молекул.

Ниже будет показано, что имеется большое количество твёрдых тел, относящихся по своим свойствам одновременно к двум или нескольким группам. Поэтому перечисленные* выше пять групп нельзя представлять себе резко разграниченными и считать, что данное тело должно принадлежать только одной из них.

Перейдём к более детальному рассмотрению каждого из перечисленных выше пяти типов твёрдых тел¹⁾.

§ 2. Одноатомные металлы. Металлы удобно делить на два основных класса, именно — на одноатомные металлы и на сплавы. Литература, относящаяся к сплавам, много богаче, чем литература, относящаяся к одноатомным металлам, но поскольку мы ставим своей задачей изложение только элементов теории сплавов, то им будет отведено сравнительно мало места.

Для металлов удобно ввести дальнейшее подразделение на две группы в зависимости от того, заполнена *d*-оболочка атомов, образующих металл, или нет²⁾. Свойства металла, как правило, оказываются

¹⁾ Поскольку описание методов, при помощи которых получен приведённый ниже экспериментальный материал, можно найти в других местах, мы на этом не будем, как правило, останавливаться. Исключение будут представлять только описанные в §§ 4 и 6 менее известные опыты с полупроводниками и ионными кристаллами.

²⁾ Мы будем пользоваться принятыми обозначениями: буквы *s*, *p*, *d*, *f*, *g* и т. д. относятся к состояниям, в которых орбитальный момент электрона в атоме характеризуется квантовым числом 0, 1, 2, 3, 4 и т. д. См., например, Н. Е. White, *Introduction to Atomic Spectra*, New York, 1934. [Э. В. Шольский и др. Атомная физика, Гостехиздат, 1944. (Прим. ред.)]

более простыми, если *d*-оболочка полностью заполнена или полностью свободна. Эти два случая будут рассмотрены раздельно. Металлы с полностью свободной или полностью занятой *d*-оболочкой будут называться «простыми металлами», остальные металлы будут называться «переходными».

а) *Силы сцепления в одноатомных металлах.* Теплота сублимации, т. е. энергия, необходимая для диссоциации одного моля вещества на свободные атомы, представляет собой удобную меру сил сцепления в металле. Численные значения теплоты сублимации, взятые из обзора Быковского и Россини¹⁾, приведены в таблице I. В скобках приведены

Таблица I. Теплоты сублимации одноатомных металлов
(в ккал/моль при комнатной температуре)

Одновалентные металлы		Двухвалентные металлы		Трёхвалентные металлы	
Li 39,0	Cu 81,2	Be 75	Zn 27,4	Al 55	Ga 52
Na 25,9	Ag 68,0	Mg 36,3	Cd 26,8	Sc 70	In 52
K 19,8	Au 92,0	Ca 47,8	Hg 14,6	Yt 90	Tl 40
Rb 18,9		Sr 47		La 90	
Cs 18,8		Ba 49			
		Ra (72,7)			
Четырёхвалентные металлы		Пятивалентные металлы	Переходные металлы		
Ti 100	Ge 85	As 30,3	V 85	Nb (> 68)	Ta (> 97)
Zr 110	Sn 78	Sb 40	Cr 88	Mo 160	W 210
Hf (> 72)	Pb 47,5	Bi 47,8	Mn 74	Ma	Re
Th 177			Fe 94,0	Ru 120	Os 125
			Co 85,0	Rh 115	Ir 120
			Ni 85,0	Pd 110	Pt 127
				U 220	

числа, не содержащиеся в этом обзоре. Они были получены при помощи правила Трутона, именно

$$L = 0,0235 T_b,$$

где *L* — теплота сублимации в больших калориях на моль при температуре кипения, а *T_b* — температура кипения по абсолютной шкале температур. Для теплот сублимаций имеется много интересных зависимостей. Наиболее замечательным является то, что, как правило, атомы

¹⁾ F. R. Bichowsky a. F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 1936.

переходных металлов связаны друг с другом сильнее, чем атомы простых металлов.

б) *Структуры кристаллов.* Большинство одноатомных металлов кристаллизуется в гексагональной или в простых кубических решётках.

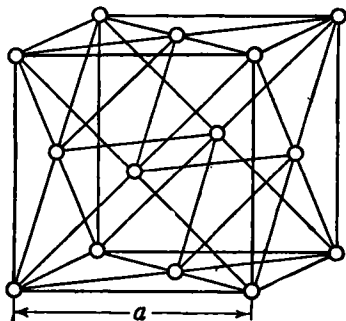


Рис. 1. Гранецентрированная кубическая решётка.

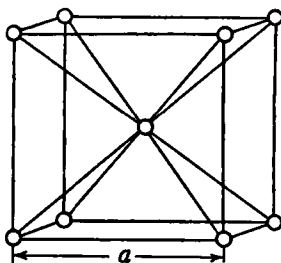


Рис. 2. Объёмноцентрированная кубическая решётка.

ках. Три типичных случая показаны на рис. 1—3. Более сложные структуры, встречающиеся главным образом среди элементов с высокой валентностью, показаны на рис. 4—11.

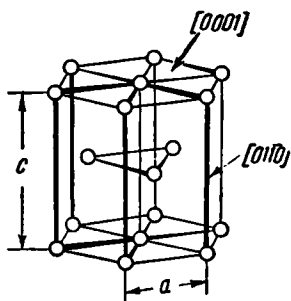


Рис. 3. Плотная упаковка гексагональная решётка. Стрелками указаны две выделенные кристаллографические плоскости.

В таблице II приведены постоянные решёток различных металлов, включая также и различные аллотропические модификации. Эти величины взяты из третьего издания *Strukturberichte*¹⁾.

Юм-Розери²⁾ отметил, что многие сложные структуры, как, например, структура висмута (рис. 9), олова (рис. 4 и 8), ртути (рис. 6) и галлия (рис. 7), удивительно похожи на структуры некоторых валентных кристаллов, рассматриваемых ниже. По этой причине перечисленные выше вещества он рассматривает как промежуточные между идеальными металлами и валентными кристаллами (подробнее см. ниже). Эта точка зрения подтверждается также наблюдениями, над проводимостью и магнитными свойствами указанных металлов.

1) *Strukturberichte*, Leipzig (1931). Со времени появления первого тома вышло шесть дополнительных томов.

2) В. Юм-Розери, *Структура металлов и сплавов*, ГОНТИ, 1938. [См. также Н. В. Белов, *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*, Изд-во Академии наук СССР, 1947. (*Прим. ред.*)]

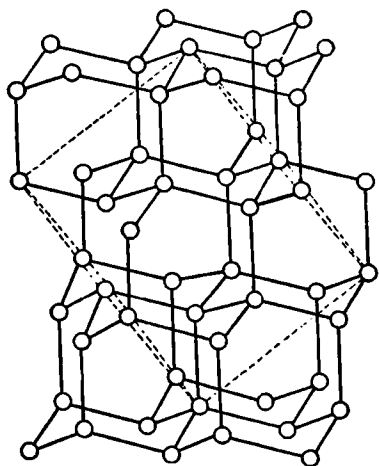


Рис. 4. Решётка алмаза и серого олова.

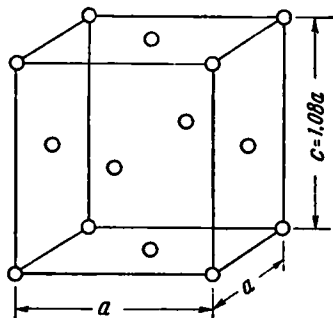


Рис. 5. Решётка индия.

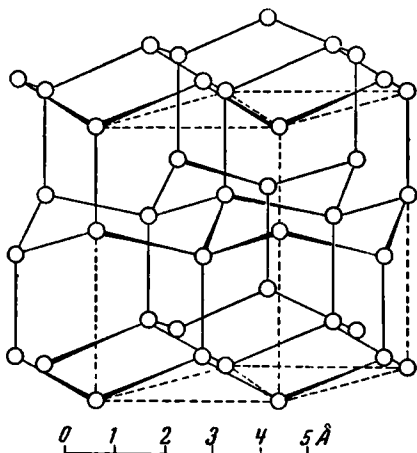


Рис. 6. Решётка ртути.

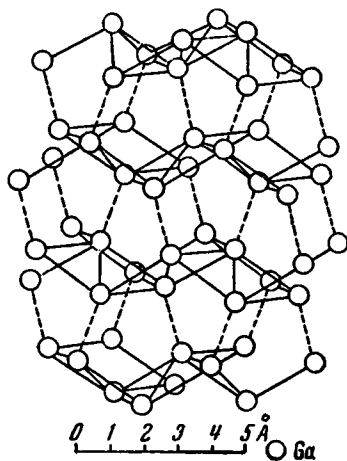


Рис. 7. Решётка галлия. Структура является слоистой, причём каждый атом окружён тремя соседями.

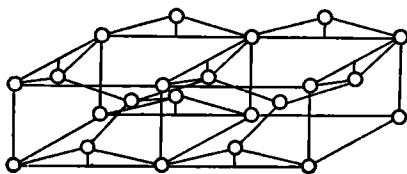


Рис. 8. Решётка белого олова.

в) *Аллотропия*. Из таблицы II видно, что при обычных давлениях аллотропия чаще встречается в случае переходных металлов, чем в случае простых. Бриджмен¹⁾ нашёл, однако, что при больших давлениях многие простые металлы также меняют свою структуру. Например, цезий при давлении $22\,000\text{ кг/см}^2$ переходит в модификацию с плотной упаковкой. Аналогичный переход встречается также в магнии. Отсюда, повидимому, следует, что аллотропия не является характерной для какой-нибудь одной группы металлов.

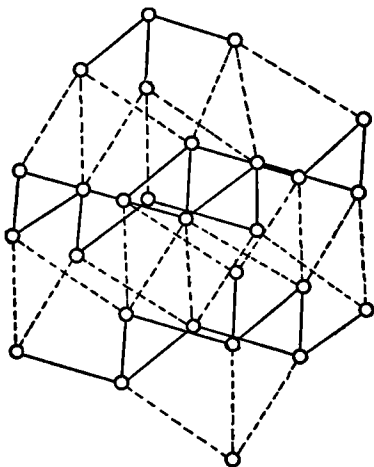


Рис. 9. Решётка висмута. Структура является слоистой; каждый атом имеет трёх ближайших соседей.

Однако имеется один тип аллотропического перехода, характерный для переходных металлов. Для иллюстрации сопоставим простой металл олово и переходный — железо. Олово имеет две модификации, из которых одна — α (серое олово) — устойчива при низких, а другая — β (белое олово) — при высоких температурах (см. табл. II). Температура перехода, равная 18°C , была определена Когеном и Ван-Эйком²⁾ из измерений э. д. с. элемента с одним электродом из серого и другим из белого олова. При этом α -модификация олова уже не является стабильной ни при каких температурах, начиная от 18°C и до точки плавления β -фазы. Это поведение олова характерно для простых металлов.

В противоположность этому объёмноцентрированная модификация железа устойчива в двух температурных областях, а именно от 0°K до 1179°K и от 1674°K до точки плавления 1803°K . Гранецентрированная γ -модификация устойчива в промежуточной области от 1179°K до 1674°K ³⁾. Это «вторжение» одной фазы в температурную область другой встречается также у кобальта⁴⁾, где гранецентрированная кубическая фаза делит на две части область устойчивости плотно упакованной гексагональной фазы.

г) *Атомные радиусы*. Часто оказывается удобным приписать каждому атому или иону определённый радиус. Последний определяется

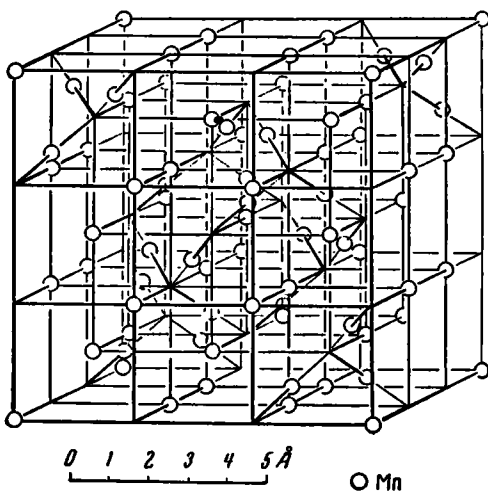
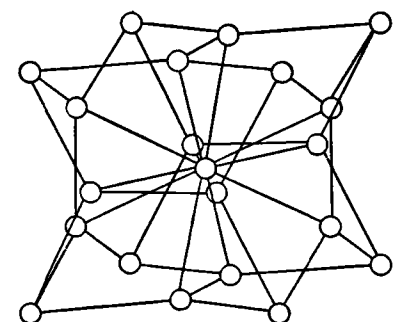
¹⁾ P. W. Bridgeman, Phys. Rev. **48**, 893 (1935); Nat. Acad. Sci. Proc. **23**, 202 (1937).

²⁾ E. Cohen u. C. van Eijk, Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

³⁾ См. Strukturberichte.

⁴⁾ S. B. Hendricks, M. E. Jefferson u. J. F. Shultz, Z. krist. **75**, 376 (1930). [См. также П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, М., 1948. (Прим. ред.)]

из объёма, занимаемого этим атомом или ионом в данном соединении. В одноатомных металлах радиус r определяется как половина расстояния между центрами ближайших соседей. Это определение основывается на представлении атомов в виде твёрдых сфер. Согласно такому представлению наблюдаемое междуатомное расстояние должно совпадать с расстоянием, при котором соседние сферические атомы приходят в соприкосновение, т. е. с удвоенным атомным радиусом. Нужно отметить, что представление о твёрдых сферах не может быть точным, что следует хотя бы из того, что расстояние между ближайшими соседями часто бывает различным в двух полиморфных модификациях металла. Однако, как будет видно из обсуждения правила Юм-Розери для сплавов (см. § 3), оно может быть очень полезным для полуколичественных соображений. На рис. 12 представлены атомные радиусы, определённые из междуатомных расстояний, приведённых в таблице II*).

Рис. 10. Решётка α -марганца.Рис. 11. Структура α -вольфрама.

д) *Электропроводность*. Электрическое сопротивление вещества ρ является тензором**) и определяется напряжённостью электрического поля E и плотностью тока J при помощи соотношения

$$E = \rho J.$$

Для кубических кристаллов тензор ρ является постоянным и изображается одним числом; для гексагональных и тетрагональных кристаллов этот тензор сводится к двум независимым числам. Последние могут

*) Расчёт атомных радиусов и междуатомных расстояний в кристаллах и сплавах дан Э. С. Саркисовым, ДАН СССР 58, 1357, 1645 (1947). (Прим. ред.)

**) См. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, стр. 288. Изд-во Академии наук СССР, М.—Л., 1940. (Прим. ред.)

Таблица II. Типы кристаллических структур и постоянные решётки одноатомных металлов

(d — расстояние между ближайшими атомами в ангстрёмах, a — длина ребра элементарного куба для кубической решётки. Периоды a и c для гексагональной плотно упакованной решётки изображены на рис. 3)

Щелочные металлы кристаллизуются в объёмноцентрированной кубической решётке со следующими параметрами:			Одновалентные благородные металлы имеют гранецентрированные кубические решётки со следующими параметрами:		
	a	d		a	d
Li	3,46	3,00	Cu	3,609	2,55
Na	4,24	3,67	Ag	4,078	2,88
K	5,25	4,54	Au	4,070	2,87
Rb	5,62	4,87			
Cs	6,05	5,24			

Тип структуры	a	c	d
---------------	-----	-----	-----

Двухвалентные металлы

Be	гекс. пл. уп.	2,28	3,59	a
Mg	гекс. пл. уп.	3,20	5,20	a
α Ca	куб. гр. центр.	5,56	3,93
β Ca	гекс. пл. уп.	3,98	6,52	a
Sr	куб. гр. центр.	6,06	4,28
Ba	куб. об. центр.	5,01	4,34
Zn	гекс. пл. уп.	2,65	4,930	a
Cd	гекс. пл. уп.	2,97	5,61	a
Hg	(см. рис. 6)			

Трёхвалентные металлы

Al	куб. гр. центр.	4,04	2,86
Sc	гекс. пл. уп.	3,30	5,24	a
Y	гекс. пл. уп.	3,66	5,81	a
α La	гекс. пл. уп.	3,72	6,06	a
β La	куб. гр. центр.	5,30	3,74
Ga	(см. рис. 7)			
In	тетр. гр. центр.	4,59	4,94	(см. рис. 5)
α Tl	гекс. пл. уп.	3,45	5,52	a
β Tl	куб. гр. центр.	4,84	3,42

	Тип структуры	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Четырёхвалентные металлы				
Ti	гекс. пл. уп.	2,953	4,73	2,892
α Zr	гекс. пл. уп.	3,23	5,14	<i>a</i>
β Zr	куб. об. центр.	3,61	3,13
Hf	гекс. пл. уп.	3,20	3,14
Ge	стр. алмаза	5,62	2,43
α Sn (серый)	стр. алмаза	6,46	2,80
β Sn (белый)	(см. рис. 8)			
Pb	куб. гр. центр.	4,93	3,48
Пятивалентные металлы				
	As (см. рис. 9)			
	Sb тип As (см. рис. 9)			
	Bi тип As (см. рис. 9)			
Переходные металлы				
V	куб. об. центр.	3,01	2,61
α Cr	куб. об. центр.	2,87	2,49
β Cr	гекс. пл. уп.	2,72	4,42	<i>a</i>
α Mn	(см. рис. 11)			
β Mn	кубический	12,58		
γ Mn	тетр. гр. центр.	3,77	3,53	2,08
α, β, δ Fe (α — низкотемпературная магнитная фаза)	куб. об. центр.	2,86	2,58
γ Fe	куб. гр. центр.	3,56	2,57
α Co	гекс. пл. уп.	2,51	4,11	<i>a</i>
β Co	куб. гр. центр.	3,55	2,51
Ni	куб. гр. центр.	3,51	2,48
Nb	куб. об. центр.	3,30	2,86
Mo	куб. об. центр.	3,14	2,96
Tс*)	гекс. пл. уп.			
Ru	гекс. пл. уп.	2,765	4,470	
Rh	куб. гр. центр.	3,78	2,67
Pd	куб. гр. центр.	3,88	2,74
Ta	куб. об. центр.	3,29	2,72
α W	куб. об. центр.	3,16	2,73
β W	(см. рис. 11)			
Re	гекс. пл. уп.	2,76	4,45	<i>a</i>
Os	гекс. пл. уп.	2,71	4,32	<i>a</i>
Jr	куб. гр. центр.	3,83	2,71
Pt	куб. гр. центр.	3,92	2,71

*) Tс — технеций — искусственно приготовленный элемент, структура определена Моошеу, Phys. Rev. **72**, 1269 (1947). (Прим. ред.)

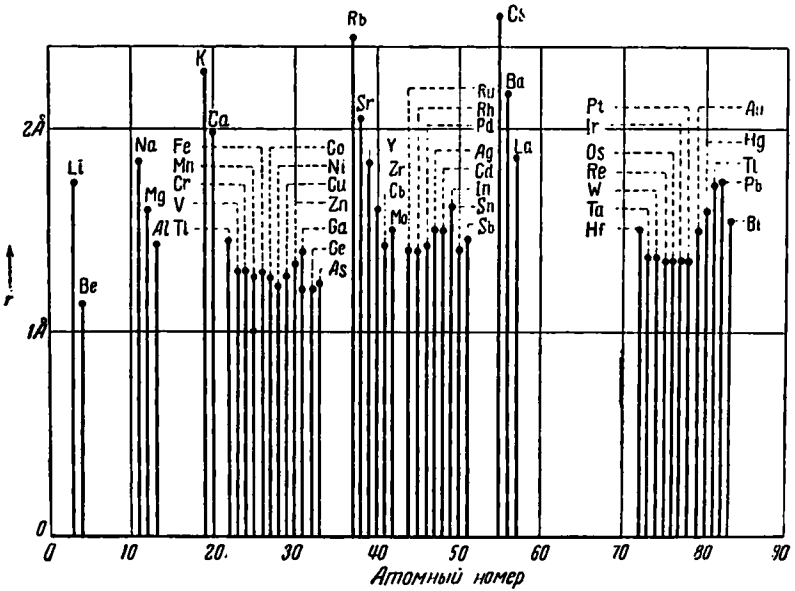


Рис. 12. Атомные радиусы металлов, определенные из межуатомных расстояний.

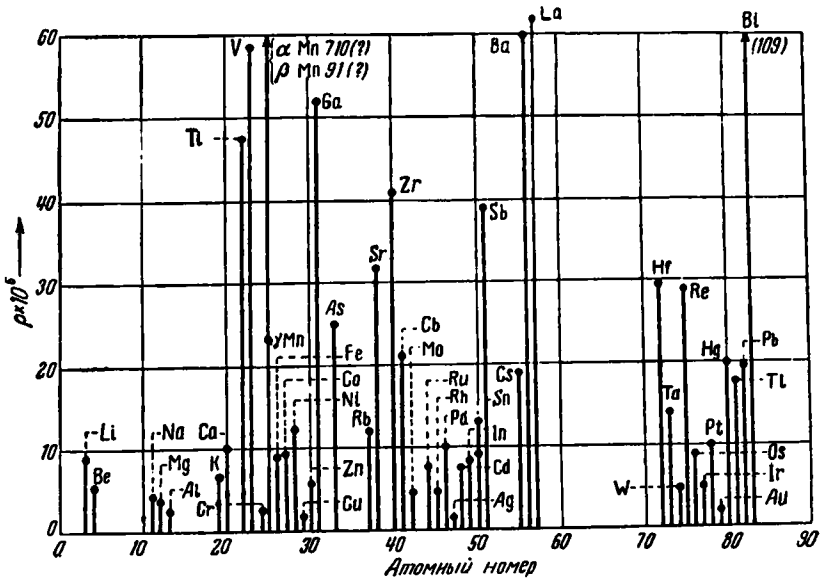


Рис. 13. Сопротивления одноатомных металлов. По ординате отложены *ом·см.*

быть определены при использовании полей, параллельных главным осям кристалла и перпендикулярных к ним, поскольку тогда E и J параллельны друг другу. Соответственно этому две компоненты ρ будем отличать друг от друга знаками \parallel и \perp . В таблице III и на рис. 13 даны электрические сопротивления одноатомных металлов¹⁾ при температурах, близких к 0°С. Наименьшими сопротивлениями обладают благородные одновалентные металлы — медь, серебро и золото. По сравнению с ними щелочные металлы являются только относительно хорошими проводниками. С повышением валентности сопротивление обычно умень-

Таблица III. Сопротивления металлов при комнатной температуре (Сопротивление ρ выражено в единицах 10^{-6} ом·см. В гексагональных и тетрагональных кристаллах знаками \parallel и \perp обозначены величины, соответствующие направлениям, параллельному и перпендикулярному к главной оси)

Одновалентные металлы		Двухвалентные металлы	
Li 8,75	Cu 1,56	Be 5,5	Zn \parallel 6,0; \perp 5,8
Na 4,35	Ag 1,49	Mg \parallel 3,50; \perp 4,22	Cd \parallel 8,4; \perp 6,9
K 6,62	Au 2,04	Ca 9,80	Hg (—45,5°С) \parallel 17,8; \perp 23,5
Rb 12,0		Sr 32	
Cs 19,0		Ba 60	
Трёхвалентные металлы		Четырёхвалентные металлы	
Al 2,50	Ga 52,6	Ti 47,5	Ge 89000
Sc	In 8,4	Zr 41,0	Sn \parallel 13,1; \perp 9,1
Y	Tl 17,2	Hf 32,1	Pb 19,8
La 57,6		Th 18	
Пятивалентные металлы		Переходные металлы	
As \perp 28		V 58,8	Nb 21
Sb 39		Cr 2,6	Mo 5,03
Bi \parallel 143; \perp 109		Mn { α 710 (?)	Ma
		β 91 (?)	Ru 7,64
		γ 23	Rh 4,58
		α Fe 8,71	Pd 10,2
		α Co 6,2	Pt 9,81
		Ni 12,0	
			Ta 14
			W 4,9
			Re 18,9
			Os 8,9
			Ir 5,0

¹⁾ См., например, таблицы Landolt-Bornstein и International Critical Tables [а также Справочник физических, химических и технологических величин Технической Энциклопедии, т. IV. (Прим. ред.)]

шается для лёгких и увеличивается для более тяжёлых элементов, в чём можно убедиться, сравнив два следующих ряда:

Сопротивление $\times 10^6$ ом·см

Na 4,35 Cu 1,56

Mg 3,50 Zn 5,8

Al 2,50 Ga 52,6

Одним из наиболее замечательных периодических свойств сопротивления является сильное уменьшение его при заполнении d -оболочки. Ярким примером этого является уменьшение сопротивления от $12 \cdot 10^{-6}$ ом·см для никеля до $1,56 \cdot 10^{-6}$ для меди.

Наиболее высокими сопротивлениями обладают металлы, имеющие сложную структуру, именно: мышьяк, сурьма, висмут, олово, ртуть и галлий. Этот факт дополнительно подтверждает точку зрения Юм-Розери, согласно которой эти элементы являются промежуточными между идеальными металлами и изоляторами.

Отношение сопротивления при температуре T к сопротивлению при 0°C для ряда металлов¹⁾ изображено на рис. 14. Мы видим, что кривые очень похожи друг на друга. Это оправдывает сравнение сопротивления при комнатной температуре, которое мы делали выше. При высоких температурах сопротивление большинства металлов изменяется с температурой

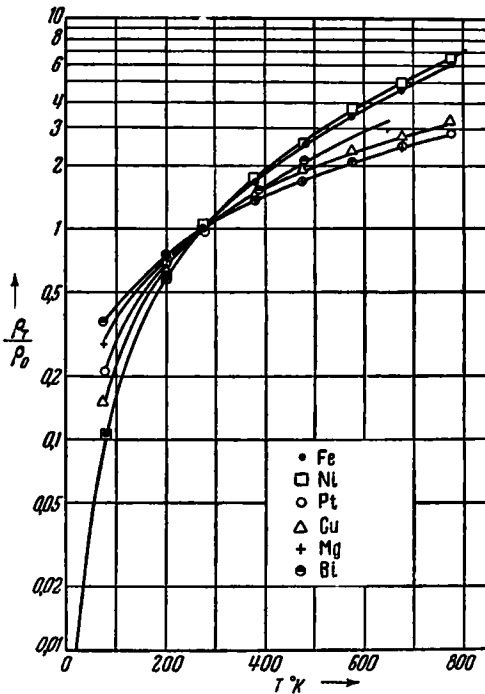


Рис. 14. Температурная зависимость относительных сопротивлений некоторых металлов. По оси ординат отложено отношение сопротивления при температуре T к сопротивлению при 0°C .

линейно. При низких температурах изменение сопротивления соответствует более высокой степени T . Согласно наиболее надёжным

¹⁾ См. сноску на стр. 25.

измерениям для металлов, не являющихся сверхпроводниками, этот закон отвечает T^5 . Более подробно на этом мы остановимся в главе XV.

Многие металлы становятся сверхпроводниками*) при низкой температуре, не превышающей некоторой характерной для данного вещества температуры. Эти металлы и их температуры перехода приведены в таблице IV. Повидимому, здесь нет какой-либо строгой закономерности, кроме того факта, что ни один из одновалентных металлов

Таблица IV. Сверхпроводящие металлы и их температуры перехода

Металл	$T_{\text{перех}}^{\circ}\text{K}$	Металл	$T_{\text{перех}}^{\circ}\text{K}$
Zn	0,86	Tl	1,13
Cd	0,6	Zr	0,7
Hg	4,16	Hf	0,3
		Th	1,33
Al	1,14	Sn	3,72
Ga	1,07	Pb	7,2
In	3,38	V	4,29
Tl	2,47	Nb	9,22
		Ta	4,27

не является сверхпроводником. Сопротивление несверхпроводящих металлов при очень низких температурах, а также нормальное сопротивление сверхпроводящих металлов непосредственно выше точки перехода обычно зависят от предыдущей истории исследуемого образца. Можно думать¹⁾, что, по крайней мере в принципе, сопротивление можно разделить на две части, а именно сопротивление, характерное для чистого вещества, стремящееся к нулю при абсолютном нуле, и так называемое остаточное сопротивление ρ_r , обусловленное несовершенствами кристалла. Последнее было бы равно нулю для совершенно чистого металла с неискаженной кристаллической структурой. При изменении температуры ρ_r меняется необратимым образом, вследствие чего выделить его чисто количественным путём из ряда опытных данных для сопротивления обычно не удаётся. Однако из флюктуаций сопро-

*) См. В. Л. Гинзбург, Сверхпроводимость, Изд-во АН СССР, 1946. (Прим. ред.)

¹⁾ См. Е. Grüneisen, Handbuch der Physik XIII (1928). Позднейшие работы (см., например, W. J. de Haas и G. J. van den Berg, Physica 4, 683 и далее, 1937), повидимому, показывают, что в случае золота при понижении температуры остаточное сопротивление возрастает.

тивления*) известно, что оно того же порядка величины, что и полное сопротивление при 5°K . Так как при нормальных температурах сопротивление больше этой величины примерно в тысячу раз, то, следовательно, остаточное сопротивление обуславливает флюктуации полного сопротивления, равные при комнатной температуре по порядку величины $0,1\%$.

е) *Удельные теплоёмкости.* На рис. 15 изображена температурная зависимость атомной теплоёмкости при постоянном объёме C_V

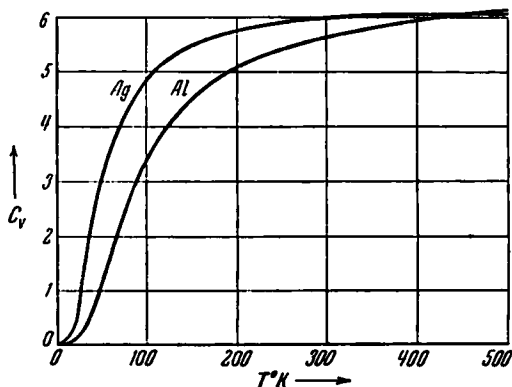


Рис. 15. Кривые атомных теплоёмкостей серебра и алюминия. По оси ординат отложены кал./моль.

для серебра и алюминия¹⁾. Эти кривые типичны для большинства простых металлов. Для них характерен монотонный подъём от нуля при 0°K до приблизительно постоянной величины при высоких температурах. Согласно закону Дюлонга и Пти, эта постоянная величина должна равняться примерно $3R$, где R — газовая постоянная. В действительности измеренные величины имеют несколько большее значение, увеличивающееся с повышением температуры.

Участок кривых вблизи 0°K для многих металлов может быть хорошо аппроксимирован законом $R(T/\theta_D)^3$, где θ_D — постоянная, называемая дебаевской характеристической температурой. Таблица V содержит величины θ_D для некоторых металлов, обладающих таким изменением теплоёмкости.

Таблица V. Характеристические температуры нескольких простых металлов, определённые из закона T^3

(Добавочные данные см. табл. XXXIV, гл. III)

Металл	Ag	Ca	Zn	Tl	Sn	Bi
θ_D	210	219	200	94	140	107

*) Под флюктуациями здесь подразумевается изменение сопротивления при переходе от одного образца к другому. (Прим. перев.)

¹⁾ Для серебра данные см. A. Eucken, K. Clusius u. H. Woltner, Z. anorg. Chem. **203**, 47 (1931); для алюминия: C. G. Maier a. C. T. Anderson, Journ. Chem. Phys. **2**, 513 (1934).

Все элементы, не входящие в переходную группу, так же как серебро и алюминий, при достаточно высоких температурах имеют атомную теплоёмкость, равную примерно $3R$, однако при низких температурах целый ряд из них обнаруживает некоторые особенности. Последние выражаются как в небольших отклонениях от закона T^3 , так и в больших аномалиях в виде пиков на кривой теплоёмкости; для случая германия и гафния¹⁾ это показано на рис. 16. Вообще

говоря, решётки металлов, обнаруживающих сильные аномалии, имеют в элементарной ячейке больше чем один атом²⁾. Например, гафний имеет плотно упакованную гексагональную решётку, а германий — структуру алмаза. В обоих случаях на примитивную ячейку приходится по два атома.

В случае переходных металлов теплоёмкость при высоких температурах возрастает по линейному закону и, как правило, превышает значение $3R$, соответствующее закону Дюлонга и Пти. Типичным является γ -железо³⁾, кривая теплоёмкости которого изображена на рис. 17.

Ферромагнитные металлы, α -железо и никель подчиняются той же закономерности, но, кроме того, имеют ещё добавочные пики, обусловленные уменьшением их постоянного намагничивания. Эти два случая изображены на рис. 17 и 18⁴⁾.

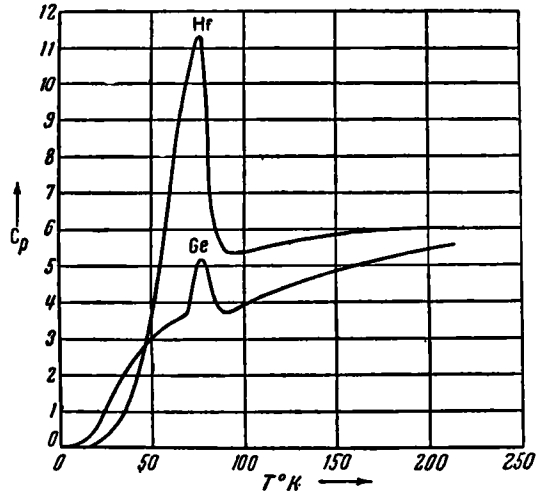


Рис. 16. Кривые атомных теплоёмкостей для германия и гафния. По оси ординат отложены кал/моль. (По Симону и Кристеску.)

1) S. Cristescu и F. Simon, Z. phys. Chem. **25B**, 273 (1934).

2) Если τ_1, τ_2, τ_3 — базисные векторы решётки, то элементарная ячейка является элементом решётки, из которого вся решётка может быть получена трансляциями вида

$$T = n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2 + n_3 \tau_3,$$

где n_1, n_2 и n_3 — целые числа. Объём элементарной ячейки равен объёму параллелепипеда, стороны которого равны τ_1, τ_2, τ_3 , т. е. $\tau_1 \tau_2 \times \tau_3$. [См., напр., Г. С. Жданов, Основы рентгеновского структурного анализа, стр. 33 и далее. Гостехиздат, 1940. (Прим. пер.)]

3) См. обзор J. V. Austin, Industrial Eng. Chem. **24**, 1225 (1932); **24**, 1388 (1932).

4) См. там же для железа и таблицы Landolt-Bornstein для данных о теплоёмкости никеля.

Удельная теплоёмкость никеля в области ниже 10°K не подчиняется закону T^3 , а изменяется линейно по уравнению¹⁾ (рис. 19)

$$C_V = 0,001744 T \text{ кал/град}\cdot\text{моль.} \quad (2.1)$$

Если значения, даваемые этой функцией, вычесть из наблюдаемых зна-

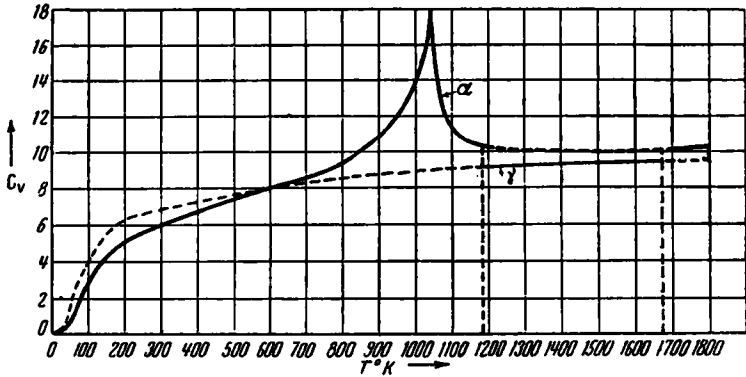


Рис. 17. Кривые атомных теплоёмкостей для α - и γ -железа.
(По Остину.)

чений, то оказывается, что остаток следует закону T^3 . Это указывает на то, что у никеля полная теплоёмкость состоит из двух частей, одна

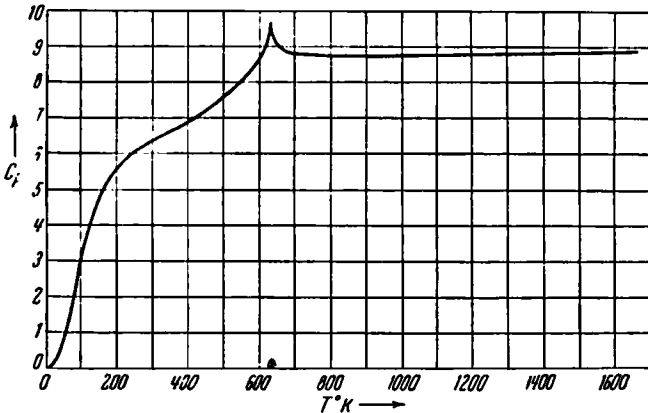


Рис. 18. Кривая атомной теплоемкости для никеля.
(По Ленгу.)

из которых обусловлена теми же причинами, что и теплоёмкость непереходных металлов, а другая имеет иное происхождение. Первая часть,

¹⁾ W. H. Keesom и C. W. Clark, Physica 2, 513 (1935).

без сомнения, обусловлена возбуждением тепловых колебаний решётки, что же касается второй, то имеются убедительные данные, показывающие (см. гл. IV), что она связана с возбуждением электронов в незаполненной d -оболочке. В этой связи полезно отметить, что при 1000°K величина C_V , определяемая из (2.1), имеет тот же порядок величины, что и разница между C_V и $3R$.

ж) *Магнитные свойства.* Как и электрическое сопротивление, отнесённая к единице объёма магнитная восприимчивость χ является тензором. Она определяется напряжённостью магнитного поля H и магнитным моментом единицы объёма M при помощи соотношения

$$M = \chi H.$$

Как правило, для этих величин мы будем пользоваться единицами CGS, где H выражается в эрстедах, а M — в тех же единицах, что и дипольный момент единицы объёма. Другой важной магнитной постоянной является магнитная проницаемость μ , определяемая магнитным полем H и магнитной индукцией B при помощи формулы

$$B = \mu H.$$

χ и μ связаны друг с другом соотношением

$$\mu = 1 + 4\pi\chi.$$

Для большинства непереходных металлов χ не зависит ни от напряжённости поля, ни от температуры. Однако в некоторых случаях она меняется с температурой. Её значения при комнатной температуре для простых металлов даны ¹⁾ в таблице VI и на рис. 20. Для удобства в них даётся не просто восприимчивость χ , а удельная восприимчивость χ/Δ , где Δ — плотность. Мы видим, что металлы, находящиеся в коротких периодах, а также металлы, предшествующие переходным элементам, являются парамагнитными, т. е. имеют положительную восприимчивость, в то время как металлы, следующие за переходными, диамагнитны. Восприимчивости обычно настолько малы, что уже слабые

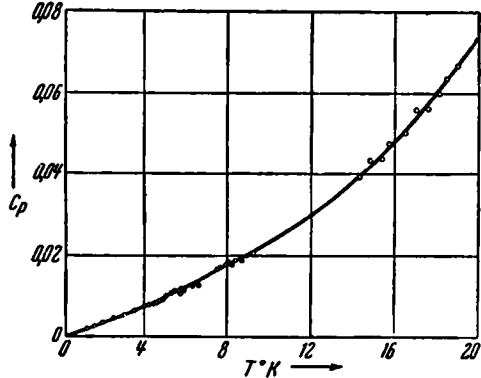


Рис. 19. Атомная теплоёмкость никеля вблизи абсолютного нуля. По ординате — *кал./моль.* (По Кеезому и Кларку.)

¹⁾ См., например, таблицы Landolt-Bornstein, а также International Critical Tables. Как и в случае электрического сопротивления, даны скалярные компоненты восприимчивости. [См. Справочник Техн. Энциклопедии. (Прим. ред.)]

ферромагнитные загрязнения существенно изменяют их, обуславливая также отличие этих величин друг от друга в различных образцах. Кроме того, восприимчивость данного образца существенно зависит от

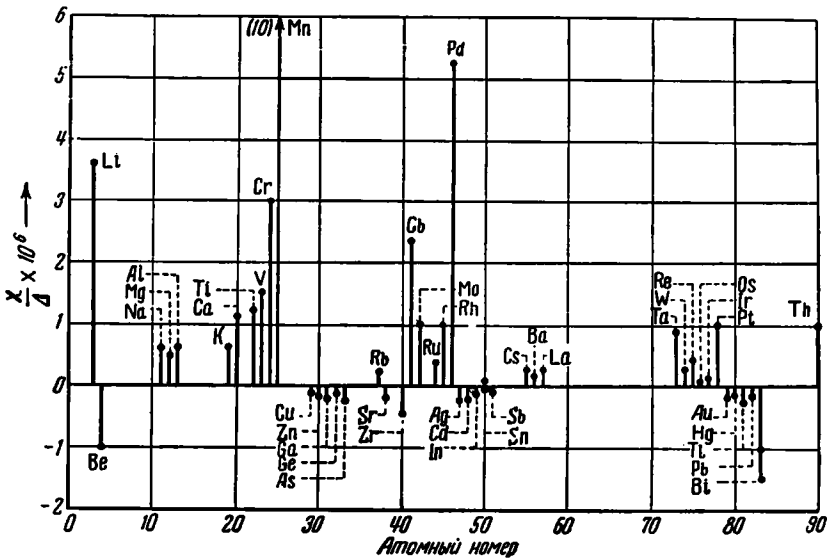


Рис. 20. Удельная восприимчивость одноатомных металлов при комнатной температуре.

Таблица VI. Удельная магнитная восприимчивость одноатомных металлов при комнатной температуре ($\chi \cdot 10^6$ (в единицах CGS))

Одновалентные металлы	Двухвалентные металлы	Трёхвалентные металлы
Li 3,6 Na 0,6 K 0,6 Rb 0,2	Cs 0,2 Cu -0,08 Ag -0,19 Au -0,14	Be -1,0 Mg 0,5 α Ca 1,1 Sr -0,2
		Ba 0,15 Zn -0,15 Cd -0,18 Hg -0,12
		A10,6 Sc Y β La 20
		Ga -0,24 In -0,10 α Tl -0,22
Четырёхвалентные металлы	Пятивалентные металлы	Переходные металлы
Ti 1,2 Zr -0,45 Hf Th 1,0	Ge -0,12 α Sn -0,03 β Sn -0,03 Pb -0,12	As -0,25 Sb -0,497; \perp -1,38 Bi -1,0; \perp -1,5
		V 1,5 α Cr 3,0 α Mn 10 Nb 2,3 Mo 1,0 Ru 0,4 Rh 1,0
		Pd 5,2 Ta 0,9 α W 0,28 Re 0,4 Os 0,05 Ir 0,13 Pt 1,0

его предшествующей механической обработки. Так, Биттер¹⁾ нашёл, что восприимчивость медной проволоки при растяжении меняется на 40%. Аналогично Хонда и Шимицу²⁾ нашли, что холодная обработка меняет восприимчивость медного образца от отрицательных до положительных значений и что последующий отжиг восстанавливает первоначальный магнетизм. Можно думать, что измерения над идеально чистыми, ненапряжёнными образцами одного и того же металла дадут одни и те же результаты. Однако обычные материалы не удовлетворяют этим условиям.

На рис. 21 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости нескольких непереходных элементов.

Восприимчивости неферромагнитных переходных элементов положительны и, как правило, больше восприимчивостей парамагнитных простых металлов. Температурная зависимость для нескольких образцов платины³⁾ показана на рис. 22.

Восприимчивости ферромагнетиков настолько сильно зависят от напряжённости поля, что магнитные свойства удобнее всего описывать, задавая

M как функцию H . На рис. 23 показана зависимость M от H при комнатной температуре для трёх направлений в монокристалле никеля⁴⁾. Во всех трёх случаях M и H параллельны друг другу. Из рисунка видно, что M мало при отсутствии поля и очень быстро возрастает при увеличении H . Приблизительно при 50 эрстедах в направлении [111] достигается величина M_s , соответствующая насыщению,

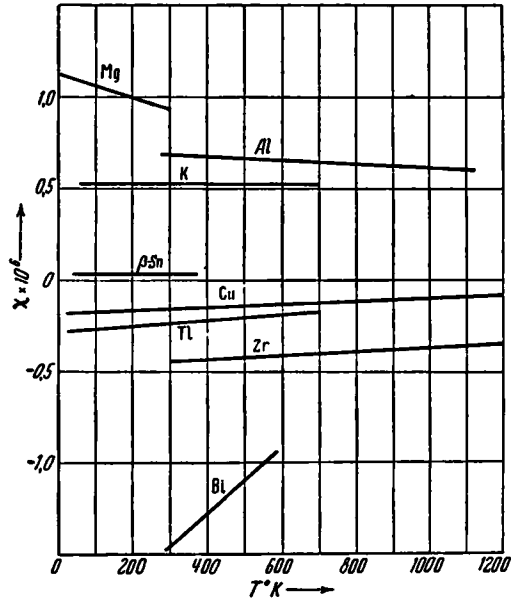


Рис. 21. Температурная зависимость удельных восприимчивостей некоторых металлов.

1) F. Bitter, Phys. Rev. **36**, 978 (1930), а также Introduction to Ferromagnetism, New York, 1937.

2) К. Honda а. Y. Shimizu, Science Repts. Imp. Tohoku Univ. **20**, 460 (1931); **22**, 915 (1933).

3) P. Collet а. G. Foëx, Compt. Rend. **192**, 1213 (1931).

4) S. Кауа, Science Repts. Imp. Tohoku Univ. **17**, 639 (1928). [См. также Н. С. Акулов, Ферромагнетизм. ГИТТЛ, 1939; С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948. (Прим. ред.)]

и затем M остаётся практически постоянным¹⁾. Кривые намагничения для направлений $[110]$ и $[100]$ имеют перелом соответственно при $\sim M_s \cos 30^\circ$ и $\sim M_s \cos 60^\circ$, а затем они постепенно достигают величины M_s .

Такое поведение кривых можно объяснить, основываясь на представлении об областях спонтанного намагничения в ферромагнетиках, предложенном Вейссом²⁾. Согласно этому взгляду ферромагнитные вещества содержат большое

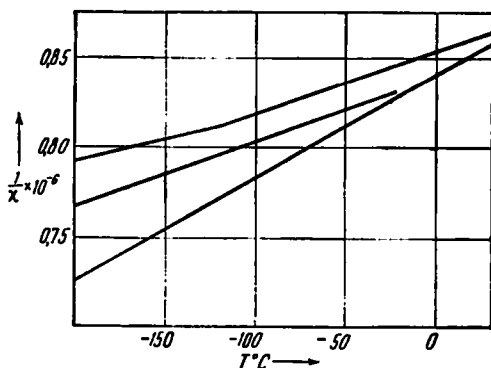


Рис. 22. Температурная зависимость $\frac{1}{\chi}$ для нескольких образцов платины. (По Колле и Фексу.)

число малых областей («доменов»), каждая из которых предполагается намагниченной до насыщения даже при отсутствии внешнего поля. Направление этого намагничения предполагается совпадающим с направлением, принадлежащим к определённой группе эквивалентных кристаллографических направлений. Для никеля, например, это будет группа из восьми направлений, эквивалентных направлению $[111]$. Результирующее намагничение всего кристалла равно нулю, если H равно нулю, так как направления намагничения доменов равномерно распределены по восьми направлениям $[111]$. После наложения слабого поля в направлении $[111]$ все домены переориентируют своё намагничение в данном направлении, и в результате кристалл оказывается намагни-

1) Мы будем употреблять обозначения, в которых кристаллографическое направление характеризуется совокупностью целых чисел (миллеровские индексы), пропорциональных направляющим косинусам. В кубических кристаллах в качестве координатных осей обычно берётся система прямоугольных координат; в гексагональных кристаллах (как, например, кобальт) одна координатная ось берётся в направлении гексагональной оси кристалла, а три другие, под углами в 120° , располагаются в плоскости, перпендикулярной к этой оси. В последнем случае кристаллографическое направление характеризуется четырьмя целыми числами, причём последнее из них пропорционально косинусу между данным направлением и гексагональной осью. Аналогичным образом плоскость будет задаваться целыми числами, пропорциональными направляющим косинусам нормали к ней.

2) P. Weiss, Journ. Phys. 6, 661 (1907). Превосходное изложение современного состояния теории, оперирующей с доменами, можно найти в книге R. Becker, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Berlin, 1938. Более поздний обзор: W. F. Brown, Journ. Appl. Phys. 11, 160 (1940). [См. также М. Ширококов, ЖЭТФ 15, 57 (1945); Е. Лифшиц, ЖЭТФ 15, 97 (1945); Л. Холоденко, ЖЭТФ 17, 698 (1947). (Прим. ред.)]

ченным до величины M_s , соответствующей насыщению. Этот процесс переориентации очень убедительно демонстрируется в эффекте Баркгаузена¹⁾, из которого следует, что намагничение нарастает малыми скачками. Размеры доменов можно оценить по величине этих скачков, если предположить, что каждый скачок обусловлен переориентацией одного домена. Этим путём Бозорт и Диллингер²⁾ нашли, что на один кубический сантиметр приходится 10^9 доменов.

Нужно подчеркнуть, что домены не эквивалентны таким кристаллическим образованиям решётки, как зёрна в поликристаллах. Повидимому, можно считать надёжно установленным, что размеры доменов, которые могут быть как больше, так и меньше размеров зёрен, определяются в первую очередь магнитным взаимодействием различных частей образца и изменением его внутренних напряжений. Кроме того, процесс намагничения может осуществляться при помощи более или менее непрерывного роста надлежащим образом ориентированных доменов так же, как происходит рост кристаллов из зародышей.

Если слабое поле наложено в направлении $[100]$, а не $[111]$, то домены, не покидая одного из восьми направлений $[111]$, переориентируются так, чтобы иметь направления, возможно более близкие к $[100]$. Поскольку угол между направлением $[100]$ и четырьмя ближайшими направлениями $[111]$ равен 55° , то отсюда следует, что наибольшее значение M , которое может быть получено таким путём, равно $M_s \cos 55^\circ$. Как раз такую величину мы и имеем в точке перелома кривой $[100]$ на рис. 23. Однако из того факта, что M возрастает при дальнейшем возрастании H , превышая указанную выше величину, следует, что направление намагничения доменов может отклоняться от обычного и в конце концов становится параллельным приложенному полю. Кривые для направления $[110]$ также подтверждают эту картину.

На рис. 24 и 25 изображены соответствующие кривые для железа³⁾ и кобальта⁴⁾. Направлением лёгкого намагничения здесь является направление $[100]$ в первом случае и направление гексагональной

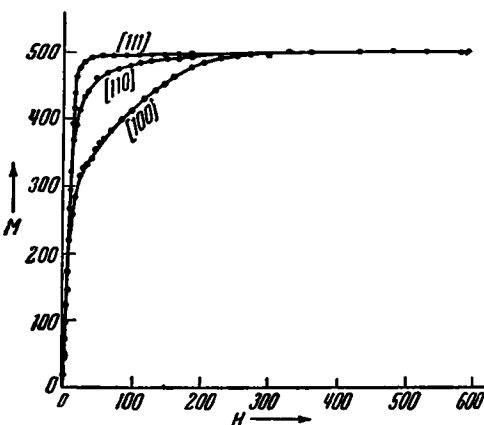


Рис. 23. Кривые намагничения монокристалла никеля. Напряжённость магнитного поля выражена в гауссах. (По Кайя.)

1) H. Barkhausen, *Physik. Z.* **20**, 401 (1919).

2) R. Bozorth a. J. Dillinger, *Phys. Rev.* **35**, 733 (1930).

3) K. Honda a. S. Kaya, *Science Repts. Imp. Tohoku Univ.* **15**, 721 (1926).

4) S. Kaya, *Science Repts. Imp. Tohoku Univ.* **17**, 1157 (1928).

оси во втором. Кривые, соответствующие направлениям $[1010]$ и $[11\bar{2}0]$ в кобальте, не имеют участков с резким возрастанием, так как они получены для направлений, перпендикулярных к направлению лёгкого намагничивания.

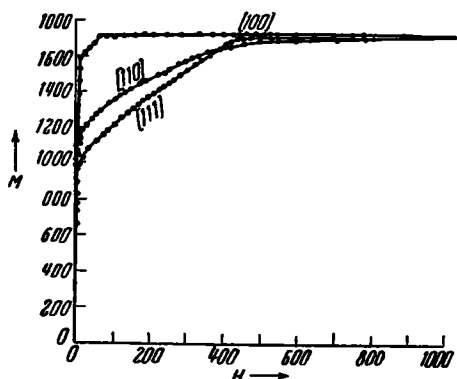


Рис. 24. Кривые намагничивания железа. Напряжённость магнитного поля выражена в гауссах. (По Хонда и Кайя.)

S_1, S_2, S_3 — направляющие косинусы магнитного момента. Полная энергия кристалла E_t при наличии поля H будет

$$E_t = E_m - HM \cos \varphi,$$

где φ — угол между H и M . Равновесное значение φ для данной напряжённости поля определяется из уравнения

$$\frac{dE_t}{d\varphi} = 0.$$

Это приводит к соотношению между φ и H , из которого может быть определена компонента магнитного момента в направлении поля как функция H и постоянной K_1 . На рис. 26 изображены вычисленные и наблюдаемые значения M для направлений $[111]$ и $[110]$ в железе в предположении, что $K_1 = 2,14 \cdot 10^5$ эрг. Этот метод сопоставления экспериментальных данных со значением полной энергии кристалла, полученным из соотношения (2.2), был развит Гансом²⁾, Бозортом³⁾ и др.

Акулов¹⁾ показал, что форму кривой намагничивания железа можно объяснить, если предположить, что энергия кристалла E_m связана с направлением намагничивания домена формулой

$$E_m = K_1 (S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2), \quad (2.2)$$

где K_1 — постоянная, определяемая обычно из опыта, а

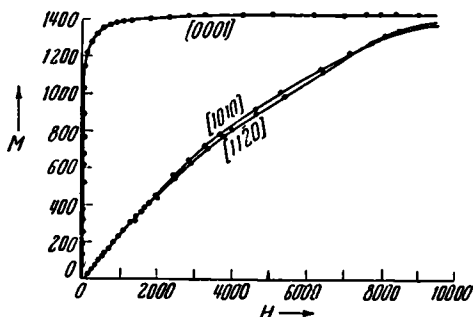


Рис. 25. Кривые намагничивания кобальта. Напряжённость магнитного поля выражена в гауссах. (По Кайя.)

¹⁾ N. S. Akulov, Z. Physik **67**, 794 (1931). [См. Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, Гостехтеоретиздат, 1939. (Прим. ред.)]

²⁾ R. Gans, Physik. Z. **33**, 924 (1932).

³⁾ R. M. Bozorth, Phys. Rev. **50**, 1076 (1936).

Кривые намагничивания меняются с температурой двояким образом: 1) величина M уменьшается с повышением температуры и обращается

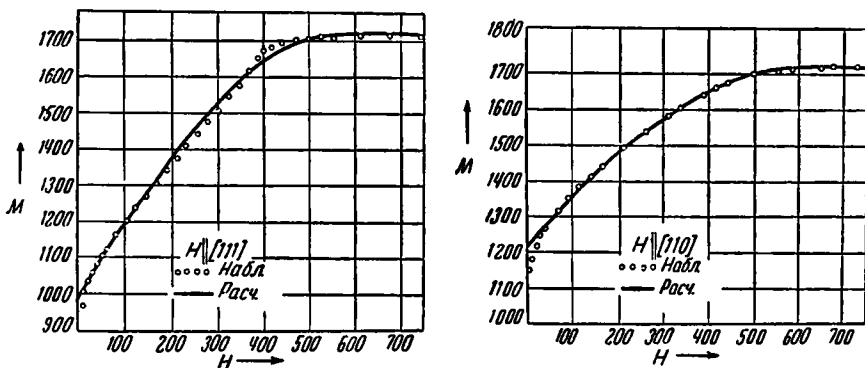


Рис. 26. Вычисленные и наблюдаемые кривые намагничивания железа. (По Акуллу.)

в нуль в ферромагнитной точке Кюри θ_C ; 2) с изменением температуры меняется также относительное расположение кривых намагничивания для различных направлений.

На рис. 27 изображена зависимость отношения $M_s(T)$ к $M_s(0)$ (где $M_s(0)$ — величина M_s при $0^\circ K$) от величины T/θ_C для железа, кобальта и никеля. Для этих веществ в таблице VII¹⁾ приведены значения θ_C , $M_s(0)$, а также σ_s — момента при насыщении, отнесённого к одному атому.

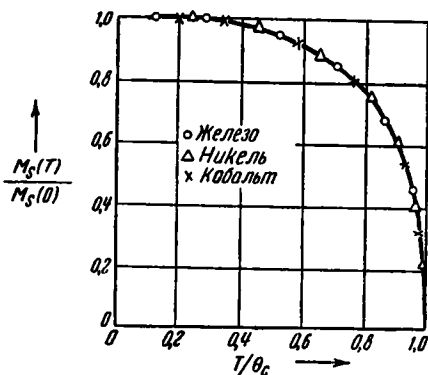


Рис. 27. Температурная зависимость магнитного насыщения железа, кобальта и никеля. По оси абсцисс отложено отношение T/θ_C , где θ_C — температура Кюри, а по оси ординат — отношение намагничивания при температуре T к намагничиванию при абсолютном нуле. (По Тайлеру.)

Выше температуры Кюри ферромагнитные кристаллы обнаруживают парамагнетизм по порядку величины такой же, как и парамагнетизм других переходных металлов. При этом восприимчивость максимальна при $T = \theta_C$ и уменьшается с повышением температуры. Температурная зависимость величины $1/\chi$ для железа и никеля изображена на рис. 28. Так как эту

¹⁾ Согласно F. Tyler, *Phil. Mag.* **9**, 1026 (1930); **11**, 596 (1931); см. также E. C. Stoner, *Magnetism and Matter*, London, 1934.

зависимость можно считать линейной, то, следовательно, справедливо соотношение

$$\chi \cong \frac{C}{T - \Theta_p},$$

где C и Θ_p — постоянные. Значения величины Θ_p , которая называется

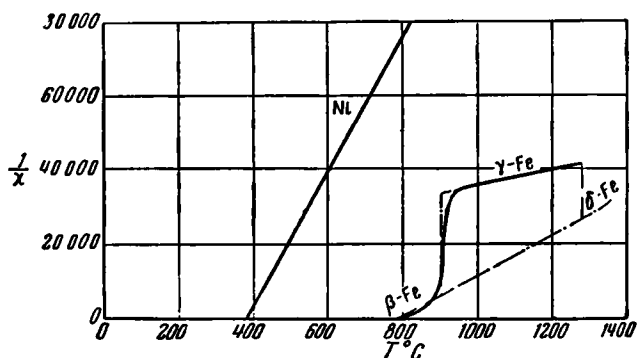


Рис. 28. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости никеля и железа выше точки Кюри.

парамагнитной точкой Кюри, для некоторых металлов даны в таблице VII.

Выше в разделе е) мы уже отмечали, что удельная теплоёмкость ферромагнитных металлов имеет острый пик вблизи точки Кюри.

Таблица VII. Магнитные характеристики одноатомных ферромагнитных металлов
(величины M_s и σ_s взяты для 0°K)

	Fe	Co	Ni	Gd
M_s , CGS	1752	1446	512	1560
σ_s , в магнетонах Бора на атом	2,22	1,71	0,606	
Θ_C , °C	780	1075	365	16 ± 2
Θ_p , °C	774	1231	372	

Пики такого рода видны на рис. 17 и 18. Более детальная картина приведена на рис. 29 для никеля. Из этой кривой, характерной также для железа и кобальта¹⁾, мы видим, что выше точки Кюри теплоёмкость не возвращается к своему нормальному значению $3R$.

1) Н. Moser, Physik. Z. 37, 737 (1936).

Отметим, между прочим, что, согласно Урбену, Вейссу и Тромбе¹⁾, металлический гадолиний является ферромагнитным с ферромагнитной точкой Кюри 16°C .

Мы не будем останавливаться на многих неясных фактах, касающихся свойств поликристаллических ферромагнитных материалов.

§ 3. Металлические

сплавы^{*)}. С точки зрения

металлурга, металлическим сплавом является всякая комбинация двух или большего числа одноатомных металлов, обладающая свойствами металлов. Это определение не требует, чтобы материал представлял собой однородную фазу, и многие технические сплавы не являются таковыми. Однако для простоты мы будем рассматривать только однородные фазы.

Все сплавы типа твёрдых растворов делятся на два класса, именно: твёрдые растворы замещения и твёрдые растворы внедрения. В сплавах первого класса атомы всех входящих в сплав компонентов занимают в решётке одинаковые положения (узлы решетки). Так, например, золото и серебро образуют сплав, в котором оба сорта атомов статистически занимают места в узлах гранецентрированной решётки. Из дальнейшего будет видно, что для образования сплавов этого типа необходимо примерное равенство радиусов атомов, из которых состоит сплав.

В твёрдых растворах внедрения атомы одного или нескольких сортов размещаются между узлами решётки, образованной атомами растворителя. Сплавами этого типа являются малоуглеродистые стали. В них атомы углерода занимают, по видимому, некоторые из центров граней обычной объёмноцентрированной решётки железа. Атомы, образующие раствор внедрения, обычно значительно меньше атомов основной решётки.

Свойства большого числа растворов замещения подробно исследованы, в то время как сведения о растворах внедрения очень отрывочны.

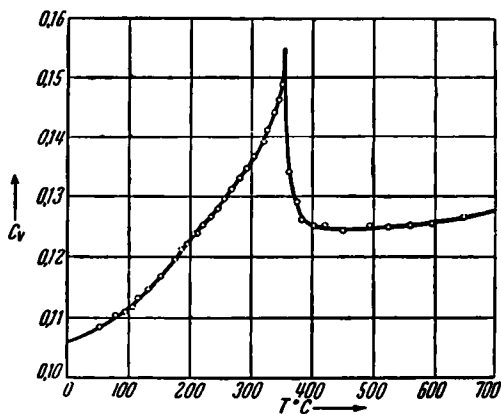


Рис. 29. Удельная теплоёмкость никеля вблизи точки Кюри. (По Мозеру.)

¹⁾ G. Urbain, P. Weiss a. Trombe, Compt. Rend. 200, 2132 (1935).

^{*)} См. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, АН СССР, издание 4-е, 1940. Многочисленные работы школы Н. С. Курнакова по исследованию диаграмм состояния и свойств металлических сплавов см. в Известиях сектора физико-химического анализа. (Прим. ред.)

Основной причиной этого является то, что атомы малых размеров, как, например, атомы водорода, углерода и азота, образующие растворы внедрения, плохо рассеивают рентгеновские лучи, так что структуры таких сплавов не могут быть определены достаточно надёжно. В дальнейшем мы почти всюду будем ограничиваться твёрдыми растворами замещения.

а) *Диаграммы состояния бинарных сплавов.* Бинарные сплавы удобнее всего рассматривать при помощи диаграмм состояния. На них нанесены температурные границы фаз в функции состава сплава. На

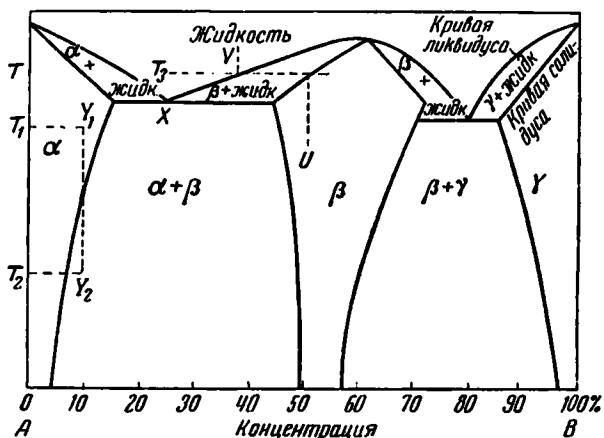


Рис. 30. Схематическая диаграмма состояния. В областях, обозначенных α , β и γ , устойчивы три различные фазы. В таких точках, как X, в области $\alpha + \beta$ фазы α и β существуют одновременно.

рис. 30 изображена типичная диаграмма состояния; области α , β и γ являются областями существования трёх различных фаз. Можно менять температуру и концентрацию в пределах любой из этих трёх областей, не меняя однородности структуры сплава. Если же попытаться образовать сплав, соответствующий, например, точке X, не лежащей ни в одной из этих трёх областей, то результатом будет смесь двух фаз — в данном случае фаз α и β . Нужно добавить, что всё это, строго говоря, относится только к случаю, когда рассматриваются термодинамически устойчивые фазы, поскольку можно получить неустойчивую фазу, соответствующую на диаграмме точке X. Например, возможно, что α -фаза, существующая при температуре и концентрации, соответствующих точке Y1 (температура T1), где она термодинамически устойчива, могла бы быть быстро охлаждена до температуры T2, при которой она уже не является термодинамически устойчивой, не распавшись, однако, за достаточно большой промежуток времени на две фазы. Этот процесс, называемый закалкой, имеет большое практиче-

ское значение и основывается на том, что время, необходимое для достижения термодинамического равновесия, при достаточно низких температурах может быть очень велико.

Можно показать термодинамически ¹⁾, что области различных фаз, как правило, не соединяются друг с другом, а, наоборот, разделены, как это, например, изображено на рис. 30 (ср. § 123).

Показанная на рисунке кривая ликвидуса определяет температуры, при которых твёрдая фаза начинает выделяться из жидкого раствора двух металлов. Эта кривая имеет смысл только при тех концентрациях, когда жидкие металлы смешиваются друг с другом. С другой стороны, кривая солидуса указывает на температуры, при которых твёрдая фаза данной концентрации начинает плавиться. Эти две кривые совпадают только в особых точках, в частности на краях диаграммы. При некоторых температурах, например T_3 (см. рис. 30), жидкая и твёрдая фазы могут находиться в равновесии друг с другом. При этом их концентрации будут определяться двумя точками пересечения линии постоянной температуры с кривыми ликвидуса и солидуса. Для примера обратимся снова к рис. 30. Возьмём твёрдую фазу состава U . Легко видеть, что она начинает плавиться при температуре T_3 и что концентрация первых образцов расплавленной фазы соответствует точке (V, T_3) . Обратно, если жидкость состава V охладить до температуры T_3 , то образующаяся твёрдая фаза будет иметь концентрацию U . Отсюда следует, что состав твёрдого тела в процессе плавления и концентрация жидкости в процессе отвердевания меняются.

При помощи термодинамики можно получить ряд важных и интересных зависимостей между кривыми ликвидуса и солидуса, с одной стороны, и кривыми предела растворимости, с другой. Однако по этому вопросу мы отсылаем читателя к другим источникам ²⁾.

б) Правила образования бинарных растворов замещения простых металлов. Систематическое изучение фазовых диаграмм металлических сплавов позволяет сформулировать ряд простых правил, объединяющих большое количество отдельных фактов. Мы дадим здесь короткий перечень этих правил; они не являются абсолютно строгими и имеют много исключений.

1. **Правило атомных радиусов.** Это правило уточняет сделанное выше качественное замечание о том, что размеры атомов должны быть примерно одинаковыми, если образуется твёрдый раствор замещения в широком интервале концентраций. Оно было формулировано многими авторами, но наиболее точная количественная формулировка была дана Юм-Розери, Мабботом и Ченнел-Эвансом ³⁾. Они нашли, что твёрдые растворы замещения в широком интервале концентраций могут быть об-

¹⁾ См., например, Г. Тамман, *Агрегатное состояние* [а также А. Б. Млодзеевский, *Теория фаз, ОНТИ, 1937. (Прим. ред.)*]

²⁾ Там же.

³⁾ W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Channel-Evans, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **233**, 1 и далее (1934); см. также Юм-Розери, *цит. выше*.

разованы атомами, радиусы которых разнятся друг от друга не больше чем на 15%. Это правило ограничено тем условием, что атомные радиусы должны быть определены из одноатомных фаз, имеющих сход-

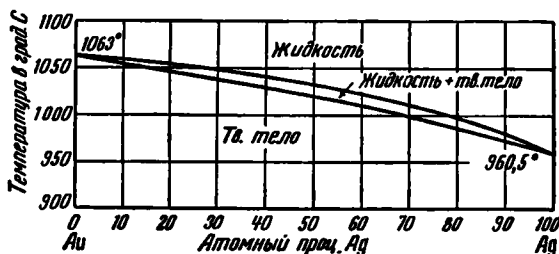


Рис. 31. Диаграмма состояния системы серебро — золото. Пример полностью смешивающихся компонентов.

ные структуры. Кроме того, оно не должно применяться к системам, в которых хотя бы один из атомов образует валентные связи, как это, например, имеет место для атомов мышьяка, сурьмы и висмута. Эти

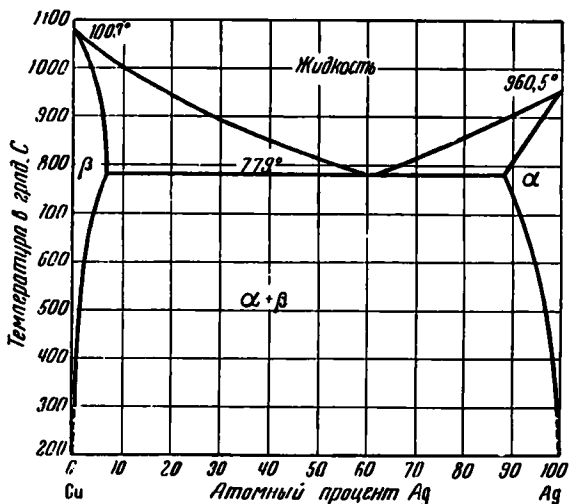


Рис. 32. Диаграмма состояния системы медь — серебро.

два ограничения, очевидно, связаны друг с другом, так как атомы, образующие валентные связи, обычно имеют сложные структуры. В таблице VIII приведено сравнение пределов растворимости различных металлов в меди и меди в этих металлах, сопоставленное с отношением атомных радиусов.

С точки зрения этого правила в системе серебро — золото должна иметь место большая растворимость, ибо как серебро, так и золото имеют одинаковую (кубическую гранецентрированную) решётку, одинаковые валентности, а их атомные радиусы равны с точностью до 2%. И действительно, изображённая на рис. 31 диаграмма состояния этой системы показывает, что оба металла образуют одну фазу во всём интервале концентраций.

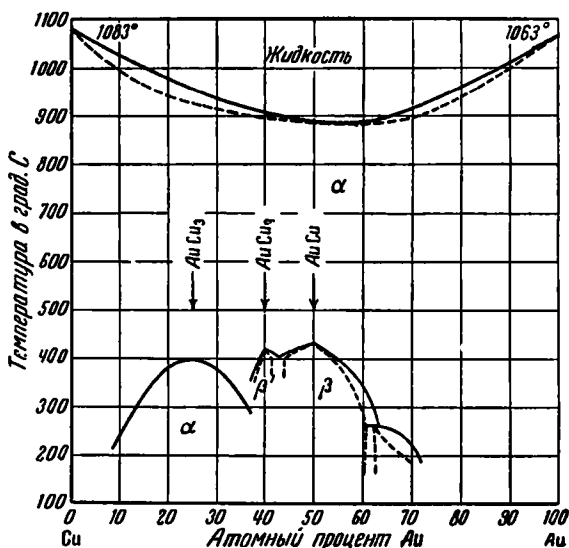


Рис. 33. Диаграмма состояния системы медь—золото. Эти металлы полностью смешиваются при всех температурах. Низкотемпературные кривые соответствуют упорядоченным фазам.

Атомный радиус меди приблизительно на 13% меньше, чем у серебра или золота, и, следовательно, соотношение между атомными радиусами в системах медь — серебро и медь — золото уже довольно близко подходит к предельному. Диаграммы состояния этих систем изображены¹⁾ на рис. 32 и 33. В то время, как медь и серебро почти не растворяются друг в друге, медь и золото полностью растворимы, за исключением низких температур, где появляются более сложные структуры. Это указывает на то, что правило атомных радиусов не является в какой-либо мере исчерпывающим.

¹⁾ Относительно приведённых здесь сплавов см. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, т. I и II, Metallurgizdat, 1941.

Таблица VIII. Пределы растворимости первичных фаз некоторых сплавов меди

(Растворимости выражены в атомных процентах растворяемого вещества)

Сплав	Соотношение радиусов	Растворимость в Cu	Растворимость Cu
Cu — Be	благоприятное	16,5 Be	2,0 Cu
Cu — Mg	неблагоприятное	6,5 Mg	0,01 Cu
Cu — Zn	благоприятное	38,4 Zn	2,3 Cu
Cu — Cd	неблагоприятное	1,7 Cd	0,12 Cu
Cu — Ga	благоприятное	20,3 Ga	очень мала
Cu — Tl	неблагоприятное	мала	мала
Cu — Ge	благоприятное	12,0 Ge	»

2. Правило Юм-Розери для электронной концентрации. Участки диаграмм состояния со стороны меди и серебра в таких

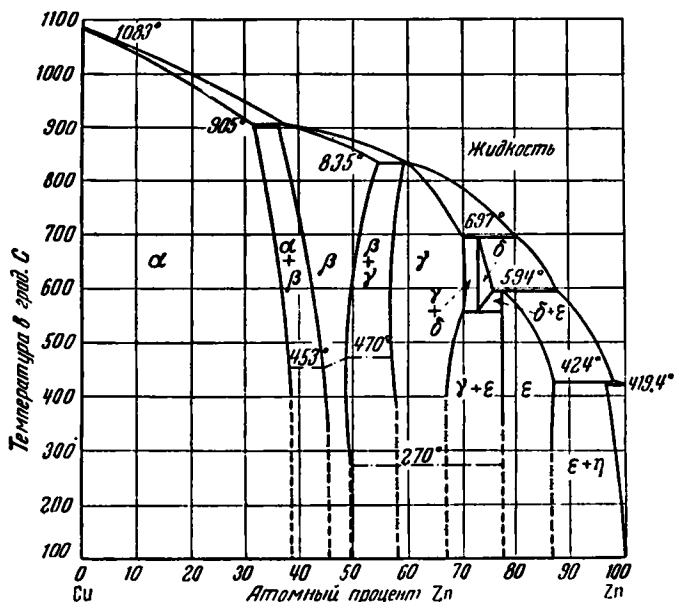


Рис. 34. Диаграмма состояния латуни (Cu-Zn). Типична для растворов замещения атомами, имеющими различные валентности.

системах, как Cu — Zn, Cu — Cd, Cu — Al, Cu — In, Cu — Sn, Ag — Zn, Ag — Sn, в которых правило атомных радиусов выполнено, очень похожи. На рис. 34 и 35 изображены диаграммы состояния Cu — Zn и Cu — Al,

которые в этом отношении являются типичными. В обоих случаях β -фаза имеет кубическую объёмноцентрированную решётку и расположена справа от гранецентрированной α -фазы твёрдого раствора. За ней следует γ -фаза, обладающая сложной кубической структурой. Последняя приблизительно одинакова во всех сплавах и изображена для латуни на рис. 36. Как правило, γ -фаза имеет большое сопротивление, отрицательную магнитную восприимчивость и является хрупкой. Наконец ϵ -фаза латуни, имеющая гексагональную структуру с плотной упаковкой, имеется также и в системе медь — олово.

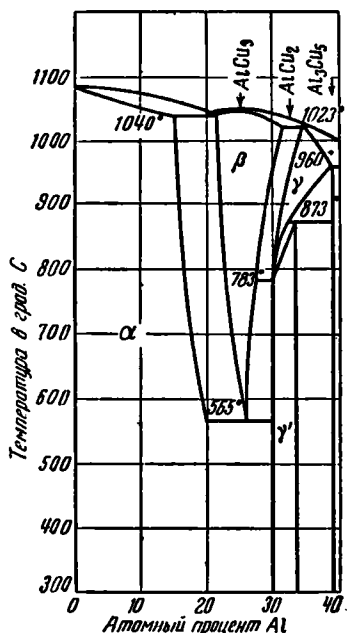


Рис. 35. Система медь — алюминий.

Рис. 36. Структура γ -латуни.

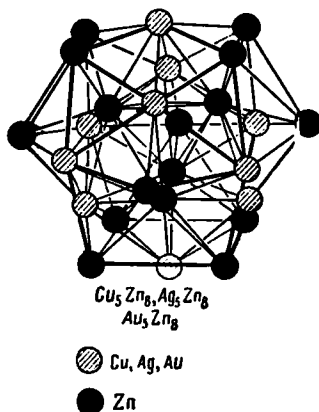


Рис. 36. Структура γ -латуни.

Хотя перечисленные выше фазы появляются обычно при различных атомных концентрациях, Юм-Розери указал¹⁾, что им соответствует приблизительно одинаковое отношение числа валентных электронов к числу атомов (электронная концентрация). При определении числа валентных электронов он пользовался обычными химическими валентностями, т. е. 1 для меди, 2 для цинка, 3 для алюминия и т. д. В таблице IX приведены металлы, образующие одну, две или три из упомянутых выше трёх фаз и удовлетворяющие правилу Юм-Розери. Характерная для каждой структуры электронная концентрация указана вверху столбца.

Это правило для твёрдых растворов замещения аналогично правилу «восьми» для ионных и валентных соединений.

¹⁾ W. Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals **35**, 309 (1926); Юм-Розери, *цит. выше*. [См. также Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд-во АН СССР, 1941. (Прим. ред.)]

Таблица IX. Фазы, удовлетворяющие правилу Юм-Розери для электронной концентрации

Электронная концентрация	1,5	1,61	1,75
Структура	β -латуни (куб. об. центр.)	тип γ -латуни	гексаг. пл. ул.
Непереходные металлы	CuZn CuBe AgZn AgCd AuZn AuCd Cu ₃ Al Cu ₃ Ga Cu ₃ Sn	Cu ₅ Zn ₃ Cu ₅ Cd ₃ Ag ₅ Zn ₃ Au ₅ Zn ₃ Cu ₉ Al ₄ Cu ₉ Ga ₄ Cu ₉ In ₄ Cu ₉ Sn ₄	CuZn ₃ CuCd ₃ AgZn ₃ AgCd ₃ AuZn ₃ AuCd ₃ Cu ₃ Sn Cu ₃ Ge Ag ₃ Sn Au ₅ Al ₃
Переходные металлы	CoAl NiAl FeAl	CoZn ₈	

3. Правило Юм-Розери для кривых ликвидуса и солидуса¹⁾. Кривые ликвидуса для первичных твёрдых растворов

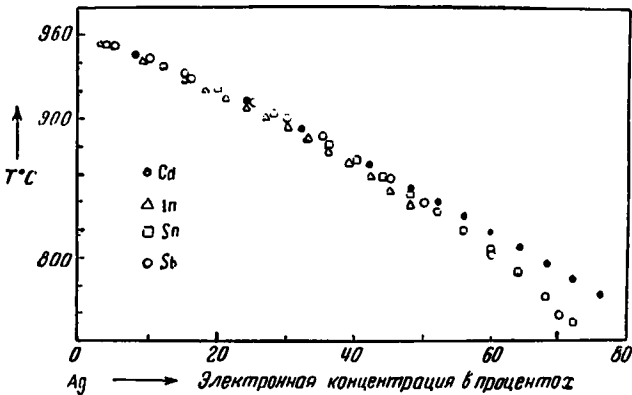


Рис. 37. Кривые ликвидуса растворов серебра.

цинка, кадмия, галлия, индия, олова и сурьмы в меди и серебре подобны по форме и совпадают, если по оси абсцисс вместо атомных откладывать электронные проценты. В случае одновалентного раство-

¹⁾W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott a. K. M. Channei-Evans, Phil. Trans. Roy. Soc. **233**, 1 и далее (1934). См. также Юм-Розери, *цит. выше*. [Относительно правила «восьми» см., например, У. Л. Брэгг, Кристаллическое состояние, т. I, стр. 142; Гостехтеоретиздат, 1938. (Прим. ред.)]

рителя электронные проценты получаются из атомных простым умножением последних на валентность растворённого элемента. Насколько хорошо выполняется это правило, видно из рис. 37, на котором изображены кривые ликвидуса для растворов ряда элементов в серебре. Из рис. 88 видно, что этому принципу подчиняются также и кривые солидуса.

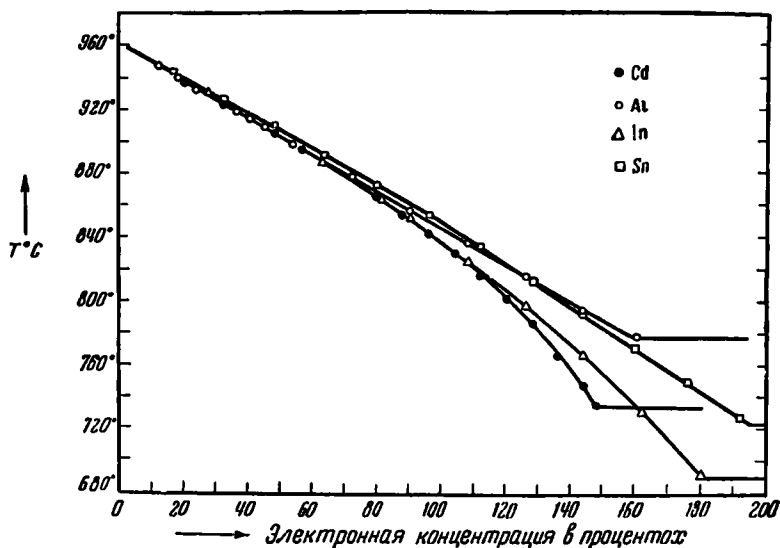


Рис. 38. Кривые солидуса растворов серебра.

в) *Сплавы, в состав которых входят металлы с сильно выраженными валентными характеристиками.* Диаграммы состояния систем, состоящих, с одной стороны, из металлов с низкой валентностью (например, меди, серебра, цинка, магния), а с другой, — из атомов со слабо выраженными электроположительными свойствами (мышьяк, сурьма, висмут), показывают, что эти элементы не образуют твёрдых растворов в сколько-нибудь широком интервале концентраций, если даже объёмный фактор (отношения атомных радиусов) является благоприятным. Рассмотрим, например, изображённую на рис. 39 диаграмму¹⁾ состояния системы магний—сурьма. Области первичных фаз имеют малую ширину, откуда следует, что атомы любой из этих фаз нерастворимы в заметных количествах в решётке другой фазы. Промежуточные фазы появляются также в узких интервалах концентраций и для таких стехиометрических отношений, которые характерны скорее для ионных или валентных соединений, чем для идеальных

¹⁾ См. сноску на стр. 43.

металлических сплавов. Более того, структуры этих фаз часто подобны структурам ионных кристаллов. Так, в системе магний — сурьма единственной промежуточной фазой является соединение Mg_3Sb_2 , компоненты которого проявляют свои обычные электроположительную и электроотрицательную валентности. Это соединение существует в двух модификациях, изоморфных оксидам металлов редких земель.

Можно сказать поэтому, что такие сплавы являются промежуточными между идеальными металлами и ионными кристаллами.

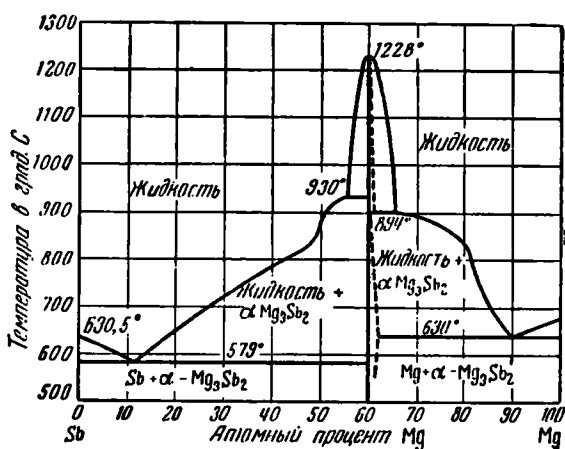


Рис. 39. Система магний — сурьма. Атомы полностью не смешиваются, за исключением соединения Mg_3Sb_2 .

Нужно добавить, что мышьяк и сурьма полностью растворимы друг в друге, из чего следует, что в этом случае они не образуют решёток типа ионных, если только не имеет место их соединение с сильно электроположительными элементами.

г) *Правила образования сплавов из металлов переходных групп.* Сплавы металлов переходной группы с простыми металлами полностью подчиняются сформулированным выше трём правилам [см. п. б)]. Однако, используя эти правила, нужно считать, что валентность переходных металлов практически равна нулю. Для примера в таблице IX приведено несколько сплавов, структура которых при этом предположении удовлетворяет правилу Юм-Розери для электронной концентрации.

Элементы переходной группы из одного ряда периодической системы имеют почти одинаковые атомные радиусы и образуют однородные фазы в широком интервале концентраций. Типичным в этом отношении является сплав железо — кобальт, диаграмма состояния которого изображена на рис. 40.

Металлы переходной группы образуют интересную последовательность твёрдых растворов внедрения, подробно изученную Хэггом¹⁾. Он обнаружил, что «металлоидные» атомы водорода, азота, углерода и

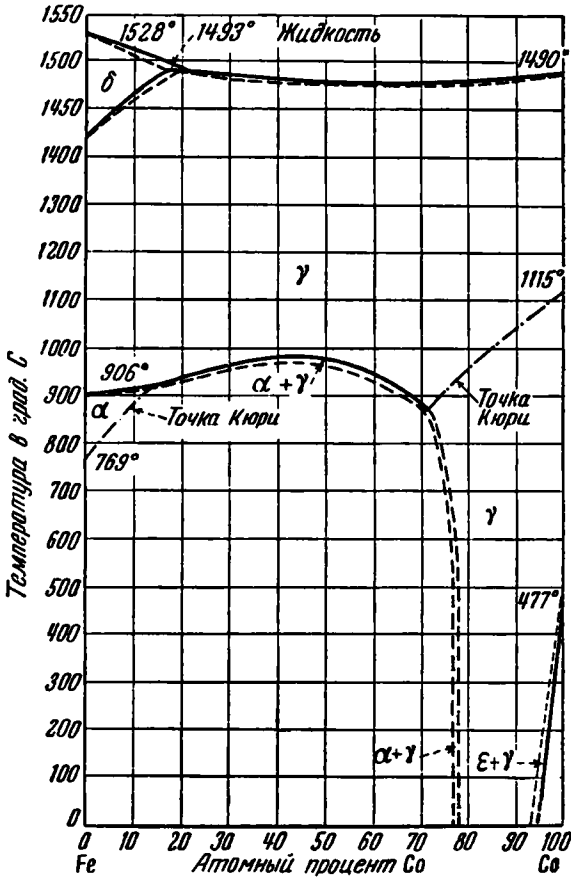


Рис. 40. Диаграмма состояния системы железо — кобальт. α - и δ -фазы железа — кубические объёмноцентрированные, γ -фаза — гранецентрированная, ϵ -фаза — плотно упакованная гексагональная.

бора внедряются в решётку переходных металлов, образуя сплавы типа M_3X , M_2X , MX и MX_2 , где M и X — соответственно атомы металла и металлоида. При этом отношение радиуса металлоидного атома

¹⁾ G. Hägg, Z. phys. Chem. В 6, 221 (1929); 7, 339 (1930); 8, 445 (1930) [см. также Я. С. Уманский, Карбиды твёрдых сплавов. Metallurgizdat, 1947. (Прил. ред.)].

к радиусу атома металла должно быть меньше чем 0,59. Сплавы этого семейства обычно имеют структуры, в которых атомы металла образуют кубическую или гексагональную плотно упакованную решётку. Однако здесь есть исключения, и одним из них является карбид вольфрама WC, в котором атомы вольфрама расположены в простой гексагональной решётке. Отношение атомных радиусов в системе железо — углерод равно 0,63, и следовательно, эта система лежит за пределами применимости правила Хэгга; с другой стороны, система железо — азот

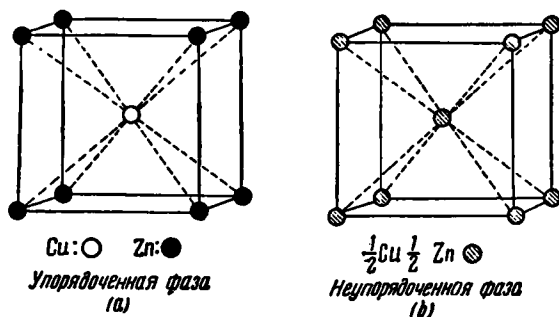


Рис. 41. Упорядоченная и неупорядоченная фазы β -латуни.

является типичной для систем, подчиняющихся этому правилу. Металлы, не принадлежащие к переходной группе, как правило, не образуют твёрдых растворов внедрения с металлами. Они образуют скорее ионные решётки, как, например, карбид кальция, что связано, вероятно, с тем, что они более электроположительны, чем металлы переходных групп.

д) *Упорядоченные и неупорядоченные фазы.* В идеальном твёрдом растворе замещения атомы различных сортов размещаются по узлам решётки беспорядочно. Однако во многих сплавах это имеет место только при достаточно высоких температурах. Рассмотрим, например, случай β -латуни (CuZn)¹⁾, структура которой изображена на рис. 41, б. При высоких температурах каждый узел решётки с равной вероятностью занят атомом Cu или Zn. Однако ниже 480°С атомы меди чаще занимают места в центрах кубов, а атомы цинка — в их вершинах²⁾.

¹⁾ Возможность упорядочения в сплавах впервые была высказана Тамманом, *Z. anorg. Chem.* **107**, 1 (1919). Строение упорядоченной и неупорядоченной β -латуни исследовано Джонсом и Сайксом при помощи рентгеновских лучей; F. W. Jones and C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.* **161**, 440 (1937). [Превращения в твёрдом состоянии, связанные с переходом от неупорядоченного к упорядоченному расположению атомов, впервые были открыты Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым в золото-медных сплавах. *Изв. СПб. Политехн. ин-та* **22**, 487, 1914. (Прим. ред.)]

²⁾ В объёмноцентрированной решётке вершины и центры кубов полностью равноправны.

Эта упорядоченность увеличивается с понижением температуры, и при достаточно низкой температуре структура становится такой, как это изображено на рис. 41, а. Процесс упорядочения при понижении температуры происходит непрерывно и полностью обратим, если система поддерживается в равновесии. Обозначим через P_{Cu} и P_{Zn} вероятности того, что в центре куба находится соответственно атом меди или цинка. Удобно оперировать с параметром упорядоченности S , равным

$$S = P_{Cu} - P_{Zn}.$$

Он изменяется от 0 до 1 при переходе от неупорядоченной фазы к упорядоченной. На рисунке 42 схематически изобра-

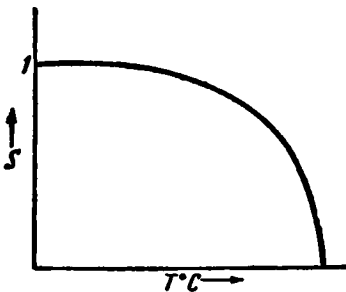


Рис. 42. Схематическая зависимость параметра упорядоченности S от температуры для β -латуни.

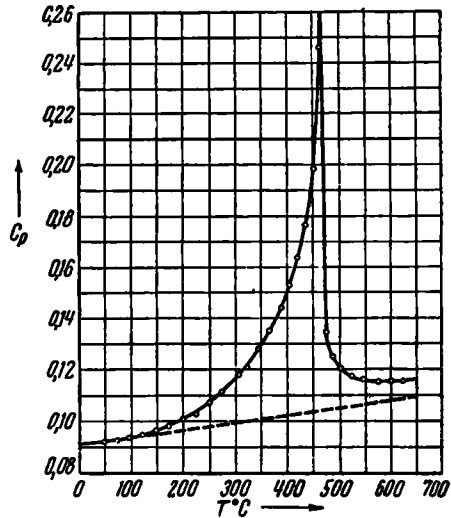


Рис. 43. Изменение удельной теплоёмкости β -латуни при переходе от упорядоченного к неупорядоченному состоянию. (По Мозеру.)

жена зависимость S от температуры для β -латуни. Кривая очень походит на температурную зависимость магнитного момента насыщения в ферромагнетиках (ср. рис. 27). Аналогия с ферромагнетизмом станет ещё поразительней, если рассмотреть кривую удельной теплоёмкости β -латуни¹⁾ (рис. 43). При температуре начала процесса упорядочения кривая имеет острый пик, аналогичный пику, наблюдаемому в точке Кюри в случае никеля^{*)}.

Постепенный переход от упорядоченной к неупорядоченной фазе, как в случае β -латуни, имеет место не всегда. Так, в сплаве Cu_3Au высокая степень упорядоченности появляется скачком, при охлаждении ниже $380^\circ C$. Этот скачок, так же как и обратный процесс, сопровождается выделением скрытой теплоты.

¹⁾ Мозер цит. выше.

^{*)} См. работы (Л. Ландау, Е. Лифшиц, В. Гинзбург) по фазовым переходам 2-го рода (список литературы в конце книги). (Прим. ред.)

На рис. 44 изображены другие случаи растворов замещения, в которых наблюдается явление упорядоченности.

е) *Дополнительные свойства твёрдых растворов замещения, построенных из металлов, не входящих в переходную группу.* Тепловые, электрические и магнитные свойства металлических сплавов и одноатомных металлов в основном совпадают. Однако в некоторых случаях наблюдается и резкое различие, что делает полезным дополни-

тельное рассмотрение этого вопроса. При этом мы будем ограничиваться сплавами переходных металлов.

1. Тепловые свойства. Разница между теплотами образования сплавов и металлов, из которых они построены, была обнаружена в целом ряде случаев. Для этого обычно пользуются тремя методами: 1) сравнительным измерением теплоты, выделяющейся при растворении сплавов и металлов в кислотах; 2) прямым калориметрическим измерением теплоты реакции

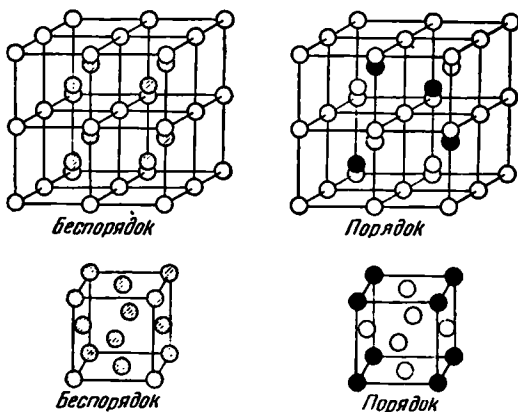


Рис. 44. Две верхние фигуры изображают неупорядоченное и упорядоченное расположения в Fe_3Al . $\circ = \text{Fe}$; $\bullet = \text{Al}$; $\bullet = \frac{1}{2}\text{Fe} \frac{1}{2}\text{Al}$. Нижняя пара соответствует неупорядоченной и упорядоченной структурам Cu Pd , $\circ = \text{Cu}$; $\bullet = \text{Pd}$.

одноатомных металлов и 3) измерением э. д. с. элементов, в которых одним из электродов является исследуемый сплав. Некоторые результаты¹⁾ этих работ, выраженные в больших калориях на граммом и отнесённые к комнатной температуре, даны в таблице X. Экспериментальные ошибки по порядку величины обычно равны 1 большой калории.

Из таблицы видно, что в таких почти идеальных твёрдых растворах замещения, как Cu—Zn и Ag—Cd , силы связи меньше, чем в соединениях типа Mg_2Sn , очевидно, представляющих собой переходный случай. В общем из этой таблицы, повидимому, трудно сделать какие-либо существенные выводы.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов переходных металлов имеет обычно такой же характер, как и для одноатомных металлов. В обоих случаях теплоёмкость одинаково ведёт себя вблизи 0°K , подчиняется закону Дюлонга и Пти при высоких

¹⁾ Данные взяты из обзора W. Biltz, Z. Metallkunde 29, 73 (1937); см. также W. Seith u. O. Kubaschewski, Z. Elektrochemie 43, 743 (1937).

Таблица X. Теплоты образования сплавов при комнатной температуре
(в ккал/грамматом)

Система Cu — Zn		Разные случаи	
β-латунь (неупорядоченная)	2,2	Mg ₂ Sn 20	MgLa 2,9
γ-латунь	2,6	CaAl ₃ 13	CdSb 1,8
CuZn ₃	1,8	Ca ₂ Zn ₃ 8	AuSb ₂ 1,2
Система Ag — Cd		Na ₂ Sn 7	Tl ₂ Bi 0,7
β-фаза (неупорядоченная)	1,31	NaHg 5,4	Hg ₅ Tl ₂ 0,06
γ-фаза	1,42	Сплавы с элементами переходной группы	
AgCd ₃	1,23	Ni ₃ Sn 5,8	
Система Au — Zn		Ni ₃ Sn ₂ 7,5	
Au ₂ Zn 6,0		NiSn 7,5	
AuZn 5,5		Al ₅ Co ₁₂ 12	
AuZn ₃ 5,6		Al ₈ Fe 6,3	

температурах и монотонно возрастает в промежуточной области. Исключение представляют те фазы, где имеют место аллотропические превращения или процессы упорядочения, описанные в пункте д). В первом случае наблюдается скачок удельной теплоёмкости и выделение скрытой теплоты, такой же, как при всяком аллотропическом превращении; второй случай был рассмотрен в разделе д).

На основе ранних исследований удельной теплоёмкости сплавов был сформулирован закон Коппа-Неймана, согласно которому молекулярная теплоёмкость сплава равна сумме атомных теплоёмкостей составляющих его одноатомных металлов. Более поздние работы показали, что этот закон никогда точно не выполняется, хотя по большей части отклонения не превышают 10⁰/о.

В таблице XI дано сравнение ¹⁾ молекулярной теплоёмкости Ag₃Au с суммой атомных теплоёмкостей компонентов в температурном интер-

Таблица XI. Молекулярная теплоёмкость Ag₃Au

Температура °C	Наблюдённая теплоёмкость в кал	Сумма атомных теплоёмкостей в кал
100	24,926	24,942
200	25,415	25,475
300	26,005	26,000
400	26,599	26,513
500	27,195	27,012
600	27,789	27,500
700	28,384	27,979
800	28,937	28,463

¹⁾ J. A. Bottema a. F. M. Jaeger, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 35, 928 (1932).

вале, охватывающем 700° . Хорошее совпадение в этом случае частично обусловлено тем, что как сплав, так и его компоненты удовлетворяют закону Дюлонга и Пти. Закон Коппа-Неймана, очевидно, будет

совсем несправедлив в тех интервалах температур, где происходит процесс упорядочения.

2. Электрическое сопротивление сплавов. Наиболее характерным свойством кривых зависимости сопротивления сплавов от температуры является то, что, будучи экстраполированы к 0° К, они дают очень большое по сравнению с чистыми металлами остаточное сопротивление. Это видно из кривых на рис. 45, где изображена зависимость сопротивления от температуры для ряда сплавов меди¹⁾. Из наличия большого остаточного сопротивления следует, что при низких температурах сопротивление разбавленного твёрдого раствора возрастает с повышением его концентрации. Это видно на рис. 46, где изображена кривая зависимости сопротивления от концентрации для системы Au — Ag²⁾.

Сопротивление упорядоченной фазы всегда ниже, чем неупорядоченной, причём кривая зависимости сопротивления от температуры имеет изломы в местах, соответствующих началу процесса упорядочения. Это видно на рис. 47 и 48, где изображена зависимость сопротивления от концентрации и температуры для некоторых сплавов³⁾. Последние предваритель-

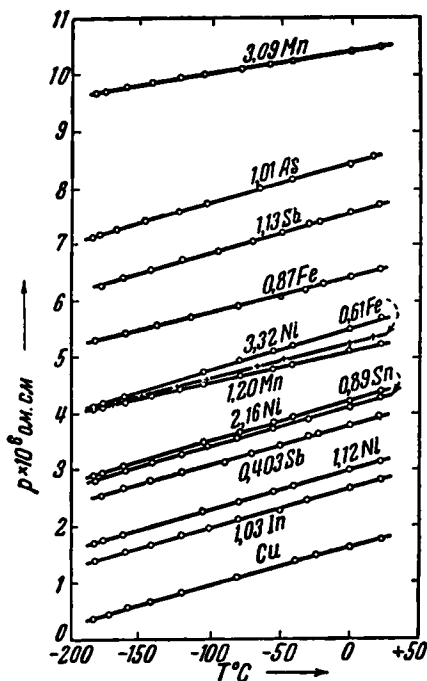


Рис. 45. Зависимость сопротивления от температуры для некоторых сплавов меди в области, где оно меняется линейно с температурой. Следует отметить большие значения сопротивления сплавов при низких температурах, обусловленные остаточным сопротивлением. Числа при химических символах указывают атомные проценты примесей. (По Линде.)

но были хорошо отожжены для того, чтобы мог произойти процесс упорядочения.

Различные вещества, растворённые в данном растворителе, меняют его сопротивление по-разному. На рис. 49 изображено возрастание

1) J. O. Linde, Ann. Physik 15, 219 (1932).

2) См., например, ссылки в таблицах Ландольт-Борнштейна.

3) С. Н. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Physik 5, 762 (1930); 25, 1 (1936); G. Borelius, Proc. Phys. Soc. (Sup.) 49, 77 (1937).

сопротивления раствора, отнесённое к атомным процентам растворимого вещества, для различных растворов меди и серебра¹⁾). Из рисунка видно, что возрастание сопротивления тем больше, чем больше разница в валентностях растворителя и растворённого вещества.

3. Магнитная восприимчивость. Удельная магнитная восприимчивость сплавов переходных металлов имеет порядок величины 10^{-6} , т. е. тот же, что и для чистых металлов. В том случае, когда компоненты, образующие сплав, растворимы во всех пропорциях, кривая зависимости восприимчивости от концентрации обычно бывает плавной, если только сплавы не образуют упорядоченных фаз. Соответствующие примеры²⁾ изображены на рис. 50—51. В некоторых случаях, однако, отдельные фазы имеют свои характерные магнитные свойства, которые могут значительно отличаться от свойств чистых металлов. Так, обычно фазы типа γ -латуни бывают сильно диамагнитными, в то время как фаза типа β -латуни ведёт себя нормально. Зависимость восприимчивости латуни³⁾ от концентрации изображена на рис. 52.

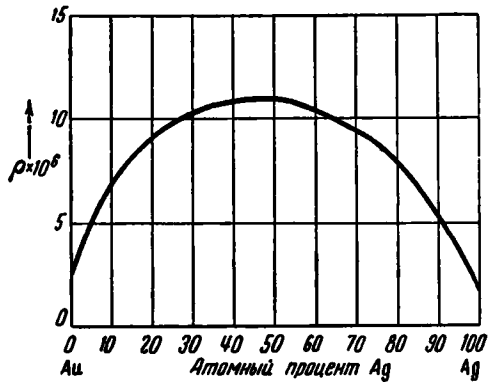


Рис. 46. Сопротивление в системе серебро—золото при комнатной температуре.

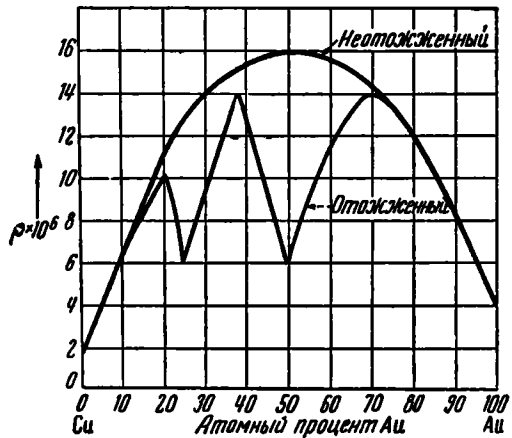


Рис. 47. Сопротивление закалённого в отожжённого образцов сплава медь—золото при комнатной температуре. Закалённый образец, являющийся неупорядоченным, имеет обычную для твёрдых растворов кривую зависимости сопротивления от концентрации. Отожжённый образец имеет минимумы сопротивления при тех концентрациях, при которых имеет место процесс упорядочения.

¹⁾ См. сноску ¹⁾ на стр. 54.

²⁾ Y. Shimizu, Science Repts. Imp. Tohoku Univ. 21, 826 (1932).

³⁾ H. Endo, Science Repts. Imp. Tohoku Univ. 14, 479 (1925).

ж) *Дополнительные свойства сплавов, содержащих переходные металлы.* 1. Тепловые свойства. Теплоты образования сплавов

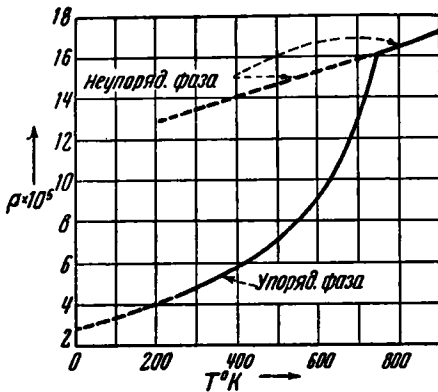


Рис. 48. Зависимость сопротивления β -латуни от температуры в процессе перехода в упорядоченное состояние. Остаточное сопротивление упорядоченного сплава значительно меньше, чем в неупорядоченной фазе.

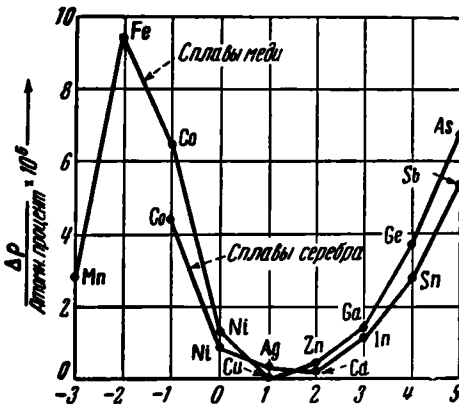


Рис. 49. Возрастание сопротивления сплавов меди и серебра, отнесённое к одному атомному проценту растворённого вещества. По ось абсцисс отложено число валентных электронов этого вещества по отношению к заполненной d -оболочке.

ры на электропроводность сплавов, содержащих металлы переходной группы, исследовано значительно меньше, чем в случае сплавов простых

этого типа измерены только в нескольких случаях; некоторые из них приведены в таблице X. Вообще говоря, они такого же порядка величины, что и в случае непременных металлов.

Удельная теплоёмкость сплавов переходных металлов ведёт себя примерно так же, как и теплоёмкость одноатомных металлов переходной группы. Так, если сплавы сильно парамагнитны или ферромагнитны, то они не подчиняются закону Дюлонга и Пти при высоких температурах и, в частности, если они ферромагнитны, то имеют «аномальные» пики теплоёмкости вблизи точки Кюри. Имеется тесная связь между высотой этих пиков и величиной магнитного момента при насыщении. Так, прибавление меди к никелю понижает намагниченность последнего. Соответственно этому на рисунке 53 мы видим, что при возрастании концентрации меди¹⁾ в сплаве с никелем пик в удельной теплоёмкости этого сплава исчезает. Аналогичное явление было обнаружено в сплаве хром-никель.

2. Электропроводность. Влияние температу-

¹⁾ К. Е. Grew, Proc. Roy. Soc. 145, 509 (1934).

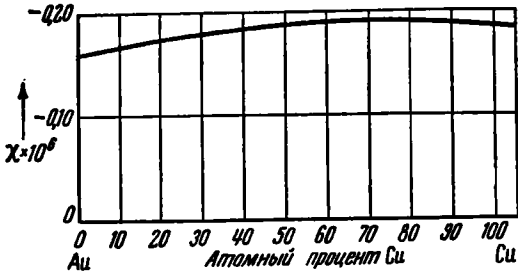


Рис. 50. Зависимость магнитной восприимчивости от концентрации в системе медь — золото. (По Шимицу.)

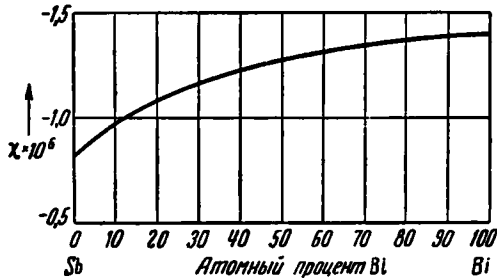


Рис. 51. Магнитная восприимчивость системы сурьма — висмут в зависимости от её состава. (По Шимицу.)

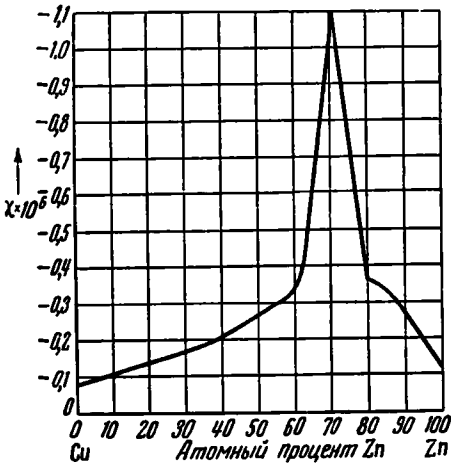


Рис. 52. Магнитная восприимчивость латуни. Острый максимум связан с γ -фазой. (По Эндо.)

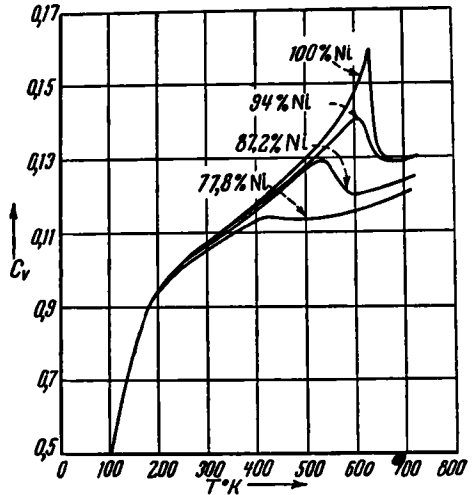


Рис. 53. Понижение магнитной части удельной теплоёмкости никеля при добавлении к нему меди. (По Грю.)

металлов. Однако основные зависимости здесь, повидимому, те же самые¹⁾. В частности неупорядоченные сплавы имеют большое остаточное сопротивление, уменьшающееся с ростом упорядоченности. Тип кривых зависимости сопротивления от концентрации здесь тот же, что и в случае переходных металлов, и не требует дополнительных пояснений.

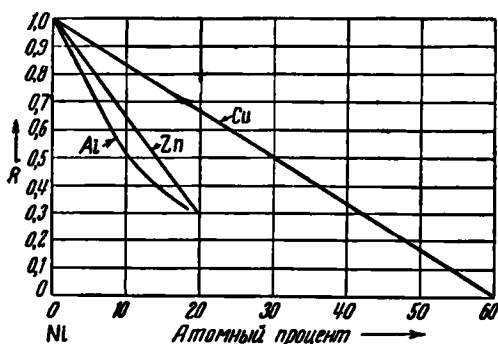


Рис. 54. Понижение намагничивания никеля при добавлении к нему простых металлов. R — отношение намагничивания при насыщении для данной концентрации к намагничению для чистого никеля.

вов имеет парамагнитную восприимчивость, уменьшающуюся с повышением температуры, как это имеет место для восприимчивости одноатомных металлов переходной группы. Однако сплавы, содержащие в качестве одной из составляющих ферромагнитный металл, также ферромагнитны, по крайней мере при больших концентрациях последнего. Этот ферромагнетизм обычно уменьшается с уменьшением концентрации ферромагнитной компоненты, если другая компонента неферромагнитна. На рис. 54 в качестве примера изображено изменение магнитного момента насыщения для ряда никелевых сплавов при изменении их состава²⁾. Ход кривых соответствует обычному их поведению, т. е. плавному уменьшению намагничивания при увеличении концентрации неферромагнит-

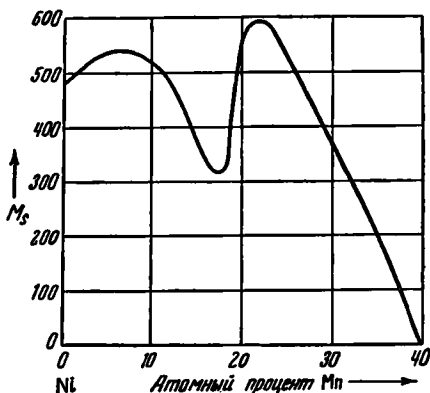


Рис. 55. Намагниченность сплава никель — марганец при насыщении в зависимости от концентрации. (По Кайя и Куссману.)

¹⁾ Сопротивление нескольких сплавов, содержащих переходные металлы, в частности константана ($\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$) и манганина ($\text{Cu}_{84}\text{Mn}_{12}\text{Ni}_{4}$), почти не зависит от температуры в интервале нескольких сот градусов.

²⁾ C. Sadron, Ann. Physik 17, 371 (1932).

ной добавки. Исключением из этого правила является система никель — марганец. Здесь кривая намагничивания в зависимости от концентрации марганца имеет два максимума¹⁾ (рис. 55).

Все сплавы ферромагнитных элементов ферромагнитны. На рис. 56 даны кривые магнитного момента насыщения и точки Кюри для системы железо — кобальт²⁾.

На рис. 57 изображены кривые магнитной восприимчивости сплавов меди и марганца при комнатной температуре и температуре жидкого воздуха³⁾. Очень большая восприимчивость фазы, имеющей приблизительно 23% марганца, указывает на сильную тенденцию к ферромагнетизму. Добавляя к этому сплаву алюминий или олово, получают сплавы Гейслера, причём некоторые из них, в частности сплав Cu_2AlMn , ферромагнитны⁴⁾. Ферромагнитные сплавы встречаются также в системах хром — теллур, марганец — мышьяк и хром — платина.

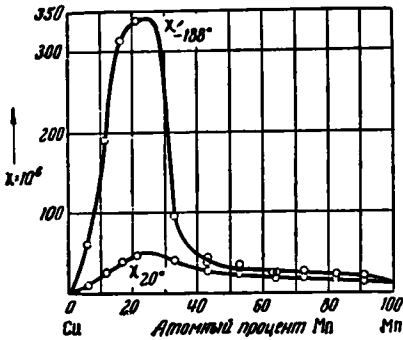


Рис. 57. Магнитная восприимчивость системы медь — марганец. (По Валентинеру и Беккеру.)

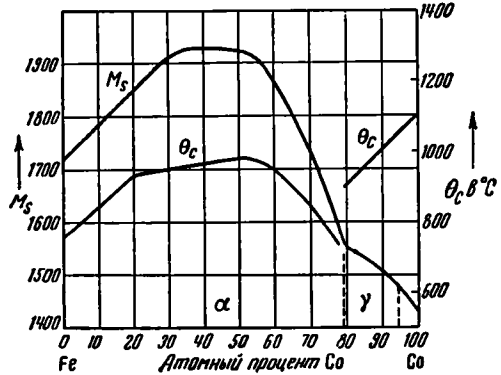


Рис. 56. Магнитный момент насыщения и температура Кюри для системы железо — кобальт.

к ферромагнетизму. Добавляя к этому сплаву алюминий или олово, получают сплавы Гейслера, причём некоторые из них, в частности сплав Cu_2AlMn , ферромагнитны⁴⁾. Ферромагнитные сплавы встречаются также в системах хром — теллур, марганец — мышьяк и хром — платина.

§ 4. Ионные кристаллы. Идеальными ионными кристаллами являются соли, образующиеся при соединении сильно электроположительных металлов с такими сильно электроотрицательными элементами как галогены, кислород и сера. К ионным кристаллам могут быть отнесены и другие, более сложные соли, как например карбонаты и нитраты металлов и галогениды аммония. Однако в основном мы будем

1) S. Kaya u. A. Kussmann, Z. Physik 72, 293 (1931).

2) Данные для магнитного момента см.: A. Kussmann, B. Scharnow u. A. Schulze, Z. tech. Phys. 13, 449 (1932); P. Weiss a. R. Forrer, Compt. rend. 189, 663 (1929).

3) S. Valentiner u. G. Becker, Z. Physik 80, 735 (1933).

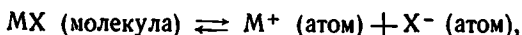
4) F. Heusler, Verh. deut. physik. Ges. 5, 219 (1903).

рассматривать только двухатомные кристаллы, наиболее простые для теоретического анализа.

Ионные кристаллы хорошо подчиняются классическому правилу валентностей. Поэтому валентности большинства элементов определены из атомных отношений в ионных кристаллах.

а) *Энергия сцепления.* В таблице XII приведена энергия образования ряда двухатомных ионных кристаллов ¹⁾, причём за исходное состояние принимается газообразная фаза компонентов. Из таблицы видно, что, как правило, энергия сцепления больше в случае соединений, содержащих атомы более высокой валентности.

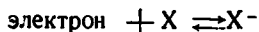
При определении энергии сцепления во многих случаях за исходное состояние удобнее принимать состояние свободных ионов, а не атомов. Так, например, ниже мы будем пользоваться энергией, необходимой для сублимации хлористого натрия на свободные ионы Na^+ и Cl^- . Значения этой энергии можно получить из таблицы XII, добавляя к приведённым там величинам значения энергии, нужной для переноса валентных электронов от атомов металла к электроотрицательным атомам. В случае соединений типа MX этот добавочный член получается увеличением в соответствующее число раз разности между энергией ионизации атома металла и электронным сродством электроотрицательного атома. Первая из этих величин почти для всех металлов очень точно определена спектроскопическим путём. Однако вторая измерена только для галоидов *). Наиболее прямой метод определения электронного сродства, развитый Майером ²⁾, основывается на измерении равновесной плотности атомарных ионов в нагретом паре галогенида щелочного металла. Зная эту величину, можно определить теплоту реакции



где M —атом металла, а X —атом галоида. Вычитая отсюда теплоту реакции



и энергию ионизации атома металла, получаем энергию процесса



Другая схема этого типа, также предложенная Майером, предполагает использование пара галоида вместо пара галогенида щелочного металла.

¹⁾ *Vičhowsky a. Rossini, цит. выше.*

*) См. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, стр. 54, Госхимиздат, М.—Л., 1946. (*Прим. ред.*)

²⁾ J. E. Mayer, Z. Physik 61, 798 (1930); L. Heilmholz u. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 2, 245 (1934); P. P. Sutton u. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 2, 146 (1934); 3, 20 (1935).

Таблица XII. Энергия сил сцепления ионных кристаллов по отношению к исходному состоянию в виде одноатомных газов компонентов (в ккал/моль при комнатной температуре)

Гидраты щелочей			
	LiH	112,5	
	NaH	91,8	
	KH	81,7	
	RbH	82,8	
	CsH	82,7	
Галогениды щелочных металлов			
LiF	216,4	LiBr	149,7
NaF	193,7	NaBr	139,5
KF	186,1	KBr	140,8
RbF	183,9	RbBr	141,6
CsF	182,2	CsBr	143,4
		LiCl	162,6
		NaCl	153,1
		KCl	153,1
		RbCl	152,9
		CsCl	154,0
		LiJ	129,7
		NaJ	120,8
		KJ	124,3
		RbJ	125,5
		CsJ	128,3
Галогениды других одновалентных металлов			
AgF	148,5	CuBr	134,8
		CuBr ₂	169,0
		AgBr	118,7
		AuBr	122,3
		CuCl	144,4
		CuCl ₂	192,4
		AgCl	127,2
		AuCl	129,2
		TlCl	117,5
		CuJ	124,6
		CuJ ₂	137,2
		AgJ	108,5
		AuJ	117,4
Галогениды щёлочно-земельных металлов			
MgF ₂	363,7	BeBr ₂	208,2
CaF ₂	401,6	MgBr ₂	214,0
SrF ₂	399,6	CaBr ₂	263,8
BaF ₂	400,5	SrBr ₂	271,8
		BaBr ₂	283,2
		BeCl ₂	245,4
		MgCl ₂	247,4
		CaCl ₂	296,2
		SrCl ₂	302,7
		BaCl ₂	312,1
		BeJ ₂	165,6
		MgJ ₂	174,3
		CaJ ₂	227,5
		SrJ ₂	234,3
		BaJ ₂	244,8
Галогениды других двухвалентных металлов			
ZnCl ₂	184,8	ZnJ ₂	128,4
CdCl ₂	177,6	CdJ ₂	126,4
HgCl ₂	125,8	HgJ ₂	91,1
PbCl ₂	191,0	PbJ ₂	140,5
		ZnBr ₂	159,6
		CdBr ₂	156,4
		HgBr ₂	109,1
		PbBr ₂	167,6
Разные случаи			
AlF ₃	510	AlCl ₃	308
SbF ₃	352	TlCl ₃	209
		SbCl ₃	218
		SbCl ₅	292
		SnCl ₂	217
		FeCl ₂	234
		FeCl ₃	277
		AlBr ₃	262
		SbBr ₃	180
		SnBr ₂	193
		AlJ ₃	209
		SbJ ₃	140
		SnJ ₃	168
Оксиды, сульфиды и селениды щелочных металлов			
Li ₂ O	279	Li ₂ Se	224
Na ₂ O	210	Na ₂ Se	172
K ₂ O	185	K ₂ Se	175
Cs ₂ O	179		
		Na ₂ S	208
		K ₂ S	227
		Rb ₂ S	192
		Cs ₂ S	191
Другие случаи			
BeO	269	Al ₂ O ₃	667
MgO	242	TiO ₂	436
CaO	258		
SrO	247	CaSe	191
BaO	241	SrSe	191
		BaSe	191
		MgS	185
		CaS	228
		SrS	226
		BaS	226
		Al ₂ S ₃	449

В таблице XIII приведено несколько значений электронного сродства галогидов, полученных этими методами Майером, Гельмгольцем и Саттоном.

Электронное сродство двукратно заряженных отрицательных ионов O^{--} , S^{--} , Se^{--} и др., вероятно, отрицательно, вследствие чего

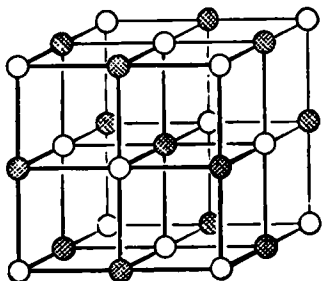


Рис. 58. Решётка хлористого натрия.

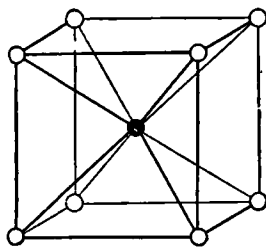


Рис. 59. Решётка хлористого цезия.

эти ионы неустойчивы. Поэтому сродство не может быть определено прямыми методами.

б) *Кристаллическая структура.* Идеальные ионные соединения обычно кристаллизуются в одной из нескольких простых структур¹⁾. В част-

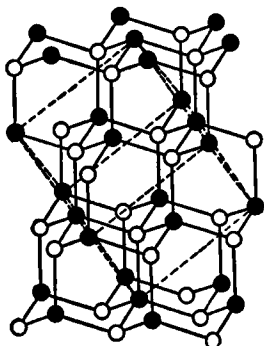


Рис. 60. Решётка цинковой обманки.

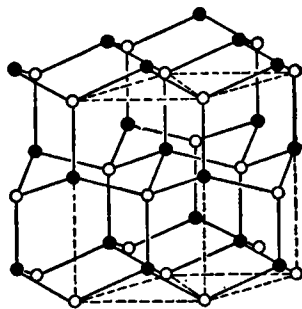


Рис. 61. Решётка вюрцита.

ности, структура хлористого натрия (рис. 58) характерна для всех галогенидов щелочных металлов²⁾, за исключением низкотемпературных

¹⁾ См. Strukturberichte. [Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд-во АН СССР, 1947. (Прим. ред.)]

²⁾ Многие из галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях имеют структуру хлористого цезия. См. R. В. Jacobs, Phys. Rev. 54, 468 (1938).

модификаций хлористого, бромистого и иодистого цезия, имеющих простую кубическую структуру (рис. 59). Многие окиси, сульфиды, селениды и теллуриды двухвалентных металлов также имеют решётку хлористого натрия, хотя многие другие кристаллизуются в решётке цинковой обманки и вюрцита (рис. 60 и 61). В целом можно сказать, что структуры перечисленных выше четырёх типов характерны для ионных кристаллов, построенных из атомов, равных по величине, но противоположных по знаку валентностей. Интересной чертой этих решёток является то, что они остаются неизменными при перемене мест атома металла и электроотрицательного атома.

Таблица XIII. Электронное средство атомов галогенов, определённое прямым образом при помощи метода Майера

Cl в ккал/моль.	88,3
Br »	84,2
I »	72,4

Решётка флюорита (рис. 62) типична для ионных соединений с формулами M_2X или MX_2 . Эта структура встречается у галогенидов щелочно-земельных металлов и, в частности, у фтористых кальция и ба-

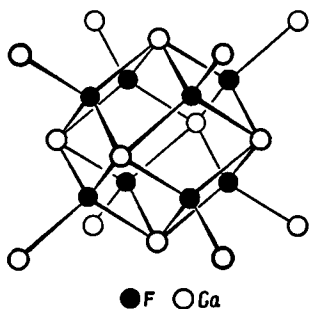


Рис. 62. Решётка фтористого кальция.

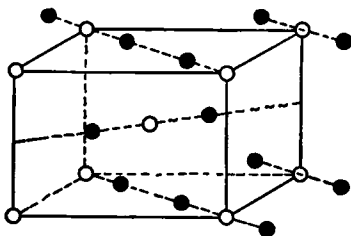
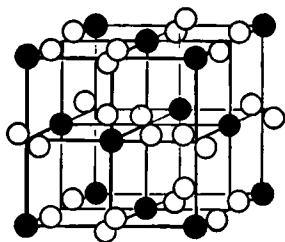


Рис. 63. Решётка рутила.

рия, а также у окисей и сульфидов щелочных металлов, как, например, у окиси и сульфида лития. Многие другие соединения с такими формулами образуют структуры, в которых химические молекулы проявляют тенденцию к образованию своего рода «островов» в решётке. Это можно видеть, например, на рис. 63, где изображена структура рутила (окись титана), которую можно рассматривать также как объёмноцентрированную решётку, построенную из молекул TiO_2 *). Так как такие структуры характерны для молекулярных кристаллов, то, следовательно, такие ионные кристаллы, как окись титана, могут быть отнесены к промежуточному типу между ионными и молекулярными

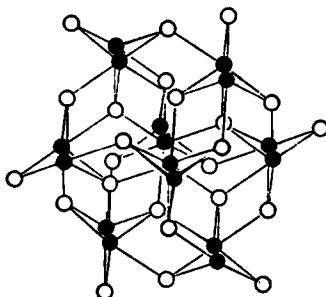
*) Для трёх модификаций двуокиси титана рутила, брукита и анатаза, характерна упаковка структуры из октаэдров TiO_6 . (Прим. ред.)

кристаллами. Другим таким веществом является пирит (FeS_2), структуру которого (рис. 64) можно рассматривать как гранецентрированную кубическую решётку, построенную из молекул FeS_2 . Заметим, что подобную же решётку имеет и такое типично молекулярное соединение, как двуокись углерода *).



● Fe ○ S

Рис. 64. Решётка пирита. Такой же решёткой обладают сернистое железо и двуокись углерода.



● Al ○ O

Рис. 65. Решётка α -корунда.

Несколько ионных соединений типа A_2B_3 , в частности Al_2O_3 и Fe_2O_3 , имеют структуру α -корунда (рис. 65).

Структуры ряда ионных кристаллов указаны в таблице XIV. В ней приведены также такие соединения, как AlN и GaP , обладающие типично ионными структурами, но которые не могут быть отнесены вполне к классу ионных кристаллов. Далее, чтобы показать, что радикал может играть ту же роль, что и ион, в таблицу включены также некоторые соли аммония.

Величина междоатомного расстояния d в галогенидах щелочных металлов обладает определённой закономерностью; именно — разность значений d для NaF и KF , NaCl и KCl , NaBr и KBr , NaJ и KJ равна с точностью до нескольких сотых ангстрёма:

$\text{NaF} - \text{KF}$	$\text{NaCl} - \text{KCl}$	$\text{NaBr} - \text{KBr}$	$\text{NaJ} - \text{KJ}$
0,36 Å	0,33 Å	3,31 Å	0,30 Å

*) Если решётку твёрдой уголекислоты можно рассматривать как молекулярную, то этого отнюдь нельзя сказать о пирите. Пирит и уголекислота изотипны, но не изоморфны. Решётка пирита построена скорее из ионов железа и анионов в виде двух тесно связанных атомов серы. (Прим. ред.)

Такая же закономерность для разностей величин d наблюдается и в случае галогенидов других пар щелочных металлов, а также солей щелочных металлов, содержащих различные галогиды. Отсюда следует, что каждому иону может быть приписан определённый радиус, причём межуатомное расстояние в каждом веществе равно сумме радиусов входящих в него ионов. Таким образом, кристалл можно представлять себе как бы состоящим из соприкасающихся друг с другом твёрдых сфер. Абсолютные значения ионных радиусов невозможно определить только из одних этих соображений, хотя отсюда можно найти разности ионных радиусов для всех ионов щелочных металлов и галогидов. Таким образом, для определения всех радиусов необходимо знать величину радиуса только одного иона.

Этот принцип аддитивности приблизительно выполняется для многих других видов ионных кристаллов, в частности для галогенидов меди и серебра и окислов щелочно-земельных элементов, сульфидов и селенидов.

в) *Электропроводность.* Галогениды и окислы простых металлов, как правило, имеют возрастающую с ростом температуры электрическую проводимость. На рисунок 66 нанесены найденные Лефельдтом удельные электропроводности ряда очень чистых образцов галогенидов щелочных металлов¹⁾. Масштаб по оси абсцисс пропорционален $1/T$, по оси же ординат откладываются логарифмы проводимости. Мы видим что при низких температурах электропроводность зависит от предыдущей истории образца, а при высоких температурах изображается воспроизводимыми прямыми линиями. Следовательно, при

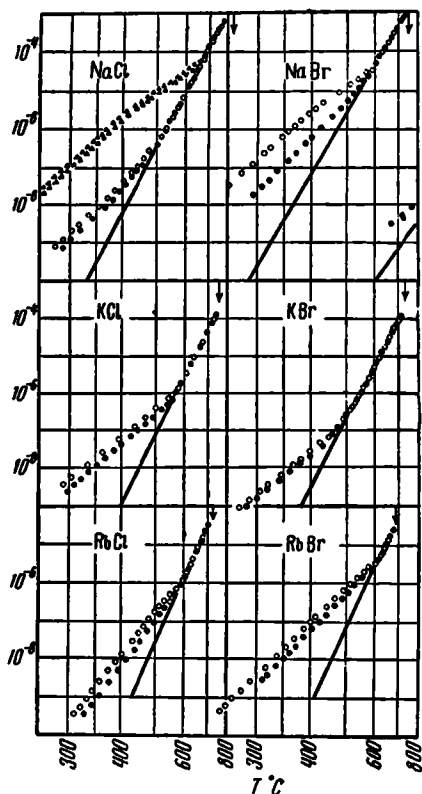


Рис. 66. Ионная проводимость галогенидов щелочных металлов в функции температуры. Во всех случаях, за исключением NaCl, две системы точек относятся к двум искусственным кристаллам. Дополнительные измерения были проведены с естественными кристаллами хлористого натрия. По оси ординат откладываются $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. (По Лефельдту.)

1) W. Lehfeldt, Z. Physik 85, 717 (1933).

Таблица XIV. Некоторые параметры ионных кристаллов
(обозначения см. в таблице II)

	Тип структуры	Параметры в Å		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>Галогениды одновалентных металлов</i>				
LiF	куб. гр. центр.	4,02	2,01
NaF	куб. гр. центр.	4,62	2,31
KF	куб. гр. центр.	5,33	2,67
RbF	куб. гр. центр.	5,63	2,82
CsF	куб. гр. центр.	6,01	3,00
LiCl	куб. гр. центр.	5,14	2,57
NaCl	куб. гр. центр.	5,63	2,81
KCl	куб. гр. центр.	6,28	3,14
RbCl	куб. гр. центр.	6,54	3,27
CsCl	куб. гр. центр.			
CsCl	прост. куб.	4,11	3,56
LiBr	куб. гр. центр.	5,49	2,75
NaBr	куб. гр. центр.	5,96	2,98
KBr	куб. гр. центр.	6,58	3,29
RbBr	куб. гр. центр.	6,85	3,43
CsBr	прост. куб.	4,29	3,71
LiI	куб. гр. центр.	6,00	3,00
NaI	куб. гр. центр.	6,46	3,23
KI	куб. гр. центр.	7,05	3,53
RbI	куб. гр. центр.	7,33	3,66
CsI	прост. куб.	4,56	3,95
AgF	куб. гр. центр.	4,92	2,46
CuCl	цинк. обм.	5,41	2,34
AgCl	куб. гр. центр.	5,54	2,77
CuBr	цинк. обм.	5,68	2,46
AgBr	куб. гр. центр.	5,76	2,88
CuI	цинк. обм.	6,05	2,62
α AgI	вюрцит	4,59	7,53	
β AgI	цинк. обм.	6,49	2,81
TlCl	прост. куб.	3,84	3,33
TlBr	прост. куб.	3,97	3,44
TlI	прост. куб.	4,18	3,62

Галогениды щёлочно-земельных металлов

(Мы не останавливаемся на тех, которые имеют сложные структуры. Приводится только несколько простых случаев.)

MgF ₂	рутил (см. рнс. 63)	4,64	3,06	2,05
CaF ₂	флюорит	5,45	2,36
BaF ₂	»	6,19	2,68
ZnF ₂	рутил	4,72	3,14	2,10
CdF ₂	флюорит	5,40	2,34

Оксиды, сульфиды и селениды щелочных металлов

Li ₂ O	флюорит	4,61	2,00
Li ₂ S	»	5,70	2,47
Na ₂ O	»	6,53	2,83

Продолжение таблицы XIV

	Тип структуры	Параметры в Å		
		a	c	d

Оксиды, сульфиды и селениды одновалентных металлов

Cu_2O	сложная кубическая решётка	2,46	1,84
Cu_2S	флюорит	5,59	2,42
Cu_2Se	"	5,75	2,49
Ag_2O	та же, что и у Cu_2O	4,70	2,05

Оксиды, сульфиды и селениды двухвалентных металлов

BeO	вюрцит	2,69	4,37	1,64
MgO	куб. гр. центр.	4,21	2,10
CaO	куб. гр. центр.	4,80	2,40
SrO	куб. гр. центр.	5,15	2,58
BaO	куб. гр. центр.	5,53	2,77
ZnO	вюрцит	3,24	5,18	1,94
CdO	куб. гр. центр.	4,70	2,35
BeS	цинк. обм.	4,86	2,10
MgS	куб. гр. центр.	5,19	2,60
CaS	куб. гр. центр.	5,68	2,84
SrS	куб. гр. центр.	6,01	3,01
BaS	куб. гр. центр.	6,37	3,19
αZnS	цинк. обм.	5,42	2,35
βZnS	вюрцит	3,84	6,28	2,36
αCdS	цинк. обм.	5,82	2,52
βCdS	вюрцит	4,14	6,72	2,52
HgS	цинк. обм.	5,84	2,53
BeSe	цинк. обм.	5,13	2,18
MgSe	куб. гр. центр.	5,45	2,73
CaSe	куб. гр. центр.	5,91	2,96
SrSe	куб. гр. центр.	6,24	3,12
BaSe	куб. гр. центр.	6,59	3,30
ZnSe	цинк. обм.	5,66	2,45
CdSe	цинк. обм.	6,05	2,62
HgSe	цинк. обм.	6,07	2,63
MgTe	вюрцит	4,52	7,33	2,75
CaTe	куб. гр. центр.	5,91	2,96
SrTe	куб. гр. центр.	6,55	3,33
BaTe	куб. гр. центр.	6,99	3,50
ZnTe	цинк. обм.	6,09	2,64
CdTe	цинк. обм.	6,46	2,79
HgTe	цинк. обм.	6,44	2,80

Оксиды трёхвалентных металлов

$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , $\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3$ имеют структуру корунда (рис. 65).

Продолжение таблицы XIV

Другие случаи						
Кубическая гранецентрированная решётка			Простая кубическая решётка, тип хлористого цезия			
	<i>a</i>	<i>d</i>		<i>a</i>	<i>d</i>	
FeO	4,28	2,14	NH ₄ Cl*) NH ₄ Br*) NH ₄ I	3,86	3,34	
CoO	4,25	2,13		4,05	3,51	
NiO	4,17	2,08		4,37	3,78	
CsN	4,14	2,20	*) Низкотемпературные модификации.			
Решётка цинковой обманки			Решётка вюрцита			
	<i>a</i>	<i>d</i>		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
AlP	5,45	2,36	NH ₄ F	4,39	7,02	2,63
GaP	5,44	2,36	AlN	3,00	4,98	1,87

высоких температурах электропроводность σ удовлетворяет соотношению

$$\sigma = Ae^{-\frac{\alpha}{T}},$$

где A и α практически постоянны.

Аналогичные кривые для галогенидов серебра и таллия приведены на рис. 67.

Существуют достаточно убедительные доказательства¹⁾ того, что электропроводность галогенидов является полностью ионной. Это не следует из характера температурной зависимости, ибо электронная проводимость в полупроводниках обычно подчиняется такому же температурному закону. Вообще говоря, существование ионной проводимости может быть установлено только при помощи ряда косвенных экспериментов, которые будут рассмотрены нами в связи с полупроводниками. Окислы, сульфиды и селениды обычно обладают некоторой электронной проводимостью.

¹⁾ См. обзорную работу C. Tubandt, Handbuch der experiment. Physik, т. XII, 1.

В таблице XV (на стр. 71) приведены числа n_+ и n_- , равные частям тока, переносимым соответственно положительными и отрицательными ионами в ряде галогенидов. Эти числа называются числами переноса соответствующих ионов.

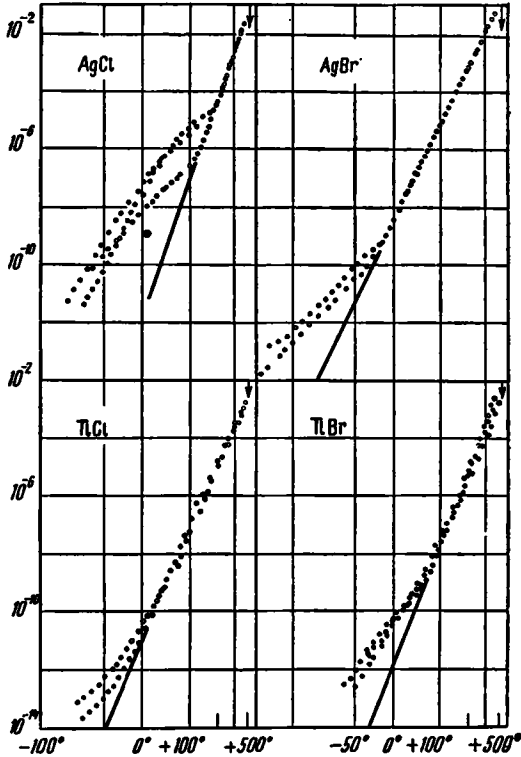


Рис. 67. Электропроводность галогенидов серебра и таллия. По оси ординат откладываются $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. (По Лефелдту.)

г) *Удельная теплоёмкость.* Кривые удельной теплоёмкости двух атомных солей простых металлов имеют обычный вид, т. е. они удовлетворяют закону Дюлонга и Пти при высоких температурах и монотонно спадают с понижением температуры. Кеезом и Кларк¹⁾ нашли, что удельная теплоёмкость хлористого калия ниже 10°К обнаруживает небольшие отклонения от закона T^3 (рис. 68). Мы рассмотрим это явление в главе III.

1) Keesom u. Clark, Physica 2, 698 (1935).

Удельная теплоёмкость галогенидов аммония при очень низких температурах ведёт себя так же, как и теплоёмкость галогенидов щелочных металлов, но имеет сильные аномалии при температурах непосредственно ниже комнатной. На рис. 69 дано сравнение кривых удельной теплоёмкости для хлористого аммония и хлористого натрия¹⁾, причём в первом случае виден высокий пик при 250° К. В дальнейшем мы увидим, что этот пик связан с переориентацией радикала NH_4^+ ²⁾.

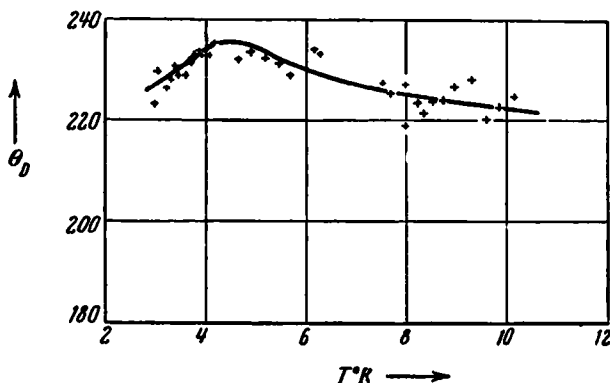


Рис. 68. Зависимость характеристической температуры хлористого кальция от температуры вблизи абсолютного нуля. Характеристическая температура определяется в случае кривой такого типа законом T^2 (см. § 19). (По Кеэзому и Кларку.)

Соли металлов переходной группы при высоких температурах обычно не удовлетворяют закону Дюлонга и Пти; они имеют добавочную теплоёмкость того же типа, какая наблюдается у металлов с незаполненной d -оболочкой. На рис. 70 изображены кривые³⁾ для сульфида марганца и сульфида железа и, кроме того, для сравнения — «нормальная» кривая для сульфида кальция.

Некоторые соли элементов переходной группы ферромагнитны. Нужно ожидать, что кривые удельной теплоёмкости в этих случаях имеют пики вблизи ферромагнитной точки Кюри. На рис. 71 изображён пик для магнетита⁴⁾, который является, по видимому, единственным исследованным случаем

1) F. Simon, O. v. Simon u. M. Ruhemann, Z. Physik. Chem. 129, 339 (1927).

2) В результате тщательного термодинамического исследования поведения хлористого аммония вблизи температуры перехода Лаусон (Phys. Rev. 57, 417, 1940) показал, что аномалия обусловлена скорее переориентацией радикала аммония, а не свободным вращением.

3) C. T. Anderson, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 476 (1931).

4) P. Weiss, A. Piccard u. A. Carrard, Arch. sci. phys. nat. 43, 113 (1917).

Таблица XV. Числа переноса для ионных кристаллов при различных температурах

Соединение	Температура в °C	n_+	n_-
NaF	500	1,000	0,000
	550	0,996	0,004
	600	0,916	0,084
	625	0,861	0,139
NaCl	400	1,000	0,000
	510	0,981	0,019
	600	0,946	0,054
	625	0,929	0,071
KCl	435	0,956	0,044
	500	0,941	0,059
	550	0,917	0,083
	600	0,884	0,166
AgCl	20—350	1,00	0,00
AgBr	20—300	1,00	0,00
BaF ₂	500	0,00	1,00
BaCl ₂	400—700	0,00	1,00
BeBr ₂	350—450	0,00	1,00
PbF ₂	200	0,00	1,00
PbCl ₂	200—450	0,00	1,00
PbBr ₂	250—365	0,00	1,00
	255	0,39	0,61
PbJ ₂	290	0,67	0,33

д) *Магнитные свойства.* Большинство идеальных ионных солей диамагнитно; исключение представляют собой соли переходных металлов, которые обычно парамагнитны, а иногда и ферромагнитны.

Экспериментальные данные для восприимчивостей некоторых галогенидов, оксидов и сульфидов простых металлов, отнесенных к молю, даны в таблице XVI. Эти величины имеют точность не больше нескольких процентов, так как экспериментальные данные изменяются от образца к образцу, как и в случае простых металлов.

Можно убедиться, что восприимчивости галогенидов щелочных металлов аддитивны с довольно высокой степенью точности. Отсюда следует, что в каждом соединении ион сохраняет присущую ему диамагнитную восприимчивость. Однако только из этих данных мы не можем

Таблица XVI. Восприимчивость солей непереходных элементов на 1 моль вещества

(Выражена в единицах, в 10^6 раз больших единиц CGS)

	F	Cl	Br	J
Li	-25,4	-37,3	-55,8
Na	-19,6	-30,8	-43,2	-60,3
K	-25,7	-36,2	-49,2	-67,2
Rb	-31,9	-46,4	-56,7	-67,1
Cs	-92,5
CuX	-38,1
CuX ₂	1243	629
AgX	-54,8	-48,6
AuX	-67,0	-60,8
TeX	-58,2	-91,0
MgX ₂	-49,7	-72,2	-111,4
CaX ₂	-24,4	-54,5
SnX ₂	-63,0	-85,3	-131,1
BaX ₂	-22,8	-74,0	-103,6	-160
ZnX ₂	-58,2	-112,7
CdX ₂	-134,1
HgX ₂	-80,9
SnX ₄	-114,1

Восприимчивость солей переходных металлов на 1 моль при комнатной температуре

$\gamma_m \cdot 10^2$	$\gamma_m \cdot 10^2$
FeCl ₂ 1,32	NiCl ₂ 0,62
FeBr ₂ 1,36	NiBr ₂ 0,55
FeI ₂ 1,36	NiJ ₂ 0,38
FeSO ₄ 1,24	NiO 10 ⁴
CoCl ₂ 1,22	PtCl ₂ 0,0136
CoBr ₂ 1,27	CeF ₃ 0,220
CoJ ₂ 1,07	CeCl ₃ 0,192
CoSe ₄ 1,05	Ce ₂ S ₃ 0,492
CoO 10 ⁵	Sm ₂ S ₃ 0,322
	Sm ₂ (SO ₄) ₃ 0,211

определить абсолютных значений восприимчивостей, так же как только из кристаллографических данных мы не могли найти ионных радиусов.

Восприимчивости других галогенидов, повидимому, также аддитивны, хотя этого нельзя утверждать с уверенностью, так как экспериментальные данные имеют сильный разброс.

Интересный пример представляют собой соли меди. Соли одновалентной меди всегда диамагнитны, в то время как двухвалентная медь и двуокисная медь парамагнитны. Отсюда следует, что ион одновалентной меди представляет собой простой ион, в то время как ион двухвалентной меди аналогичен ионам переходных металлов.

В таблице XVI приведены также молекулярные восприимчивости ряда солей переходных металлов. Более подробно на магнитных свойствах некоторых из этих солей мы остановимся в главе XVI.

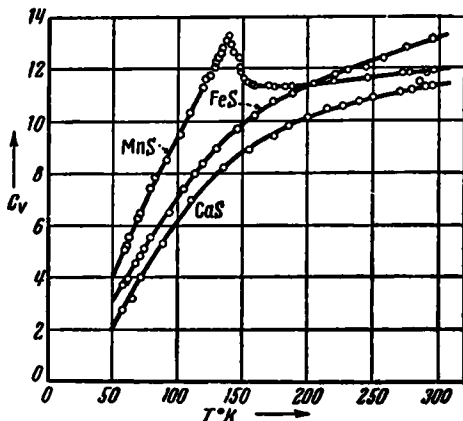


Рис. 70. Кривые удельных теплоёмкостей сернистого марганца, сернистого железа и сернистого кальция. По оси ординат отложены кал/град·моль. (По Андерсону.)

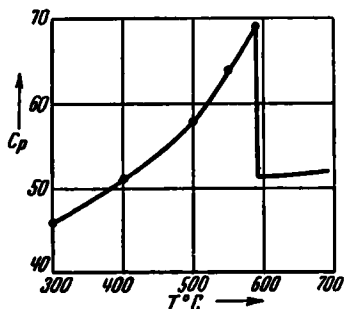


Рис. 71. Кривая удельной теплоёмкости магнетита. Виден максимум в точке Кюри. Теплоёмкость выражена в кал/град·моль. (По Вейссу, Пикару и Каррарду.)

Большие восприимчивости окислов кобальта и никеля указывают на то, что эти соединения ферромагнитны. Однако кривые намагничивания этих веществ, повидимому, не снимались. Единственными

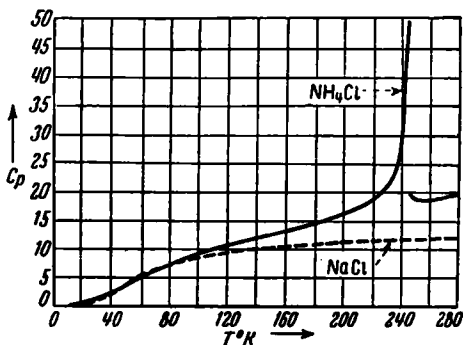


Рис. 69. Сравнение молекулярных теплоёмкостей хлористого аммония и хлористого натрия. (По Симону, Симсону и Руеману.)

ферромагнитными при комнатной температуре солями, ферромагнитные свойства которых исследованы, являются магнетит Fe_3O_4 и пирротин Fe_7S_8 ¹⁾. Кривая удельной теплоёмкости магнетита изображена на рис. 71.

§ 5. Валентные кристаллы. Общие свойства. Идеальные валентные кристаллы являются одноатомными непроводящими веществами, имеющими большую энергию сцепления и высокую твёрдость.

Аналогично хлористому натрию в случае ионных кристаллов, типичным представителем валентных кристаллов является алмаз. Структура алмаза изображена на рис. 4. Её характерной чертой является то, что число ближайших соседей каждого атома, равное четырём, совпадает с обычной валентностью углерода. В таблице XVII приведены некоторые данные для алмаза и других валентных кристаллов²⁾. Типичным валентным кристаллом, повидимому, является также бор — тоже прекрасный изолятор; однако его структура неизвестна.

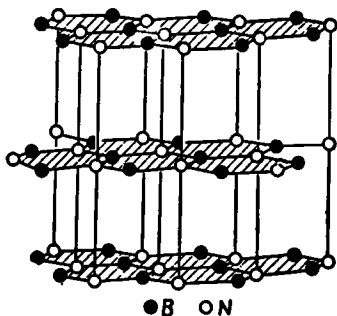


Рис. 72. Решётка нитрида бора.

Многие вещества являются промежуточными между валентными и веществами с другим типом связи. Так, например, кремний, германий и серое олово имеют структуру алмаза, хотя их электропроводность значительно больше электропроводности алмаза. Кремний и германий могут быть отнесены также к

полупроводникам, а серое олово — к металлам. Аналогично, карбид кремния и двуокись кремния имеют некоторые черты валентных кристаллов, в частности большую твёрдость, и некоторые ионные свойства, например, способность сильно поглощать инфракрасные лучи.

Карбид кремния кристаллизуется в решётках нескольких типов*), однако каждый атом в них всегда окружён четырьмя соседями противоположного типа, расположенными в вершинах тетраэдра. Одна из этих решёток соответствует структуре цинковой обманки (рис. 60). Аналогично этому двуокись кремния также имеет несколько кристаллических форм. В каждой из них атом кремния окружён четырьмя расположенными по вершинам тетраэдра атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния.

Наиболее устойчивой формой углерода является, повидимому, графит, имеющий слоистую структуру, аналогичную структуре нитрида

1) P. Weiss, Jour. de Phys. 6, 661 (1907); M. Ziegler, Thesis (Zürich, 1915). См. также D. R. Inglis, Phys. Rev. 45, 119 (1934).

2) См., например, таблицы Ландольт-Борнштейна и The International Critical Tables. [См. также Справочник физических и химических величин Технической Энциклопедии. (Прим. ред.)]

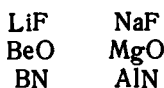
*) Г. С. Жданов и Э. В. Минервина, ЖЭТФ 17, 3 (1947); ДАН 49, 192 (1945). (Прим. ред.)

бора (рис. 72). Несмотря на большие силы сцепления (см. табл. XVII) это вещество не обладает большой твёрдостью, что объясняется, по-видимому, тем, что плоскости атомов углерода легко скользят друг по другу. Несмотря на это, мы относим графит к валентным соединениям, так как силы между атомами углерода в атомных плоскостях решётки графита аналогичны силам между атомами в алмазе*). Из таблицы XVII видно, что графит имеет большую электропроводность, возрастающую с понижением температуры. Так как эта проводимость является электроионной, то графит может быть отнесён также и к металлам.

Таблица XVII. Некоторые свойства твёрдых тел, имеющих валентные характеристики

Вещество	Структура	Энергия сил сцепления в ккал/моль	Твёрдость (относительная)	Сопротивление в ом·см	Магнитная восприимчивость · 10 ⁶
Алмаз	рис. 4 $d = 1,54 \text{ \AA}$	$(170,0 + a^{**})$	10	10^{14}	-0,50
Графит	рис. 72 $d = 1,42 \text{ \AA}$	$(170,49 + a^{**})$	0,5	$2 \cdot 10^{-5}$ при 0° С. Уменьшается с повышением температуры	
Бор	тетрагон.	115	9,5	10^{14}	-0,7
Кремний	тип алмаза $d = 2,35 \text{ \AA}$	85	7	$8 \cdot 10^{-2}$	-0,13
Германий	тип алмаза $d = 2,43 \text{ \AA}$	85	...	$9 \cdot 10^{-2}$	-0,10
Серое олово	тип алмаза $d = 2,80 \text{ \AA}$	78,6	-0,35
Карбид кремния	тип ZnS $d = 1,89 \text{ \AA}$	283	9		
Двуокись кремния	см. текст	405,7	7	10^{14}	-0,45
Нитрид бора	рис. 72 $d = 1,45 \text{ \AA}$	0,0

Рассмотрим две следующие последовательности соединений:



*) Эти силы больше, чем в алмазе, так как связь между атомами в алмазе ordinaria, а в графите — полуторная. (Прим. ред.)

***) Два различных метода определения теплоты сублимации графита дают результаты, отличающиеся приблизительно на 50 ккал/моль.

При переходе от данного соединения к следующему (расположенному ниже) в каждой из этих последовательностей валентность электроположительного и электроотрицательного атомов возрастает на единицу. Сверху в каждой колонке находятся идеальные ионные соединения. Вторыми сверху стоят соединения, проявляющие ионную проводимость и кристаллизующиеся в типично ионных решётках, но очень твёрдые. Нитрид бора имеет структуру, изображённую на рис. 72, аналогичную структуре графита, в то время как нитрид алюминия имеет структуру вюрцита, аналогичную структуре алмаза. Очевидно, свойства соединений лёгких элементов тем больше приближаются к свойствам, типичным для валентных кристаллов, чем ближе к центру периодической системы лежат атомы компонентов.

Этому общему правилу удовлетворяют многие соединения лёгких элементов; принципиальным исключением являются только молекулярные соединения.

В этой связи напомним, что такие металлы, как мышьяк, сурьма и висмут, имеют слоистые структуры, в которых число ближайших соседей равно электроотрицательной валентности элемента. Это свойство характерно для идеальных валентных кристаллов, и, следовательно, перечисленные вещества должны быть отнесены к промежуточному типу между металлами и валентными кристаллами.

§ 6. Полупроводники*).

а) *Общие свойства.* Ряд твёрдых тел имеет небольшую электронную проводимость, которая весьма мала при очень низких температурах, но возрастает при нагревании. Опыты, позволяющие отличить эту проводимость от ионной проводимости, будут описаны в следующем параграфе. Электрические свойства этих веществ настолько своеобразны, что при классификации удобно выделять их в отдельную группу, хотя возможно, что они могли бы подойти к уже перечисленным группам твёрдых тел. Ниже будет видно, что эта группа не обладает такой степенью обособленности, как четыре других типа твёрдых тел.

В таблице XVIII дана сводка достоверных полупроводников, а также некоторых веществ, которые, вероятно, являются полупроводниками. Большинство из этих тел кристаллизуется в решётках ионного типа и было уже рассмотрено вместе с идеальными ионными кристаллами. С другой стороны, карбонид ранее был отнесён к валентным кристаллам. Полупроводящие образцы одноатомных веществ, как, например, кремния и теллура, обычно бывают загрязнёнными.

Существует два метода измерения электропроводности полупроводников. Первый более часто употребляемый метод¹⁾ состоит в том, что

*) А. Ф. Иоффе, *Электронные полупроводники*, ГТТИ, Л.—М., 1933. (Прим. ред.)

¹⁾ T u b a n d t, *цит. выше*. См. также обзорную работу по полупроводникам В. G u d d e n, *Ergebnisse exakt. Naturwis.* 13, 223 (1934). [См. также Ф. Ф. Волькенштейн, *Электропроводность полупроводников*. Гостехиздат, М.—Л., 1947. (Прим. ред.)]

монокристалл или образец из спрессованного порошка помещается между двумя металлическими электродами; его сопротивление измеряется обычным путём, скажем, при помощи мостика Уитстона. Этот прямой метод обладает рядом преимуществ. В частности, образец легко может быть нагрет или охлаждён и, кроме того, помещён в любую среду. Его основной недостаток состоит в том, что контактное сопротивление между электродами и образцом, а также между зёрнами порошка, может существенно исказить кривую зависимости сопротивления от силы тока. В некоторых случаях это может дать кажущееся отклонение от закона Ома, в других случаях получается просто неправильное значение электропроводности. Поэтому нельзя быть уверенным, что полученные этим методом электропроводности действительно являются постоянными, характерными для исследуемого материала.

Другой метод был предложен и осуществлён Гуддеином¹⁾ с его сотрудниками Фольклем и Гиллери. Они смешивали порошкообразный полупроводник с непроводящим диэлектриком, например с густым смазочным маслом, и употребляли эту смесь в качестве диэлектрика в конденсаторе. Электропроводность полупроводника определялась по эффективному сопротивлению этого конденсатора, используемого в качестве составной части высокочастотного резонансного контура.

Преимущество этого метода заключается в том, что здесь исключается контактное сопротивление, ибо заряды, оставаясь в среднем на месте, просто колеблются в ту и другую стороны внутри зёрен. В качестве основных недостатков нужно упомянуть следующее: 1) метод не позволяет в широких пределах менять условия, при которых производятся эксперименты, 2) точность его не очень велика — ошибки обычно бывают порядка 10⁰/о.

Результаты, полученные двумя различными методами, в одних случаях совпадают, в других сильно расходятся. Гиллери нашёл,

Т а б л и ц а XVIII. Полупроводники*)

Одноатомные вещества		
Si (с примесями)		
Te		
Галогениды		
AgJ		
CuJ		
Окислы		
CuO	NiO	Cr ₂ O ₃
ZnO	FeO	Fe ₂ O ₃
BaO	WO ₂	Fe ₃ O ₄
CoO	UO ₂	Cu ₂ O
Сульфиды и селениды		
PbS		
Ag ₂ S		Ag ₂ Se
CdS		
MoS ₂		

*) Вероятно, полупроводниками являются также SiC (с примесями) и Ag₂Te.

¹⁾ A. Völkl, Ann. Physik, 14, 193 (1932); D. Guillery, там же 14, 216 (1932).

например, что метод спрессованного порошка и метод конденсатора дают приблизительно одинаковые результаты для большинства окис-

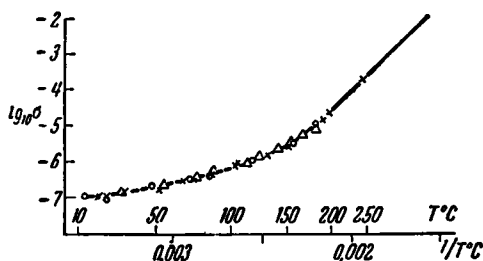


Рис. 73. Ионная проводимость хлористого серебра, полученная разными методами. Прямая и пунктирная линии, а также крестики соответствуют данным, полученным прямым путём. Кружки и треугольники соответствуют величинам, полученным Фольклем при помощи описанного в тексте метода.

лов, но сильно разнятся для окиси четырёхвалентного олова и карбида кремния.

На рис. 73 изображена электропроводность хлористого серебра (ионная проводимость), полученная рядом авторов¹⁾ разными методами (см. подпись к рис. 73). В этом случае логарифм электропроводности при низких температурах не является линейной функцией $1/T$ (см. § 4).

На рис. 74 изображена температурная зависимость электропроводности закиси меди²⁾, полученная прямым методом. Электропроводности многих полупроводников имеют линейную зависимость этого типа, откуда следует, что электропроводность меняется с температурой по закону

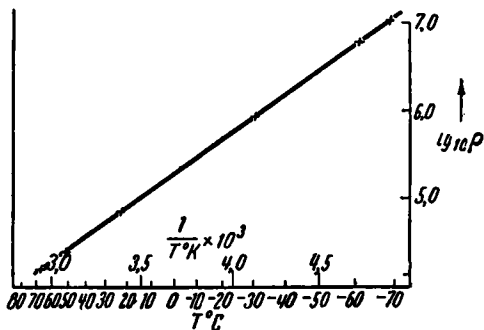


Рис. 74. Зависимость сопротивления закиси меди от температуры. По оси ординат отложено удельное сопротивление в ом·см. (По Фогту.)

$$\sigma = A e^{-\frac{E}{kT}},$$

где A и E для данного образца практически постоянны. Мейер³⁾ пока-

1) Vöikl, *цит. выше*.

2) W. Vogt, *Ann. Physik*, 7, 190 (1930).

3) W. Meyer, *Thesis* (Berlin, 1936); *Z. Physik* 85, 278 (1933).

зал, что для многих полупроводников A порядка $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как E имеет разные значения для разных веществ и различных образцов одного и того же вещества. Например, для закиси меди для E приводятся значения от 0,06 до 0,6 eV.

б) *Методы определения типа проводимости.* Чтобы определить, является ли проводимость данного вещества электронной или нет, измеряют одну или несколько из следующих трёх величин:

1. Числа переноса.
2. Постоянную Холла.
3. Термоэлектрический коэффициент.

Рассмотрим подробнее каждый из этих случаев.

1. Измерение чисел переноса. Важной особенностью ионной проводимости является то, что прохождение тока сопровождается электролизом, тогда как последний должен отсутствовать в веществах с чисто электронной проводимостью. При наличии частично ионной, частично электронной проводимости электролиз в некоторой мере будет наблюдаться, но закон Фарадея для количества выделяющегося вещества выполняться не будет. Таким образом, из измерения отклонений от закона Фарадея, по крайней мере в принципе, можно определить долю электронного тока. Этот метод распознавания полупроводников с успехом был использован Тубандтом¹⁾ и его сотрудниками. Процесс измерения в различных случаях был несколько различен, однако основной принцип можно понять, рассмотрев следующий гипотетический пример.

Предположим, что вещество состава MX , где M — металлческий, а X — электроотрицательный компоненты, имеет ионную (обусловленную ионами M^+) и электронную проводимости. Тубандт располагал три кристаллических или сделанных из спрессованного порошка диска исследуемого материала в ряд с тремя дисками вещества MY , относительно которого известно, что его проводимость обусловлена только ионами M^+ , и помещал их между двумя электродами из металла M (рис. 75). Прилегающие к электродам диски, а также сами электроды тщательно взвешивались. Затем через полученную таким образом систему пропусклся ток, причём при помощи кулонометра измерялось полное количество протекшего электричества. Если электролиз имеет место, то соприкасающиеся с электродами диски слипаются с ними. Для определения количества материала, потерянного анодом и приобретённого катодом, электроды вместе с прилипшими к ним дисками взвешивались.

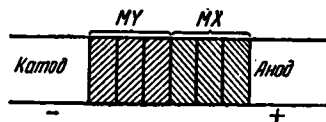


Рис. 75. Расположение образцов и электродов при измерении чисел переноса.

¹⁾ См. сноску на стр. 68.

Из измеренных таким образом величин можно определить число переноса положительного иона.

Ионный проводник МУ, свойства которого известны, Тубандт вводит в цепь частично для контроля измерений с кулонометром, частично для того, чтобы быть уверенным, что отрицательные ионы не покидают ближайшего к катоду диска. Для каждого вещества брались три диска, а не меньше, для того чтобы из них был один такой, который соприкасался только с химически тождественным ему веществом. Если опыт не содержит ошибки, вес этого диска должен остаться неизменным. Число переноса отрицательных ионов может быть определено аналогичным образом при помещении трёх дисков из вещества NX, проводимость которого обусловлена только ионами X⁻, между анодом и тремя дисками из исследуемого материала.

Практически во всех случаях этот прямой метод даёт результаты, согласующиеся с результатами, полученными другими методами. Ряд принятых в настоящее время чисел переноса, полученных этим путём Тубандтом и другими авторами, содержится в таблице XIX. Нужно заметить, что некоторые полупроводники имеют небольшую, но конечную ионную проводимость.

Метод Тубандта, повидимому, даёт неправильные результаты в случае α -фазы сернистого серебра, на чём мы коротко остановимся. В этом случае Тубандт пользовался схемой, изображённой на рис. 75, с дисками MX, сделанными из сернистого серебра, дисками МУ из хлористого серебра и электродами из серебра. Поскольку α -фаза устойчива только при температурах выше 180° С, система в процессе эксперимента поддерживалась при высокой температуре. Тубандт обнаружил, что серебряный анод теряет столько же в весе, сколько приобретает катод, откуда он заключил, что весь ток переносится положительными ионами. Этот вывод противоречил большому количеству последующих работ, из которых следовало, что проводимость этого вещества в основном электронная. Так, например, электропроводность сернистого серебра при 180° С примерно в пятьдесят раз больше электропроводности любого ионного проводника, и постоянная Холла (см. 2 ниже) имеет порядок величины, также характерный для электронной проводимости.

В настоящее время это противоречие объясняется следующим образом¹⁾. Предполагается, что проводимость α -фазы сернистого серебра в основном электронная и лишь в малой степени ионная. Атомы галогена, освобождающиеся в результате электролиза сернистого серебра у границы между дисками из хлористого и сернистого серебра, восстанавливают некоторое количество сульфида и освобождают эквивалентное количество серы. Эта сера в свою очередь реагирует с эквивалентным количеством атомов серебра, диффундирующим от анода через сульфид. Эта картина имеет много прямых подтверждений. Так, напри-

¹⁾ Исследования с сернистым серебром содержатся в работах: C. W a g n e r, Z. Phys. Chem. В 21, 42 (1933); 23, 469 (1933).

мер, обнаружено, что анод не теряет соответствующего веса, если через сернистое серебро проходит очень большой ток. В этом случае диффузия нейтральных атомов серебра оказывается недостаточно быстрой, чтобы превращать всю освобождающуюся серу в сульфид.

Таблица XIX. Числа переноса для полупроводников (n_e — электронное число переноса; n_+ — число переноса положительного иона)

Вещество	Температура в °C	n_e	n_+
PbS	240	1,00	
α Ag ₂ S	выше 180	~ 0,99	~ 0,01
β Ag ₂ S	20	0,015	0,985
β Ag ₂ Se	20	~ 1,00	< 0,01
β Ag ₂ Te	20	~ 1,00	< 0,01
γ CuI	200	~ 1,00	~ 2,7 · 10 ⁻⁶
	325	0,50	0,50
	400	0,00	1,00
	800	~ 1,00	~ 2 · 10 ⁻⁴
Cu ₂ O	1000	~ 1,00	~ 5 · 10 ⁻⁴

2. Измерение постоянной Холла. В 1879 г. Холл¹⁾ обнаружил, что если полосу металла, через которую пропускается ток, поместить в магнитное поле, то поперёк полоски возникает э. д. с. Для кубического кристалла направление и напряжённость индуцированного электрического поля определяются векторным соотношением

$$E = RJ \times H, \quad (6.1)$$

где E — вектор напряжённости электрического поля, J — плотность тока, H — напряжённость магнитного поля и R — постоянная Холла для данного материала. Измерения обычно производятся при пропускании значительного тока I через тонкую полосу толщины t , помещённую в магнитное поле так, чтобы H было нормально к её поверхности. В этом случае э. д. с. E_H

$$E_H = R \frac{IH}{t}.$$

В § 37 мы дадим элементарную теорию эффекта Холла, в которой электроны проводника рассматриваются как газ свободных электронов. Результатом, вытекающим из этой теории, является следующее соотношение между постоянной Холла R , числом электронов в единице объёма n

¹⁾ E. H. Hall, Am. Journ. Math. 2, 287 (1879). Обзор старой литературы см. L. L. Campbell, Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects, New York, 1923; [см. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин, Физика металлов, Гостехтеоретиздат, 1933. (Прим. ред.)]

и величиной заряда электрона — e :

$$R = - \frac{3\pi}{8\pi e^2},$$

где c — скорость света. Знак заряда носителей тока совпадает со знаком R . Может показаться странным то, что для ряда металлов, и, в частности, для цинка и сурьмы, этот знак положителен, хотя их проводимость, несомненно, электронная. Объяснение этой аномалии является одним из поразительных успехов зонной теории твёрдого тела, которую мы рассмотрим ниже. Порядок величины подвижности¹⁾ носителей тока даётся отношением постоянной Холла к удельному сопротивлению и в области комнатных температур для большинства металлов равен $100 \text{ см}^2/\text{вольт}\cdot\text{сек}$. Эта величина примерно в сто раз больше подвижностей ионов в лучших твёрдых ионных проводниках. К сожалению, эффект Холла в ионных проводниках не поддаётся измерению ввиду своей малости.

Как впервые было обнаружено Бедкером²⁾ в 1909 г., полупроводники имеют измеримый Холл-эффект, причём подвижность носителей оказывается того же порядка величины, что и подвижность электронов в металлах. В настоящее время наличие измеримого Холл-эффекта рассматривается как доказательство того, что данное вещество является полупроводником. Число полупроводников с кажущимся положительным знаком заряда носителей тока примерно такое же, как и с отрицательным знаком. Эта аномалия, так же как и в случае металлов, объясняется современной теорией твёрдых тел.

В некоторых образцах закиси меди при повышении температуры постоянная Холла меняет знак с положительного на отрицательный, обращаясь в нуль примерно при 500°C . Однако при этом закись меди остаётся электронным проводником, откуда следует, что отсутствие эффекта Холла ещё не является доказательством ионной проводимости*).

3. Измерение термоэлектрического эффекта. Если из двух проводников, соединив их вместе, образовать замкнутый контур и места соединений (спаев) поддерживать при разных температурах, то по контуру потечёт ток. При количественном описании этого эффекта обычно пользуются величиной $\frac{dE}{dT}$, т. е. э. д. с., возникающей при разности температур спаев в один градус. Этот *термоэлектрический коэффициент* является аддитивным в том смысле, что значение $\frac{dE}{dT}$ для двух

¹⁾ Подвижностью μ частиц — носителей тока в проводнике — называется скорость, с которой двигаются эти частицы при помещении их в электростатическое поле единичной напряжённости. Следовательно, электропроводность σ равна $ne\mu$, где, как и в выражении для постоянной Холла, n — число частиц носителей тока в единице объёма, а e — их заряд.

²⁾ K. Baedeker, Ann. Phys. 29, 566 (1909); Phys. Z. 13, 1080 (1912).

*) Об измерении Холл-эффекта в ферромагнетиках см. А. Комар и Н. Волкенштейн, ДАН СССР, 60, 785 (1948). (Прим. ред.)

металлов А и С равно алгебраической сумме этой величины для металлов А и В и металлов В и С. Следовательно, коэффициент можно найти для любой пары металлов, если известно его значение для каждого из металлов в этой паре по отношению к некоторому известному металлу.

Термоэлектрический эффект наблюдается в полупроводниках и не наблюдается в ионных проводниках. Поэтому, так же как и Холл-эффект, он является признаком электронной проводимости.

в) *Факторы, влияющие на электропроводность.* Кроме температуры на электропроводность полупроводников оказывают сильное влияние ещё три фактора — чистота образца, предварительная механическая обработка и давление паров компонентов, входящих в полупроводник, поддерживаемое в окружающей полупроводник атмосфере.

Влияние первых двух факторов систематически не было исследовано. Однако известно, что различные образцы большинства одноатомных полупроводников, как, например, кремния, селена и теллура, имеют разные электропроводности при одной и той же температуре. Отсюда можно заключить, что при определении электропроводности загрязнения играют важную роль. Точно так же было обнаружено, что электропроводность порошков, полученных при размельчении одного и того же материала, меняется с изменением степени измельчения. Вследствие этого было сделано заключение о влиянии механической обработки на электропроводность. Возможно, что эти два явления тесно связаны друг с другом, т. е. распределение атомов загрязнений в полупроводнике частично зависит от его механической обработки. Однако эти вопросы нуждаются в дальнейшем исследовании.

Большое количество работ было посвящено влиянию давления паров на электропроводность. Эти исследования в значительной степени осветили происхождение электронной проводимости в тех полупроводниках, которые могут быть отнесены также к ионным кристаллам. Классическим примером работ этого типа являются опыты Бедекера¹⁾ с иодидом меди, где он обнаружил возрастание электропроводности с возрастанием давления паров иода. Постоянная Холла (здесь она положительна) при этом уменьшается, откуда следует, что при повышении давления паров иода повышается количество обуславливающих проводимость частиц. Аналогичная работа²⁾ была проведена для выяснения влияния давления паров кислорода и серы на электропроводность оксидов и сульфидов, являющихся полупроводниками. При этом было обнаружено, что с повышенным давлением паров электроотрицательного элемента в одних случаях электропроводность повышается, в других понижается. В таблице XX приведены вещества, с которыми были проведены эти исследования; там же указаны качественные результаты

¹⁾ Baedeker, *цит. выше.*

²⁾ Обзор работ до 1935 г. дан в статье В. Gudden, *Ergebnisse exakt. Naturwis.* 13, 223 (1934). Дополнительные ссылки можно найти в *Physik. Z.* 36, 717 (1935); 36, 721 (1936).

Таблица XX

		Знак постоянной Холла
Вещества, проводимость которых возрастает с повышением давления пара электроотрицательных атомов	CuJ	+
	Cu ₂ S	
	Cu ₂ O	+
	NiO	
	UO ₂	
	FeO	
Вещества, проводимость которых понижается с повышением давления пара электроотрицательных атомов	Ag ₂ S	-
	ZnO	-
	CdO	-
Вещества, проводимость которых с повышением давления пара электроотрицательных атомов практически не меняется	CuO	
	Co ₂ O ₄	
	Fe ₃ O ₄	
	Fe ₂ O ₃	

работ. На рис. 76 и 77 изображена зависимость электропроводности¹⁾ от давления паров для закиси меди и окиси кадмия. Можно видеть, что в обоих случаях электропроводность пропорциональна некоторой степени давления паров кислорода. Зависимость этого типа наблюдается в большинстве других случаев. Заметим, что мы привели некоторые

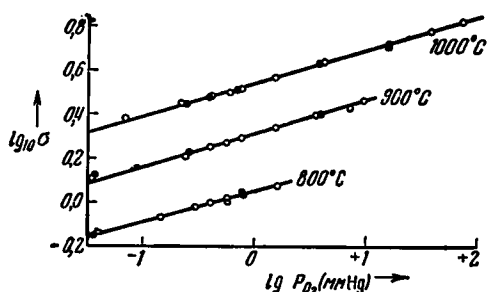


Рис. 76. Зависимость проводимости закиси меди от давления кислорода. (По Дюнвальду и Вагнеру.)

Поль²⁾ со своими сотрудниками помещали кристаллы галогенидов щелочных металлов в атмосферу паров щелочных металлов на достаточно долгое время. К концу опыта кристаллы окрашивались и проявляли слабую электронную проводимость. Отсюда видно, что ионные кри-

наиболее отчётливые кривые, имеющиеся в литературе; различные эксперименты по определению электропроводности для данного вещества при одних и тех же температуре и давлении паров не согласуются с достаточной точностью друг с другом.

Давление паров металлического компонента полупроводника в этих опытах обычно не менялось. Однако Хильш и

¹⁾ Н. Н. Ваumbach u. С. Wagner, Z. physik. Chem. В 22, 208 (1933); Н. Dünwald u. С. Wagner, там же 22, 214 и далее (1933).

²⁾ См. обзорную статью R. Pohl, Proc. Phys. Soc. (Sup.) 49, 3 (1937).

сталлы, даже наиболее близкие к идеальному типу, при соответствующих условиях могут становиться полупроводниками.

Добавим, что ионная проводимость некоторых полупроводников (см. табл. XIX), повидимому, меняется с давлением газа электроотрицательного элемента, причём характер этого изменения такой же, как и в случае электронной проводимости. Нагель и Вагнер¹⁾ нашли подтверждение этого предположения для закиси меди.

Шоттки и Вагнер высказали предположение, что чувствительная к давлению паров электропроводность полупроводника связана

со степенью, в которой состав полупроводника отклоняется от идеального стехиометрического отношения. На этой основе они развили теорию полупроводников, которую мы изложим позже.

§ 7. Молекулярные кристаллы. Из всех пяти типов твёрдых тел молекулярные кристаллы имеют для нас наименьшее значение. Так как они являются слабо связанными совокупностями молекул или атомов с заполненными оболочками, то их свойства определяются прежде всего внутренней молекулярной структурой, а не связями, характерными для твёрдых тел. Поэтому их рассмотрение выходит за пределы этой книги. В таблице XXI²⁾ приведены некоторые вещества, образующие молекулярные кристаллы. Типичным представителем этого класса является твёрдая фаза газообразных элементов и органических соединений, имеющих низкую точку кипения и малую теплоту сублимации. В таблицу также включены вещества, являющиеся промежуточными между валентными и молекулярными твёрдыми телами, как, например, сера, селен, теллур, фосфор и т. д.

Как видно из таблицы XXI, благородные газы в твёрдом состоянии обладают гранцентрированной кубической решёткой. Гелий является типично твёрдым телом только под давлением выше 25 атм. Его структура не была определена.

Водород, азот и кислород имеют несколько фаз, соответствующих, повидимому, различным относительным ориентациям двухатомных молекул. Все высокотемпературные фазы, очевидно, имеют структуру, соответствующую плотной гексагональной упаковке двухатомных молекул.

Твёрдые фазы соляной и бромистоводородной кислот, выше 98° и 110° К соответственно, обладают гранцентрированной кубической

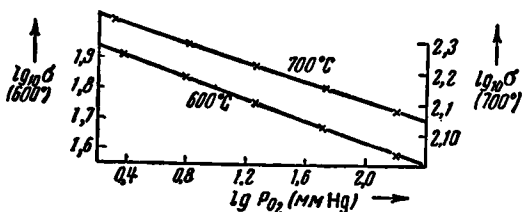


Рис. 77. Зависимость проводимости окиси кадмия от давления паров кислорода. (По Баумбаху и Вагнеру.)

¹⁾ См. сноску ²⁾ на стр. 84.

²⁾ См., например, обзор Vichowsky a. Rossini, *цит. выше*, а также Strukturberichte.

Таблица XXI. Характеристики молекулярных кристаллов

	Теплота сублимации в ккал/моль	Структура
He	0,052	Куб. гр. центр.
Ne	0,52	
Ar	1,77	
Kr	2,67	
Xe	3,76	
H ₂	2,44	В каждом случае имеется по несколько фаз. Высокотемпературные фазы, повидимому, получаются при расположении молекул в гексагональной решётке с плотной упаковкой
O ₂	1,74	
N ₂	1,50	
HCl	4,34	Две фазы. Высокотемпературная фаза — куб. гр. центр., низкотемпературная — тетраг. гр. центр.
HBr	4,79	
Cl ₂	6,0	Аналог. рис. 78
J ₂	18,9	См. рис. 78
S ₈	20	Решётка молекул S ₈ (рис. 79)
Se	30	Сложные структуры, аналогичные структурам мышьяка, сурьмы и висмута
Te	25	
P	17,7	Сложная валентная структура
NH ₃	6,29	Слегка испорченная куб. гр. центр. решётка
CO ₂	8,24	Та же, что и у пирита (рис. 64)
CH ₄	2,40	Куб. гр. центр. решётка

решёткой с двухатомными молекулами в узлах. Ниже этих температур структура является гранецентрированной тетрагональной. Можно с уверенностью сказать, что ориентация молекул в первом случае является менее упорядоченной, чем во втором.

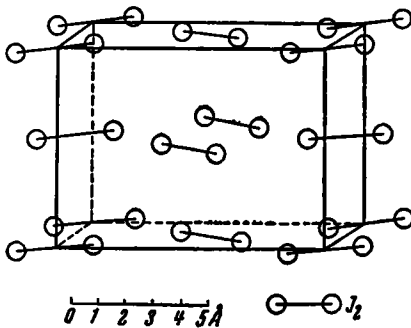


Рис. 78. Решётка иода.

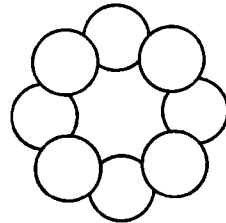


Рис. 79. Кольцевая молекула серы. (По Уоррену.)

Галоиды, хлор и иод, имеют более сложные структуры с двухатомными молекулами в виде обособленных единиц. Решётка иода изображена на рис. 78.

Сера имеет решётку, в которой обособленной единицей является молекула S_8 , имеющая форму кольца (рис. 79). Теплота сублимации твёрдой серы на свободные молекулы S_8 равна примерно 20 ккал/моль, откуда следует, что в кристалле имеются довольно большие между-молекулярные силы. Селен, теллур и фосфор не обладают типичными для молекулярных кристаллов структурами.

При кристаллизации органических молекул в сильной степени проявляется стремление к образованию простых структур. Так, молекулы двуокиси углерода и метана располагаются в гранецентрированной кубической решётке. Почти в точности такой же является и решётка аммиака, с той только разницей, что атомы из вершин кубов и центров граней несколько сдвинуты один по отношению к другому. Большое число молекул характеризуется сравнительно простыми структурами.

Практически все молекулярные кристаллы диамагнитны. Это согласуется с тем фактом, что составляющие их молекулы в насыщенном состоянии не обладают спином.

Исключением является кислород, где основное состояние молекулы является триплетным. Твёрдый кислород в сильной степени парамагнитен.

Кривые удельной теплоёмкости многих молекулярных кристаллов имеют острые пики. Типичными случаями являются метан¹⁾ и соляная кислота²⁾ (рис. 80 и 81). Пики на кривых объясняются изменениями степени молекулярной ориентации.

§ 8. Связь между различными типами твёрдых тел. На рис. 82 сделана попытка наглядно изобразить соотношение между различными типами твёрдых тел. Слева помещены металлы, образующие две основные группы: одноатомные металлы и сплавы. Правее находятся валентные и ионные кристаллы. Оба эти типа связаны по отдельности с одноатомными металлами и сплавами наличием ряда переходных веществ. Такие плохо проводящие металлы, как висмут, являются промежуточным случаем между металлами и одноатомными валентными кристал-

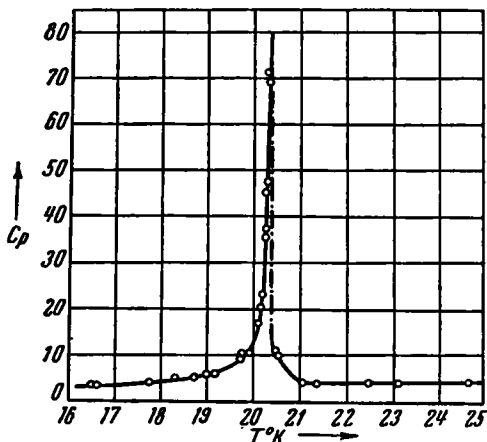


Рис. 80. Удельная теплоёмкость метана, имеющая острый максимум при $20,4^\circ \text{K}$. Выражена в единицах кал/град·моль. (По Клузиусу и Перлику.)

¹⁾ К. Clusius u. A. Perlick, Z. phys. Chem. B. 24, 313 (1934).

²⁾ A. Eucken u. C. Karwat, Z. phys. Chem. 112, 467 (1924); W. F. Giaque u. R. Wiebe, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 2193 (1928); 51, 1441 (1929).

лами — алмазом и бором. Аналогично сплавы, имеющие тесно расположенные друг к другу границы фаз, как, например, система сурьма — магний, являются переходными веществами между сплавами и ионными

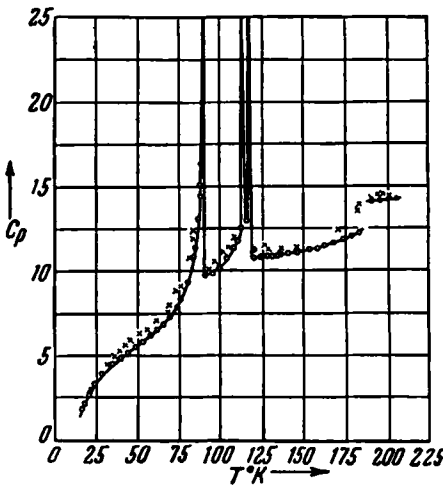


Рис. 81. Кривая удельной теплоёмкости для хлористого водорода. Величина теплоёмкости выражена в кал/град·моль. (По Джауки и Виле, а также по Эйкену и Карвату.)

кристаллами. Далее, сильно выраженные полярные характеристики имеют валентные кристаллы, примером которых являются кварц и карборунд; они должны быть отнесены в промежуточную область между валентным и ионным типами. Справа помещены молекулярные кристаллы. Переходными случаями между ними, с одной стороны, и валентными и ионными кристаллами — с другой, являются соответственно сера, окись титана и пирит. В них связь сильнее, чем в молекулярных кристаллах, но они также проявляют тенденцию к объединению атомов в молекулы.

избытком или недостатком атомов по сравнению со стехиометрическим отношением, могут быть отнесены к ионным кристаллам. С другой

Несколько различных типов полупроводников не могут быть помещены в эту схему. Полупроводники, обусловленные

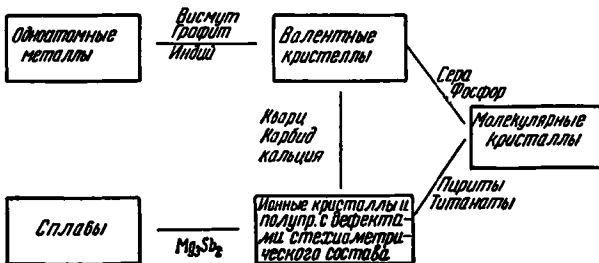


Рис. 82. Связь между различными типами твёрдых тел.

стороны, полупроводники, свойства которых обусловлены примесями, как, например, селени, являются переходными случаями между валентными и молекулярными кристаллами, содержащими посторонние включения.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 9. Введение. Основы классической теории ионных кристаллов были заложены Маделунгом¹⁾ и Борном²⁾ около четверти века тому назад. Главной предпосылкой теории является предположение, согласно которому ионные кристаллы состоят из положительных металлических ионов и ионов электроотрицательных элементов. Предполагается также, что ионы сферически симметричны и силы между ними центральны. Главными силами согласно теории являются электростатические (кулоновские) силы взаимодействия между ионами, обуславливающие большую энергию связи кристаллов. Электростатические силы, стремящиеся уменьшить размеры кристалла, уравниваются силами отталкивания, происхождение которых с классической точки зрения неясно. Эти последние зависят от расстояния между ионами значительно сильнее, чем электростатические силы. Позднее в более точных вариантах теории были учтены ещё и другие виды взаимодействия, о которых речь будет ниже.

Сила отталкивания обычно считается функцией расстояния между ионами, содержащей два параметра, определяемых эмпирически из соотношений

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V=V_0} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{V=V_0} = \frac{1}{V\beta}. \quad (9.1)$$

Здесь E — энергия кристалла, V — его объём, β — сжимаемость³⁾. Первое уравнение представляет собой условие равновесия кристалла, второе — выражение для сжимаемости.

¹⁾ E. Madelung, Gött. Nach., 100 (1909), 43 (1910); Phys. Z. 11, 898 (1910).

²⁾ См. Handbuch der Physik, том XXIV. [См. также Я. И. Френкель, Электрическая теория твёрдых тел, издание М. и Л. Сабашниковых, Л. 1924. (Прим. ред.)]

³⁾ Сжимаемость определяется соотношением

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Поскольку $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$, то отсюда следует, что

$$\frac{1}{V\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}.$$

Ниже мы увидим, что классическая теория успешно связала между собой целый ряд свойств ионных кристаллов. С исторической точки зрения, несомненно, она создала основу для квантового рассмотрения строения твёрдых тел, поскольку она отчётливо показала, какие факты могут быть истолкованы классической схемой, а какие не могут. Мы рассмотрим здесь классическую теорию как по этой причине, так и потому, что применяемый ею математический аппарат имеет большое значение и в современных исследованиях.

Перейдём теперь к детальному рассмотрению различных сил взаимодействия, фигурирующих в теории. Среди них нам встретятся: 1) электростатические силы, 2) силы отталкивания, 3) мультипольные силы.

§ 10. Энергия электростатического взаимодействия. В классической теории предполагается, что ионы обладают зарядами, соответствующими их обычной химической валентности. Так, в хлористом натрии ион натрия и ион хлора имеют соответственно по одному положительному и отрицательному электронному заряду, в то время как ион магния и ион кислорода в окиси магния имеют по два соответственно положительных и отрицательных электронных заряда. Согласно электростатике энергия взаимодействия двух не перекрывающихся друг с другом сферически-симметричных зарядов равна

$$\frac{e_1 e_2}{r_{12}}, \quad (10.1)$$

где e_1 и e_2 — величины зарядов, а r_{12} — расстояние между их центрами. Поэтому полная энергия электростатического взаимодействия n зарядов $e_i (i = 1, \dots, n)$ будет

$$E_e = \sum_{\text{по парам}} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}, \quad (10.2)$$

где суммирование распространяется по всем парам зарядов, причём каждая пара учитывается один раз. Это выражение можно записать также в виде

$$E_e = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}, \quad (10.3)$$

где суммирование производится по всем зарядам, причём штрих у знака суммы означает, что члены с $i = j$ исключаются. Это обозначение будет употребляться по всей книге.

Оценка суммы вида (10.3), распространённой по зарядам, расположенным в кристаллической решётке, производится методом Эвальда, за детальным обсуждением которого мы отсылаем читателя к первоисточнику¹⁾. Для двухатомных кристаллов, таких, как хлористый на-

¹⁾ P. P. Ewald, Thesis (Munich, 1912); см. также сноску ²⁾ на стр. 89.

трий, хлористый цезий, сернистый цинк, фтористый кальций и окись алюминия, результат имеет простой вид:

$$E_e = -N_A A_l \frac{e_+ e_-}{l}. \quad (10.4)$$

Здесь E_e — энергия на моль; e_+ и e_- — абсолютные величины зарядов положительного и отрицательного ионов; l — одно из характеристических расстояний в решётке, скажем, длина ребра куба (для кубической структуры) или расстояние между катионом и анионом: N_A — число Авогадро, A_l — постоянная Маделунга, характерная для типа структуры и не зависящая от периода решётки. Численное значение постоянной Маделунга, очевидно, зависит от характера параметра l и от выбора единиц для заряда, длины и энергии. В таблице XXII приведены значения постоянной A_l для тех типов ионных кристаллов, которые были рассмотрены в § 4*). Эти значения даны для трёх различных l , именно: l равно наименьшему расстоянию между катионом и анионом r_0 , l равно корню кубическому из молекулярного объёма δ_0 и, наконец, l равно длине ребра куба a_0 . Последнее имеет смысл, конечно, только в кубической решётке.

Таблица XXII. Постоянные Маделунга для некоторых типичных ионных кристаллов

(три столбца соответствуют трём различным выборам параметра решётки)

r_0 — расстояние между катионом и анионом,
 δ_0 — кубический корень из молекулярного объёма,
 a_0 — длина ребра куба в кубических кристаллах.

	A_{r_0}	A_{δ_0}	A_{a_0}
Хлористый натрий	1,7476	2,2018	3,4951
Хлористый цезий	1,7627	2,0354	2,0354
Цинковая обманка (ZnS)	1,6381	2,3831	3,7829
Вюрцит (ZnS)	1,641	2,386	
Флюорит (CaF ₂)	5,0388	7,3306	11,6366
Куприт (Cu ₂ O)	4,1155	6,5436	9,5044
Рутил (TiO ₂)	4,816	7,70	
Анатас (TiO ₂)	4,800	8,04	
Корунд (Al ₂ O ₃)	25,0312	45,825	

Как это видно из уравнения (10.2), начало отсчёта для энергии выбирается таким образом, что E_e обращается в нуль при беско-

*) Расчёт постоянной A для решёток типа карбида кальция (CaC₂ — тетрагональный) сделан Л. И. Казарновской, ЖФХ 20, 1403, 1946. (Прим. ред.)

ичном удалении ионов друг от друга. Таким образом, за исходное состояние берётся состояние свободных ионов. В случае галогенидов щелочных металлов — E_e приблизительно на 10% больше наблюдаемой энергии сил сцепления U , отнесённой к этому исходному состоянию. Так, мы имеем в случае хлористого натрия и хлористого цезия:

	E_e ккал/моль	U (набл.)
NaCl	205	182,8
CsCl	164	155,1

Эта разница согласно классической теории обуславливается действием сил отталкивания*).

§ 11. **Силы отталкивания.** Силы отталкивания между ионами очень малы, пока ионы не приходят в соприкосновение друг с другом; после соприкосновения ионов силы отталкивания возрастают значительно быстрее электростатических сил. В процессе развития теории были рассмотрены два вида сил отталкивания. Первый из них, не имеющий независимого обоснования, был введён задолго до появления современной квантовой теории, второй появился как результат квантовоэлектронического рассмотрения сил взаимодействия между ионами. Рассмотрим оба эти случая.

а) *Силы вида b/r^n .* В своей первой работе, посвящённой ионным кристаллам, Борн¹⁾ предположил, что силы отталкивания соответствуют энергии взаимодействия вида

$$E_r = \frac{b}{r^n}. \quad (11.1)$$

Здесь b и n — постоянные, а r — расстояние между ближайшими ионами разного рода. Если предположить, что в (11.1) существенно взаимодействие только между ближайшими ионами, то отсюда следует, что силы взаимного отталкивания ионов центральны и определяются законом $1/r^{n+1}$.

*) В 1932 г. А. Ф. Капустинский дал формулу для вычисления энергии решётки бинарных соединений $E = 256,1 \sum \frac{mz_1z_2}{r_a + r_x}$, где m — число ионов в «молекуле», z_1 и z_2 — валентности, r_a и r_x — радиусы ионов; если радиусы ионов выразить в ангстремах, то E получится в больших калориях на моль. Постоянная Маделунга A входит в числовой коэффициент. Изменение A с изменением координационного числа (типа структуры) компенсируется соответствующим изменением ионных радиусов. При перемене координационного числа от 6 до 8 ионные радиусы увеличиваются на 30%, а при перемене координационного числа от 6 до 4 — уменьшаются на ~6%. (Прим. ред.)

1) См. сноску 2) на стр. 89.

Кроме того, Борн предположил, что полная энергия кристалла равна сумме выражения (11.1) и энергии электростатического взаимодействия (10.3). n и b он определил при помощи (9.1). Обозначим через E энергию одного моля вещества и выразим объём моля V через r при помощи соотношения

$$V = N_A a r^3, \quad (11.2)$$

где a — постоянная, характерная для типа решётки. Тогда первые две производные от E по V будут:

$$\frac{dE}{dV} = \frac{1}{3N_A a r^3} \frac{dE}{dr}, \quad (11.3)$$

$$\frac{d^2E}{dV^2} = \frac{1}{9N_A^2 a^2 r^6} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^3} \frac{dE}{dr} \right). \quad (11.4)$$

Комбинируя (11.1) с (10.4) и решая (9.1) относительно b и n при помощи выражений (11.3) и (11.4), получаем:

$$b = \frac{N_A A r_0 e + e -}{n} r_0 n^{-1}, \quad (11.5)$$

$$n = 1 + \frac{9ar_0^4}{\beta e + e - A r_0}, \quad (11.6)$$

$$E = - \frac{N_A A r_0 e + e -}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (11.7)$$

Определённая при помощи (11.6) с использованием экспериментальных значений β величина n близка к 9. Она немного меньше 9 для солей, состоящих из лёгких ионов, и немного больше для солей, содержащих тяжёлые ионы. В таблице XXIII приведены некоторые значения n , полученные Слэйтером¹⁾ с использованием результатов его собственных измерений β , экстраполированных к 0° К.

Таблица XXIII. Значения n , определённые из опытных данных для сжимаемости

Вещество	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
n	5,9	8,0	8,7	9,1	9,5

Различные авторы пользовались величинами n , несколько отличными от определяемых из сжимаемости. Так, Леннард-Джонс²⁾ определял n из уравнения состояния благородных газов, а Паулинг³⁾ пользовался

¹⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488 (1924).

²⁾ E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. **106**, 441, 463, 709 (1924); **109**, 476, 584 (1925).

³⁾ L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **114**, 181 (1927); Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 765 (1927); Z. Krist. **67**, 377 (1928).

величинами, полученными при помощи правил, вытекающих из приближённой теории взаимодействия электронных конфигураций, имеющих вид замкнутых оболочек. Из уравнения (11.7) видно, что изменение n на единицу изменяет E на 1 или $2^0/0$. Так как полученные разными путями значения n для данного вещества отличаются не больше чем на 1, то разница в значениях n не существенна для определения полной энергии E .

В таблице XXIV приведены вычисленные и наблюденные значения энергии сил сцепления для галогенидов щелочных металлов. Теоретические значения вычислены Шерманом¹⁾, причём были введены некото-

Таблица XXIV. Теоретические значения энергии сил сцепления для галогенидов щелочных металлов, полученные в предположении, что потенциал сил отталкивания имеет вид b/r^n

Соль	n	U (вычисл.) ккал/моль	U (эксп.) ккал/моль	Средство ккал/моль
LiF	6,0	240,1	100,1
NaF	7,0	215,0	96,7
KF	8,0	190,4	95,3
RbF	8,5	181,8	98,0
CsF	9,5	172,8	98,8
LiCl	7,0	193,3	198,1	
NaCl	8,0	180,4	182,8	
KCl	9,0	164,4	164,4	
RbCl	9,5	158,9	160,5	
CsCl	10,5	148,9	155,1	
LiBr	7,5	183,1	189,3	
NaBr	8,5	171,7	173,3	
KBr	9,5	157,8	156,2	
RbBr	10,0	152,5	153,3	
CsBr	11,0	143,5	148,6	
LiI	8,5	170,7	181,1	
NaI	9,5	160,8	166,4	
KI	10,5	149,0	151,5	
RbI	11,0	144,2	149,0	
CsI	12,0	136,1	145,3	

рые поправки, что позволяет провести их сравнение с величинами, полученными из измерений при комнатной температуре. При этом Шерман пользовался полученными по методу Паулинга значениями n , помещёнными во втором столбце таблицы. Как мы уже упоминали в предыдущем параграфе, эти значения мало отличаются от значений n , содержащихся в таблице XXIII. Экспериментальные значения для фторидов не приводятся, так как не было известно электронное средство

¹⁾ J. Sherman, Chem. Rev. 11, 93 (1932).

фтора. Вместо этого в последнем столбце содержатся значения электронного сродства фтора, получающиеся при предположении совпадения теоретического и экспериментального значений энергии сил сцепления. То же самое сделано в таблице XXV для некоторых окислов, сульфидов и селенидов. Как мы видим, в этих случаях приходится предполагать, что электронное сродство отрицательно.

Таблица XXV. Теоретические значения энергии сил сцепления для окислов, сульфидов и селенидов (при том же предположении, что и в табл. XXIV)

(Электронное сродство O, S и Se прямо из опыта не определяется. В последнем столбце приведены значения сродства, которые нужно предположить, чтобы опытные данные совпадали с теоретическими)

	n	U (вычисл.) ккал/моль	Сродство ккал/моль
MgO	7,0	940,1	— 175
CaO	8,0	842,1	— 171
SrO	8,5	790,9	— 160
BaO	9,5	747,0	— 157
MgS	8,0	778,3	— 72
CaS	9,0	721,8	— 71
SrS	9,5	687,2	— 77
BaS	10,5	655,9	— 80
CaSe	9,5	698,8	— 94
SrSe	10,0	667,1	— 92
BaSe	11,0	637,1	— 97

Шерман получил значения сродства отрицательных ионов из условия совпадения экспериментальной и вычисленной энергий сил сцепления для галогенидов щелочных металлов, окислов щелочно-земельных металлов, сульфидов и селенидов и использовал их для сравнения экспериментальных и теоретических данных для ряда других галогенидов, окислов, сульфидов и селенидов. Некоторые из этих случаев приведены в таблице XXVI. Очень хорошее совпадение получается для идеальных ионных соединений и худшее для таких соединений, как окись меди.

б) *Силы вида* $ae^{-\frac{r}{\rho}}$. Квантовомеханический анализ сил взаимодействия ионов (см. гл. VII) показал, что закон b/r^a для сил отталкивания не является абсолютно правильным, хотя и представляет собой хорошее приближение к действительности при малых r . Борн и Майер¹⁾ пытались привести старую теорию к возможно более близкому соответ-

¹⁾ M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik 75, 1 (1932); см. также следующие за этой статьей.

Таблица XXVI. Экспериментальные и теоретические значения энергии сил сцепления галогенидов, оксидов, сульфидов и селенидов, полученные в предположении, что потенциал сил отталкивания имеет вид b/r^n

(Экспериментальные данные отнесены к свободным ионам в качестве исходного состояния. Они включают следующие значения электронного сродства, полученные Шерманом описанным в тексте способом:

F 98,5 ккал/моль	O — 168 ккал/моль
Cl 92,5 ккал/моль	S — 79,4 ккал/моль
Br 87,1 ккал/моль	Se — 97 ккал/моль
J 79,2 ккал/моль	

Теоретические данные получены по теории Борна с использованием помещенных в третьем столбце значений n .)

Вещество	Структура	n	U (эксп.) ккал/моль	U (теор.) ккал/моль	Расхождение ккал/моль
AgF	NaCl	8,5	223,0	207,9	15,1
MgF ₂	Рутил	7,0	688,3	696,8	— 8,5
CaF ₂	Флюорит	8,0	618,0	617,7	+ 0,3
NiF ₂	Рутил	8,0	713,2	697,1	16,1
CuCl	Цинковая обманка	9,0	226,3	206,1	20,2
AgCl	NaCl	9,5	207,3	187,3	20,0
TlCl	CsCl	10,5	170,9	159,3	11,6
Li ₂ O	Флюорит	6,0	693	695	— 2
Cu ₂ O	Куприт	8,0	788	682	106
Ag ₂ O	>	8,5	715	585	130
NiO	NaCl	8,0	966	968	— 2
ZnO	Вюрцит	8,0	972	977	— 5
PbO ₂	Рутил	9,5	2,831	2620	— 211
Al ₂ O ₃	Корунд	7,0	3,617	3708	— 91
Na ₂ S	Флюорит	8,0	524	516	8
Cu ₂ S	>	9,0	683	612	71
ZnS	Вюрцит	9,0	851	816	35
ZnS	Цинковая обманка	9,0	851	819	32
PbS	NaCl	10,5	731	705	26
ZnSe	Цинковая обманка	9,5	845	790	55
PbSe	NaCl	11,0	735	684	51
Cu ₂ Se	Флюорит	9,5	685	599	86

ствию с результатами квантовой механики. Для этого они модифицировали её в двух направлениях: 1) закон (11.1) для сил отталкивания между двумя ионами был заменён законом

$$\varepsilon(r) = ae^{-\frac{r}{\rho}}, \quad (11.8)$$

где a и ρ — константы; 2) был добавлен новый член для сил притяжения, известный под названием ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Впоследствии Майер¹⁾ видоизменил этот член и прибавил ещё новый (см. след. параграф).

Борн и Майер нашли, что для любых ионов можно положить $\rho = 0,345 \cdot 10^{-8}$ см, если только a определять из равенства

$$a = b \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) e^{\frac{r_i + r_j}{\rho}} \quad (11.9)$$

Здесь b — новая постоянная, z_i и z_j — валентности двух взаимодействующих ионов, n_i и n_j — числа валентных электронов во внешних оболочках ионов, r_i и r_j — ионные радиусы. Для электроотрицательных ионов валентность берётся со знаком минус; n равно 8 для всех простых ионов, за исключением ионов, изоэлектронных с литием, для которых $n = 2$. Борн и Майер пользовались ионными радиусами, приведёнными в таблице XXXII (см. стр. 107), полученными Гольдшмидтом по способу, описанному в § 14. Хотя соотношение (11.9) имеет и теоретическое обоснование, но главным его достоинством является то, что оно даёт хорошее совпадение теоретических и наблюдаемых величин без каких-либо добавочных предположений.

В качестве иллюстрации возьмём случай кристалла, содержащего два сорта ионов, причём каждый ион окружён M ионами того же сорта и M' ионами другого сорта. Если учитывать взаимодействие только между ближайшими соседями того и другого сортов, то полная энергия, обусловленная отталкиванием, рассчитанная на моль, будет

$$E_r = N_A b \left[MC_{12} e^{\frac{r_1 + r_2 - r}{\rho}} + \frac{M'}{2} (C_{11} e^{\frac{2r_1}{\rho}} + C_{22} e^{\frac{2r_2}{\rho}}) e^{-\frac{a'r}{\rho}} \right], \quad (11.10)$$

где C_{12} , C_{11} и C_{22} — соответствующие значения величины $1 + (z_i/n_i) + (z_j/n_j)$ в выражении (11.9), r — расстояние между ионами одного и того же сорта, $a'r$ — расстояние между ионами разных сортов. Если оставаться в рамках использованного в а) приближения, то нужно добавить ещё член, обусловленный электростатическим взаимодействием, и к полученной сумме применить соотношения (9.1). Вместо этого Борн и Майер включили сюда ещё два добавочных члена, которые мы и рассмотрим, прежде чем перейти к дальнейшему.

§ 12. Мультипольное взаимодействие и нулевая энергия.

а) *Силы Ван-дер-Ваальса.* Из факта существования твёрдой и жидкой фаз благородных газов можно заключить, что образующие их атомы обладают малым, но конечным притяжением друг к другу²⁾. Лондон рассмотрел это притяжение на основе квантовой механики и получил простое приближённое выражение для энергии взаимодействия. Здесь мы приведём результат, откладывая вывод до § 58. Оказывается, что два атома или иона, в дополнение к силам взаимодействия, описанным в

¹⁾ J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. 1, 270 (1933); см. также J. E. Mayer a. M. G. Mayer, Phys. Rev. 43, 605 (1933).

²⁾ Lennard-Jones, *цит. выше.*

§§ 10 и 11, обладают притяжением, приближённое выражение для энергии которого имеет вид

$$\epsilon_v = -\frac{3h}{2r^6} \cdot \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} a_1 a_2, \quad (12.1)$$

где ν_1 и ν_2 — предельные частоты дискретных спектров двух атомов или ионов, a_1 и a_2 — их поляризуемости. В частных случаях получены более точные выражения, но для общего рассмотрения удобен именно вид (12.1). В § 58 будет показано, что это притяжение связано с синхронизацией движений электронов в двух атомах или ионах.

Полная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия для решётки того же типа, какой был рассмотрен при выводе (11.10), стр. 97, будет

$$E_v = -\frac{N_A}{r^6} \left[S_v a_{12} + S'_v \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \right], \quad (12.2)$$

где a_{11} , a_{12} и a_{22} — коэффициенты при $1/r^6$ в (12.1) соответственно для плюс—плюс, плюс—минус и минус—минус ионных пар. Далее, S_v и S'_v — суммы выражения $1/R_i^6$ соответственно по ионам того же сорта, что и данный, и ионам другого сорта, причём R_i — расстояние между данным и i -м ионом в решётке, с расстоянием между соседними ионами $r_0 = 1$. Численные значения этих быстро сходящихся сумм для некоторых типов решёток даны в таблице XXVII.

Таблица XXVII. Коэффициенты, входящие в ван-дер-ваальсов и дипольно-квадрупольный члены для энергии

Тип решётки	S_v	S'_v	S_M	S'_M
Хлористый натрий . . .	6,5952	1,8067	6,1457	0,8002
» цезий . . .	8,7088	3,5445	8,2007	2,1476
Цинковая обманка . . .	4,354	0,762	4,104	0,253

В своей первоначальной работе Борн и Майер оценивали встречающиеся в (12.2) величины a при помощи полученного Лондоном выражения (12.1), принимая для a и ν значения, полученные для свободных ионов. Так как окончательный результат составляет всего около 1% от полной энергии, то он не меняет порядка величин при сравнении опытных и теоретических данных. Однако эта энергия имеет существенное значение при определении относительной устойчивости двух различных типов решёток, ибо она сравнима с разницей в энергиях возможных модификаций. На основании изучения аллотропии Майер¹⁾

¹⁾ J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. 1, 270 (1933); 1, 327 (1933).

заклучил, что α и γ , полученные для свободных ионов и использованные в (12.1), не могут объяснить того факта, что CsCl, CsBr и CsJ кристаллизуются в простой, а не гранцентрированной кубической решётке. Он предположил, что «более подходящими» значениями этих величин являются те, которые получаются из измерений оптических характеристик кристаллов методом, который будет описан в § 150. Тогда энергия, соответствующая силам Ван-дер-Ваальса, приблизительно удваивается. В таблице XXVIII приведено несколько значений стоящего при $1/r^6$ коэффициента, полученного при использовании этих двух возможностей. В этой главе мы будем пользоваться значениями энергии, полученными методом Майера. Нужно подчеркнуть, что, встав на этот путь, мы несколько отступаем от первоначальных представлений ионной теории. Вероятно также, что описание ионных кристаллов, исходящее из основных уравнений квантовой механики и соответствующее выбору α и γ по Майеру, не будет оправдывать классическую теорию во всех её деталях.

б) *Дипольно-квадрупольный член.* Обратно пропорциональное шестой степени расстояния выражение (12.2) для энергии представляет собой лишь первый член бесконечного ряда, значение членов которого уменьшается с повышением их номера. Следующий член, исследованный Маргенау¹⁾, зависит от расстояния, как $1/r^8$, и на обычных междунных расстояниях составляет примерно $1/10$ ван-дер-ваальсова члена. Вывод точного выражения для энергии, который производится аналогично выводу выражения (12.1), мы дадим в § 58. Пока нам достаточно знать, что этот член добавляет к полиной энергии кристалла энергию

$$E_M = -\frac{N_A}{r^8} \left(S_M d_{12} + S'_M \frac{d_{11} + d_{22}}{2} \right), \quad (12.3)$$

где d аналогично a в (12.2), а S_M и S'_M — суммы из $1/R^8$, аналогичные суммам в (12.2). В таблице XXVII приведены значения S_M для некоторых типов кристаллов. Мы будем пользоваться величинами d , полученными эмпирически Майером [см. раздел а)].

Таблица XXVIII. Сравнение значений постоянной C , входящей в дипольно-дипольный член энергии Ван-дер-Ваальса C/r^6 (в 10^{-60} эрг·см⁶)

	Из атомных данных	По методу Майера
LiF	6	18
LiBr	102	183
NaCl	100	180
NaJ	247	482
RbCl	384	691
CsBr	1258	2070

¹⁾ Н. Margenau, Phys. Rev. 38, 747 (1931); см. также Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).

Выражение (12.3) для энергии называется членом дипольно-квадрупольного взаимодействия, так как оно возникает из взаимодействия дипольного момента одного атома с квадрупольным моментом другого. По тем же причинам член, соответствующий ван-дер-ваальсову взаимодействию, называется дипольно-дипольным членом. Следующий член в этой последовательности, меняющийся с расстоянием, как $1/r^{10}$, называется квадрупольно-квадрупольным и пренебрежимо мал во всех интересующих нас случаях.

в) *Нулевая энергия.* Механическое движение N атомов или ионов в кристалле можно представлять как движение совокупности $3N$ осцилляторов разных частот (см. § 22). Согласно квантовой механике осциллятор частоты ν при абсолютном нуле температуры обладает энергией $h\nu/2$, которая наравне с другими энергетическими членами должна быть учтена при сравнении теоретических и опытных данных для энергии связи. Для нашей задачи достаточна дебаевская теория, согласно которой частоты распределены между нулём и максимальной частотой ν_m , а плотность их распределения даётся выражением

$$f(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2. \quad (12.4)$$

$f(\nu) d\nu$ равно числу осцилляторов, имеющих частоты в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Следовательно, полная энергия при абсолютном нуле будет

$$\int_0^{\nu_m} f(\nu) \frac{h\nu}{2} d\nu = \frac{9}{8} N h \nu_m, \quad (12.5)$$

а энергия моля двухатомного кристалла

$$E_{h\nu} = N_A \frac{9}{4} h \nu_m. \quad (12.6)$$

Максимальная частота с достаточной степенью точности может быть оценена из данных по поглощению в инфракрасной области, поскольку нулевая энергия — величина весьма малая.

Предположим, следуя Майеру, что полная энергия кристалла при абсолютном нуле даётся суммой выражений (12.2), (12.3), (12.6), (10.4) и (11.10). Эта сумма будет

$$\begin{aligned} E_l = N_A \left\{ -A \frac{e^2}{r} + \right. \\ \left. + h \left[M C_{12} e^{\frac{r_1 + r_2 - r}{\rho}} + \frac{M'}{2} (C_{11} e^{\frac{2r_1}{\rho}} + C_{22} e^{\frac{2r_2}{\rho}}) e^{-\frac{ar}{\rho}} \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{r^6} [S_d a_{12} + S'_d \frac{a_{11} + a_{22}}{2}] - \frac{1}{r^8} [S_M a_{12} + S'_M \frac{a_{11} + a_{22}}{2}] + \frac{9}{4} h \nu_m \right\} \end{aligned} \quad (12.7)$$

или, если при помощи первого из уравнений (9.1) исключить b , то

$$E_i = N_A \left[-A_{r_0} \frac{e^2}{r_0} + (1-k) \frac{\rho}{r_0} \left(A_{r_0} \frac{e^2}{r_0} + \frac{6C}{r_0^6} + \frac{8D}{r_0^8} \right) - \frac{C}{r_0^6} - \frac{D}{r_0^8} + \frac{9}{4} h\nu_m \right], \quad (12.8)$$

где

$$k = \frac{(a' - 1) M' C_{22} \left(1 + \frac{C_{11}}{C_{22}} e^{-\frac{2\delta}{\rho}} \right) e \left(\frac{\delta}{r_0} + 1 - a' \right) \frac{r_0}{\rho}}{2M C_{12} + a' M' C_{22} \left(1 + \frac{C_{11}}{C_{22}} e^{-\frac{2\delta}{\rho}} \right) e \left(\frac{\delta}{r_0} + 1 - a' \right) \frac{r_0}{\rho}},$$

$$C = S_{\sigma} a_{12} + S'_{\sigma} \frac{a_{11} + a_{22}}{2},$$

$$D = S_M d_{12} + S'_M \frac{d_{11} + d_{22}}{2},$$

δ — разность ионных радиусов. Параметр ρ может быть определён при помощи второго из уравнений (9.1). В действительности Борн и Майер пользовались несколько видоизменённой формой этого уравнения, позволяющей пользоваться величиной β , полученной при комнатной температуре.

В таблице XXIX приведены численные значения пяти входящих в E_i членов для некоторых галогенидов. В двух последних столбцах сумма этих членов сравнивается с энергиями, вычисленными Шерманом (см. § 11). При рассмотрении энергии, соответствующей силам отталкивания, фигурирующей в этой таблице для галогенидов щелочных металлов, Борн и Майер не учитывали дипольно-квадрупольного члена E_M и эмпирического члена, соответствующего силам Ван-дер-Ваальса. Они полностью пренебрегли первым и брали меньшую величину для второго [см. раздел б) в § 11]. Мы последовательно учитывали E_M и экспериментальное значение для E_{σ} , но не принимали во внимание изменений, которые вносит добавление этих членов в член, учитывающий силы отталкивания. Этими изменениями можно пренебрегать, пока мы интересуемся только сравнением с результатами Шермана.

При вычислении энергии окислов щёлочно-земельных металлов и сульфидов при помощи выражения (12.8) Майер и Мальтби¹⁾ пользовались средним значением величин ρ , полученным для галогенидов щелочных металлов. Они оценивали ван-дер-ваальсов член при помощи формулы Лондона и пренебрегали дипольно-квадрупольным членом. Результаты этой работы даны в таблице XXX и могут быть сравнены

¹⁾ J. E. Mayer u. M. Maltbie, Z. Physik 75, 748 (1932).

Таблица XXIX. Составные части энергии сил сцепления галогенидов щелочных металлов по Борну-Майеру (в ккал/моль)

	Маделунг	Отталкивание	Дипольно-дипольное взаимодействие	Дипольно-квадрупольное взаимодействие	Нулевая энергия	Полная энергия	По Шерману
LiF	285,5	— 44,1	3,9	0,6	— 3,9	242,0	240,1
LiCl	223,5	— 26,8	5,8	0,1	— 2,4	200,2	193,3
LiBr	207,8	— 22,5	5,9	0,1	— 1,6	189,7	183,1
LiJ	188,8	— 18,3	6,8	0,1	— 1,2	176,2	170,7
NaF	248,1	— 35,3	4,5	0,1	— 2,9	214,5	215,0
NaCl	204,3	— 23,5	5,2	0,1	— 1,7	184,4	180,4
NaBr	192,9	— 20,6	5,5	0,1	— 1,4	176,5	171,7
NaJ	178,0	— 17,1	6,3	0,1	— 1,2	166,1	160,8
KF	215,1	— 28,1	6,9	0,1	— 2,2	191,8	190,4
KCl	183,2	— 21,5	7,1	0,1	— 1,4	167,5	164,4
KBr	174,5	— 18,6	6,9	0,1	— 1,2	161,7	157,8
KJ	162,8	— 15,9	7,1	0,1	— 1,0	153,1	149,0
RbF	203,8	— 26,2	7,9	0,1	— 1,4	184,2	181,8
RbCl	175,8	— 19,9	7,9	0,1	— 1,2	162,7	158,9
RbBr	167,2	— 17,6	7,9	0,1	— 0,9	156,7	152,5
RbJ	156,5	— 15,4	7,7	0,1	— 0,7	148,4	144,2
CsF	191,1	— 23,9	9,7	0,1	— 1,2	175,8	172,8
CsCl	162,5	— 17,7	11,7	0,1	— 1,0	155,6	148,9
CsBr	155,8	— 16,4	11,4	0,1	— 0,9	150,0	143,5
CsJ	146,8	— 14,6	11,1	0,1	— 0,7	142,7	136,1

Таблица XXX. Энергия кристаллов по Борну и Майеру

Вещество	Структура	$-E_t$ ккал/моль	Средство ккал/моль
MgO	NaCl	939	— 190
CaO	NaCl	831	— 165
SrO	NaCl	766	— 144
BaO	NaCl	727	— 147
MgS	NaCl	800	— 98
CaS	NaCl	737	— 102
SrS	NaCl	686	— 85
BaS	NaCl	647	— 83

с результатами Шермана, приведёнными в таблице XXV. Электронное средство для кислорода и серы, полученное из этих более новых расчётов, имеет больший разброс, чем это было у Шермана.

Пользуясь уравнением Борна-Майера, Блейк¹⁾ определил энергию решёток галогенидов аммония, рассматривая ион радикала NH_4^+ как сферически симметричное образование. При этом он получил хорошее совпадение с опытными значениями энергии сил сцепления.

§ 13. Относительная устойчивость различных типов решёток. Одной из важнейших задач физики кристаллов является определение относительной устойчивости различных типов структур*). Если не рассматривать вопрос о неустойчивом равновесии, то эта задача имеет простой формальный ответ — устойчивой является решётка, имеющая наименьшую свободную энергию. К сожалению, разница в свободных энергиях различных возможных модификаций может быть крайне малой и часто оказывается меньше ошибок, допускаемых при вычислении свободной энергии. Это имеет место, например, для разностей свободных энергий четырёх типов структур, характерных для ионных кристаллов (см. § 4). Несмотря на это, свободные энергии различных структур часто вычисляются и сравниваются между собой. Единственной надеждой в этих случаях является то, что ошибки вычислений меняют результаты в одинаковых направлениях и поэтому исключаются.

Пользуясь уравнением Борна-Майера, Майер²⁾, а также Майер и Леви³⁾ исследовали относительную устойчивость некоторых галогенидов для каждого типа структуры, указанного в таблице XXVI. Так как они не пытались учесть температурную зависимость, то их результаты справедливы только для абсолютного нуля. Они рассчитывали вначале разницу в каждом члене суммы (12.7), получающуюся при переходе от наблюдаемой решётки к некоторой гипотетической с тем же самым r_0 , что и в устойчивой решётке. К этой разнице они добавляли затем изменение полной энергии, получающееся при изменении параметра гипотетической решётки от r_0 до равновесной величины r'_0 . Этот второй член равен

$$\left(\frac{\partial^2 E'_t}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} \frac{(r_0 - r'_0)^2}{2},$$

где E'_t — энергия гипотетической решётки. Нулевая энергия предполагается одинаковой для всех модификаций. В таблице XXXI дана сводка разностей энергии при заданном параметре r_0 , поправка на изменение плотности, а также сумма этих величин. Чтобы результаты соответствовали эксперименту, сумма всегда должна быть положительной. Для AgJ , TlCl и TlBr она отрицательна; в этих случаях вместо наблюдаемого типа решётки меньшей энергией обладает структура типа хлористого натрия. Из таблицы можно видеть, что члены в энергии,

1) W. E. Bleik, Journ. Chem. Phys. 2, 160 (1934).

*) В. Жданов и Л. Тихонова, ЖЭТФ 18, 552, 1948. (Прим. ред.)

2) J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. 1, 270 (1933); 1, 327 (1933).

3) J. E. Mayer a. R. V. Levy, Journ. Chem. Phys. 1, 647 (1933).

соответствующие притяжению, повышают устойчивость трёх типов структур в следующем порядке: CsCl, NaCl, ZnS *). Наоборот, член, соответствующий отталкиванию, способствует устойчивости этих структур, взятых в обратном порядке: ZnS, NaCl, CsCl. Очень небольшое приращение в одном из членов, соответствующих притяжению, скажем, в ван-дер-ваальсовом члене для TlCl и TlBr, может сделать устойчивой структуру типа хлористого цезия вместо структуры хлористого натрия. С другой стороны, требуется сравнительно большое изменение противоположного характера, чтобы объяснить устойчивость структуры типа цинковой обманки в AgJ. Отсюда Майер заключает, что соли таллия и большинство солей серебра хорошо удовлетворяют предположениям ионной теории, в то время как AgJ обнаруживает некоторые неионные особенности.

Таблица XXXI. Относительные энергии нескольких типов решёток для некоторых галогенидов

(Первые четыре столбца дают изменение каждого из членов, входящих в энергию, при переходе от гипотетической к устойчивой решётке и постоянном расстоянии между ближайшими соседями. Пятый столбец даёт изменение энергии δE , получающееся при расширении или сжатии решётки до размеров, соответствующих равносному расстоянию между атомами. В ккал/моль).

	Устойчивая решётка	Гипотетическая решётка	Изменение при фиксированном r_0				δE	Полное изменение
			Маделунг	диполь-диполь	диполь-квардруполь	отталкивание		
AgF	Хлорист. натрий	Цинковая обманка	+14,7	+7,9	+1,3	-13,7	-1,9	+8,3
AgCl	То же	То же	+13,0	+9,7	+1,9	-13,8	-1,9	+8,0
AgBr	»	»	+12,5	+9,7	+1,6	-13,4	-1,9	+8,4
AgJ	Цинковая обманка	Хлорист. натрий	-12,8	-17,7	-3,7	+30,0	-1,9	-6,1
AgF	Хлорист. натрий	Хлорист. цезий	-2,0	-9,7	-1,7	+16,7	-0,9	+2,4
AgCl	То же	То же	-1,7	-11,8	-2,3	+24,7	-0,9	+8,0
AgBr	»	»	-1,7	-11,6	-2,2	+28,7	-0,9	+12,3
TlCl	Хлорист. цезий	Хлорист. натрий	+1,4	+8,1	+1,3	-10,5	-0,6	-0,3
TlBr	То же	То же	+1,4	+7,9	+1,2	-10,1	-0,6	-0,2
TlJ	»	»	+1,3	+8,2	+1,6	-10,1	-0,6	+0,4
CuCl	Цинковая обманка	»	-15,4	-10,5	-1,9	+33,4	-1,9	+3,7
CuBr	То же	»	-14,7	-11,0	-2,0	+34,3	-1,9	+4,7
CuJ	»	»	-13,6	-13,6	-2,6	+34,0	-1,9	+2,3

*) В этом ряду последующий тип менее устойчив, чем предыдущий. (Прим. ред.)

На основе уравнения Борна-Майера Мей¹⁾ провёл подробное исследование хлористого цезия, имея в виду относительную устойчивость структур типа хлористого цезия и хлористого натрия. Он нашёл, что это уравнение не может объяснить устойчивости структуры типа хлористого цезия при абсолютном нуле, если взять член отталкивания с двумя параметрами, а также майеровское значение E_v . Для обобщения он дополнительно ввёл ещё два параметра. Один из них берётся в виде множителя в ван-дер-ваальсовом члене, другой также в виде множителя перед M' в (12.7). Очевидно, второй параметр обуславливает различные значения постоянной b в члене отталкивания для одинаковых и разных ионов. Эти параметры были выбраны так, чтобы при абсолютном нуле была устойчива структура хлористого цезия. Дополнительно были использованы полученные на опыте скрытая теплота фазового превращения ($1,34 \text{ ккал/моль}$) и изменение постоянной решётки. Постоянный множитель перед членами, соответствующими притяжению, оказался равным 3,6, а коэффициент перед M' — 0,70. В то же время постоянная b удваивается, а ρ изменяется от 0,290 до 0,365 Å. Мей считал, что возрастание члена, соответствующего притяжению, частично должно быть связано с изменением чисто электростатической энергии, обусловленным отклонением формы ионов от сферической. Легко показать, что искажение заряда иона в кубической решётке в первом приближении может быть описано гармоникой четвёртого порядка и что соответствующий сферически несимметричный потенциал изменяется обратно пропорционально r^9 . Однако убедительных количественных данных, подтверждающих точку зрения Мей, не имеется.

Аналогичным путём Мей рассмотрел устойчивость хлористого аммония и нашёл дополнительные подтверждения заключений, полученных для хлористого цезия. Кроме того, он оценил температуры перехода как для хлористого цезия, так и для хлористого аммония и получил качественное согласие с экспериментальными данными.

Несколько другой характер имеет работа Джекобса²⁾, который связал встречающийся при больших давлениях в галогенидах щелочных металлов фазовый переход с определяемыми на опыте значениями постоянных, более близкими к тем, которые употреблялись Борном и Майером в их первоначальной работе.

§ 14. Ионные радиусы. В § 4 главы I мы видели, что наименьшие расстояния между ионами в кристаллах галогенидов щелочных металлов обладают свойством аддитивности. Этот факт, отмеченный впервые Гольдшмидтом³⁾, позволяет представлять ионы данных кристаллов в виде твёрдых сфер, причём расстояние между ионами в положении равновесия будет равно просто тому расстоянию, на котором

¹⁾ A. M e y, Phys. Rev. 52, 339 (1937).

²⁾ R. B. J a c o b s, Phys. Rev. 52, 339 (1937).

³⁾ V. M. G o l d s c h m i d t, Skrifter det Norske Videnskaps (1926, 1927).

сферы приходят в соприкосновение. Грубо эта точка зрения подтверждается теорией Борна, согласно которой силы отталкивания между ионами меняются с расстоянием приблизительно в 10 раз быстрее сил притяжения. Однако представление о твёрдых сферах не может быть широко использовано при количественных расчётах. Некоторые из ограничений мы рассмотрим в последнем абзаце этого параграфа.

Можно получить величины ионных радиусов из кристаллографических данных лишь тогда, когда по крайней мере один радиус известен.

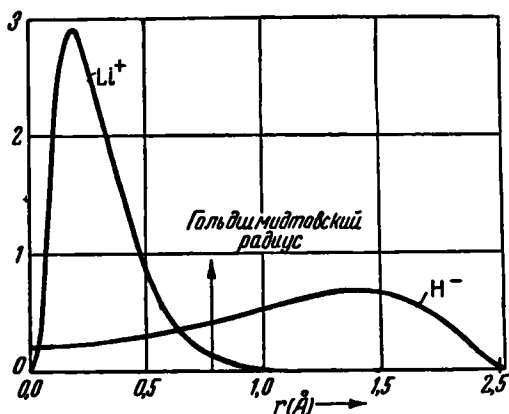


Рис. 83. Распределение заряда в ионах Li^+ и H^- по Гиллераасу и Бете. Вертикальная линия соответствует соприкосновению сфер с гольдшмидтовскими радиусами.

ных орбит этих ионов. Теоретических основ этой работы мы здесь касаться не будем. Однако можно сравнить величину радиуса Li^+ , полученного экспериментально (по радиусу F^-), с распределением плотности электронного облака Li^+ , рассчитанного методами современной квантовой механики²⁾ (рис. 83). Конечно, здесь нельзя говорить об определённом радиусе, однако вертикальная линия, соответствующая величине полученного Вазастьернасом радиуса, стоит в таком месте, где распределение практически кончается. Правая часть рис. 83 представляет собой распределение заряда в H^- . Эти кривые нанесены таким образом, что расстояние между их началами соответствует расстоянию $\text{Li}^+ - \text{H}^-$ в гидриде лития. В таблице XXXII дана сводка радиусов, определённых Гольдшмидтом на основе принципа аддитивности. Значения радиусов, определённых различными способами, согласуются друг с другом с точностью до $5^0/0$.

Гольдшмидт начал свою обширную работу по определению ионных радиусов, исходя из следующих значений для радиусов F^- и O^{--} : $\text{F}^- : 1,33 \text{ \AA}$; $\text{O}^{--} : 1,32 \text{ \AA}$.

Эти значения были получены Вазастьернасом¹⁾, который, сопоставляя результаты оптических наблюдений над фтором и кислородом с теоретическими данными квантовой теории^{*}) для дисперсии, смог определить радиусы внешних электронных

¹⁾ J. Wasastjernas, *Comm. Fenn.*, 1 (1923); 6 (1932).

^{*}) Имеется в виду теория дисперсии Крамерса-Гайзенберга. (Прим. пер.)

²⁾ E. Hülleraas, *Z. Physik* 54, 347 (1929); H. Bethe, *Z. Physik* 57, 815 (1929).

Таблица XXXII. Ионные радиусы по Гольдшмидту (в Å)

H ⁻ 1,27	Li ⁺ 0,78	Mn ⁺⁺ 0,91	O ⁻⁻ 1,32	Mg ⁺⁺ 0,78	Al ⁺⁺⁺ 0,57
F ⁻ 1,33	Na ⁺ 0,98	Fe ⁺⁺ 0,83	S ⁻⁻ 1,74	Ca ⁺⁺ 1,06	Se ⁺⁺⁺ 0,83
Cl ⁻ 1,81	K ⁺ 1,33	Co ⁺⁺ 0,82	Se ⁻⁻ 1,91	Sr ⁺⁺ 1,27	Y ⁺⁺⁺ 1,06
Br ⁻ 1,96	Rb ⁺ 1,49	Ni ⁺⁺ 0,78	Te ⁻⁻ 2,03	Ba ⁺⁺ 1,43	La ⁺⁺⁺ 1,22
J ⁻ 2,20	Cs ⁺ 1,65	Pb ⁺⁺ 1,32		Be ⁺⁺ 0,34	Ga ⁺⁺⁺ 0,62
	Tl ⁺ 1,49			Zn ⁺⁺ 0,83	In ⁺⁺⁺ 0,92
	Cu ⁺ 0,53			Cd ⁺⁺ 1,03	Tl ⁺⁺⁺ 1,05
	Ag ⁺ 1,0			Hg ⁺⁺ 1,12	

Другие авторы, принимая иные исходные данные, получали другие значения радиусов. Так, Хаггинс и Майер¹⁾, выбирая радиусы из уравнения Борна-Майера так, чтобы для ионов щелочных металлов и галогенов теория давала наблюдаемые значения для постоянной решетки, получили радиусы, приведенные в таблице XXXIII. Другими словами, в уравнении (12.7) они считали заданной величину b , а ионные радиусы выбирались так, чтобы уравнение (10.1) удовлетворялось при наблюдаемой постоянной решетки. Приведенные в таблице XXXIII величины значительно отличаются от данных Гольдшмидта.

При заданном значении расстояния между ближайшими ионами r_0 структура типа хлористого цезия имеет большую электростатическую энергию связи, чем структура типа хлористого натрия. Ввиду этого можно попытаться объяснить устойчивость структуры типа хлористого

натрия у большинства галогенидов щелочных металлов, пользуясь представлением о ионах как твердых сферах. Для этого нужно предположить, что ионы одного типа настолько велики, что ионы одинакового сорта в структуре хлористого цезия соприкасаются друг с другом при большем значении r_0 , чем ионы разных сортов в структуре хлористого натрия. Необходимым условием для этого, очевидно, должна быть настолько большая величина ионов одного сорта, что пары соприкасаются в структуре хлористого цезия при том междуионном расстоянии, которое наблюдается в структуре хлористого натрия. Для этого радиусы R_1 и R_2 должны удовлетворять условиям

$$R_1 \geq \frac{r_0}{\sqrt{3}}, \quad R_2 \leq \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right)r_0,$$

откуда для их отношения имеем неравенство

$$\frac{R_2}{R_1} < \sqrt{3} - 1 = 0,73.$$

¹⁾ M. L. Huggins and J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. 1, 643 (1933).

Таблица XXXIII. Радиусы ионов щелочных металлов и галогенов, найденные Хаггинсом и Майером (в Å).

Li ⁺ 0,475	F ⁻ 1,110
Na ⁺ 0,875	Cl ⁻ 1,475
K ⁺ 1,185	Br ⁻ 1,600
Rb ⁺ 1,320	J ⁻ 1,785
Cs ⁺ 1,455	

Если воспользоваться радиусами Гольдшмидта, то оказывается, что KF , RbF , $RbCl$ и CsF не удовлетворяют этим условиям. Более того, ни одно из разумных и внутренне непротиворечивых изменений системы радиусов не приводит к выполнению этого условия для гранцентрированных решёток галогенидов щелочных металлов.

Непригодность модели твёрдых сфер становится понятной, если учесть сказанное в предыдущих параграфах. Устойчивость любой структуры ионного кристалла определяется весьма тонким сочетанием сил нескольких типов.

§ 15. Следствия из отклонений от соотношений Коши-Пуассона. Выше в этой главе мы всюду предполагали, что ионы сферически симметричны и силы их взаимодействия также сферически симметричны. Если бы это предположение выполнялось в точности, три упругие постоянные ¹⁾ c_{11} , c_{12} и c_{44} для кубических кристаллов должны были бы

¹⁾ Для упругих постоянных мы будем пользоваться обозначениями Фохта (см. *W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1910*, переиздана в 1928 г.). Пусть X_1, X_2, X_3 будут нормальными, а X_4, X_5, X_6 — касательными компонентами тензора напряжений, x_1, x_2, x_3 — нормальными, а x_4, x_5, x_6 — касательными компонентами тензора деформаций. Тогда закон Гука, дающий связь между этими двумя тензорами, запишется в виде

$$X_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} x_j,$$

где c_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) — 36 упругих постоянных. Если $E(x_1, \dots, x_6)$ — энергия единицы объёма кристалла, выраженная через тензор деформаций, то из связи между силой, работой и энергией следует

$$E(x_1, \dots, x_6) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} c_{ij} x_i x_j,$$

следовательно,

$$c_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad \text{и} \quad c_{ij} = c_{ji}.$$

Таким образом, из 36 упругих постоянных независимыми являются только 21. Для кубических кристаллов имеют место также ещё дополнительные соотношения

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{23} = c_{31}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66},$$

причём, если оси координат выбраны так, что они совпадают с осями кристалла, то остальные постоянные равны нулю. Следовательно, в этом случае имеются только три независимые постоянные. В гексагональных кристаллах имеют место соотношения

$$c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}),$$

причём, если ось z выбрана в направлении гексагональной оси, то все остальные постоянные, кроме c_{12} , равны нулю.

Если силы взаимодействия в кристалле являются центральными, то имеют место дополнительные соотношения Коши-Пуассона, которые в случае кубических и гексагональных кристаллов записываются соответственно

$$c_{12} = c_{44} \quad \text{и} \quad c_{12} = c_{44}, \quad c_{11} = \frac{3}{2} c_{12}.$$

удовлетворять условию Коши-Пуассона

$$c_{12} = c_{44}.$$

Представленные на рис. 84 результаты измерений Розе¹⁾ показывают, что для хлористого натрия при низких температурах это соотношение не выполняется, причём расхождение порядка 10⁰%. Аналогичные измерения²⁾ для окиси магния обнаружили расхождение между c_{12} и c_{44} приблизительно на 50⁰%. Напрашивается вопрос, как это расхождение скажется на борновской теории?

Все члены в уравнении Бориа-Майера могут быть разделены на два класса, именно — электростатический член f_1 (медленно меняющаяся функция r) и все остальные члены f_2 , меняющиеся сравнительно быстро.

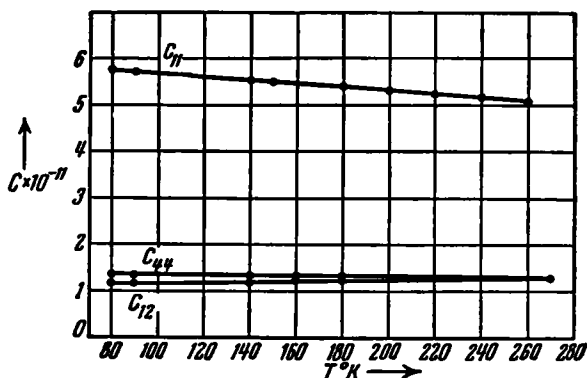


Рис. 84. Температурная зависимость трёх упругих постоянных хлористого натрия. c_{44} и c_{12} пересекаются при 270° К. (По Розе.)

Первый член в точности известен. Хотя распределение заряда может быть и не точно сферически симметричным, однако возникающий из-за этого возмущения добавочный член меняется быстрее, чем $1/r^0$, и может быть отнесён в f_2 . Отсюда следует, что невыполнение условий Коши-Пуассона обусловлено нарушением сферической симметрии некоторых членов в f_2 .

Выше мы видели, что для равновесного расстояния между ионами абсолютная величина f_1 примерно в 10 раз больше чем f_2 , хотя силы $\frac{df}{dr}$ в обоих случаях равны. Возрастание роли f_2 при переходе от энергии к силам является непосредственным следствием более быстрого из-

1) F. C. Rose, Phys. Rev. 49, 50 (1936).

2) Данные, полученные Квимби, Баламутом и Розе для окиси магния, появились в работе Barnes, Brattain a. Seitz, Phys. Rev. 48, 582 (1935). См. также поправку, Phys. Rev. 49, 405 (1936); M. A. Durand, Phys. Rev. 50, 449 (1936).

менения f_2 . Особенно ясным это становится при использовании старой формы для члена, соответствующего отталкиванию, а именно — b/r_0^n , где n — порядка 10. Отношение этого члена к электростатическому равно

$$\frac{b}{Ar^n-1} = \frac{1}{n},$$

в то время как отношение для производных в n раз больше. Далее, получаем, что f_2'' в 10 раз больше чем f_1' , откуда мы можем заключить, что упругие постоянные, выражающиеся через вторые производные от энергии, в первую очередь определяются членом f_2 . Следовательно, измерения упругих постоянных показывают, что мы ошибаемся в определении f_2 на 10% в случае хлористого натрия и на 50% в случае окиси магния. Так как в энергии связи f_2 составляет приблизительно $1/10$, то ошибка в определении этой энергии составляет 1% в первом случае и 5% — во втором. Однако различия в энергиях различных кристаллографических форм того же порядка величины, как и эти ошибки. Отсюда, повидимому, следует, что эти энергии достаточно точно можно вычислить лишь тогда, когда в теорию Борна-Майера будет соответствующим образом включена та часть f_2 , которая не является сферически симметричной.

§ 16. Поверхностная энергия. Одним из факторов, определяющих, будет ли данная кристаллографическая плоскость плоскостью спайности или нет, является её поверхностная энергия, т. е. отнесённая к единице площади энергия σ , необходимая для разделения кристалла по этой плоскости. Обычно эта энергия определяется таким образом, что учитываются поверхности обеих получающихся половин кристалла. Поверхностные энергии кристаллов типа хлористого натрия были рассчитаны на основе ионной теории Маделунгом¹⁾, Борном и Штерном²⁾ и Ямадой³⁾. Маделунг, учитывая только электростатические силы, нашёл, что энергия грани (100) составляет на единицу площади $0,520 e^2/a^8$, где a — длина ребра куба элементарной ячейки. Борн и Штерн, уточняя, учли также и силы отталкивания; они нашли для плоскостей (100) и (110)

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{100} &= 0,116 \frac{e^2}{a^8}, \\ \sigma_{110} &= 0,315 \frac{e^2}{a^8}. \end{aligned} \right\} \quad (16.1)$$

Вторая величина приблизительно в 2,7 раза больше первой, откуда следует, что каменная соль по плоскости (100) будет раскалываться легче, чем по плоскости (110). Этот результат подтверждается экспе-

¹⁾ E. Madelung, Phys. Z. 19, 524 (1918); 20, 494 (1919).

²⁾ M. Born u. O. Stern, Sitzb. preuss. Akad. Wiss., 901 (1919).

³⁾ M. Yamada, Phys. Z. 24, 364 (1923); 25, 52 (1924).

риментом, поскольку только плоскости (100) являются плоскостями спайности. В обеих цитированных выше работах предполагалось, что расстояния между ионами около поверхности те же, что и внутри кристалла. Однако Маделунг показал, что должно быть небольшое сокращение расстояния между ионами в направлении, перпендикулярном к поверхности (100).

Ямада, продолжив вычисления Борна и Штерна, получил σ для всех граней, нормали которых лежат в плоскости (100). Как частный случай, это включает также и плоскости, эквивалентные (100) и (110). Полученные им результаты для σ изображены в виде полярной диаграммы на рисунке 85, где полярным углом служит угол между направлением [100] и нормалью к плоскости. Из рисунка видно, что для плоскости (100) σ имеет относительный минимум, в то время как для плоскости (110) σ имеет относительный максимум. Ямада показал также, что поверхностная энергия плоскости (100) меньше чем у любой другой плоскости, так что величина σ для (100) является абсолютным минимумом для трёхмерной σ -поверхности.

Г. В. Вульф¹⁾ показал, что при помощи полярной диаграммы такого типа можно определить форму кристалла, соответствующую наименьшей поверхностной энергии. Для этого нужно найти огибающую плоскостей, ортогональных к линиям, проходящим через начало координат, и проведённых через точки пересечения этих линий с поверхностью на полярной диаграмме. Легко видеть, что в двухмерном случае, соответствующем результатам Ямады, такой кривой будет пунктирный квадрат, изображённый на рис. 85. Соответственно в трёхмерном случае будет куб. Чтобы получить условия термодинамического равновесия выше абсолютного нуля, построение Вульфа нужно применить к полярной диаграмме свободной энергии.

Если бы ионные кристаллы были идеальными, то, зная поверхностную энергию, можно было бы определить разрушающие напряжения. Согласно Поляни²⁾, мы можем предположить, что силы взаимодей-

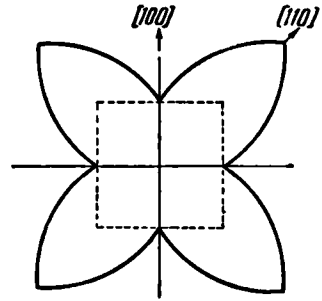


Рис. 85. Векторная диаграмма поверхностной энергии кристаллов с решёткой типа хлористого натрия. Полярным углом является угол между нормалью к ограничивающей кристалл плоскости и направлением [100]. Хотя этот чертёж относится к плоскостям, нормали к которым лежат в главной плоскости, минимум в направлении [100] является абсолютным. Пунктирная кривая соответствует определённой по методу Вульфа форме кристалла с наименьшей поверхностной энергией. (По Ямада.)

¹⁾ G. Wulff, Z. Krist. 34, 449 (1901). [Г. В. Вульф, Основы кристаллографии, М., 1923. (Прим. ред.)]

²⁾ M. Polanyi, Z. Physik 7, 323 (1921).

ствия между двумя разделёнными кристаллическими плоскостями существуют только на расстояниях Δl до 10 \AA , и приближённо определить разрушающее усилие S при помощи такого энергетического соотношения:

$$2\sigma \cong \Delta l \cdot S, \quad (16.2)$$

где σ — поверхностная энергия, отнесённая к единице площади. Величина σ для хлористого натрия даётся первым из уравнений (16.1) и равна 147 эрг/см^2 , что соответствует величине S , приблизительно равной $300 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2$. На опыте обычно наблюдаются в сотни раз меньшие значения. Цвикки¹⁾ провёл более точные вычисления на основе ионной теории и получил

$$S = 2000 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2,$$

что ещё больше расходится с экспериментом. Поскольку измерения поверхностного натяжения расплавленных солей дают величины σ , сравнительно хорошо соответствующие полученным теоретически, то нужно думать, что и для кристаллической решётки вычисления S не дают большой ошибки.

В настоящее время можно уверенно сказать, что расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями разрушающих усилий обусловлено отклонением решёток от идеальных. Это объяснение впервые было предложено Гриффицем²⁾, который предположил, что основную роль играют мелкие поверхностные трещины. Более совершенная теория была развита Тейлором³⁾. Однако здесь эту работу мы рассматривать не будем⁴⁾.

1) F. Zwicky, Phil. Trans. Roy. Soc. 221, 163 (1920).

2) A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. 221, 163 (1920).

3) G. I. Taylor, Trans. Faraday Soc. 24, 121 (1928); Proc. Roy. Soc. 145, 362, 388 (1934).

4) Е. Шмид и В. Боас, Пластичность кристаллов, ГОНТИ, 1938; С. F. Elam, The Distortion of Metal Crystals, Oxford Univ. Press, 1935, а также доклад на эту тему на конференции в Бристоле, Proc. Phys. Soc., Janagar, 1940. [См. также обзор М. В. Классен-Неклюдовой и Т. А. Конторовой, УФН, т. XXVI, вып. 2, стр. 217 (1944); Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947. (Прим. ред.)]

§ 17. Введение. В главе I мы видели, что при понижении температуры удельная теплоёмкость почти всех простых твёрдых тел монотонно убывает, стремясь к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Классическая теория не объясняла этот факт сколько-нибудь удовлетворительно. Качественное объяснение его Эйнштейном¹⁾ на основе квантовой теории явилось одним из первых успехов этой теории. Эйнштейн считал (что делалось и до него), что простой кристалл может рассматриваться как совокупность атомных осцилляторов; эти осцилляторы колеблются с одной и той же собственной частотой. Кроме того, он предположил, что разрешённые энергетические уровни этих осцилляторов являются целыми кратными $h\nu$, где ν — частота колебаний, а h — постоянная Планка. В классической механике энергетический спектр принимался непрерывным, что вместе с классической статистической механикой приводило при всех температурах к закону Дюлонга и Пти. Применяя теорему Больцмана к постулированной совокупности квантовых осцилляторов, Эйнштейн нашёл, что качественно можно объяснить наблюдаемое спадание удельной теплоёмкости.

Несколькими годами позднее Дебай²⁾ показал, что основное количественное расхождение между результатами Эйнштейна и опытом может быть устранено при помощи более тщательного анализа собственных колебаний простого твёрдого тела. Предположение Эйнштейна о том, что все осцилляторы колеблются с одинаковой частотой, было заменено более точным. Одним из замечательных результатов, полученных Дебаем, является предсказание того, что вблизи абсолютного нуля удельная теплоёмкость меняется по закону T^3 . Во многих случаях этот закон справедлив в широком интервале температур; однако иногда он не выполняется.

Приблизительно в то же время, что и Дебай, Борн и Карман³⁾ развили свой метод определения собственных колебаний твёрдого тела. Хотя их метод базируется на совершенно точных принципах атомной

1) A. Einstein, Ann. Physik 22, 180, 800 (1906); 34, 170 (1911).

2) P. Debye, Ann. Physik 39, 789 (1912).

3) M. Born и E. Karman, Physik. Z. 13, 297 (1912); 14, 15 (1913).

динамики и поэтому более точен, чем дебаевский, результаты Дебая так хорошо согласовались с имеющимся экспериментальным материалом, что его теория была признана достаточно точной для практических целей. Только в последнее время был обнаружен целый ряд отклонений от дебаевской теории в низкотемпературной области, где как раз нужно было ожидать, что она наиболее точна. Поэтому Блэкменом¹⁾ был вновь поднят вопрос об определении частотного спектра, причём оказалось, что метод Борна и Кармана даёт близкие к наблюдаемым кривым для теплоёмкости, однако работа Блэкмена, в сущности, является качественной, и поэтому пока остаётся неясным, как в действительности могут быть объяснены низкотемпературные аномалии*).

На всех трёх этапах развития теории теплоёмкости (Эйнштейн, Дебай и Борн — Карман — Блэкмен) делалось предположение о том, что межатомные силы подчиняются закону Гука. В настоящей главе мы также будем ограничиваться этим приближением. Однако на кривых удельной теплоёмкости им не охватываются некоторые детали, которые обусловлены двумя причинами: ангармоническим членом в силах взаимодействия и тепловым возбуждением электронов. Подробнее эти вопросы будут изложены позднее. Можно думать, что ангармонический член во взаимодействии обуславливает следующие явления: а) аномальные пики на кривых удельной теплоёмкости молекулярных кристаллов типа твёрдого метана и ионных кристаллов, в частности, хлористого аммония; б) часть отклонения от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах. Электронное взаимодействие, несомненно, в свою очередь ответственно за: а) линейную температурную зависимость удельной теплоёмкости некоторых металлов вблизи абсолютного нуля, б) аномальные пики на кривых удельной теплоёмкости ферромагнитных металлов и парамагнитных солей и в) часть отклонений от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах — в частности те, которые наблюдаются у металлов переходной группы.

§ 18. Энергия системы осцилляторов. В § 22, б. уже показано, что кристалл, содержащий N атомов, взаимодействующих по закону Гука, в механическом отношении эквивалентен совокупности $3N$ независимых осцилляторов. Следовательно, полная средняя энергия \bar{E} та-

¹⁾ M. Blackman, Z. Physik 86, 421 (1933); Proc. Roy. Soc. 148, 384 (1935); 159, 416 (1937); Proc. Cambridge Phil. Soc. 33, 94 (1937).

* Со времени выхода американского издания этой книги вопрос о низкотемпературных аномалиях теплоёмкости твёрдых тел подвергался широкой дискуссии в основном в связи с работами индийских физиков (см. C. V. Raman с сотрудниками, Symposium of papers on the thermal energy of crystalline solids, Proc. Ind. Acad. Sci. 14, 459 (1941). См. также Proc. Ind. Acad. Sci. 18, 298 (1943). Был получен ряд новых экспериментальных данных, однако попытки объяснить эти аномалии теоретически, повидимому, несостоятельны; см. M. Born, Proc. Roy. Soc. 180, 397 (1942); M. Born, Rev. of Mod. Phys. 17, 245 (1945). (Прим. перев.)

кого кристалла равна сумме средних энергий отдельных осцилляторов. Получим выражение для средней энергии осциллятора, предполагая дискретность его энергетических уровней, как это следует из квантовой механики.

Относительная вероятность ¹⁾ пребывания системы в i -ом состоянии с энергией ε_i и с g_i -кратным вырождением равна

$$r_i = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (18.1)$$

Отсюда для абсолютной вероятности p_i получаем:

$$p_i = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}, \quad (18.2)$$

где суммирование производится по всем уровням. Средняя энергия системы $\bar{\varepsilon}$ будет, очевидно,

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i p_i \varepsilon_i = \frac{\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}. \quad (18.3)$$

что эквивалентно

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (18.4)$$

Сумму

$$\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

мы обозначим через f и назовём суммой состояний.

Рассмотрим выражение (18.3) для гармонического осциллятора, энергетические уровни которого, в соответствии с квантовой теорией, даются соотношением

$$\varepsilon = nh\nu, \quad (18.5)$$

где n пробегает все целочисленные значения, а ν — собственная частота осциллятора. В этом случае уровни не вырождены, так что

¹⁾ Изложение теоремы Больцмана можно найти в различных руководствах по статистической механике. См., например, Л. Бриллюэн, Квантовая статистика. ОНТИ, 1934. [Ландау и Лифшиц, Статистическая физика. ОНТИ, 1940. М. А. Леонтович, Статистическая физика. ГТТИ, 1944 (Прим. ред.).] Е. Н. Kennard, Kinetic Theory of Gases, New York, 1938.

$g_i = 1$. Следовательно, сумма состояний системы будет

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\frac{h\nu}{kT}})^n = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (18.6)$$

Согласно (18.4) средняя энергия будет

$$\bar{\varepsilon} = \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (18.7)$$

откуда для полной средней энергии совокупности $3N$ осцилляторов с различными частотами ν_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$) получаем:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}. \quad (18.8)$$

В тех случаях, когда распределение частот описывается интегрируемой функцией, сумма может быть заменена интегралом. Ниже мы увидим, что это обычно имеет место, и, следовательно,

$$\bar{E} = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} q(\nu) d\nu, \quad (18.9)$$

где $q(\nu) d\nu$ — количество осцилляторов, частоты которых лежат в интервале от ν до $\nu + d\nu$, ν_m — максимальная частота осцилляторов. Очевидно, $q(\nu)$ должно удовлетворять уравнению

$$\int_0^{\nu_m} q(\nu) d\nu = 3N. \quad (18.10)$$

Производные от (18.8) или (18.9) по T представляют собой молекулярную теплоёмкость C_V , если взять $N = N_m$, где N_m — число атомов в моле. В общем случае мы имеем:

$$C_V = \sum_{i=1}^{3N_m} k \left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1\right)^2} \quad (18.11)$$

или, когда применимо (18.9),

$$C_V = \int_0^{\nu_m} k \left(\frac{h\nu}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} q(\nu) d\nu. \quad (18.11a)$$

Выражение под знаком суммы в (18.11)

$$k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (18.12)$$

монотонно возрастает с температурой. Оно равно нулю при $T=0$ и стремится к постоянному пределу k при неограниченном возрастании T ; характер этого изменения виден из рис. 86. Ясно, что любая сумма

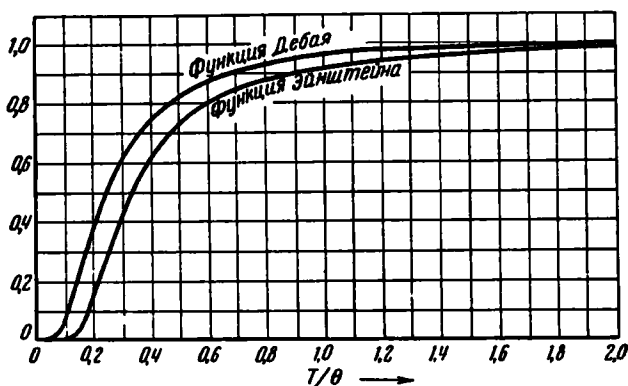


Рис. 86. Сравнение кривых удельной теплоёмкости по Эйнштейну и Дебаю. Фигурирующая в теории Эйнштейна частота взята равной максимальной дебаевской частоте.

(или интеграл) таких членов с положительными коэффициентами будет также монотонно возрастающей функцией. Следовательно, мы можем сказать, что C_V является функцией, возрастающей с температурой, независимо от характера распределения частот. Это заключение имеет силу только тогда, когда междуатомные силы подчиняются закону Гука и электронная часть удельной теплоёмкости отсутствует. Так как при kT , много большем $h\nu_m$, выражение (18.12) равно k , то в этом случае сумма (18.11) даёт

$$C_V = 3N_m k = 3nR,$$

где R — газовая постоянная, а n — число атомов в молекуле кристалла. Таким образом, при высоких температурах для совокупности осцилляторов мы имеем закон Дюлонга и Пти. Это соответствует случаю, когда квантовая теория вырождается в классическую, т. е. когда h стремится к нулю.

Для дальнейшего развития теории необходимо знать функцию распределения частот. В следующем параграфе будет рассмотрено несколько случаев, соответствующих различным предположениям относительно вида этой функции.

§ 19. Функция распределения частот.

а) *Распределение частот по Эйнштейну.* Ради простоты Эйнштейн¹⁾ предположил, что атомы твёрдого тела колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ν . Тогда выражение под суммой в (18.8) постоянно, и, следовательно,

$$\bar{E} = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (19.1)$$

а

$$C_V = 3nR \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = 3nR f_E \left(\frac{h\nu}{kT} \right). \quad (19.2)$$

f_E называется функцией удельной теплоёмкости Эйнштейна (см. рис. 86). Параметр ν в (19.2) обычно выбирается таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной кривых. Обычно он оказывается в инфракрасной области. Как правило, ту часть кривых теплоёмкости, где C_V больше $3nR/2$, можно хорошо совместить с теоретической кривой Эйнштейна; в области же низких температур этого сделать не удаётся. В главе I было указано, что экспериментальные данные при низких температурах дают для теплоёмкости спадание по закону T^3 , в то время как (19.2) даёт закон

$$3nR \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

т. е. спадание получается более быстрым. Подробным сравнением экспериментальных и теоретических данных мы займёмся после изложения теорин Дебая.

б) *Распределение частот по Дебаю.* Дебай²⁾ указал, что возможные частоты в твёрдом теле изменяются от очень низких, соответствующих звуковым волнам, до очень высоких, соответствующих максимумам поглощения в инфракрасной области. Поскольку в низкотемпературной части кривой теплоёмкости роль низкочастотных осцилляторов больше, чем высокочастотных, можно предвидеть, что предположение Эйнштейна, пренебрегающее длинными волнами, даст при очень низких температурах преуменьшённое значение теплоёмкости.

Согласно Дебаю, более точное распределение частот может быть найдено, если рассматривать кристалл как сплошную среду, с не зависящими от частоты упругими постоянными. В первоначальной упрощённой трактовке Дебая среда предполагалась изотропной. Вместо этого можно пользоваться истинными упругими постоянными. На этом более точном пути затруднительно не столько нахождение нормальных

¹⁾ Einstein, *цит. выше.*

²⁾ Debye, *цит. выше.*

частот колебаний, сколько выраженные в подходящей аналитической форме функции плотности частот. При наличии же изотропии функция распределения выражается просто, так как частоты не зависят от направления распространения. Мы начнём с упрощённой трактовки, а более сложный случай рассмотрим позднее.

Следует помнить следующее важное обстоятельство. У сплошной среды имеются все частоты колебаний от нуля до бесконечности, соответствующие всем длинам волн от бесконечности до нуля. В реальном же теле не имеет смысла рассматривать волны, длина которых меньше, чем межатомное расстояние. Для простого случая это

показано на рис. 87. Поперечное смещение частиц на этом рисунке одинаково хорошо может быть описано как функцией a , так и b , а также бесконечным числом более коротких волн, имеющих одинаковые амплитуды в точках, где расположены атомы.

Это же самое следует и из того факта, что система, содержащая N атомов, имеет $3N$ степеней свободы, в то время как сплошная среда имеет их бесконечное количество. Это ограничение степеней свободы не имеет места, если рассматривать среду как сплошную. Необходимо, следовательно, ввести какое-то условие, ограничивающее число степеней свободы, используемое при определении удельной теплоёмкости. Это удобно, в частности, сделать, пренебрегая всеми частотами, лежащими выше частоты ν_m , определяемой соотношением

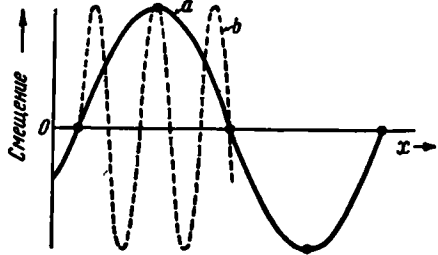


Рис. 87. Пример того, как заданное периодическое распределение смещений в решётке может быть описано двумя различными синусоидами a и b . Волновые числа σ_a и σ_b этих синусоид удовлетворяют соотношению $\sigma_b = \sigma_a + 1/l$, где l — постоянная решётки.

$$\int_0^{\nu_m} f(\nu) d\nu = 3N, \quad (19.3)$$

где $f(\nu)$ — функция распределения для сплошной среды. Это, конечно, не единственный путь отбора собственных колебаний. Например, это же можно сделать, налагая ограничение не на частоту, а на длину волны. Вопрос об отборе собственных колебаний не возникает, если они определяются путём микроскопического рассмотрения среды, как это сделано в §§ 20, 21 и 22, ибо этот метод автоматически даёт $3N$ вполне определённых собственных колебаний.

Рассмотрим изотропную среду в виде прямоугольного параллелепипеда, ограниченного шестью плоскостями $x=0$, $x=L_x$, $y=0$,

$y = L_y$, $z = 0$, $z = L_z$. Уравнения распространения продольных и поперечных колебаний в этой среде будут соответственно

$$\Delta u_l = \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 u_l}{\partial t^2}, \quad (19.4a)$$

$$\Delta u_t = \frac{1}{c_t^2} \frac{\partial^2 u_t}{\partial t^2}, \quad (19.4b)$$

где u_l и u_t — амплитуды колебаний, а c_l и c_t — скорости распространения. Эти скорости выражаются через две упругие постоянные изотропной среды соотношениями¹⁾

$$c_l = \sqrt{\frac{m}{c_{11}}}, \quad c_t = \sqrt{\frac{2m}{c_{11} + c_{12}}},$$

где m — плотность.

Для отыскания собственных колебаний нужно использовать граничные условия, зависящие от конкретных физических условий, в которых находится тело. Поскольку оказывается, что собственные частоты мало чувствительны к выбору граничных условий, мы предположим для простоты, что ограничивающие тело плоскости твёрдо закреплены. Тогда граничным условием будет равенство нулю амплитуды u на этих плоскостях. При этом условии собственные колебания будут равны:

$$u_l = A_l \sin \frac{\pi n_x x}{L_x} \sin \frac{\pi n_y y}{L_y} \sin \frac{\pi n_z z}{L_z} \sin 2\pi \nu_l t, \quad (19.5a)$$

$$u_t = A_t \sin \frac{\pi n_x x}{L_x} \sin \frac{\pi n_y y}{L_y} \sin \frac{\pi n_z z}{L_z} \sin 2\pi \nu_t t, \quad (19.5b)$$

где n_i — произвольные целые числа, а A_i — постоянные. Соответствующие n_i частоты ν_l и ν_t даются соотношениями

$$\nu_l^2 = \frac{c_l^2}{4} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (19.6a)$$

$$\nu_t^2 = \frac{c_t^2}{4} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (19.6b)$$

¹⁾ Упругие постоянные c_{ij} в изотропной среде связаны соотношениями см. сноску на стр. 108)

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{23} = c_{31},$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2},$$

а все остальные равны нулю. Следовательно, имеются только две независимые постоянные. Уравнения распространения волн в такой среде сводятся к (19.4a) и (19.4b). См., например, W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, стр. 587 (Teubner, Leipzig, 1928); G. Joos, *Theoretical Physics*, New York (1934). [На русском яз. см. Ляв, *Математическая теория упругости*. ОНТИ НКТП СССР, 1935; Ландау и Лифшиц, *Механика сплошных сред*. ГТТИ, 1944. (*Прим. ред.*.)]

Каждой совокупности чисел n_x , n_y , n_z соответствуют три независимых вида собственных колебаний, именно: две поперечные волны с частотой ν_i и одна продольная с частотой ν_r . Величины

$$\lambda_x = \frac{2L_x}{n_x}, \quad \lambda_y = \frac{2L_y}{n_y}, \quad \lambda_z = \frac{2L_z}{n_z} \quad (19.7)$$

представляют собой длины волн колебаний (19.5а) и (19.5б), измеренные соответственно вдоль направлений x , y и z . Обратные величины дают числа волн, укладывающихся на единице длины, или *компоненты волнового вектора* σ_x , σ_y и σ_z :

$$\sigma_x = \frac{n_x}{2L_x}, \quad \sigma_y = \frac{n_y}{2L_y}, \quad \sigma_z = \frac{n_z}{2L_z}. \quad (19.8)$$

Частоты (19.6а) и (19.6б) через эти величины выражаются так:

$$\begin{aligned} \nu_i &= c_i \sigma, \\ \nu_r &= c_r \sigma, \end{aligned} \quad (19.6в)$$

где

$$\sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2}. \quad (19.9)$$

Стоячая волна (19.5) может рассматриваться как сумма бегущих волн, выражающихся через экспоненциальные функции вида

$$Ae^{i \cdot 2\pi (\sigma r - \nu t)}, \quad (19.10)$$

где A — постоянная, σ — постоянный вектор с компонентами σ_x , σ_y и σ_z , ν — частота волны, r — радиус-вектор, компонентами которого являются декартовы координаты x , y , z . В каждый данный момент фаза выражения (19.10) постоянна во всех точках, удовлетворяющих условию

$$\sigma r = \text{const.},$$

т. е. на плоскостях, перпендикулярных к направлению σ . Следовательно, эти плоскости являются волновым фронтом. Расстояние по нормали между плоскостями, на которых фаза отличается на 2π , очевидно, равно $1/|\sigma|$. Следовательно, $|\sigma|$ является величиной, обратной длине волны; другими словами, — это волновое число, равное числу длин волн, укладывающихся в единице длины перпендикулярно к фронту волны. По этой причине σ называется волновым вектором. Фаза выражения (19.10) постоянна в точках, удовлетворяющих уравнению

$$\sigma r - \nu t = \text{const.},$$

которое описывает движение волнового фронта в направлении σ со скоростью, равной $\nu/|\sigma|$. Стоячая волна (19.5) может быть получена сложением шестнадцати функций типа (19.10) с разными знаками перед y и тремя компонентами σ .

Число собственных колебаний, имеющих величину σ , меньшую чем некоторое σ' , удобно подсчитывать следующим образом: три непрерывные переменные σ_x , σ_y и σ_z откладываются по трём осям координатной системы. Точки, определяемые соотношениями (19.8), находятся в положительном октанте этой системы координат и располагаются в узлах простой кубической решётки. В этой же системе координат уравнение $\sigma = \sigma'$ определяет сферу, причём объём этой сферы, лежащий в положительном октанте, равен $\frac{1}{6} \pi \sigma'^3$. Так как приходящийся на каждую точку средний объём равен $1/8 L_x L_y L_z$, то полное число точек, лежащих в этом объёме, будет

$$L_x L_y L_z \frac{4}{3} \pi \sigma'^3; \quad (19.11)$$

это может быть записано так:

$$V \frac{4}{3} \pi \sigma'^3, \quad (19.12)$$

где V — объём всего кристалла.

Каждой точке (19.8) соответствуют три собственных колебания, следовательно, полное количество собственных колебаний, для которых σ меньше чем σ' , будет

$$N(\sigma') = V 4\pi \sigma'^3. \quad (19.13)$$

Уравнение $\nu = \nu'$ в пространстве σ определяет две сферы, одна из которых соответствует продольным, а другая поперечным колебаниям. Радиусы их равны соответственно

$$\sigma'_l = \frac{\nu'}{c_l}, \quad \sigma'_t = \frac{\nu'}{c_t}. \quad (19.14)$$

Из (19.12) мы видим, что число точек в первой сфере равно $\frac{4}{3} \pi \sigma_l'^3$, а во второй $\frac{4}{3} \pi \sigma_t'^3$. Следовательно, полное число собственных колебаний, имеющих частоты, меньшие чем ν' , будет

$$N(\nu') = V \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu'^3, \quad (19.15)$$

так как каждой величине σ соответствуют одно продольное и два поперечных колебания. Определим среднюю скорость c из равенства

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (19.16)$$

Тогда (19.15) запишется в виде

$$N(\nu') = V \frac{4\pi}{c^3} \nu'^3. \quad (19.17)$$

В случае анизотропной среды соответствующее выражение не может быть получено так просто, так как зависимость ν от σ_x , σ_y и σ_z обычно не получается столь простой, как в (19.6a) и (19.6b).

Дебай определяет максимальную частоту ν_m , полагая (19.17) равным $3N$, где N — число атомов в твёрдом теле. Кроме того, он предполагает, что число собственных колебаний, имеющих частоты между ν' и $\nu' + d\nu'$, получается дифференцированием (19.17), что эквивалентно тому, что функция распределения $f(\nu)$ в (18.9), стр. 116, берётся в виде

$$f(\nu) = 3V \frac{4\pi}{c^3} \nu^2. \quad (19.18)$$

Теперь соотношение (18.9), запишется

$$\bar{E} = \frac{V12\pi h}{c^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (19.19)$$

Полагая $N(\nu') = 3N$, мы можем в (19.17) исключить c . Тогда \bar{E} будет

$$\bar{E} = \frac{9Nh}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (19.20)$$

Далее, мы можем обозначить $x = h\nu/kT$, и тогда (19.20) запишется в виде

$$\bar{E} = 9Nh\nu_m \left(\frac{kT}{h\nu_m}\right)^4 \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (19.21)$$

Следовательно, молекулярная теплоёмкость равна

$$C_V = 9nR \left(\frac{kT}{h\nu_m}\right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{e^{xx^4} dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (19.22)$$

Согласно Дебаю, мы определим характеристическую температуру θ_D при помощи уравнения $k\theta_D = h\nu_m$ и запишем (19.22) в виде

$$C_V = 3nR f_D \left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (19.23)$$

где

$$f_D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^{xx^4}}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (19.24)$$

Функция $f_D(x)$ изображена на рис. 86 вместе с функцией Эйнштейна. Отметим, что f_D стремится к нулю, как $(T/\theta_D)^3$.

Из рис. 88 видно¹⁾, насколько данные для атомной теплоёмкости ряда простых твёрдых тел укладываются на кривую Дебая. Возвратившись к рис. 86, мы видим, что при низких температурах функция Эйнштейна значительно хуже соответствует опыту. В таблице XXXIV приведены значения θ_D , определённые из кривых такого же типа, как и на рис. 88.

Т а б л и ц а XXXIV. Дебаевская характеристическая температура твёрдых тел

Вещество	θ_D	Вещество	θ_D
Металлы		Металлы	
Na	150	Al	390
K	100	Ga	125
Cu	315	In	100
Ag	215	Tl	100
Au	170	La	150
Be	1000	Ti	350
Mg	290	Zr	280
Ca	230	Hf	213
Sr	170	Ge	290
Zn	250	Sn	260
Cd	172	Pb	88
Hg	96	Sb	140
Cr	485	Bi	100
Mn	350	Ta	245
Fe	420	W	310
Co	385	Re	300
Ni	375	Os	250
Mo	380	Ir	285
Ru	400	Pt	225
Rh	370		
Pd	275		
Ионные кристаллы		Ионные кристаллы	
KCl	227	CaF ₂	474
NaCl	281	FeS ₂	645
KBr	177		
AgCl	183		
AgBr	144		

1) См. хотя бы таблицы Ландольт-Борнштейна.

Средняя скорость c связана с характеристической температурой соотношением

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{hc}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (19.25)$$

Борн и Карман¹⁾, используя полученные при комнатной температуре значения упругих постоянных, обнаружили очень хорошее совпадение наблюдаемых и вычисленных характеристических температур для алюминия, меди, серебра, свинца, хлористого натрия и хлористого калия для температур выше 25° К. Такое же совпадение Гопфом и

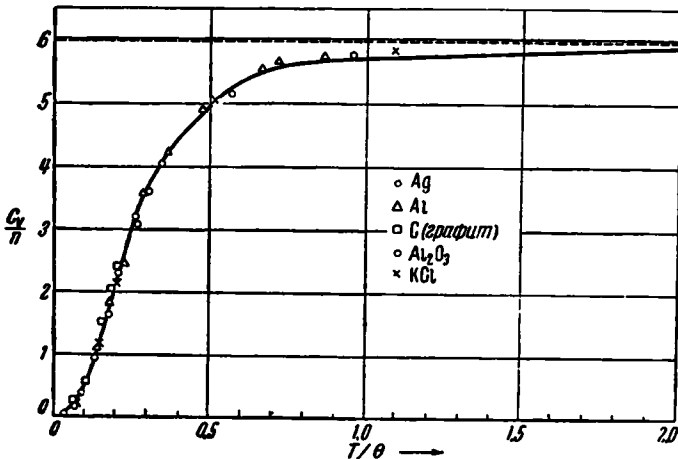


Рис. 88. Сравнение дебаевской кривой удельной теплоёмкости с наблюдаемыми значениями для некоторых простых веществ.

Лехнером²⁾ было найдено для фтористого кальция и сернистого железа, а также Шредингером³⁾ для железа и углерода. Эйкен⁴⁾ показал, однако, что если вместо этого взять значения упругих постоянных при абсолютном нуле, то такое совпадение обычно пропадает. Таблица XXXV содержит сравнение вычисленных таким образом и наблюдаемых значений θ_D для меди, серебра и алюминия. Замечаем, что θ_D вычисленная по данным при абсолютном нуле, больше наблюдаемых значений. Различие такого характера нужно ожидать во всех тех случаях, когда наблюдаемое θ_D совпадает с вычисленным по данным для комнатной температуры, так как упругие постоянные с понижением температуры возрастают.

¹⁾ Борн и Карман, *цит. выше*.

²⁾ L. Hopf u. C. Lechner, *Verh. deut. physik. Ges.* 16, 643 (1914).

³⁾ E. Schrödinger, *Handbuch der Physik*, т. X.

⁴⁾ A. Eucken, *Verh. deut. physik. Ges.* 15, 571 (1913).

Таблица XXXV. Сравнение характеристических температур, найденных из закона T^3 , с вычисленными из упругих постоянных при низких температурах

Вещество	Θ_D (из закона T^3)	Θ_D (вычисл.)
Cu	329	353
Ag	212	241
Al	399	502

В дополнение к указанным Эйкеном расхождениям Грюнайзен и Гоенс¹⁾ нашли, что определённая из данных при комнатной температуре Θ_D для цинка и кадмия больше экспериментальных значений. Расхождение ещё более увеличится, если воспользоваться упругими постоянными, приведёнными к абсолютному нулю.

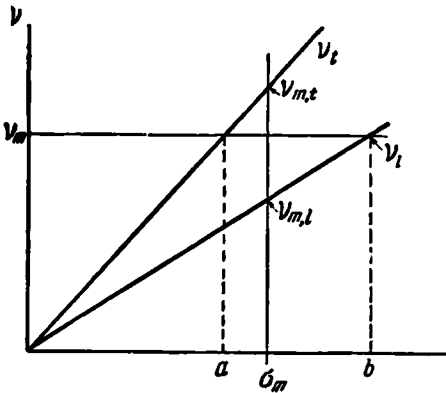


Рис. 89. Зависимость частоты от волнового числа для непрерывной изотропной среды. Две прямые соответствуют двум типам поляризации. В теории Дебая $3N$ колебаний выбираются из тех колебаний, частоты которых меньше ν_m . Таким образом, поперечные колебания с волновыми числами, расположенными в интервале $a - b$, исключаются, в то время как продольные колебания, лежащие в этом же интервале, учитываются. В методе Борна учитываются все колебания с волновыми числами, меньшими чем σ_m , все же остальные откидываются.

Таким образом, можно сказать, что по крайней мере частично прекрасное совпадение расчётных и экспериментальных данных является случайным.

а) *Видоизменения теории Дебая.* После издания работы Дебая появилось несколько модификаций его теории. Рассмотрим коротко работу Борна²⁾, теоретическое обоснование которой дано в § 21.

б) *Видоизменения теории Дебая.* После издания работы Дебая появилось несколько модификаций его теории. Рассмотрим коротко работу Борна²⁾, теоретическое обоснование которой дано в § 21.

Рассматривая молекулярные кристаллы, Борн предположил, что обычным методом, исходящим из представления о континууме, нужно рассматривать только те $3N$ степеней свободы, которые соответствуют колебаниям системы из N молекул, рассматриваемых каждая

как целое. Удельная же теплоёмкость, обусловленная остальными $3(n-1)N$ частотами, связанными с колебаниями n атомов внутри каж-

¹⁾ E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik 26, 250 (1924).

²⁾ М. Борн и Гёпперт-Мейер, Теория твёрдого тела, ОНТИ, 1938.

дой молекулы, должна описываться совокупностью $3(n-1)$ функций Эйнштейна. Кроме того, он предположил, что отбор собственных частот должен происходить не при помощи соотношения (19.17), а наложением ограничений в пространстве волновых векторов. Разница между борновским и дебаевским методами может быть проще всего понята при рассмотрении изотропной среды. Две линии на рис. 89 изображают зависимость частоты от волновых чисел продольных и поперечных волн. В схеме Дебая выбираются те колебания, которые обладают частотами, меньшими чем ν_m . Следовательно, при значениях σ между a и b волны имеют только один тип поляризации. Борн предположил, что правильнее будет брать все волны, для которых σ меньше чем некоторое σ_m , определяемое условием, чтобы $N(\sigma')$ в (19.13) было равно $3N$, откуда

$$\sigma_m = \left(\frac{3n_0}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (19.26)$$

где n_0 — молекулярная плотность *). Предельные частоты продольных и поперечных колебаний будут

$$\left. \begin{aligned} \nu_{m,l} &= c_l \sigma_m, \\ \nu_{m,t} &= c_t \sigma_m, \end{aligned} \right\} \quad (19.27)$$

а плотность частот каждого типа колебаний

$$\left. \begin{aligned} f_l(\nu) &= V \frac{4\pi\nu^2}{c_l^3}, \quad 0 \leq \nu \leq \nu_{m,l}, \\ f_t(\nu) &= 2V \frac{4\pi\nu^2}{c_t^3}, \quad 0 \leq \nu \leq \nu_{m,t}. \end{aligned} \right\} \quad (19.28)$$

Эти собственные колебания привносят в удельную теплоёмкость долю

$$R \left[f_D \left(\frac{\Theta_l}{T} \right) + 2f_D \left(\frac{\Theta_t}{T} \right) \right],$$

где $\Theta_l = h\nu_{m,l}/k$ и $\Theta_t = h\nu_{m,t}/k$. Чтобы учесть внутримолекулярные колебания, Борн добавляет сюда $3(n-1)$ эйнштейновских членов.

Борн предполагает, что этот метод отбора частот может быть применён и для анизотропных тел как хорошая аппроксимация. В этом случае три волны с различными поляризациями имеют разные скорости распространения для разных направлений. Следовательно, предельные частоты $\nu_{m,1}$, $\nu_{m,2}$ и $\nu_{m,3}$ будут являться функциями направления распространения. Если в качестве переменных, определяющих направление, выбрать полярные углы θ и φ , удельная теплоёмкость, связанная с

*) Число молекул в единице объёма. (Прим. перев.)

континуумом собственных колебаний, будет

$$C_B = \frac{R}{4\pi} \sum_{j=1}^3 \int_{\Omega} f_D \left(\frac{\Theta_j(\vartheta, \varphi)}{T} \right) d\Omega, \quad (19.29)$$

где

$$\Theta_j(\vartheta, \varphi) = \frac{h\nu_{m,j}(\vartheta, \varphi)}{k} = \frac{hc_j(\vartheta, \varphi)}{k} \left(\frac{3n_0}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (19.30)$$

а $d\Omega$ — элемент телесного угла. Если добавить сюда ещё эйнштейновский член, связанный с внутримолекулярными колебаниями, то получим:

$$C_V = C_B + \sum_{l=1}^{3(n-1)} R f_E \left(\frac{h\nu_l}{kT} \right). \quad (19.31)$$

Фёрстерлинг¹⁾, используя значение упругих постоянных при комнатной температуре, вычислил C_B для солей с кубической решёткой: хлористого натрия, хлористого калия, фтористого кальция и сернистого железа. Как мы увидим в § 23, сомнительно, чтобы можно было обосновать применимость метода Борна с разделением теплоёмкости на дебаевскую и эйнштейновскую части для случая этих идеальных ионных кристаллов. Используя для оценки интеграла (19.29) остроумный метод разложения в ряд, Фёрстерлинг нашёл, что результат может быть достаточно хорошо выражен при помощи трёх дебаевских функций. В случае двухатомных кристаллов три эйнштейновские частоты были взяты одинаковыми, а для трёхатомных случаев использовались две совокупности, каждая по три одинаковых частоты. Эти частоты подбирались так, чтобы получить наилучшее совпадение с опытными данными. Три вычисленные характеристические температуры и предполагаемые частоты колебаний приведены в таблице XXXVI. В таб-

Т а б л и ц а XXXVI

Вещество	Вычисленные характеристические температуры			Сделанные предположения относительно частот	
	Θ_1	Θ_2	Θ_3	$h\nu_1/k$	$h\nu_2/k$
NaCl	354	216	194	218	
KCl	289	170	150	186	
CaF ₂	558	348	274	306	502
FeS ₂	631	439	404	406	620

¹⁾ K. Försterling, Z. Physik 3, 9 (1920); Ann. Physik 61, 549 (1920); Z. Physik 8, 251 (1922).

лице XXXVII производится сравнение наблюденных и вычисленных значений C_V для хлористого калия при температурах выше 70°K . Точность примерно та же, что и в других случаях. При понижении температуры роль эйнштейновских членов быстро уменьшается и становится пренебрежимо малой ниже 10°K . В этом случае можно рассматривать только член C_D . Этот член, однако, меняется, как $T^3/\bar{\theta}^3$, где $1/\bar{\theta}^3$ есть среднее от $1/\theta^3(\theta, \nu)$. Поскольку Кеезом и Кларк обнаружили, что хлористый калий при температурах ниже 10°K не удовлетворяет закону T^3 , борновское видоизменение теории Дебая вызывает часть тех самых возражений, что и первоначальная теория.

Сравнительно недавно Лорд, Альберг и Эндрюс¹⁾ применили модифицированную борновскую теорию для случая кристаллического бензола, являющегося типичным молекулярным кристаллом. При этом кроме учёта $3N$ колебаний, в которых каждая молекула принимает участие как единое целое, они рассматривают, пользуясь теорией континуума, ещё $3N$ собственных колебаний, где молекулы участвуют в связанных крутильных колебаниях²⁾. Для оставшихся $27N$ внутримолекулярных колебаний были использованы эйнштейновские функции, причём частоты колебаний для этих членов были взяты те, которые получаются из наблюдений над свободными молекулами бензола. Поскольку внутримолекулярные частоты сравнительно высоки, уже при температуре 60°K эйнштейновские члены весьма малы; при более же низких температурах нужно учитывать только $6N$ непрерывно распределённых собственных колебаний. Эти авторы нашли, что молекулярная теплоёмкость здесь хорошо описывается одним дебаевским членом

$$6Rf_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right),$$

в котором $\theta_D = 150^\circ\text{K}$. Это совпадение показано на нижней кривой рис. 90. Наблюденные и вычисленные значения молекулярной теплоёмкости в более широкой области температур нанесены на верхней кривой того же рисунка. К сожалению, при температурах выше 150°K должна быть добавлена мало определённая поправка $C_D - C_V$, так что

Таблица XXXVII. Сравнение наблюденной и вычисленной молекулярной теплоёмкости хлористого натрия (в кал/моль)

T °K	Наблюденная	Вычисленная
70	7,54	7,52
87	8,66	8,63
137	10,36	10,38
235	11,46	11,38

¹⁾ R. C. Lord, J. E. Ahlberg and D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. 5, 649 (1937).

²⁾ В молекулярном кристалле, где внутримолекулярные силы значительно больше межмолекулярных, можно ожидать, что имеется $3N$ крутильных и $3N$ трансляционных низкочастотных колебаний.

совпадение при более высоких температурах не так показательно, как при низких. Можно заметить, что эйнштейновские члены играют существенную роль между 60 и 150° К.

Изложенный метод неприменим к молекулярным кристаллам при таких температурах, когда крутильные колебания переходят в свободные вращения. Теорию для этого случая мы рассмотрим в главе XIV.

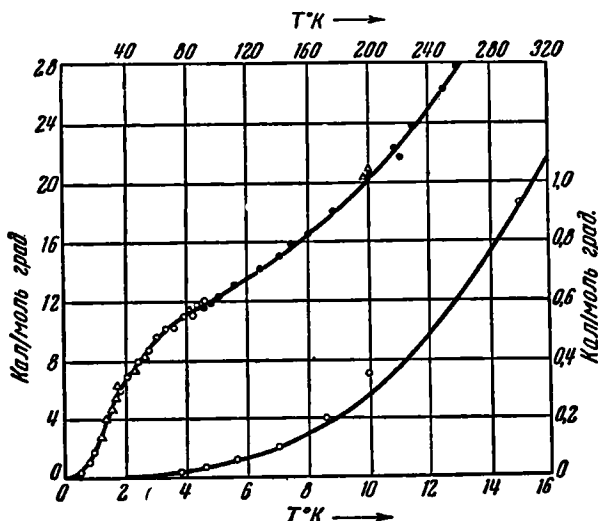


Рис. 90. Измеренная и вычисленная молекулярная теплоёмкость бензола. Нижняя кривая соответствует низким, верхняя — более высоким температурам. (По Лорду, Альбергу и Эндрыосу.)

Хорошим примером вещества, для которого предсказание удельной теплоёмкости на основании борновского выражения (19.29) оказывается более успешным, чем на основании дебаевской теории, является литий. Его упругие постоянные были рассчитаны Фуксом¹⁾ при помощи метода, который будет описан в главе X. Упругие постоянные лития не измерялись. Однако для натрия они были измерены Квимби и Зигелем²⁾. Сравнение расчётных и опытных данных для этого случая дано в таблице LXII главы X. Нужно отметить, что соотношение

$$\frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} = 1,$$

годное для изотропных сред, здесь не удовлетворяется, откуда следует, что эти кристаллы значительно менее изотропны, чем галогениды щелочных металлов. Используя упругие постоянные лития, Фукс под-

1) K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. 153, 622 (1936); 157, 444 (1936).

2) S. L. Quimby a. S. Siegel, Phys. Rev. 54, 293 (1938).

считал три характеристические температуры для каждого направления распространения [см. (19.29) и (19.30)] и с их помощью вычислил удельную теплоёмкость. На рис. 91 дано сравнение наблюденной и вычисленной зависимости $\Theta(T)$, полученной приравнением наблюденной и вычисленной кривых теплоёмкости к одной дебаевской функции. Из кривой II видно, что дебаевский закон несправедлив в широком интервале температур, сравнимом со средней дебаевской температурой. Теоретическая кривая повторяет общую тенденцию экспериментальной кривой и, следовательно, в лучшем согласии с ней, чем прямая линия, которая соответствовала бы дебаевской теории. Согласие, однако, далеко не точное. Возможно, что рассмотренный в § 23 метод Блэкмена даст дальнейшее улучшение теоретических значений¹⁾.

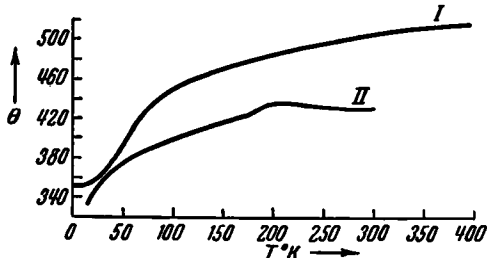


Рис. 91. Опытная и теоретическая кривые $\Theta_D(T)$ для лития. Теоретическая кривая I была рассчитана Фуксом, использовавшим борновскую модификацию дебаевской теории и теоретические значения для упругих постоянных лития. Экспериментальная кривая II была получена Снимоном и Сваном.

§ 20. Наблюдаемые отклонения от дебаевского закона для удельной теплоёмкости.

Удельная теплоёмкость многих простых твёрдых тел обнаруживает отклонения от дебаевского закона, из чего следует, что теория Дебая нуждается в видоизменении. Здесь мы не будем рассматривать молекулярных кристаллов, а остановимся только на случае металлов и простых ионных кристаллов. Расхождения могут быть разделены на три категории:

а) *Линейный член в металлах.* На рис. 19 видно, что никель, кроме дебаевского члена, имеет ещё линейный член. Такую же аномалию вблизи абсолютного нуля имеет ряд других металлов, что в настоящее время приписывается теплоёмкости свободных электронов. Элементарная теория этого явления будет дана в следующей главе.

б) *Низкотемпературные аномалии в монотонно возрастающих кривых.* На рис. 68 изображена температурная зависимость дебаевской характеристической температуры хлористого калия. Эта кривая была получена Кеезомом и Кларком приравнением наблюдаемой молеку-

¹⁾ Р. Лорд сообщил автору, что удельная теплоёмкость лития может быть хорошо описана комбинацией эйнштейновской и дебаевской функций. Отсюда следует, что решётка может рассматриваться как в какой-то степени молекулярная. Это утверждение ждёт своего подтверждения в опытах с рентгеновскими лучами. [В более поздних работах R. C. Lord, J. Chem. Phys. 9, 700 (1941), а также R. I. Griffith and P. M. Harris, Phys. Rev. 59, 110 (1941), имеются указания на парную ассоциацию атомов лития в решётке металлического лития. Однако эти данные решительно опровергаются K. Lonsdale and H. Smith, Nature 148, 628 (1941). (Прим. ред.)]

лярной теплоёмкости к дебаевскому выражению

$$C_V = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

и решением этого уравнения относительно Θ_D . Мы видим, что вместо того, чтобы быть постоянной, эта величина имеет ясный пик приблизительно при $4,3^\circ \text{K}$. Как уже было упомянуто в предыдущем параграфе, борновская модификация теории Дебая не может объяснить этого, ибо при этих температурах эйнштейновский член в (19.29) очень мал. Аномалии такого типа качественно были объяснены Блэкменом. Его работу мы рассмотрим в § 23.

в) *Аномальные пики для германия и гафния*. Кривые для германия и гафния имеют пики, изображённые на рис. 16. Они не могут быть объяснены никакой теорией, предполагающей гуковский закон сил, ибо никакая суперпозиция эйнштейновских функций не даст кривой с максимумом. Хотя пики в этих металлах похожи на пики в молекулярных кристаллах, объяснение их вращением молекул, очевидно, не может быть состоятельным.

§ 21. Собственные колебания одномерной системы.

а) *Одноатомная решётка*. Возьмём линейную цепочку атомов, расположенную вдоль оси x . Предположим, что атомы находятся на расстоянии a друг от друга и взаимодействуют по закону Гука. При рассмотрении продольных собственных колебаний можно исходить из двух точек зрения. Во-первых, согласно Дебаю, собственные колебания можно определять при помощи решений уравнения

$$\frac{1}{c_l^2} \frac{d^2\psi(x)}{dt^2} = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}, \quad (21.1)$$

где $\psi(x)$ — продольное смещение, а c_l — постоянная скорость распространения, совпадающая с истинной скоростью для очень длинных волн. Во-вторых, можно исходить из атомистической точки зрения и находить собственные колебания, решая совместно уравнения движения всех атомов.

Независимые синусоидальные решения уравнения (21.1) для закреплённой на обоих концах струны *) длины L будут

$$\psi(x) = A_n \sin \frac{2\pi n}{2L} \sin 2\pi\nu t, \quad (21.2)$$

где n — целое число, а частота ν связана с ним соотношением

$$\nu = c_l \frac{n}{2L} = c_l \sigma. \quad (21.3)$$

Очевидно, что $n/2L$ — волновое число σ стоячей волны. Поскольку для сплошной струны имеется бесконечное количество независимых

*) Под термином «струна» здесь и в дальнейшем автор условно подразумевает линейную цепочку атомов. (Прим. перев.)

собственных колебаний, мы должны ограничить частоту, если хотим учесть то обстоятельство, что в струне имеется конечное число атомов. Это можно сделать, отбрасывая те собственные колебания, для которых n больше чем полное количество атомов N , т. е. пренебрегая колебаниями, длина волны которых меньше чем $2a$.

Получим, далее, уравнение движения атомов струны. Будем нумеровать их числами от 1 до N , начиная с атома, расположенного в начале координат. Через x_n обозначим смещение n -го атома из его положения равновесия. Предположим, кроме того, что каждый атом взаимодействует только со своими непосредственными соседями. При этих условиях уравнение движения n -го атома запишется:

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -\mu [(x_n - x_{n+1}) - (x_{n-1} - x_n)], \quad (21.4)$$

где μ — гуковская постоянная для пары атомов, а m — масса атома.

Уравнения для двух крайних атомов, очевидно, будут отличаться от уравнений для внутренних атомов из-за отсутствия соседа с одной стороны. Это может осложнить процесс нахождения решений уравнения (21.4), однако мы можем обойти трудность, употребляя метод, впервые использованный Борном и Карманом¹⁾. Чтобы уравнения движения крайних атомов были те же, что и для внутренних атомов, мы предположим, что с каждого конца существуют добавочные атомы. Это предположение не может существенно изменить функцию распределения частот, если только число атомов достаточно велико. Кроме того, мы предположим, что фаза колебаний первого атома совпадает с фазой гипотетического $N+1$ -го атома. В качестве альтернативы мы можем предположить, что крайние атомы закреплены. Однако «периодические» граничные условия более удобны, так как они позволяют без введения бесконечной струны находить элементарные решения в виде бегущих волн и, кроме того, оперировать с определённым числом степеней свободы.

Функция

$$x_n(l, \nu) = A e^{2\pi i \left(\frac{l}{N} n - \nu t \right)}, \quad (21.5)$$

где A — постоянная, а l — целое число, удовлетворяет граничным условиям и сводит все уравнения (21.4) к одному и тому же виду

$$-4\pi^2 m \nu^2 = -2\mu \left(1 - \cos \frac{2\pi l}{N} \right). \quad (21.6)$$

Вещественная и мнимая части выражения (21.5) и являются интересующими нас решениями уравнения (21.4). Каждое из них определяет бегущую волну с длиной волны $\lambda = \frac{Na}{l}$ или волновым числом $\varepsilon = l/Na$,

¹⁾ Born и Karman, *цит. выше*.

причём крайние атомы колеблются в фазе. Мы можем также составить действительное решение в виде стоячей волны определённой частоты ν' , если соответствующим образом скомбинируем четыре функции типа (21.5), для которых $l = \pm l'$ и $\nu = \pm \nu'$. Двумя независимыми решениями этого типа являются

$$x_n = A \sin \frac{2\pi l'}{N} n \sin (\nu' t + \delta) \quad (21.7a)$$

и

$$x_n = A \cos \frac{2\pi l'}{N} n \sin (\nu' t + \delta'), \quad (21.76)$$

где δ и δ' — произвольные фазы.

Придавая l различные значения, мы будем получать различные решения. Однако независимыми из них являются только те, которые дают различную зависимость величин (21.5) от n . Отсюда следует, что решения при $l = l'$ и $l = l' + N$ не являются независимыми, поскольку $x_n(l', \nu)$ равно $x_n(l' + N, \nu)$ при всех n . Очевидно, имеется только N независимых значений l' и в качестве таковых можно взять значения от 0 до $N-1$. Содержащиеся в (21.7a) и (21.76) синусоидальная и косинусоидальная функции от $2\pi l' n/N$ различны только для половины этого интервала, поскольку имеют место соотношения

$$\sin x = -\sin (2\pi - x), \quad (21.8a)$$

$$\cos x = \cos (2\pi - x). \quad (21.86)$$

Таким образом, при описании собственных колебаний с помощью функций (21.5) независимые решения получаются при изменении l от 0 до $N-1$, в то время как при выборе решений в виде двух функций (21.7a) и (21.76) этот интервал располагается между 0 и $N/2$. Однако в каждом случае имеется в точности N независимых собственных колебаний в соответствии с тем, что в системе имеется только N степеней свободы.

Определяемая равенством (21.6) связь между частотой и длиной волны может быть записана в виде

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\mu}{m}} \left| \sin \frac{\pi l}{N} \right| = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\mu}{m}} \left| \sin \pi \sigma a \right|. \quad (21.9)$$

При малых значениях σ , когда синус можно заменить его аргументом, это уравнение совпадает с уравнением (21.3), ибо тогда

$$\nu = a \sqrt{\frac{\mu}{m}} \sigma.$$

Выражение (21.9) изображено графически на рис. 92 для всей области независимых значений σ . Мы видим, что скорость распространения упругих волн в общем случае нельзя считать независимой от частоты, как это делается при получении дебаевского распределения частот.

Грюнайzenом и Гоенсом¹⁾ впервые было предположено, что расхождение между дебаевской температурой, полученной из закона T^3 и вычисленной на основании упругих постоянных, может быть объяснено различием скоростей распространения длинных и коротких волн. Меньшая скорость распространения коротких волн в линейной цепочке заставляет предполагать, что при вычислении Θ_D мы должны употреблять несколько меньшие упругие постоянные, чем те, которые получаются из обычных измерений. Более полно этот вопрос был исследован Блэкменом (см. § 23).

Найдём теперь распределение частот, соответствующее уравнению (21.9). Так как σ пропорционально l , то одинаковые интервалы σ содержат одинаковое количество собственных частот. Именно, имеем.

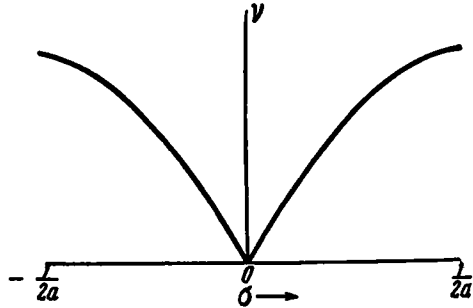


Рис. 92. Кривая $v(\sigma)$ для одноатомной линейной цепочки. Интервал независимых значений σ взят от $-\frac{1}{2a}$ до $\frac{1}{2a}$, что соответствует значениям l от $-\frac{N}{2}$ до $\frac{N}{2}$.

$$d\sigma = \frac{dl}{Na}.$$

Следовательно, плотность $\frac{dl}{dv}$ будет:

$$\frac{dl}{dv} = \frac{1}{\frac{dv}{dl}} = \frac{Na}{\frac{dv}{d\sigma}} = \frac{N}{\sqrt{\frac{\mu}{m} \cos \pi \sigma a}} = \frac{N \sqrt{\frac{m}{\mu}}}{\sqrt{1 - \left(v^2 \pi^2 \frac{m}{\mu} \right)}}.$$

Таким образом, плотность постоянна при малых значениях v , как и в случае континуума, и обращается в бесконечность при $\sigma = 1/2a$.

б) *Двухатомная решётка.* Расширим рассмотренную выше задачу, добавив частицы массы M , поместив их посредине между частицами массы m так, что расстояние между соседями теперь будет $a/2$. Частицы будем нумеровать целыми числами от 1 до $2N$, так что нечётные индексы соответствуют частицам массы m , а чётные — частицам массы M .

¹⁾ Grüneisen u. Goens, *цит. выше.*

Уравнения движения теперь будут:

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} &= -\mu [(x_{2n+1} - x_{2n}) - (x_{2n+2} - x_{2n+1})], \\ M \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} &= -\mu [(x_{2n} - x_{2n-1}) - (x_{2n+1} - x_{2n})], \end{aligned} \right\} (21.10)$$

где μ — постоянная, характеризующая силу взаимодействия между соседями разного сорта.

Используя снова граничные условия Борна-Кармана, получаем для целого l :

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1} &= A e^{2\pi i \left(l \frac{2n+1}{N} - vt \right)}, \\ x_{2n} &= B e^{2\pi i \left(l \frac{2n}{2N} - vt \right)}. \end{aligned} \right\} (21.11)$$

Волновое число σ в этом случае будет l/Na . A и B удовлетворяют системе линейных однородных уравнений

$$\left. \begin{aligned} (4\pi^2 m v^2 - 2\mu) A + 2\mu \cos \left(2\pi \frac{l}{2N} \right) B &= 0, \\ 2\mu \cos \left(2\pi \frac{l}{2N} \right) A + (4\pi^2 M v^2 - 2\mu) B &= 0. \end{aligned} \right\} (21.12)$$

Последние имеют решения только для v , удовлетворяющих условию совместности

$$\begin{vmatrix} (4\pi^2 m v^2 - 2\mu) & 2\mu \cos \left(2\pi \frac{l}{2N} \right) \\ 2\mu \cos \left(2\pi \frac{l}{2N} \right) & (4\pi^2 M v^2 - 2\mu) \end{vmatrix} = 0, \quad (21.13)$$

для корней которого имеем:

$$4\pi^2 v^2 = \frac{\mu}{mM} \left(M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos 2\pi \frac{l}{N}} \right). \quad (21.14)$$

Легко показать, что все независимые собственные колебания получаются при изменении l от нуля до $2N$ и что для каждого l имеется два собственных колебания, соответствующих двум корням уравнения (21.14). Однако из этих $4N$ колебаний только половина является независимой, так как множитель $\cos 2\pi l/2N$ в уравнениях (21.12) дважды пробегает одни и те же значения, если l меняется от 0 до $2N$.

Мы можем получить однозначное соответствие между собственными колебаниями и $2N$ значениями σ , сделав v однозначной функцией σ по способу, указанному на рис. 93, а. Пунктирные кривые изображают отброшенные ветви. Иногда бывает удобно область изменения σ взять не от 0 до $2/a$, а от $-\frac{1}{a}$ до $+\frac{1}{a}$. Тогда однозначная кривая $v(\sigma)$

будет симметричной, как на рис. 93, *b*. С другой стороны, за область изменения σ можно взять интервал от 0 до $\frac{1}{a}$ и тогда получим обе ветви частотной кривой, как это изображено на рис. 93, *c*. Здесь также

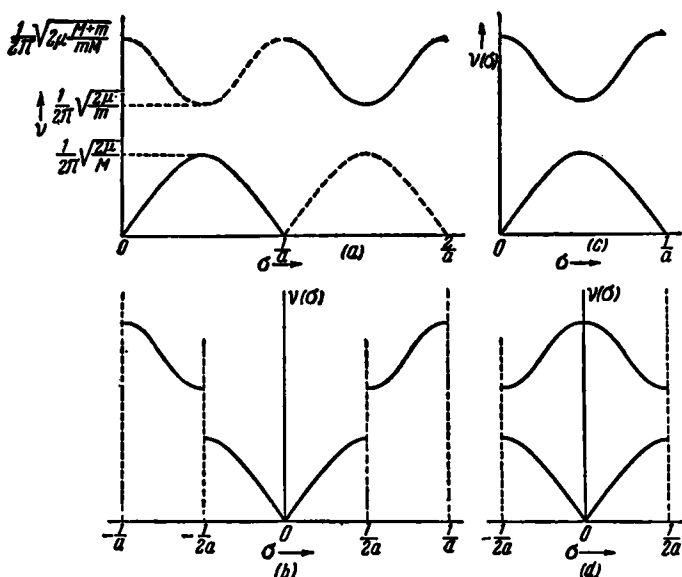


Рис. 93. Кривая $v(\sigma)$ для двухатомной линейной цепочки. *a*) Область независимых значений расположена от 0 до $\frac{1}{a}$, причём функция однозначна. *b*) Область независимых значений простирается от $-\frac{1}{a}$ до $\frac{1}{a}$, так что функция симметрична и однозначна. В случаях *c*) и *d*) функция двузначна, причём в первом случае она несимметрична, во втором — симметрична. Случай *d*) представляет собой «приведённую зонную схему», которой мы будем часто пользоваться.

можно получить симметричную кривую $v(\sigma)$, для чего нужно выбрать σ меняющимся от $-\frac{1}{2a}$ до $+\frac{1}{2a}$, как на рис. 93, *d*. Обычно мы будем пользоваться последним представлением, которое называется «приведённой зонной схемой».

Соотношение между A и B можно найти, подставляя v^2 из (21.14) в одно из уравнений (21.12). Отношение A/B будет равно

$$\frac{A}{B} = \frac{2M \cos 2\pi \left(\frac{l}{2N} \right)}{\left[M - m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos \left(2\pi \frac{l}{N} \right)} \right]} \quad (21.15)$$

Интересно заметить, что двум точкам разрыва при $\sigma = \pm 1/2a$ соответствуют колебания, при которых один из двух родов масс находится в покое. Это можно показать, подставляя $l = N/2$ в (21.12). Кроме того, нужно заметить, что вблизи начала координат, как и в одноатомном случае, ν приближается к нулю линейно, откуда следует, что акустические волны распространяются с постоянной скоростью.

Число собственных колебаний, приходящееся на единичный интервал σ , постоянно для каждой ветви кривой $\nu(\sigma)$ и равно Na . Следовательно, функция распределения частот будет

$$f(\nu) = Na \frac{d\sigma}{d\nu};$$

здесь нужно воспользоваться уравнением (21.14). Получающаяся при этом функция изображена на рис. 94. Она имеет отличные от нуля значения в двух интервалах частот, соответствующих двум ветвям кривой $\nu(\sigma)$.

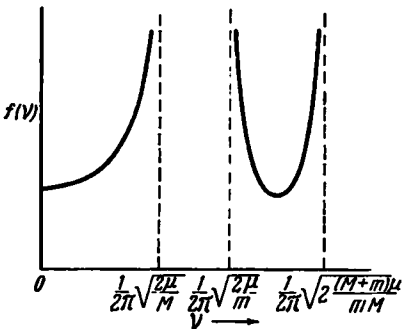


Рис. 94. График распределения частот собственных колебаний для двухатомной линейной цепочки. Плотность обращается в бесконечность в трёх точках, соответствующих вертикальным пунктирным линиям.

находятся две частицы равной массы, но взаимодействующие сильнее друг с другом, чем со своими соседями. Этот случай аналогичен молекулярному кристаллу, в котором внутримолекулярные силы сильнее, чем межмолекулярные. Если α — гуковская постоянная взаимодействия частиц внутри ячейки, β — постоянная взаимодействия одной из этих частиц с ближайшей частицей в соседней ячейке и m — масса частиц, то уравнение, аналогичное (21.14), будет:

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{2(\alpha + \beta) \pm \sqrt{4(\alpha + \beta)^2 - 16\alpha\beta \sin^2\left(2\pi \frac{l}{2N}\right)}}{2m}.$$

Как и выше, в приведённой зонной схеме l будет целым числом, изменяющимся от $-\frac{N}{2}$ до $+\frac{N}{2}$, причём волновое число выражается

Можно видеть, что для каждой новой частицы, добавляемой к единичной ячейке решётки, мы получаем одно новое уравнение типа (21.12), причём добавляется также и новый корень детерминантного уравнения, определяющего частоты. Следовательно, если мы хотим, чтобы ν была однозначной функцией σ , то нужно увеличивать область σ на $1/a$ для каждой добавляемой частицы.

Другой интересный случай получается, когда в единичной ячейке линейной цепочки нахо-

через него по формуле $\sigma = l/Na$. Если a очень велико по сравнению с β , верхняя ветвь этой функции сводится к постоянной величине

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{2m}},$$

что совпадает с частотой колебания двух частиц с массой m и упругой постоянной α . При этом нижняя ветвь сводится к

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \left| \sin \frac{\pi l}{N} \right|.$$

Последнее выражение отличается от (21.9) только тем, что вместо m стоит $2m$. Таким образом, при колебаниях, соответствующих низкочастотной ветви кривой $\nu(\sigma)$, оба атома в единичной ячейке движутся, как одно целое. В случае же высокочастотной ветви они колеблются так же, как и в свободном пространстве. Конечно, это имеет место при α , значительно большем β . В случае сравнимых α и β обособление колебаний атомов в единичной ячейке выражено меньше.

Эти одномерные примеры иллюстрируют большинство важных особенностей рассматриваемого ниже общего трёхмерного случая. В частности, можно видеть происхождение постулата Борна, изложенного в § 19.

В связи с первым постулатом Борна нужно отметить, что только колебания, связанные с самой нижней ветвью кривой $\nu(\sigma)$, при больших длинах волн переходят в акустические колебания. Поэтому мы должны ожидать, что только эту ветвь можно описать как кривую $\nu(\sigma)$ для сплошной среды. Других ветвей нет в одноатомной решётке (случай а), но они имеются в случае многоатомных решёток. Число степеней свободы в наинизшей ветви, так же как и в любой другой, равно числу элементарных ячеек в случае одного измерения и втрое больше его в случае трёх измерений. Отсюда Борн заключил, что тело можно считать сплошным для определения не более чем $3N$ собственных колебаний. Он предположил, что другие ветви кривой $\nu(\sigma)$ соответствуют постоянной частоте и, следовательно, их доля в удельной теплоёмкости может быть выражена в виде эйнштейновских функций. Это предположение является разумным для молекулярных кристаллов, в которых внутримолекулярные силы значительно сильнее межмолекулярных (см. последний из рассмотренных выше случаев линейной цепочки), но он не может быть применён к таким кристаллам, как хлористый калий, с большим координационным числом в решётке.

Второе предположение Борна вытекает из того, что в трёх измерениях каждая из трёх ветвей кривой $\nu(\sigma)$, соответствующих различным направлениям поляризации, распространяется на один и тот же интервал волновых чисел, как это имеет место и в случае различных ветвей для одного измерения.

§ 22. **Общий случай трёх измерений** ¹⁾. Рассмотрим теперь общий случай трёхмерной решётки, состоящей из взаимодействующих по закону Гаука ²⁾ атомов. Мы будем рассматривать решётку, имеющую в качестве базиса векторы τ_1, τ_2 и τ_3 , обязательно ортогональные друг к другу. Элементарная ячейка может быть выбрана в виде параллелепипеда, рёбра которого задаются базисными векторами. Кристаллический образец может иметь любую форму, однако для удобства мы предположим, что он имеет вид также параллелепипеда, грани которого параллельны граням элементарной ячейки, а длины сторон L_1, L_2 и L_3 получаются увеличением в целое (большое) число раз сторон элементарной ячейки, т. е.

$$L_1 = N_1 |\tau_1|, \quad L_2 = N_2 |\tau_2|, \quad L_3 = N_3 |\tau_3|. \quad (22.1)$$

Кристалл в целом содержит $N_1 N_2 N_3$ элементарных ячеек. Положение данной ячейки по отношению к вершине кристалла может быть задано вектором

$$T(p_1, p_2, p_3) = p_1 \tau_1 + p_2 \tau_2 + p_3 \tau_3, \quad (22.2)$$

начало которого находится в вершине кристалла, а конец — в вершине рассматриваемой ячейки. Ячейку, определяемую индексами p'_1, p'_2, p'_3 , мы будем называть p' -й ячейкой. Далее, мы предположим, что в элементарной ячейке имеется n атомов, положение которых по отношению к ближайшей к началу координат вершине ячейки определяется при помощи n радиусов-векторов ρ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$). Радиус-вектор α -го атома в p -й ячейке $r_\alpha(p_1, p_2, p_3)$ по отношению к началу координат даётся суммой

$$r_\alpha(p_1, p_2, p_3) = T(p_1, p_2, p_3) + \rho_\alpha.$$

Смещение α -го атома в p -й ячейке из его положения равновесия мы обозначим через $x_\alpha^i(p_1, p_2, p_3)$, где i принимает значения 1, 2, 3 соответственно трём осям прямоугольной системы координат. Уравнения движения этого атома будут

$$m_\alpha \frac{d^2 x_\alpha^i(p_1, p_2, p_3)}{dt^2} = f_\alpha^i(p), \quad (22.3)$$

где m_α — масса α -го атома, а $f_\alpha^i(p)$ — однородная линейная функция

¹⁾ В первом чтении этот параграф может быть опущен. В нём показывается, что общие выводы относительно кривой $\nu(\sigma)$, полученные при рассмотрении линейной цепочки, остаются в силе и для трёхмерного случая с той только разницей, что вместо волнового числа теперь будет трёхмерный вектор, область изменения которого имеет вид многогранника.

²⁾ Подробности относительно задачи определения собственных колебаний решёток см. R. B. Barnes, R. R. Brattain a. F. Seitz, Phys. Rev. 48, 582 (1935); R. R. Lyddon a. K. F. Herzfeld, Phys. Rev. 54, 846 (1938).

смещений α - p -го атома по отношению ко всем другим:

$$f_{\alpha}^i = \sum_{j, \beta, p'} \mu_{\alpha\beta}^{ij}(p, p') [x_{\beta}^j(p') - x_{\alpha}^j(p)]. \quad (22.4)$$

Мы будем рассматривать взаимодействие всех атомов, а не только ближайших соседей, как в одномерном случае. Коэффициенты $\mu_{\alpha\beta}^{ij}(p, p')$, являющиеся, очевидно, гуковскими постоянными междуатомного взаимодействия, зависят при данных α, β, i, j только от величин p' и p , т. е. от относительного расположения равновесных положений пар атомов. В результате уравнения движения атомов в p -й ячейке будут различаться от уравнений движения атомов в q -й ячейке только на смещение $T(p_1, p_2, p_3) - T(q_1, q_2, q_3)$. Мы не будем делать никаких предположений относительно числа физически существенных членов в правой части выражения (22.4), хотя можно ожидать, что наибольшее значение будут иметь ближайшие соседи.

Так как мы будем пользоваться только потенциальными силами, которые можно представить в виде градиента потенциала, то полагаем

$$f_{\alpha}^i(p) = - \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}^i(p)}. \quad (22.5)$$

Необходимым и достаточным условием удовлетворения этого равенства является требование

$$\frac{\partial f_{\alpha}^i(p)}{\partial x_{\beta}^j(p')} = \frac{\partial f_{\beta}^j(p')}{\partial x_{\alpha}^i(p)}$$

или, как легко видеть,

$$\mu_{\alpha\beta}^{ij}(p, p') = \mu_{\beta\alpha}^{ji}(p', p), \quad (22.6a)$$

$$\sum_{\beta, p'} \mu_{\alpha\beta}^{ij}(p, p') = \sum_{\beta, p'} \mu_{\beta\alpha}^{ji}(p, p'). \quad (22.6b)$$

Чтобы ввести граничные условия Борна-Кармана, мы предположим, что атомы на поверхности кристалла имеют те же самые уравнения движения, что и внутренние атомы. Тогда можно показать, что $3n N_1 N_2 N_3$ уравнений (22.3) сводятся к $3n$ независимым уравнениям. Действительно, граничные условия Борна-Кармана удовлетворяются функцией

$$x_{\alpha}^i(p_1, p_2, p_3) = \frac{\xi_{\alpha}^i(\sigma)}{\sqrt{m_{\alpha}}} e^{2\pi i (\sigma r_{\alpha}(p_1, p_2, p_3) - \nu t)}, \quad (22.7)$$

где ξ_{α}^i — постоянные, а σ — вектор, удовлетворяющий условиям

$$\left. \begin{aligned} \sigma \cdot T(N_1, 0, 0) &\equiv N_1 \sigma \cdot \tau_1 = l_1, \\ \sigma \cdot T(0, N_2, 0) &\equiv N_2 \sigma \cdot \tau_2 = l_2, \\ \sigma \cdot T(0, 0, N_3) &\equiv N_3 \sigma \cdot \tau_3 = l_3, \end{aligned} \right\} \quad (22.8)$$

где l_1 , l_2 и l_3 — целые числа. Решение уравнений (22.8), соответствующее, как легко видеть, граничным условиям Борна-Кармана, будет

$$\sigma = \frac{l_1}{N_1} \frac{\tau_2 \times \tau_3}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + \frac{l_2}{N_2} \frac{\tau_3 \times \tau_1}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + \frac{l_3}{N_3} \frac{\tau_1 \times \tau_2}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3}, \quad (22.8a)$$

где $\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3$ — смешанное произведение векторов τ_1 , τ_2 , τ_3 .

$$\begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{21} & \tau_{31} \\ \tau_{12} & \tau_{22} & \tau_{32} \\ \tau_{13} & \tau_{23} & \tau_{33} \end{vmatrix}.$$

Соотношение (22.8a), подобно выражению (22.2), определяет узловые точки решётки, имеющей базисные векторы s_1 , s_2 и s_3 , где

$$s_1 = \frac{\tau_2 \times \tau_3}{N_1 \tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3}, \quad s_2 = \frac{\tau_3 \times \tau_1}{N_2 \tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3}, \quad s_3 = \frac{\tau_1 \times \tau_2}{N_3 \tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3}. \quad (22.9)$$

Эта решётка впервые была введена Гиббсом, который назвал её обратной.

Представим себе на мгновение простую решётку, состоящую из одного типа атомов в элементарной ячейке, скажем, α -х. Если ξ_α^i ($i=1, 2, 3$) задано, выражение (22.7) описывает бегущую волну с волновым вектором σ . Для выбора l_i в (22.8) имеется $N_1 N_2 N_3$ возможностей, дающих независимые волны, причём l_i можно считать заключёнными в пределах

$$-\frac{N_1}{2} \leq l_1 \leq \frac{N_1}{2}, \quad -\frac{N_2}{2} \leq l_2 \leq \frac{N_2}{2}, \quad -\frac{N_3}{2} \leq l_3 \leq \frac{N_3}{2}.$$

Эта область соответствует, очевидно, значениям волнового вектора σ , лежащим внутри параллелепипеда с вершинами в восьми точках

$$\sigma = \pm \frac{N_1}{2} s_1 \pm \frac{N_2}{2} s_2 \pm \frac{N_3}{2} s_3. \quad (22.10)$$

Если мы будем рассматривать сразу все атомы, то волны (22.7) будут независимы для большей области σ . Именно, легко показать, что область может быть выбрана в n раз больше. Однако разница между теми колебаниями, для которых σ лежит внутри области (22.10), и теми, для которых σ лежит вне её, заключается просто в относительных фазах колебания различных атомов в элементарной ячейке. Следовательно, большую область мы можем свести к области (22.10), если учтём эти фазы в ξ^i и введём n совокупностей ξ^i вместо одной. Этот процесс аналогичен тому, как в одномерном случае от рис. 93, *b* был совершён переход к приведённой зонной схеме (рис. 93, *a*).

Мы будем часто пользоваться соотношением

$$\sum_a e^{2\pi i (\sigma - \sigma') \cdot r_\alpha} (\rho) = N_1 N_2 N_3 \delta_{\sigma, \sigma'}, \quad (22.11)$$

где суммирование распространяется по всем $N_1 N_2 N_3$ значениям p , а $\delta_{\sigma, \sigma'}$ — обычный символ Кронекера, равный нулю, если $\sigma \neq \sigma'$, и единице, если $\sigma = \sigma'$.

Подставляя (22.7) в (22.3) и умножая результат на $e^{-2\pi i [\sigma \cdot r_\alpha(p') - \nu t]}$, получаем после суммирования по p' следующие $3n$ уравнений для ξ_α^t :

$$-4\pi^2 \nu^2 \xi_\alpha^t = g_\alpha^t(\xi_1^t, \xi_1^t, \dots, \xi_n^t, \sigma), \quad (22.12)$$

где g_α^t , очевидно, — линейная однородная функция ξ_α^t и разностей $r_\alpha(p) - r_\beta(q)$. Действительно, мы имеем

$$g_\alpha^t = \sum_{j, \beta, p'} \frac{\mu_{\alpha\beta}^{jj}}{\sqrt{m_\alpha}} \left(\frac{\xi_\beta^t}{\sqrt{m_\beta}} e^{2\pi i \sigma [r_\beta(p') - r_\alpha(p)]} - \frac{\xi_\alpha^t}{\sqrt{m_\alpha}} \right) \equiv \sum_{j, \beta} \lambda_{\alpha\beta}^{jj}(\sigma) \xi_\beta^t, \quad (22.13)$$

где для $\alpha \neq \beta$ и $p \neq p'$

$$\lambda_{\alpha\beta}^{jj}(\sigma) = \sum_{p'} \frac{\mu_{\alpha\beta}^{jj}(p, p')}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} e^{2\pi i \sigma [r_\beta(p') - r_\alpha(p)]} \quad (22.14a)$$

и

$$\lambda_{\alpha\alpha}^{jj}(\sigma) = -\frac{1}{m_{\alpha\beta \neq \alpha, p' \neq p}} \sum \mu_{\alpha\beta}^{jj}(p, p'). \quad (22.14b)$$

$\lambda_{\alpha\beta}$ вещественны только в частном случае, когда каждый атом является центром симметрии. Это значит, что если на расстоянии $r_\beta(p') - r_\alpha(p)$ от произвольно взятого атома α в p -й ячейке имеется атом β в ячейке p' , то такой же атом должен быть и в симметричной точке на расстоянии $-[r_\beta(p') - r_\alpha(p)]$. В некоторых простейших решётках это условие выполняется, но обычно $\lambda_{\alpha\beta}$ комплексно. Однако мы видим, что на основании (22.6a) и (22.6b)

$$\lambda_{\alpha\beta}^{jj}(\sigma) = \lambda_{\beta\alpha}^{jj*}(\sigma). \quad (22.15)$$

Следовательно, матрица $\lambda_{\alpha\beta}$ является эрмитовской. Линейное однородное уравнение (22.12)

$$-4\pi \nu^2 \xi_\alpha^t(\sigma) = \sum_{j, \beta} \lambda_{\alpha\beta}^{jj}(\sigma) \xi_\beta^t(\sigma) \quad (22.16)$$

имеет решения только при тех значениях ν , которые удовлетворяют условию нетривиальности. Поскольку $\lambda_{\alpha\beta}$ — эрмитова матрица, то это вековое уравнение имеет $3n$ действительных корней ν_t^2 ($t = 1, 2, \dots, 3n$). $3n$ независимых решений для ξ_α^t , которые мы будем различать индексом t , при $t \neq t'$ удовлетворяют условию ортогональности

$$\sum_{i, \alpha} \xi_{\alpha, t}^i(\sigma) \xi_{\alpha, t'}^{i*}(\sigma) = 0. \quad (22.17)$$

Эти величины можно нормировать так, чтобы при $t=t'$ эта сумма была равна 1, т. е.

$$\sum_{i, \alpha} \xi_{\alpha, i}^i(\sigma) \xi_{\alpha, i}^{i*}(\sigma) = \delta_{i, i'}. \quad (22.17a)$$

Таким образом, мы видим, что если взять $N_1 N_2 N_3$ независимых значений σ , то получается $3n N_1 N_2 N_3$ независимых функций вида (22.7).

Если $\lambda_{\alpha\beta}$ комплексны, то ξ_{α}^i обычно также комплексны. Действительные функции, имеющие физический смысл, мы можем получить, взяв действительную и мнимую части величины $\xi_{\alpha, i}^i(\sigma) e^{2\pi i[\sigma \cdot r_{\alpha}(p) - \nu(\sigma)t]}$. Эта процедура не удваивает числа собственных колебаний, так как пространственные части $3n$ комплексных функций, соответствующих вектору $-\sigma$, являются комплексно сопряжёнными тем, которые соответствуют $+\sigma$, что можно видеть, взяв комплексно сопряжённое от уравнения (22.16). Действительные функции имеют вид

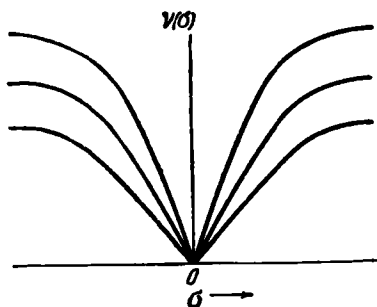


Рис. 95. Схематическое изображение кривых $\nu(\sigma)$ для одноатомной трёхмерной решётки. В действительности область изменения σ является трёхмерной зоной, так что рисунок представляет собой функцию $\nu(\sigma)$ при изменении σ вдоль линии, проходящей через начало координат. Заметим, что вблизи начала координат функция $\nu(\sigma)$ линейна.

$$x_{\alpha}^i(p) = a_{\alpha}^i \sin 2\pi [\sigma \cdot r_{\alpha}(p) - \nu t] + b_{\alpha}^i \cos 2\pi [\sigma \cdot r_{\alpha}(p) - \nu t],$$

где a_{α}^i и b_{α}^i — уже действительные величины. Следовательно, движение α -го атома описывается вектором

$$A_{\alpha} \sin 2\pi [\sigma \cdot r_{\alpha}(p) - \nu t] + B_{\alpha} \cos 2\pi [\sigma \cdot r_{\alpha}(p) - \nu t], \quad (22.18)$$

где векторы A_{α} и B_{α} имеют компоненты

$$A_{\alpha} = \begin{pmatrix} a_{\alpha}^1 \\ a_{\alpha}^2 \\ a_{\alpha}^3 \end{pmatrix}, \quad B_{\alpha} = \begin{pmatrix} b_{\alpha}^1 \\ b_{\alpha}^2 \\ b_{\alpha}^3 \end{pmatrix}. \quad (22.19)$$

Если A и B не равны друг другу и ни один из них не равен нулю, выражение (22.18) даёт гармоническое движение по эллипсу, расположенному в плоскости векторов A и B . Направления большой и малой осей могут быть найдены следующим образом. В плоскости A и B введём прямоугольные координаты x и y . Тогда движение частицы описывается уравнениями

$$x = A_x \sin \alpha + B_x \cos \alpha = \sqrt{A_x^2 + B_x^2} \sin \left(\alpha + \arctg \frac{B_x}{A_x} \right),$$

$$y = A_y \sin \alpha + B_y \cos \alpha = \sqrt{A_y^2 + B_y^2} \cos \left(\alpha - \arctg \frac{A_y}{B_y} \right),$$

где $a = 2\pi[\sigma \cdot r_a(p) - vt]$, а A_x, A_y и B_x, B_y — компоненты A и B . Если эллипс представлен в нормальной форме, то

$$\frac{B_x}{A_x} = -\frac{A_y}{B_y}. \quad (22.20)$$

Обозначим через ϑ угол между B и A , а через φ — угол между A и осью x , тогда

$$\begin{aligned} A_x &= |A| \cos \varphi, \\ A_y &= |A| \sin \varphi, \\ B_x &= |B| \cos(\vartheta + \varphi), \\ B_y &= |B| \sin(\vartheta + \varphi) \end{aligned}$$

и (22.20) будет

$$|B|^2 \sin 2(\vartheta + \varphi) = -|A|^2 \sin 2\varphi,$$

откуда и находится φ .

Таким образом, мы видим, что собственные колебания, записанные в вещественной форме, описывают эллиптически поляризованные упругие волны. В частных случаях, когда A или B равны нулю, т. е. когда ξ_a^i действительно, они линейно поляризованы.

$\lambda_{\alpha\beta}$ в (22.16) являются непрерывными функциями σ . Поэтому можно ожидать, что в области (22.10) частоты $\nu(\sigma)$ будут также непрерывными функциями σ . В общем случае частотная кривая будет иметь 3л непрерывных ветвей. Для некоторых σ эти ветви могут совпадать, в особенности, если решётка высоко симметрична. Аналогично одномерному случаю будут иметься три ветви кривой $\nu(\sigma)$, линейно приближающиеся к нулю при $\sigma \rightarrow 0$. Длинноволновые колебания этого типа соответствуют обычным акустическим волнам, распространяющимся с постоянной скоростью. Таким образом, в случае одноатомного кристалла мы можем ожидать, что три ветви пойдут так, как это схематически изображено на рис. 95. Аналогично этому шесть ветвей при наличии двух атомов в элементарной ячейке будут идти так, как изображено на рис. 96.

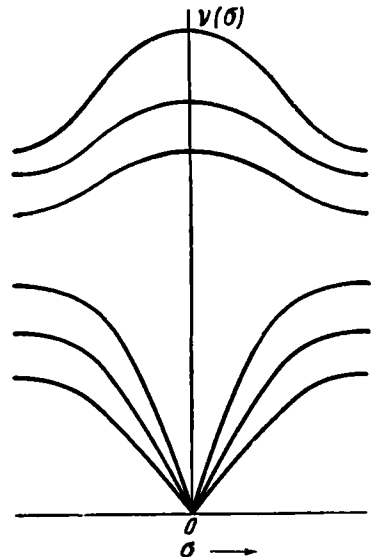


Рис. 96. То же, что на рис. 95, но для двухатомного случая.

Прежде чем закончить рассмотрение задачи в трёх измерениях, получим выражение для полной энергии, а также для лагранжиана и гамильтониана. Кинетическая энергия выражается через $x_\alpha^i(p)$ следующим образом:

$$T = \sum_{i, \alpha, p} \frac{m_\alpha}{2} [\dot{x}_\alpha^i(p)]^2, \quad (22.21)$$

а определяемая равенством (22.5) потенциальная энергия будет:

$$\begin{aligned} -V &= \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha, p} \sum_{j, \beta, p'} \mu_{\alpha\beta}^{ij}(p, p') [x_\beta^j(p') - x_\alpha^i(p)] \dot{x}_\alpha^i(p) \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha, p} f_\alpha^i(p) \dot{x}_\alpha^i(p). \end{aligned} \quad (22.22)$$

Выразим теперь $x_\alpha^i(p)$ в виде ряда вида

$$x_\alpha^i(p) = \sum_{t, \sigma} a_t(\sigma) \frac{\xi_{\alpha, t}^i(\sigma)}{\sqrt{m_\alpha N}} e^{2\pi i \sigma \cdot r_\alpha(p)}, \quad (22.23)$$

где N — полное число элементарных ячеек, а $a_t(\sigma)$ — зависящая от времени амплитуда t -го колебания, имеющего волновое число σ . Мы будем предполагать, что ξ являются нормированными в смысле (22.17а). Тогда амплитуды $a_t(\sigma)$ могут быть выражены через $x_\alpha^i(p)$. Умножив выражение (22.23) на

$$\sqrt{\frac{m_\alpha}{N}} \xi_{\beta, t'}^{i*}(\sigma') e^{-2\pi i \sigma' \cdot r_\alpha(p)} \quad (22.24)$$

и суммируя результат по i, α и p , сведём согласно соотношениям ортогональности правую часть к $3na_{t'}(\sigma')$. Следовательно,

$$a_{t'}(\sigma') = \frac{1}{3n} \sum_{i, \alpha, p} \sqrt{\frac{m_\alpha}{N}} x_\alpha^i(p) \xi_{\alpha, t'}^{i*}(\sigma') e^{-2\pi i \sigma' \cdot r_\alpha(p)}. \quad (22.25)$$

Поскольку вековые уравнения тождественны для σ и $-\sigma$, индекс t мы можем выбрать так, чтобы

$$\xi_{\alpha, t}^i(-\sigma) = \xi_{\alpha, t}^{i*}(\sigma), \quad (22.26)$$

и (22.23) записать в виде

$$\begin{aligned} x_\alpha^i(p) &= \frac{1}{\sqrt{m_\alpha N}} \sum_{\sigma, t} [a_t(\sigma) \xi_{\alpha, t}^i(\sigma) e^{2\pi i \sigma \cdot r_\alpha(p)} + \\ &+ a_t(-\sigma) \xi_{\alpha, t}^{i*}(\sigma) e^{-2\pi i \sigma \cdot r_\alpha(p)}], \end{aligned} \quad (22.27)$$

где \sum^n означает такое суммирование по σ , когда учитывается только

одна из двух точек $\pm \sigma$. Чтобы (22.27) было действительным, необходимо, чтобы

$$a_i^*(\sigma) = a_i(-\sigma). \quad (22.28)$$

При подстановке (22.27) в (22.21) и (22.22), с учётом соотношений ортогональности, получим:

$$\left. \begin{aligned} T &= \sum_{\sigma, i} \dot{a}_i(\sigma) \dot{a}_i^*(\sigma), \\ V &= \sum_{\sigma, i} 4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \dot{a}_i(\sigma) a_i^*(\sigma). \end{aligned} \right\} \quad (22.29)$$

Комплексную переменную $a_i(\sigma)$ здесь удобно заменить двумя действительными переменными

$$[a_i(\sigma) + a_i^*(\sigma)]\sqrt{2}, \quad (22.30a)$$

$$[a_i(\sigma) - a_i^*(\sigma)]\frac{\sqrt{2}}{i}. \quad (22.30b)$$

Мы произведём замену так, чтобы $3n$ переменных (22.30a) были связаны с точкой σ , а $3n$ переменных (22.30b) с точкой $-\sigma$; другими словами, мы введём действительные переменные $\alpha(\sigma)$, определяемые соотношениями

$$\left. \begin{aligned} a_i(\sigma) &= \frac{[a_i(\sigma) + a_i^*(\sigma)]}{\sqrt{2}}, \\ a_i(-\sigma) &= \frac{[a_i(\sigma) - a_i^*(\sigma)]}{i\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (22.31)$$

Обратные соотношения будут

$$\left. \begin{aligned} a_i(\sigma) &= \frac{\dot{a}_i(\sigma) + ia_i(-\sigma)}{\sqrt{2}}, \\ a_i^*(\sigma) &= \frac{a_i(\sigma) - ia_i(-\sigma)}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (22.32)$$

Теперь выражения (22.29) могут быть записаны в виде

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i, \sigma} \dot{a}_i^2(\sigma), \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{i, \sigma} 4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) a_i^2(\sigma), \end{aligned} \right\} \quad (22.33)$$

где суммирование по σ распространяется по всему пространству волн*

новых векторов. Следовательно, функция Лагранжа системы имеет вид

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_{i, \sigma} [\dot{\alpha}_i^2(\sigma) - 4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma)], \quad (22.34)$$

откуда получаем уравнения Лагранжа

$$\ddot{\alpha}_i(\sigma) = -4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i(\sigma), \quad (22.35)$$

которые, как и нужно было ожидать, совпадают с уравнениями для линейных гармонических осцилляторов.

Импульсы $p_i(\sigma)$ определяются через функцию Лагранжа

$$p_i(\sigma) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}_i(\sigma)} \equiv \dot{\alpha}_i(\sigma), \quad (22.36)$$

а функция Гамильтона будет иметь вид

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i, \sigma} p_i(\sigma) \dot{\alpha}_i(\sigma) - L = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i, \sigma} [p_i^2(\sigma) + 4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma)]. \end{aligned} \quad (22.37)$$

§ 23. Вычисления Блэкмена. Прямыми расчётами Блэкмен¹⁾ нашёл функцию распределения частот собственных колебаний для некоторых простых решёток и отсюда определил их удельную теплоёмкость. Хотя рассмотренные им случаи не соответствуют реальным решёткам, результаты вычислений делают вполне вероятным, что при продолжении его работы упомянутое в б) § 20 расхождение между опытом и дебаевской теорией по крайней мере частично может быть объяснено.

Мы рассмотрим результаты двух расчётов Блэкмена, одного для линейной цепочки с двумя различными атомами и другого для трёхмерной простой кубической решётки.

а) *Линейная цепочка.* В § 21 мы получили выражение для энергии собственных колебаний одномерной цепочки, содержащей атомы двух сортов. Результат имеет вид

$$4\pi^2 \nu^2(\sigma) = \frac{\mu}{mM} (M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2mM \cos 2\pi\sigma a}), \quad (23.1)$$

где σ — волновое число, пределы изменения которого можно ограничить областью от $-\frac{1}{2a}$ до $+\frac{1}{2a}$. Распределение колебаний в функции частоты изображено на рис. 94. Мы можем сравнить удельную теплоёмкость, полученную при помощи такой функции $f(\nu)$, с удельной теплоёмкостью, полученной при использовании распреде-

¹⁾ В л а с к м а н, *цит. выше.*

ления для сплошной струны. На основании результатов первой части а) § 21 легко показать, что функция распределения в последнем случае будет:

$$f_c(\nu) = \frac{2N_a}{c_l}.$$

Если мы ограничим ν так, чтобы число собственных колебаний было равно $2N$, то

$$f_c(\nu) = \frac{2N}{\nu_m}, \quad 0 \leq \nu \leq \nu_m, \quad (23.2)$$

откуда мы получаем дебаевскую удельную теплоёмкость для этого одномерного случая

$$C_V \left(\frac{\theta}{T} \right) = 2Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^{\frac{7}{2}} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (23.3)$$

где $\theta = h\nu_m/k$.

Используя точную функцию распределения для одномерной цепочки, Блэкмен рассчитал теплоёмкость для каждой температуры и затем, приравнявая её к (23.3), получил величину θ . В каждом случае максимальная частота выбиралась так, чтобы $h\nu_m/k = 200^\circ$. Зависимость θ от температуры для нескольких значений отношения m/M изображена на рис. 97. Мы видим, что при высоких температурах кривые приближаются к постоянному пределу, но сильно отклоняются от него при температурах ниже 40° К. На этом рисунке не показаны детали кривых вблизи $T=0$; более точные вычисления показывают, что кривая $\theta(T)$ для $m/M=8$ имеет минимум вблизи 10° К.

Вид этих кривых не оставляет сомнения в том, что отклонения

от дебаевской функции распределения могут быть существенными.

б) *Простая кубическая решётка.* Аналогичные вычисления Блэкмен проделал для одноатомной простой кубической решётки (рис. 98). Он предположил, что каждый атом взаимодействует только с шестью ближайшими и двенадцатью следующими по удалённости соседями. Ради упрощения он принял $\gamma'a$ равным 0,05, где a — постоянная Гука для самых ближайших соседей, а γ — для следующих.

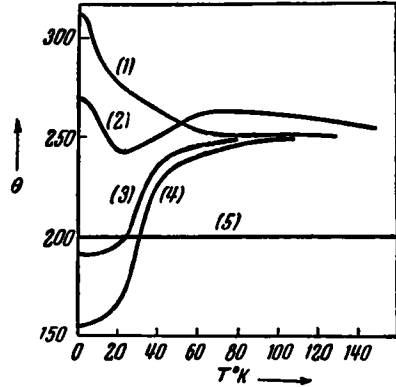


Рис. 97. Кривые $\theta(T)$ для одномерной цепочки. (1) $m/M=1$, (2) $m/M=3$, (3) $m/M=8$, (4) $m/M=13$. (5) континуум. (По Блэкмену.)

В этом случае на каждую ячейку приходится по одной частице; следовательно вековое уравнение — третьей степени и имеет три корня, соответствующие трём направлениям поляризации волны. Оказывается, что три ветви кривой $\nu(\sigma)$ встречаются при $\sigma=0$ и в восьми вершинах куба, определяемого равенствами

$$\sigma_x = \pm \frac{1}{2a}, \quad \sigma_y = \pm \frac{1}{2a}, \quad \sigma_z = \pm \frac{1}{2a},$$

где a — расстояние между ближайшими соседями. Вследствие этого область изменения частоты оказывается одной и той же для каждой из ветвей кривой $\nu(\sigma)$.

На рис. 99 нанесено относительное число колебаний как функция частоты ν для каждой из ветвей $\nu(\sigma)$. Единицы для частоты выбраны произвольно, так, чтобы $\nu_m = 1,55$. Четвёртая, непрерывная кривая соответствует суммарному распределению всех колебаний. В действительности, эти кривые были получены

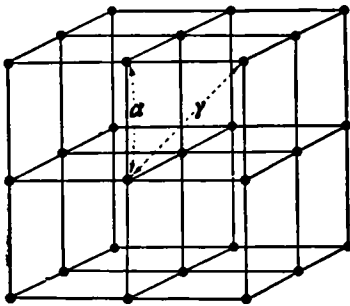


Рис. 98. Простая кубическая решётка. Упругая постоянная для ближайших соседей — a , для следующих по удалённости — γ .

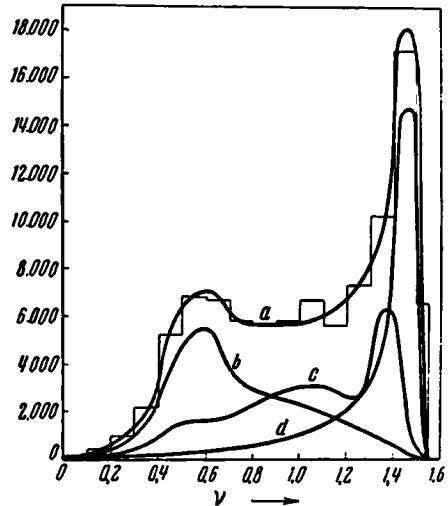


Рис. 99. Кривые распределения частот собственных колебаний простой кубической решётки в условном масштабе. Кривые b , c и d соответствуют различным направлениям поляризации, кривая a — их сумма. (По Блэкмену.)

приближённым способом; ступенчатая кривая изображает полную функцию распределения в том виде, как её получил Блэкмен.

Существенной разницей между трёхмерным и одномерным случаями является то, что в первом из них $f(\nu)$ не имеет пика при ν_m . Хотя в вершинах того куба в пространстве σ , внутри которого лежат все независимые колебания, градиент от $\nu(\sigma)$ равен нулю, это не приводит к пику в $f(\nu)$, ибо объём в пространстве σ , в котором этот градиент

равен нулю, является бесконечно малой более высокого порядка. Блэкмен считает, что трёхмерный и одномерный случаи в этом отношении всегда разнятся.

На рис. 100 изображена θ как функция T , полученная Блэкменом путём сравнения теплоёмкости простой кубической решётки с дебаевским выражением теплоёмкости. Значение γ_m было выбрано произвольно, так, чтобы наибольшим значением θ было 144° . Мы видим, что при температурах ниже 40° θ меняется существенно, причём при 0°K она не возвращается к тому значению, которое имеет при высоких температурах. Таким образом, если бы это был реальный кристалл, дебаевский закон выполнялся бы на опыте для температур, больших 40°K ,

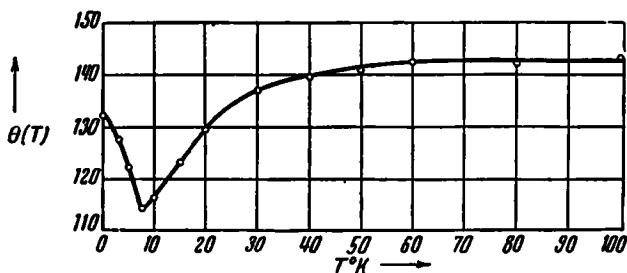


Рис. 100. Кривая $\theta(T)$ для простой кубической решётки. (По Блэкмену.)

но получающееся при этом значение θ_D отличалось бы от найденного из измерений вблизи абсолютного нуля. Кроме того, в противоположность тому, что можно было бы ожидать из дебаевской теории, закон T^3 не выполнялся бы при температурах ниже 10°K .

Веществами, наиболее близко приближающимся к модели Блэкмена, являются галогениды щелочных металлов, как, например, хлористый калий, в котором массы положительного и отрицательного ионов приблизительно равны. Поведение θ для KCl при низких температурах было исследовано Кеезомом и Кларком и описано в пункте б) § 20. Результаты Блэкмена не очень хорошо согласуются с их экспериментальными данными, поскольку в его модели при низких температурах θ имеет минимум, в то время как на опыте наблюдается максимум. Возможно, что более общие предположения о силах взаимодействия соседних атомов дадут лучшее согласие с опытом.

§ 24. Поправка на $C_p - C_v$. Обычно измеряемой молекулярной теплоёмкостью является C_p — теплоёмкость при постоянном давлении. Однако рассмотренные в этой главе теории основываются на предположении, что при изменении температуры межатомные расстояния удерживаются постоянными. Следовательно, эти теории относятся

к C_V — теплоёмкости при постоянном объёме. C_P и C_V связаны термодинамическим соотношением¹⁾

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (24.1)$$

где V — объём моля, а P — давление. Если мы положим

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (24.2)$$

где α_V — коэффициент объёмного расширения, а β — сжимаемость уравнение (24.1) запишется

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha_V^2}{\beta}. \quad (24.3)$$

Коэффициент объёмного расширения практически равен утроенному коэффициенту линейного расширения, следовательно,

$$C_P - C_V = TV \frac{9\alpha_l^2}{\beta}. \quad (24.4)$$

В то время как α_l сравнительно легко измеряется при любых температурах, β обычно определяется только при комнатных температурах.

Значения β при других температурах нужно получать путём какой-либо экстраполяции.

На рис. 101 и 102 изображены C_P и C_V для хлористого натрия и свинца, определённые Эйкеном и Даннолем²⁾. Они использовали полученные ими же значения α_l и значения β , экстраполированные по линейному закону от значений Слэйтера и Бриджмена при комнатной температуре. Одним из наиболее интересных результатов

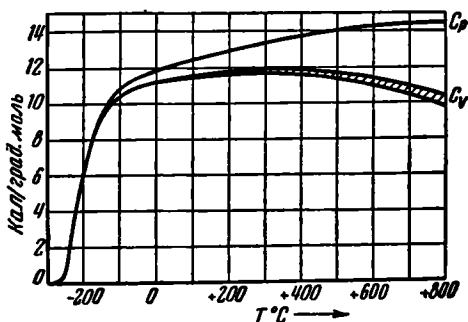


Рис. 101. Кривые C_P и C_V для хлористого натрия. Теплоёмкость выражена в кал/град·моль.

здесь является то, что при высоких температурах в случае хлористого натрия значение C_V , повидному, падает ниже значений, соответствующих закону Дюлонга и Пти. Этими же авторами была обнару-

¹⁾ См., например, G. Birtwistle, The Principles of Thermodynamics, стр. 71 и далее, Camb. Univ. Press, 1925. [См. также Ландау и Лифшиц, Статистическая физика, стр. 193. (Прим. ред.)]

²⁾ А. Еускен и W. Даппёhl, Z. Electrochem. 40, 814 (1934).

жена аналогичная закономерность в случае серебра. Поскольку подъем кривой теплоёмкости при высоких температурах в случае свинца может быть объяснён влиянием электронной теплоёмкости (см. гл. IV), наблюдающийся в других областях спад они рассматривают как свойство, присущее той части C_v , которая обусловлена колебаниями решётки.

К сожалению, это заключение основывается на предположении о том, что линейная экстраполяция значений β является правильной. По мнению Эйкена и Данноля, это предположение можно считать обоснованным, так как величина γ , определяемая равенством

$$\gamma = \frac{3\alpha_1 V}{C_v \beta}, \quad (24.5)$$

где C_v — полученное нами значение удельной теплоёмкости при постоянном объёме, практически не зависит от температуры. Грюнайзен¹⁾, рассматривая уравнение состояния металлов в предположении центральных сил взаимод-

действия между атомами, также нашёл, что γ должна быть независимой от температуры. Однако этот результат теории Грюнайзена нельзя считать достаточно строгим, так как в действительности межуатомные силы отнюдь не центральны. Если бы соотношение Грюнайзена было правильным, то определение C_v сильно упростилось бы, ибо тогда β могло бы быть выражено через γ , и мы имели бы

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + 3\gamma\alpha_1 T. \quad (24.6)$$

γ может быть определено из измерений при комнатной температуре, и при других температурах нужно было бы измерять только α_1 .

В заключение нужно добавить, что имеющиеся на рис. 102 отклонения от закона Дюлонга и Пти не являются неожиданными. Борн и Бродн²⁾ показали, что такой эффект получается при высоких температурах, если в потенциал взаимодействия ввести член, кубический по отношению к атомным смещениям.

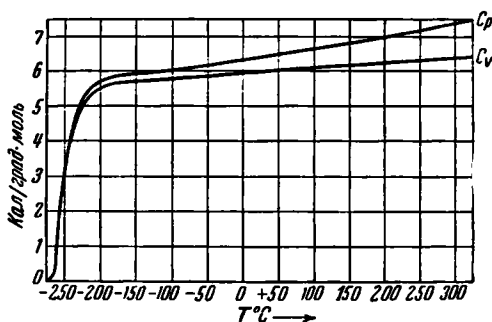


Рис. 102. Кривые C_p и C_v для свинца.

¹⁾ E. Grüneisen (обзор этой работы см. Handbuch der Physik, т. 10).

²⁾ M. Born u. E. Brody, Z. Physik 6, 132 (1921).

ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

§ 25. Введение. Друде¹⁾ впервые предположил, что электрические и тепловые свойства металлов можно объяснить на основе допущения, что металлы содержат свободные электроны, находящиеся в тепловом равновесии с атомами твёрдого тела. Эта гипотеза в своём развитии прошла через ряд стадий и осталась краеугольным камнем теории металлов. Друде использовал её для того, чтобы получить приближённые выражения для электро- и теплопроводности. В этой работе он ввёл понятие средней длины свободного пробега электронов; это понятие в видоизменённой форме сохранилось и при последующем развитии теории.

Лоренц²⁾ получил логические следствия из постулатов Друде и использовал их для более точной и широкой трактовки задачи. Он предположил, что скорости электронов в металле при постоянной температуре и отсутствии внешнего поля подчиняются закону распределения Максвелла-Больцмана, и при помощи остроумного метода нашёл, как изменяется это распределение при наличии электрических полей и температурных градиентов. Используя эти результаты, можно было произвести вычисления проводимостей более точно, чем это делал Друде. Кроме того, оказалось возможным рассмотреть различные термоэлектрических эффектов. Как это иногда бывает в таких случаях, результаты Друде находились в несколько лучшем согласии с экспериментом, чем результаты Лоренца. Однако эта разница имеет меньшее значение, чем два следующих основных возражения к теории: 1) применение статистики Максвелла-Больцмана приводит к выводу, что электроны принимают большее участие в удельной теплоёмкости металлов, чем это допустимо, если справедлива теория Эйнштейна-Дебая для атомных колебаний решётки; 2) для объяснения исчезновения сопротивления при абсолютном нуле необходимо было предположить, что средняя длина свободного пробега электрона при абсолютном нуле превращается

¹⁾ P. Drude, Ann. Physik 1, 566 (1900). [Обсуждение этой ранней работы см. Г. А. Лоренц, Теория электронов, ОНТИ, 1934. (Прим. ред.)]

²⁾ H. A. Lorentz, Amsterdam Proc., 1904—1905; см. также Лоренц, *цит. выше*.

в бесконечность. Теория не давала этому удовлетворительных объяснений.

В этом неудовлетворительном состоянии теория оставалась до открытия принципа Паули и создания статистики Ферми-Дирака. После этого Зоммерфельд¹⁾ видоизменил подход Лоренца, применяя квантовую статистику вместо классической. Как мы увидим ниже, практически это устранило все трудности, за исключением тех, которые связаны с изменением средней длины пробега при низких температурах. Хаустон²⁾ и Блох³⁾ смогли объяснить появление больших длин свободного пробега на основе квантовомеханического описания взаимодействия между электронами и ионами решётки.

В целом первоначальная идея Друде выдержала испытание временем. Теория свободных электронов заслуживает подробного изложения частично по этой причине и частично потому, что она даёт нам ясную полуколичественную картину большинства важных свойств металлов. Однако мы должны отметить, что концепция свободных электронов в том виде, в каком она будет дана в этой главе, не даёт объяснения силам сцепления в металлах, так же как не объясняет, почему некоторые вещества являются металлами, а другие нет. Это может быть понято только при квантовомеханическом описании твёрдых тел.

А. МЕТАЛЛЫ

§ 26. Распределение электронов по скоростям. Следуя Друде, мы примем следующую простую модель металла. Предположим, что

потенциальная энергия электрона внутри металла постоянна и равна $-W_a$ относительно произвольно выбранного нуля потенциала при бесконечном удалении точки. Более точное описание хода потенциала вблизи поверхности сейчас нас не интересует; схематически этот ход изображён на рис. 103. Полная энергия электрона, движущегося внутри металла, будет

$$E = \frac{1}{2m^*} p^2 - W_a, \quad (26.1)$$

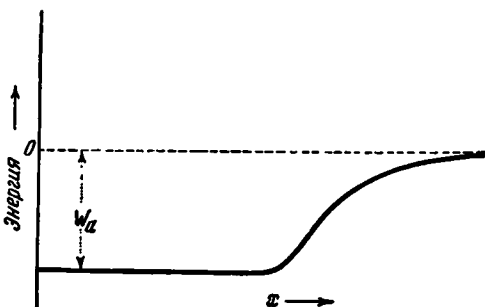


Рис. 103. Схематическое изображение потенциала металла. Внутри металла потенциал равен $-W_a$, вне его — нулю. Изменение от $-W_a$ до нуля происходит в основном вблизи поверхности.

¹⁾ A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1 (1928); A. Sommerfeld and Frank, Rev. Mod. Phys. 3, 1 (1931). [См. также Бете и Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, 1938. (Прим. ред.)]

²⁾ W. V. Houston, Z. Physik 48, 449 (1928).

³⁾ F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).

где \mathbf{p} — вектор импульса. Если потенциал электрона постоянен, то m^* будет массой электрона. Однако часто оказывается возможным выразить энергию электрона при помощи уравнения (26.1) при наличии даже довольно сложного внутреннего потенциального поля, предположив только, что m^* имеет значения, отличные от массы электрона. Это станет ясным в последующих параграфах, где рассматриваются методы расчёта энергии электрона в твёрдых телах.

Получим теперь выражения для распределения скоростей электронов в металле на основе классической статистики и статистики Ферми-Дирака¹⁾. В действительности допустима только вторая статистика, однако представляет интерес сравнение этих двух возможностей.

Определим предварительно число состояний, обладающих энергией E , так как эта величина входит в выражение для функций распределения. При точном рассмотрении кратность вырождения уровней должна определяться из решения уравнения Шредингера, однако правильные результаты могут быть получены следующим простым способом. Для каждого электрона мы можем ввести фазовое пространство шести измерений, в котором координатами являются три пространственные координаты x , y , z и три компоненты импульса p_x , p_y и p_z электрона. Если мы разделим затем это фазовое пространство произвольным образом на ячейки объёма h^6 , то можно получить соответствующую плотность состояний, приписывая два состояния каждой ячейке. Эти два состояния соответствуют электронам, движущимся по одной и той же орбите, но с противоположными направлениями спина. Грубо это может быть обосновано с помощью условия, накладываемого на фазовый интеграл в классической квантовой механике, откуда следует, что объём фазового пространства, соответствующий каждому уровню, равен h для каждой пространственной координаты. Следовательно,

¹⁾ Рассмотрение классической статистики и статистики Ферми-Дирака даётся, например, в книге G. Joos, *Theoretical Physics*, гл. 37, New York, 1934. См. также Бете и Зоммерфельд, *цит. выше*, и Бриллюэн, *Квантовая статистика*. ОНТИ, 1934.

В классической статистике число частиц, находящихся на g_i -кратно вырожденном уровне с энергией ε_i , равно

$$n_i = g_i A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

где A — постоянная, определяющаяся из того условия, что сумма n_i по всем уровням равна полному числу частиц.

В статистике Ферми-Дирака, которой подчиняются электроны,

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon'}{kT}} + 1},$$

где ε' — параметр, аналогичный A в классическом случае. Можно показать, что ε' равно свободной энергии, отнесённой к одной частице.

для частицы в обычном трёхмерном пространстве этот объём будет равен h^3 . Более точное обоснование будет дано в следующей главе.

В рассматриваемом случае, когда электрон может свободно двигаться по всему объёму V металла, мы можем предположить, что каждая ячейка фазового пространства распространяется на весь объём V , соответствующий пространственным координатам. Тогда различные ячейки полностью определяются заданием занимаемой ими области в пространстве импульсов. Среднее число ячеек в параллелепипеде с рёбрами, заключёнными между p_x и $p_x + \Delta p_x$, p_y и $p_y + \Delta p_y$, p_z и $p_z + \Delta p_z$, будет

$$\Delta G = V \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3}, \quad (26.2)$$

так как $V \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ — объём фазового пространства, занятый параллелепипедом. Для кристалла обычных размеров, где V больше чем 10^{-12} см³, величины Δp_x , Δp_y и Δp_z , соответствующие одной ячейке, крайне малы во всех практических случаях. Вследствие этого дискретное распределение ячеек мы можем заменить непрерывным, и тогда число ячеек dG в объёме $V dp_x dp_y dp_z$ фазового пространства будет:

$$dG = V \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}. \quad (26.3)$$

Число состояний dG_s при учёте обоих возможных спинов будет вдвое больше, т. е.

$$dG_s = 2V \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}. \quad (26.4)$$

Теперь мы можем получить выражение для числа уровней, лежащих между E и $E + dE$. Согласно (26.1) выражение

$$E = \text{const.}$$

в пространстве импульсов определяет сферу радиуса $\sqrt{(E + W_a) 2m^*}$. Объём dP , заключённый между двумя концентрическими сферами, радиусы которых отличаются на dE , очевидно, будет

$$\begin{aligned} dP &= 4\pi (E + W_a) 2m^* d\sqrt{(E + W_a) 2m^*} = \\ &= 2\pi \sqrt{(E + W_a) (2m^*)^3} dE, \end{aligned} \quad (26.5)$$

что упрощается заменой

$$\epsilon = E + W_a; \quad (26.6)$$

тогда

$$dP = 2\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (26.7)$$

Переменная ϵ , очевидно, даёт энергию электрона относительно $-W_a$. Согласно (26.4) число состояний, соответствующих этому объёму про-

странства импульсов, будет

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{\epsilon}^- d\epsilon = C \sqrt{\epsilon}^- d\epsilon, \quad (26.8)$$

где

$$C = \frac{4\pi V (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (26.9)$$

и $g(\epsilon)$ — плотность состояний. Нужно отметить, что (26.8) справедливо только тогда, когда справедливо (26.1).

Теперь мы можем перейти к рассмотрению функции распределения в классической статистике и статистике Ферми-Дирака.

а) *Классическое распределение.* Классическая функция распределения по Максвеллу-Больцману¹⁾:

$$n_i = g_i A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (26.10)$$

где n_i — число частиц на уровне с g_i -кратным вырождением и энергией ϵ_i , A — нормирующий множитель. Следовательно, согласно (26.8) число электронов dn , обладающих энергией в интервале $d\epsilon$, будет:

$$dn = CA e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon}^- d\epsilon. \quad (26.11)$$

Если полное число частиц будет N , то, интегрируя (26.11) по всем значениям ϵ от нуля до бесконечности, мы получаем соотношение между A и N :

$$A = \frac{2}{\sqrt{\pi} C} \frac{N}{\frac{3}{2}} = \frac{n_0 h^3}{2 (2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}, \quad (26.12)$$

где $n_0 = N/V$ — число электронов в единице объема. Таким образом

$$dn = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon}^- d\epsilon. \quad (26.13)$$

Этот независимый от h и V результат показывает, что пока ячейки достаточно малы для того, чтобы можно было пользоваться непрерывным распределением уровней, размеры ячеек в фазовом пространстве не существенны. Выражение (26.13) совпадает с соответствующим выражением для максвелловского распределения кинетической энергии газовых молекул.

¹⁾ См. сноску на стр. 156.

Средняя энергия электрона $\bar{\epsilon}$ равна интегралу от ϵdn по всем значениям ϵ , умноженному на $1/N$, т. е.

$$\bar{\epsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\epsilon} d\epsilon. \quad (26.14)$$

Следовательно, согласно классической статистике полная энергия электронов для моля одноатомного металла будет

$$E = \frac{3}{2} zRT,$$

где z — число свободных электронов на атом. Если мы предположим, что z равно числу валентных электронов на атом, то это даёт противоречащий опыту результат, ибо согласно ему электронная теплоёмкость грамма атома должна равняться $3zR/2$. Однако в главе III мы видели, что практически вся удельная теплоёмкость большинства металлов может быть приписана колебаниям решётки. Это противоречие уже достаточно для того, чтобы исключить использование классической статистики для описания распределения свободных электронов в металлах.

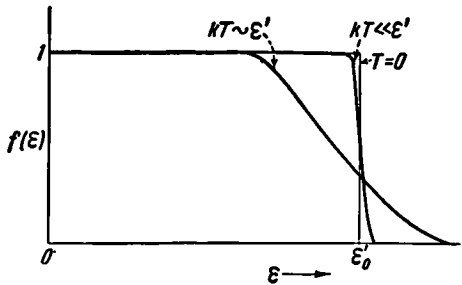


Рис. 104. Функция распределения Ферми-Дирака при различных соотношениях между kT и ϵ' .

б) *Распределение Ферми-Дирака.* Заменяющая (26.10) функция распределения квантовой статистики

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} + 1} = \frac{g_i}{e^{\frac{(\epsilon_i - \epsilon')}{kT}} + 1}, \quad (26.15)$$

где для удобства α заменено через ϵ'/kT . Если дискретное распределение заменить непрерывным, то это выражение запишется в виде

$$dn = C \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon'}{kT}} + 1}. \quad (26.16)$$

Параметр ϵ' , определяющийся из приравнения интеграла от (26.16) полному числу электронов, не находится так легко, как соответствующий параметр в классическом случае. Мы определим ϵ' для нескольких предельных случаев, употребляя каждый раз различные методы.

1. Абсолютный нуль температуры. Вид функции

$$f\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{kT}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{kT}} + 1} \quad (26.17)$$

для различных соотношений между T и ε' изображён на рис. 104. В предельном случае абсолютного нуля (26.17) равно единице, когда ε меньше чем ε'_0 (величина ε' при 0°K), и равно нулю для больших значений ε . Следовательно, (26.16) может быть записано

$$dn = \begin{cases} C V \bar{\varepsilon} d\varepsilon, & 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon'_0, \\ 0 & \varepsilon'_0 < \varepsilon, \end{cases} \quad (26.18)$$

т. е. при абсолютном нуле все энергетические уровни ниже ε'_0 полностью заполнены электронами, в то время как все уровни выше ε'_0

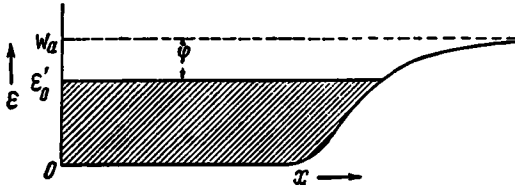


Рис. 105. Заполнение нижних энергетических уровней металла при абсолютном нуле. Все уровни ниже $\varepsilon = \varepsilon'_0$ полностью заполнены, а выше — свободны. Работа выхода ϕ равна разности между энергией верхнего края заполненной зоны и потенциалом при $x = \infty$.

свободны (рис. 105). Следовательно, все ячейки в пространстве импульсов, для которых p меньше чем $\sqrt{2m\varepsilon'_0}$, полностью заполнены, в то время как все те, которые имеют больший импульс, пустые.

Интеграл от (26.18) будет

$$N = C \int_0^{\varepsilon'_0} V \bar{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} C \varepsilon'^{\frac{3}{2}}_0. \quad (26.19)$$

Следовательно,

$$\varepsilon'_0 = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (26.20)$$

где, как и раньше, $n_0 = N/V$. Интересно отметить, что ε'_0 зависит только от плотности частиц.

центрациях вполне может оказаться относительно слабым. При высоких концентрациях ($r_s \ll 1$) поведение электронов определяется их кинетической энергией. Хартри-фоковская обменная энергия представляет собой здесь уже малую поправку, а корреляционные члены, над нахождением которых мы столько трудились, оказываются еще меньше. Удивление может вызвать все же сама форма ряда, содержащего степени как r_s , так и $\ln r_s$ (в равной мере удивительным может показаться и сам факт существования такого ряда). Однако, как мы уже видели, появление логарифмических членов непосредственно связано с дальнедействующим характером кулоновских сил. Ниже мы еще вернемся к обсуждению вопроса об области значений r_s , в которой указанное разложение имеет смысл. Здесь же только заметим, что при $r_s \ll 1$ оно явно кажется справедливым и им можно, вероятно, пользоваться вплоть до значений r_s порядка единицы.

Совершенно иная ситуация возникает, как мы уже видели, при низких концентрациях электронов (соответствующих, скажем, значениям $r_s > 20$). Здесь корреляции, связанные с кулоновским взаимодействием между электронами, оказываются сильнее разупорядочивающего действия кинетической энергии и электроны образуют устойчивую решетку. В этом смысле можно сказать, что здесь мы имеем дело со случаем сильной связи. Разложение в ряд также приобретает совершенно иной вид:

$$E = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{d}{r_s^2} + \dots$$

Между указанными двумя предельными случаями имеется большая область промежуточной связи. Именно в эту область попадают концентрации электронов в реальных металлах ($2 < r_s < 5,5$). Кинетическая и потенциальная энергии электронов оказываются здесь одного порядка, так что ни отношение потенциальной энергии к кинетической, ни обратное отношение не могут служить параметрами разложения в ряды. Этого, вероятно, и следовало ожидать, так как сама связь атомов в металле представляет собой результат какой-то сложной «игры»

указанных двух энергий. Если бы, например, кинетическая энергия электронов оказалась несколько больше, чем нужно, связь между атомами исчезла бы. Иначе говоря, величина потенциальной энергии как раз такова, чтобы обеспечить связь между атомами, характерную для металлов.

В этой области промежуточной связи, по-видимому, более удобно говорить об электронной жидкости, нежели об электронном газе, причем «жидкостный» характер поведения становится все более заметным, когда мы переходим к большим значениям r_s ¹⁾. Так, например, при $r_s \approx 7,3$ уже имеется N плазмонных степеней свободы (при выборе величины $\beta = 0,47r_s^{1/2}$), т. е. число независимых продольных коллективных мод достигает здесь своей максимальной величины. К вопросу об области значений r_s , где поведение электронного газа носит жидкостный характер, можно подойти и иным путем, сравнивая нулевую энергию плазмонов с энергией Ферми. Полагая $\beta \approx 0,47r_s^{1/2}$, получаем, что $(\beta^3/12) \hbar\omega_p \approx 2,21/r_s^2$ примерно при $r_s = 5,4$. Так или иначе совершенно ясно, что при концентрациях электронов, характерных для металлов, ни одно из разложений — ни (3.98), ни (3.59) — не является справедливым. Более того, при таких концентрациях вообще не может существовать никакого разложения энергии в ряд. Поэтому для исследования области промежуточной связи необходимо развить иные методы расчета. Мы вернемся к этому вопросу в § 6 настоящей главы.

§ 4. ОТКЛИК СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВНЕШНЕЕ ПОЛЕ

Основные уравнения

Рассматривая приближение Томаса—Ферми, мы исследовали экранирование поля точечной примеси свободными электронами. Там же отмечалось, что для учета экранирования взаимодействия между быстро движущи-

¹⁾ Автор выражает благодарность Дж. Хаббарду за весьма полезную дискуссию на эту тему.

мися электронами в металлах надо развить новую методику, позволяющую описывать экранирование продольного поля, меняющегося во времени и в пространстве. Мы называем поле продольным потому, что движение частиц приводит к флуктуациям их концентрации в системе. По существу, нас будет интересовать отклик электронного газа на действие такого поля. Этот отклик можно описать, вводя диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, зависящую от волнового вектора и от частоты [35, 36].

Однако фактически величина $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ не просто описывает отклик системы на внешнее воздействие, но дает нам гораздо больше информации о свойствах электронного газа. Можно сказать, что эта функция представляет собой некое простое понятие, объединяющее все теории электронного газа. Конкретно, задавая $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, мы можем описать следующие свойства системы взаимодействующих электронов:

1. Реакцию системы на слабые внешние продольные поля, меняющиеся в пространстве и во времени.

2. Спектр флуктуаций плотности (как одночастичного, так и коллективного типа), измеряемый в опытах по рассеянию быстрых заряженных частиц.

3. Зависящие от времени корреляции между флуктуациями плотности.

4. Энергию основного состояния.

Мы начнем с рассмотрения зависящего от времени отклика системы электронов на слабый внешний пробный заряд [36]. Пусть $z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ есть фурье-образ плотности внешнего заряда $z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$, т. е.

$$z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \omega} z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (3.99)$$

Тогда соответствующие уравнения Пуассона после фурье-преобразования будут иметь вид

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}\omega) = 4\pi z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.100a)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega) = 4\pi [-e \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle + z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)]. \quad (3.100b)$$

В этих уравнениях $\mathbf{D}(\mathbf{k}\omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega)$ суть соответственно фурье-компоненты векторов электрической индукции и электрического поля, а $-\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ есть фурье-образ плотности заряда, индуцированного в системе электронов внешним пробным зарядом. Символ $\langle \dots \rangle$ означает здесь усреднение по всем состояниям системы электронов вместе с пробным зарядом. В отсутствие внешнего заряда $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle = 0$ вследствие трансляционной инвариантности.

Векторы \mathbf{D} и \mathbf{E} описывают чисто продольное поле. Поэтому можно ввести скалярную продольную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, полагая

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}\omega) = \varepsilon(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.101)$$

Введем далее полный скалярный потенциал $\varphi(\mathbf{k}\omega)$, определив его соотношением

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega) = -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}\omega), \quad (3.102)$$

а также потенциал, связанный с пробным зарядом,

$$\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi}{k^2} z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.103)$$

Подставляя эти потенциалы в (3.100а), получаем

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \frac{\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.104)$$

Отсюда видно, что величина $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ непосредственно измеряет уменьшение потенциала $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, связанного с внешним пробным зарядом. Иначе говоря, она характеризует эффективность экранирования поля внешнего заряда электронным газом.

Пусть, например, внешний заряд связан с примесью (с зарядом Ze), помещенной в электронный газ в начало координат. Тогда потенциал, создаваемый этим зарядом на расстоянии \mathbf{r} от начала координат, дается формулой

$$\varphi_{\text{imp}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze}{k^2 \varepsilon(\mathbf{k}0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

где $\varepsilon(\mathbf{k}0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость.

Уравнения (3.100) можно переписать также в виде

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = -\frac{e \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{z\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)} \quad (3.105a)$$

и

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) - 1 = \frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{\varphi(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.105b)$$

Каждое из этих уравнений позволяет определить $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, если известна величина $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$.

Имеется весьма простая связь между величиной $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ и электропроводностью, зависящей от волнового вектора и частоты, $\sigma(\mathbf{k}\omega)$. Эта последняя определяется обычным соотношением

$$-e \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}\omega) \rangle = \sigma(\mathbf{k}\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.106)$$

Здесь $\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}\omega) \rangle$ есть фурье-образ плотности тока частиц, усредненного по всем состояниям электронов в присутствии слабого внешнего продольного поля, а $\mathbf{E}(\mathbf{k}\omega)$ представляет собой сумму этого внешнего поля и поля индуцированного заряда [см. (3.100b)]. Беря дивергенцию от обеих частей равенства (3.106) и используя уравнение непрерывности

$$i\mathbf{k} \cdot \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}\omega) \rangle = i\omega \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$$

совместно с уравнением (3.105b), получаем искомое соотношение

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\mathbf{k}\omega)}{\omega}. \quad (3.107)$$

Чтобы завершить определение функции $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, надо специализировать еще граничные условия, которые следует использовать при определении отклика системы на действие внешнего пробного заряда. Мы выберем граничные условия с учетом принципа причинности. Это означает, что надо взять запаздывающее решение уравнений (3.105), которое соответствует тому, что отклик электронной системы следует (во времени) за введением пробного заряда.

Величину $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ можно вычислить с помощью обычной нестационарной теории возмущений, рассматривая задачу о системе электронов, взаимодействующих друг

с другим и с пробным зарядом. Законность использования здесь теории возмущений связана с тем, что пробный заряд можно считать сколь угодно малым. Гамильтониан системы записывается в виде

$$H_{\text{tot}} = H + H_{\text{int}}, \quad (3.108)$$

где H , как и прежде, представляет собой гамильтониан системы электронов на однородном фоне положительного заряда,

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^+ \rho_k - N), \quad (3.109a)$$

а H_{int} описывает слабое взаимодействие электронов с пробным зарядом. Поскольку этот оператор содержит, вообще говоря, частоты, равные резонансным частотам системы электронов, будет иметь место передача энергии заряда системе. Если эта передача может происходить в течение сколь угодно большого времени, то система электронов будет нагреваться и влияние пробного заряда уже нельзя будет рассматривать как малое возмущение. Этим трудностей можно избежать, выбирая должным образом граничные условия. Если мы включим взаимодействие между электронами и пробным зарядом *адиабатически*, т. е. *очень* медленно, то в течение длительного времени реальных переходов между состояниями системы электронов вообще не будет. Математически это граничное условие можно выразить, написав гамильтониан взаимодействия H_{int} в следующем виде:

$$H_{\text{int}} = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{k}\omega} \frac{4\pi e z}{k^2} \rho_k^+ \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t}. \quad (3.109б)$$

Прием, состоящий во введении величины δ с последующим устремлением ее к нулю, означает, что рассматриваемое нами взаимодействие включается при $t = -\infty$, достигая своей полной силы к моменту $t = 0$. В течение всего этого времени электроны адиабатически «приспосабливаются» к взаимодействию. Заметим также, что при использовании этого граничного условия отклик электронной системы на возмущение будет по необходи-

мости носить причинный характер, так как этот отклик следует (по времени) за включением взаимодействия.

Получим теперь, следуя работе [36], точную формулу для $v(\mathbf{k}\omega)$. Предположим, что первоначально система находилась в основном состоянии, и определим, как меняется ее волновая функция под действием оператора H_{int} . Для этой цели воспользуемся уравнением Шредингера, зависящим от времени,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = (H + H_{\text{int}}) \Psi(t).$$

Обозначим через Ψ_n точные собственные функции гамильтониана невозмущенной многоэлектронной системы

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n,$$

где величины E_n представляют собой соответствующие *точные* энергии возбуждения. Разлагая теперь волновую функцию $\Psi(t)$ по функциям Ψ_n , получаем

$$\Psi(t) = \sum_n \Psi_n a_n(t) e^{-iE_n(t)/\hbar}.$$

В силу принятых выше граничных условий

$$a_0(t = -\infty) = 1,$$

$$a_n(t = -\infty) = 0$$

— первоначально система находилась в основном состоянии. Нам нужно найти величину $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$, т. е. среднее значение флуктуации плотности, характеризуемой импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и частотой ω , в присутствии пробного заряда. Так как, по предположению, пробный заряд, а следовательно, и оператор H_{int} представляют собой *слабое* возмущение, отклик системы электронов будет *линейным*, т. е. пропорциональным H_{int} . Таким образом, при вычислении $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ достаточно удерживать только те члены в H_{int} , которые меняются с частотой ω . Другие фурье-компоненты пробного заряда в первом порядке вклада не дают. (Скептически настроенный читатель может легко проверить это непосредственным вычислением.)

Расчет представляет собой классический пример нестационарной теории возмущений. Разложение для $\Psi(t)$

подставляется в уравнение Шредингера, причем из оператора H_{int} удерживаются только необходимые члены. В результате для коэффициентов $a_n(t)$ получаем

$$a_n(t) = -\frac{4\pi e z}{\hbar k^2} \left\{ \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0} e^{-i(\omega - \omega_{n0} + i\delta)t}}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) (\rho_{\mathbf{k}})_{n0} e^{i(\omega + \omega_{n0} - i\delta)t}}{\omega + \omega_{n0} - i\delta} \right\},$$

где $(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}$ суть *точные* матричные элементы флуктуации плотности, соответствующие переходу системы из основного состояния в возбужденное состояние Ψ_n , а величины ω_{n0} представляют собой соответствующие *точные* частоты возбуждения электронной системы $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$. Найдем теперь среднее значение величины $\rho_{\mathbf{k}}$, удерживая только члены, линейные по a_n :

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \sum_n [\langle 0 | \rho_{\mathbf{k}} | n \rangle a_n(t) e^{-i\omega_{n0}t} + \langle n | \rho_{\mathbf{k}} | 0 \rangle a_n^+(t) e^{i\omega_{n0}t}].$$

Дальнейший расчет упрощается, если заметить, что при отличном от нуля матричном элементе оператора $\rho_{\mathbf{k}}$ для перехода системы из основного состояния в возбужденное $|n\rangle$ соответствующий матричный элемент оператора $\rho_{\mathbf{k}}^+$ всегда равен нулю. Прямой подстановкой находим

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = -\frac{4\pi e z}{\hbar k^2} \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i(\omega + i\delta)t} \times \\ \times \left\{ \sum_n \frac{|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{|(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}|^2}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right\}.$$

Этот результат можно упростить и далее. Действительно, если система инвариантна относительно преобразования $t \rightarrow -t$ ¹⁾, то спектры состояний, возникающих при флук-

¹⁾ В системе, основное состояние которой инвариантно относительно инверсии времени ($t \rightarrow -t$), каждому матричному элементу $(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}$ соответствует комплексно сопряженный матричный элемент $(\rho_{\mathbf{q}})_{m0}$, отличающийся от $(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}$ не более чем фазовым множителем $e^{i\delta}$. Кроме того, энергия n -го возбужденного состояния, E_n ,

туациях плотности с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и с импульсом $-\hbar\mathbf{k}$, идентичны (так же как и соответствующие матричные элементы). Используя этот факт, а также соотношение

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle e^{-i\omega t},$$

и подставляя результирующее выражение для $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ в формулу (3.105а), окончательно находим

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right\}. \quad (3.110a)$$

Это и есть искомый результат.

Из него видно, что причинные граничные условия действительно определяют характер резонансного отклика системы, т. е. то, как реагирует система на возмущение, частота которого ω равна «естественной» частоте возбуждения электронного газа ω_{n0} . Используя тождество (имеющее точный смысл только под знаком интеграла)

$$\frac{1}{x - a + i\delta} = \mathcal{P} \frac{1}{x - a} - i\pi\delta(x - a),$$

можно отделить вещественную и мнимую части в выражении (3.110а):

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n' |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \left\{ \frac{2\omega_{n0}}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \right\}, \quad (3.110б)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{n0}) - \delta(\omega + \omega_{n0}) \} \quad (3.110в)$$

Штрих у знака суммы в правой части (3.110б) означает то, что должны браться главные значения (\mathcal{P}). Действи-

полученного после инверсии времени, равна энергии n -го возбужденного состояния, E_n . Таким образом, мы получаем соотношение

$$\frac{\sum_n |(\rho_{\mathbf{q}}^+)_{n0}|^2}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} = \frac{\sum_m |(\rho_{\mathbf{q}}^-)_{m0}|^2}{\omega + \omega_{m0} + i\delta},$$

откуда непосредственно вытекает формула (3.110а). Автор выражает благодарность Нозьеру за полезное обсуждение этого вопроса.

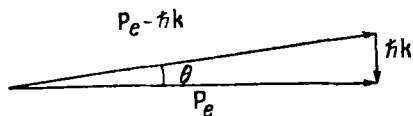
тельная часть $1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ описывает процессы поляризации, находящиеся в фазе с внешним полем. Мнимая часть описывает процессы поляризации, сдвинутые по фазе, и, следовательно, связана с передачей энергии от пробного заряда к системе электронов.

Потери энергии быстрой заряженной частицей

Рассмотрим теперь, каким образом быстрая частица с зарядом Ze , импульсом P_e и энергией $E_e = P_e^2/2M_e$ передает свою энергию и импульс электронному газу. Гамильтониан взаимодействия дается здесь выражением

$$- \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze^2}{k^2} \rho_{\mathbf{k}}^+ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_e},$$

где \mathbf{R}_e — радиус-вектор частицы. Если частица движется достаточно быстро ($P_e/M_e \gg v_0$), то для описания процессов ее рассеяния можно воспользоваться борновским



Фиг. 19

приближением. С физической точки зрения эта задача, по существу, идентична только что рассмотренной, причем роль меняющегося со временем внешнего пробного заряда здесь играет движущаяся заряженная частица. Вероятность $W(\mathbf{k}\omega)$ того, что в единицу времени частица передаст электронному газу импульс $\hbar\mathbf{k}$ и энергию $\hbar\omega$, дается стандартной формулой теории возмущений (второго порядка):

$$W(\mathbf{k}\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{4\pi Ze^2}{k^2} \right)^2 \sum_n |\rho_{\mathbf{k}}^+|_{n0}^2 \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (3.111)$$

Здесь величины $(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}$ и ω_{n0} имеют тот же смысл, что и в предыдущем параграфе. Геометрическая иллюстрация рассматриваемого акта рассеяния приведена на фиг. 19. Наиболее существенные передачи импульса $\hbar\mathbf{k}$

обычно таковы, что $k < k_0$. Тогда из закона сохранения энергии следует, что векторы \mathbf{k} и \mathbf{P}_e почти перпендикулярны.

Сравнивая выражения (3.111) и (3.110в), можем написать

$$W(\mathbf{k}\omega) = -\frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.112)$$

Таким образом, интенсивность передачи энергии от частицы к электронному газу определяется величиной $\operatorname{Im} 1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Соответственно последнюю можно назвать функцией потерь энергии. Полная передача энергии в единицу времени получается интегрированием выражения (3.112) по всем энергиям $\hbar\omega$ и суммированием по всем передачам импульса $\hbar\mathbf{k}$. При этом следует помнить, что ω и \mathbf{k} не независимы, так как из законов сохранения энергии и импульса мы имеем

$$\omega_{n0} = \omega = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_e}{M_e} - \frac{\hbar k^2}{2M_e}. \quad (3.113)$$

Если импульс быстрой частицы \mathbf{P}_e велик по сравнению с импульсом передачи $\hbar\mathbf{k}$, то членом отдачи $\hbar k^2/2M_e$ в равенстве (3.113) можно пренебречь. В результате получаем соотношение

$$\omega \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e,$$

где \mathbf{V}_e есть скорость частицы. С использованием этого соотношения для величины энергетических потерь в единицу времени находим

$$\begin{aligned} W &= \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\infty} d\omega \hbar W(\mathbf{k}\omega) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e) = \\ &= \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \int_0^{\infty} d\omega \hbar W(\mathbf{k}\omega) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e) = \\ &= -\frac{e^2}{\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int_0^{\infty} d\omega \omega \left\{ \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} \right\} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_e). \end{aligned} \quad (3.114)$$

Соотношения (3.112) и (3.114) соответствуют «дieleктрическому» подходу к вычислению тормозной

способности электронного газа ¹⁾. Действительно их легко можно было бы получить и непосредственным макроскопическим расчетом с помощью закона Ома.

Динамический форм-фактор

Из выражения (3.111) видно, что в условиях применимости борновского приближения передача энергии и импульса при процессах рассеяния в электронном газе определяется величиной

$$S(\mathbf{k}\omega) = \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (3.115)$$

Мы назовем ее *динамическим форм-фактором*. Как читатель, вероятно, помнит, мы уже вводили это понятие в связи с обсуждением опытов по рассеянию нейтронов колебаниями решетки (в гл. II). Динамический форм-фактор непосредственно определяет спектр флуктуаций плотности электронного газа ²⁾. Он представляет собой наиболее интересную величину, получаемую из опытов по рассеянию электронов, так как содержит максимальное количество информации, какое только можно получить из таких опытов, — информацию, получаемую из измерений углового распределения неупруго рассеянных электронов.

Соотношение между величинами $S(\mathbf{k}\omega)$ и $\text{Im}[1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)]$, которое мы фактически уже использовали, в явном виде можно записать следующим образом ³⁾:

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} [S(\mathbf{k}\omega) - S(\mathbf{k}, -\omega)]. \quad (3.116)$$

Заметим, что

$$S(\mathbf{k}\omega) = 0 \quad \text{для } \omega < 0,$$

так как для системы, находящейся в основном состоянии, все частоты возбуждения должны быть положитель-

¹⁾ Такой подход был впервые предложен Э. Ферми [37]. Применение метода к электронному газу можно найти в статьях [38—42].

²⁾ Фактически это есть не что иное, как спектральная функция для флуктуаций плотности электронного газа (см., например [70]). — *Прим. перев.*

³⁾ Связь между $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ и $S(\mathbf{k}\omega)$ была, по-видимому, впервые обнаружена Фано [43].

ны. Комбинируя далее равенства (3.110а) и (3.115), можно получить общее соотношение между $S(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' S(\mathbf{k}\omega') \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega' + i\delta} \right\}. \quad (3.117)$$

Отсюда видно, что, зная величину $S(\mathbf{k}\omega')$, можно полностью определить $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$. Таким образом в принципе можно определять $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ непосредственно из измерений углового распределения неупруго рассеянных частиц.

Как впервые подчеркнул Ван-Хов [44], величина $S(\mathbf{k}\omega)$ дает детальную информацию о пространственно-временных корреляциях в системе многих частиц. Именно, динамический форм-фактор $S(\mathbf{k}\omega)$ [точнее говоря $(2\pi/N)S(\mathbf{k}\omega)$, что связано с нашим определением $S(\mathbf{k}\omega)$] есть не что иное, как фурье-образ корреляционной функции плотности частиц

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t' + t) \rho_H(\mathbf{r}', t') | \Psi_0 \rangle. \quad (3.118)$$

Здесь $\rho_H(\mathbf{r}, t)$ есть оператор плотности частиц в представлении Гейзенберга, а Ψ_0 — точная волновая функция основного состояния. Согласно нашему предположению о трансляционной инвариантности системы, среднее значение величины (3.118) не зависит от \mathbf{r}' и t' . Поэтому можно написать

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_H(\mathbf{r}, t) \rho_H(0) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{k}\omega) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Чтобы показать, что (3.119) непосредственно следует из определения (3.115), нам придется вспомнить некоторые свойства операторов в представлении Гейзенберга.

До сих пор мы работали в представлении Шредингера, в котором операторы O_s считаются не зависящими от времени, а волновые функции $\Psi_s(t)$ от времени зависят. В представлении Гейзенберга, которое оказывается

весьма удобным для исследования явных временных зависимостей в квантовой системе, наоборот, волновая функция Ψ_H от времени не зависит, в то время как операторы $O_H(t)$ считаются зависящими от времени. Преобразование, с помощью которого осуществляется переход от представления Шредингера к представлению Гейзенберга, имеет вид

$$\Psi_s(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \Psi_H, \quad (3.120)$$

где H_0 есть точный гамильтониан многоэлектронной системы. Непосредственной подстановкой выражения (3.120) в уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_s}{\partial t} = H_0 \Psi_s$$

можно убедиться, что Ψ_H не зависит от времени. Операторы в представлении Гейзенберга соответственно даются выражениями [ср. формулу (3.746)]

$$O_H(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_s e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (3.121)$$

где O_s — операторы в представлении Шредингера. Используем теперь преобразование (3.121) для вывода формулы (3.119). Разлагая прежде всего функцию $p(\mathbf{r}, t)$ в пространственный ряд Фурье, получаем

$$p(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} p(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.122)$$

где

$$p(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0) | \Psi_0 \rangle. \quad (3.123)$$

Далее, вводя в выражение (3.123) полную систему промежуточных состояний $|\Psi_n\rangle$ и используя равенство (3.121), находим

$$\begin{aligned} p(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \Psi_0 | e^{iH_0 t/\hbar} \rho_{\mathbf{k}} e^{-iH_0 t/\hbar} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} | \Psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger})_{n0}|^2 e^{-i(E_n - E_0)t/\hbar} = \frac{1}{N} \sum_n |(\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger})_{n0}|^2 e^{-i\omega_{n0}t}, \end{aligned} \quad (3.124)$$

где величины $(\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger})_{n0}$ и ω_{n0} имеют тот же смысл, что и раньше. Подставляя теперь выражение (3.124) в раз-

ложение (3.122), немедленно получаем искомое соотношение (3.119).

Соотношение между временной функцией корреляции (3.119) и введенной нами ранее [см. определение (3.36)] не зависящей от времени функцией корреляции $p(r)$ имеет вид

$$p(r, 0) = p(r). \quad (3.125)$$

Точно так же для среднего по всем частотам значения $S(k\omega)$ мы получаем из (3.119)

$$S(k) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(k\omega). \quad (3.126)$$

При соблюдении некоторых условий величину $S(k)$ можно непосредственно измерять в опытах по рассеянию частиц. Именно если вид соотношения между импульсом передачи k и углом рассеяния θ не зависит существенным образом от ω , то измерение числа частиц, рассеянных на угол θ в единицу времени (ср. фиг. 19), эквивалентно непосредственному измерению величины $S(k)$. Это связано с тем, что при указанных условиях вероятность рассеяния в единицу времени на угол θ , $W(\theta)$, пропорциональна интегралу

$$W(k) = \int_0^{\infty} d\omega W(k\omega),$$

который, в свою очередь, как это видно из соотношения (3.126), пропорционален величине $S(k)$. С помощью геометрических соображений и равенства (3.113), связывающего ω , k и θ , можно показать, что указанное выше условие выполняется, коль скоро имеет место неравенство

$$\frac{P_e^2}{2M_e} \gg \omega. \quad (3.127)$$

Практически это не невозможно.

Итак, величина $S(k\omega)$ действительно играет фундаментальную роль при рассмотрении «продольных» свойств электронного газа и, конечно, любой другой системы

многих частиц. Эта величина непосредственно дает спектр флуктуаций плотности частиц, а проинтегрировав ее соответствующим образом, можно получить как временную функцию корреляции флуктуаций плотности, так и бинарную функцию распределения. Более того, зная $S(\mathbf{k}\omega)$ и пользуясь соотношением (3.116), можно непосредственно получить величину $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ для системы электронов. С другой стороны, диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, вероятно, легче связать с нашими интуитивными представлениями; в силу равенства (3.116) она содержит, в сущности, ту же информацию, что и $S(\mathbf{k}\omega)$. Кроме того, для системы электронов обычно легче непосредственно вычислять $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, не обращаясь предварительно к функции $S(\mathbf{k}\omega)$.

Спектр флуктуаций плотности

Из определения функции $S(\mathbf{k}\omega)$ и из соотношения (3.116) ясно, что полюсы функции $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ или, что эквивалентно, корни уравнения

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = 0 \quad (3.128)$$

определяют спектр допустимых значений энергии флуктуаций плотности. То, что уравнение (3.128) должно давать резонансные частоты для флуктуаций плотности, следует также и из простых полуклассических соображений, основанных на уравнениях (3.100а) и (3.100б). Для этого заметим, что в отсутствие пробного заряда эти уравнения имеют, вообще говоря, нулевые решения:

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle = 0.$$

Если, однако, $\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = 0$, то возможно существование и нетривиального решения, т. е. отличных от нуля флуктуаций плотности $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ и потенциала $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ в электронном газе. Таким образом, равенство (3.128) представляет собой дисперсионное уравнение для волны поляризации в системе.

Возбуждения, связанные с флуктуациями плотности, будут, вообще говоря, двух сортов: а) коллективные колебания, или плазмоны, которые мы только что рассматривали и которые соответствуют когерентному возбу-

ждению электронно-дырочных пар, и б) одночастичные возбуждения, соответствующие некогерентному возбуждению отдельных электронно-дырочных пар.

Теорема об энергии основного состояния [36]

Чтобы найти энергию основного состояния, заметим прежде всего, что энергию взаимодействия в основном состоянии E_{Int} с помощью соотношений (3.116) и (3.126) можно записать в виде

$$E_{\text{Int}} = \langle 0 \left| \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) \right| 0 \rangle = \\ = - \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \int_0^{\infty} \hbar \left(\frac{d\omega}{2\pi} \right) \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} \right] + \frac{2\pi N e^2}{k^2} \right\}. \quad (3.129)$$

Зная E_{Int} , можно определить энергию основного состояния E_0 с помощью приема, по-видимому, впервые открытого Паули, а затем «переоткрытого» многими другими авторами. Суть этого приема состоит в следующем. Рассмотрим вариацию энергии основного состояния по отношению к параметру (здесь e^2), характеризующему силу взаимодействия между электронами. Энергия основного состояния дается выражением

$$E_0 = \langle \Psi_0 \left| \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right| \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 \left| \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) \right| \Psi_0 \rangle,$$

где Ψ_0 — волновая функция основного состояния.

Продифференцируем теперь E_0 по константе связи e^2 :

$$\frac{\partial E_0}{\partial e^2} = \frac{E_{\text{Int}}}{e^2} + \langle \Psi_0 \left| H \left| \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} \right. \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} \left| H \right| \Psi_0 \right\rangle.$$

Первый член в правой части этого выражения связан с явной зависимостью E_{Int} от e^2 , а два последующих — с зависимостью волновой функции Ψ_0 от e^2 . Используя далее соотношение $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$ и тот факт, что функции Ψ_0 нормированы на единицу, получаем

$$\frac{\partial E_0}{\partial e^2} = \frac{E_{\text{Int}}}{e^2} + E_0 \frac{\partial}{\partial e^2} \langle \Psi_0 \left| \Psi_0 \right\rangle = \frac{E_{\text{Int}}(e^2)}{e^2}.$$

Если рассматривать квадрат заряда («константу связи») просто как некую переменную α , то это равенство, понимаемое в буквальном смысле, представляет собой уравнение

$$\frac{\partial E_0}{\partial \alpha} = \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от нуля до истинной константы связи e^2 , получаем

$$\int_0^{e^2} d\alpha \frac{\partial E_0}{\partial \alpha} = E_0(e^2) - E_0(0) = \int_0^{e^2} d\alpha \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}.$$

Но $E_0(e^2)$ есть не что иное, как истинная энергия основного состояния, в то время как $E_0(0)$ представляет собой энергию основного состояния в отсутствие всякого взаимодействия, равную NE_{kin} . Таким образом, окончательно

$$E_0 = NE_{\text{kin}} + \int_0^{e^2} d\alpha \frac{E_{\text{Int}}(\alpha)}{\alpha}. \quad (3.130)$$

Итак, если известна зависимость $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ от e^2 , то энергию основного состояния можно вычислить с помощью уравнений (3.129) и (3.130). Рассмотрим простой пример применения формулы (3.130): В § 3 настоящей главы для энергии взаимодействия, приходящейся на каждую плазмонную степень свободы, мы нашли выражение

$$E_{\text{Int}}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^+ \rho_{\mathbf{k}} - N) = \frac{\hbar\omega_p}{4} - \frac{2\pi Ne^2}{k^2}.$$

Если подставить это выражение в (3.130) и провести необходимое интегрирование, то получим прежний результат

$$E_0^{\text{l. r.}} = \sum_{k < k_c} \frac{\hbar\omega_p}{2} - \frac{2\pi Ne^2}{k^2} + \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}.$$

Соотношения Крамерса — Кронига и правило сумм

Величина $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ удовлетворяет ряду весьма полезных соотношений. Сюда прежде всего относятся так называемые соотношения Крамерса — Кронига, которые не-

посредственно следуют из нашего выбора граничных условий при определении $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Эти граничные условия обуславливают причинный характер отклика системы. В свою очередь, как показано в приложении Б, это означает, что функция $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ аналитична в верхней половине комплексной плоскости ω . Отсюда легко получаются соотношения Крамерса—Кронига [см. уравнения (П. 38)]

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (3.131)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega')} \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}. \quad (3.132)$$

Кроме того, как показано в приложении Б, функция $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ также оказывается аналитичной в верхней половине комплексной плоскости ω , так что аналогичные соотношения выполняются и для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$. Соотношения Крамерса—Кронига (3.131) и (3.132), а также их аналоги для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ оказываются весьма полезными при анализе экспериментальных данных, так как обычно на опыте измеряется либо только вещественная, либо только мнимая часть $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ [или $\varepsilon^{-1}(\mathbf{k}\omega)$]. Указанные соотношения позволяют по любой из этих частей непосредственно восстановить другую.

Как $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$, так и $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ удовлетворяют простым правилам сумм, непосредственно вытекающим из продольного варианта знаменитого правила сумм Томаса—Райхе—Куна

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{n0} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{n0}|^2 = N. \quad (3.133)$$

Для доказательства правила (3.133) мы вычислим среднее значение

$$\langle 0 | [[\rho_{\mathbf{k}}, H], \rho_{\mathbf{k}}^+] | 0 \rangle$$

двумя различными способами [45]. Как уже отмечалось, уравнение движения для $\rho_{\mathbf{k}}$

$$[\rho_{\mathbf{k}}, H] = i\hbar \dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \hbar \sum_l \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \quad (3.134)$$

есть не что иное, как операторная форма записи закона сохранения плотности продольного тока. Действительно, флуктуация плотности тока \mathbf{j}_k дается выражением

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_k &= \frac{1}{2} \int d^3r e^{-ik \cdot r} \left[\frac{\mathbf{p}_l}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \frac{\mathbf{p}_l}{m} \right] = \\ &= \sum_l \left(\frac{\mathbf{p}_l}{m} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{2m} \right) e^{-ik \cdot \mathbf{r}_l}, \end{aligned}$$

и, следовательно, уравнение (3.134) можно переписать в виде

$$\dot{\rho}_k + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_k = 0. \quad (3.135)$$

Как видно из уравнения (3.134), продольная компонента плотности тока будет сохраняться, коль скоро отсутствуют силы, зависящие от скорости. Далее, прямая выкладка показывает, что

$$[[\rho_k, H], \rho_k^+] = \frac{N\hbar^2 k^2}{m}$$

(вклад в левую часть дают только коммутаторы вида $[\rho_i, \rho_k]$).

Напишем теперь искомое среднее значение в виде

$$\begin{aligned} \langle 0 | [[\rho_k, H], \rho_k^+] | 0 \rangle &= \sum_n \{ \langle 0 | [\rho_k, H] | n \rangle \langle n | \rho_k^+ | 0 \rangle - \\ &- \langle 0 | \rho_k^+ | n \rangle \langle n | [\rho_k, H] | 0 \rangle \} \quad (3.136) \end{aligned}$$

и воспользуемся матричными равенствами

$$[\rho_k, H]_{n0} = (\rho_k H)_{n0} - (H \rho_k)_{n0} = -\hbar \omega_{n0} (\rho_k)_{n0},$$

где $\hbar \omega_{n0} = E_n - E_0$. Получим

$$\sum_n \{ \omega_{n0} (\rho_k^+)_{0n} (\rho_k)_{n0} + \omega_{n0} (\rho_k)_{0n} (\rho_k^+)_{n0} \} = \frac{\hbar N k^2}{m}.$$

Для системы, инвариантной по отношению к обращению времени, это сводится к искомому результату (3.133).

Вспомним теперь определение величины $S(\mathbf{k}\omega)$ из (3.115). Сравнивая это определение с соотношением (3.133), видим, что последнее эквивалентно следующему правилу сумм для $S(\mathbf{k}\omega)$:

$$\int_0^\infty d\omega S(\mathbf{k}\omega) \omega = \frac{N\hbar k^2}{2m}. \quad (3.137)$$

Более того, используя равенство (3.116), получаем соотношение

$$\int_0^{\infty} d\omega \left[\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} \right] \omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (3.138)$$

Имеется и другой способ вывода правила сумм (3.138), состоящий в следующем. С помощью определения (3.110а) и правила сумм (3.133) находим асимптотическое поведение $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в области высоких частот

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}\omega)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.139)$$

Используя далее формулу (3.133), а также аналитические свойства функции $\epsilon^{-1}(\mathbf{k}\omega)$, легко получаем соотношение (3.138). Аналогичным образом, используя аналитические свойства и асимптотическое (при $\omega \rightarrow \infty$) поведение величины $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, можно показать, что

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \text{Im} \epsilon(\mathbf{k}\omega) = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (3.140)$$

или, что эквивалентно,

$$\int_0^{\infty} d\omega \text{Re} \sigma(\mathbf{k}\omega) = \frac{\pi N e^2}{2m}. \quad (3.141)$$

Выведенные правила сумм оказываются чрезвычайно полезными при анализе и интерпретации опытных данных по измерению характеристических потерь энергии, а также результатов оптических измерений величины $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в твердых телах. Они могут использоваться для проверки внутренней согласованности той или иной аппроксимации.

Вычисление диэлектрической проницаемости в приближении Хартри — Фока

Простейшая аппроксимация для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ получается, если пренебречь кулоновским взаимодействием в выражениях для матричных элементов и частот возбуждения, фигурирующих в формуле (3.110); тогда векторы

состояния $|n\rangle$ суть просто детерминанты из одноэлектронных волновых функций—плоских волн. В этом приближении оператор ρ_k^+ вызывает только такие электронные переходы, в которых электрон из некоторого состояния с импульсом $\hbar p$ внутри сферы Ферми (с радиусом $\hbar k_0$) переходит в состояние с импульсом $\hbar(p+k)$ вне этой сферы. Это ограничение связано с принципом Паули. Частота возбуждения, соответствующая такому переходу, равна

$$\omega(p, k) = \frac{\hbar(p+k)^2}{2m} - \frac{\hbar p^2}{2m} = \frac{\hbar(k \cdot p)}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (3.142)$$

Именно это приближение для $\varepsilon(k\omega)$ эквивалентно обычному приближению Хартри—Фока при вычислении энергии основного состояния электронного газа. Поэтому соответствующее значение $\varepsilon(k\omega)$ мы будем обозначать через $\varepsilon_{HF}(k\omega)$. Непосредственное вычисление дает

$$\frac{1}{\varepsilon_{HF}(k\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_0(k\omega), \quad (3.143)$$

где $4\pi\alpha_0(k\omega)$ есть поляризуемость свободных электронов, определяемая выражением

$$\begin{aligned} 4\pi\alpha_0(k\omega) &= \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\substack{p < k_0 \\ |p+k| > k_0}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega(p, k) + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega(p, k) + i\delta} \right\} = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{p, \sigma} n_{p\sigma} (1 - n_{p+k, \sigma}) \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\omega + \omega(p, k) + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega(p, k) + i\delta} \right\}. \quad (3.144) \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь снова динамический и статический форм-факторы в приближении Хартри—Фока. Используя соотношение (3.116) и условие положительности частот $\omega(p, k)$, можем написать

$$S_{HF}(k\omega) = \sum_{\substack{p < k_0 \\ |p+k| > k_0}} \delta(\omega - \omega(p, k)), \quad \omega > 0. \quad (3.145)$$

Отсюда ясно, что в рассматриваемой аппроксимации спектр флуктуаций плотности есть просто спектр элек-

тронно-дырочных пар с импульсами $\hbar\mathbf{k}$. Спектр возбуждения пар является непрерывным и простирается от нуля до $\hbar(kk_0/m) + (\hbar k^2/2m)$. Форм-фактор $S(\mathbf{k})$ находится с помощью формулы (3.126). Исключая случай $\mathbf{k} \equiv 0$ [$S(0)$ всегда равно просто M], получаем

$$S_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \int_0^\infty S_{HF}(\mathbf{k}\omega) d\omega = \frac{1}{N} \sum_{\substack{p < k_0 \\ |\mathbf{p}+\mathbf{k}| > k_0}} 1,$$

$$S_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}), \quad \mathbf{k} \neq 0. \quad (3.146)$$

Таким образом, мы видим, что проделанный расчет приводит к уже полученному нами ранее результату (3.43). Предоставляем читателю показать в качестве упражнения, что величина $S(\mathbf{k}\omega)$ удовлетворяет правилу сумм (3.137).

Подчеркнем, что мы назвали рассмотренное приближение для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ приближением Хартри—Фока потому, что оно непосредственно приводит к хартри-фовскому выражению для энергии основного состояния. Таким образом, мы будем называть различные приближения для $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в соответствии с тем, к какому выражению для энергии основного состояния они приводят. Заметим, что выражение (3.145) для $S_{HF}(\mathbf{k}\omega)$ не содержит константы связи, т. е. $S_{HF}(\mathbf{k}\omega)$ представляет собой динамический форм-фактор системы свободных частиц (правда, с должным учетом принципа Паули). Соответствующая величина энергии основного состояния пропорциональна константе связи, так как порядок энергии основного состояния по константе связи оказывается на единицу больше, чем порядок $S(\mathbf{k}\omega)$. Таким образом, если мы заменим в выражении (3.145) энергии одночастичных возбуждений

$$\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m}$$

их хартри-фовскими значениями (3.46), то мы получим энергию основного состояния, содержащую члены второго порядка по константе связи (конечно, расходящиеся!).

§ 5. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В РАМКАХ RPA

Вычисление $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ в рамках RPA

Следующее приближение для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ носит целый ряд названий (приближение хаотических фаз, приближение независимых пар, приближение самосогласованного поля, нестационарное приближение Хартри—Фока и т. д.). Названий имеется почти столько же, сколько есть способов вывести окончательный результат. Мы будем пользоваться термином приближение хаотических фаз (RPA). Обсудим сначала конечный результат, а затем кратко наметим один из многих возможных способов его вывода. Расчет в рамках RPA дает

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega), \quad (3.147)$$

где $4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)$ — поляризуемость газа свободных электронов, определяемая выражением (3.144).

Различие RPA и приближения Хартри—Фока легче всего уяснить себе, вернувшись назад к формулам (3.105а) и (3.105б). Первую из них мы запишем в виде

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}\omega)} - 1 = -\frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)}, \quad (3.105в)$$

вторую же просто воспроизведем здесь для удобства:

$$\varepsilon(\mathbf{k}\omega) - 1 = \frac{4\pi e}{k^2} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle}{\varphi(\mathbf{k}\omega)}. \quad (3.105б)$$

Функция $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ в этих равенствах представляет собой потенциал, создаваемый слабым пробным зарядом, в то время как $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ есть *полный* скалярный потенциал. Таким образом,

$$\varphi(\mathbf{k}\omega) = \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) + \varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.148)$$

где $\varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega)$ есть потенциал, связанный с поляризацией среды внешним пробным зарядом,

$$\varphi_{\text{pol}}(\mathbf{k}\omega) = -\left(\frac{4\pi e}{k^2}\right) \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle. \quad (3.149)$$

В приближении Хартри—Фока мы имеем

$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{HF} = 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega), \quad (3.150)$$

в чем легко убедиться непосредственной подстановкой выражения (3.150) в уравнение (3.105в). С другой стороны, в рамках RPA можно написать

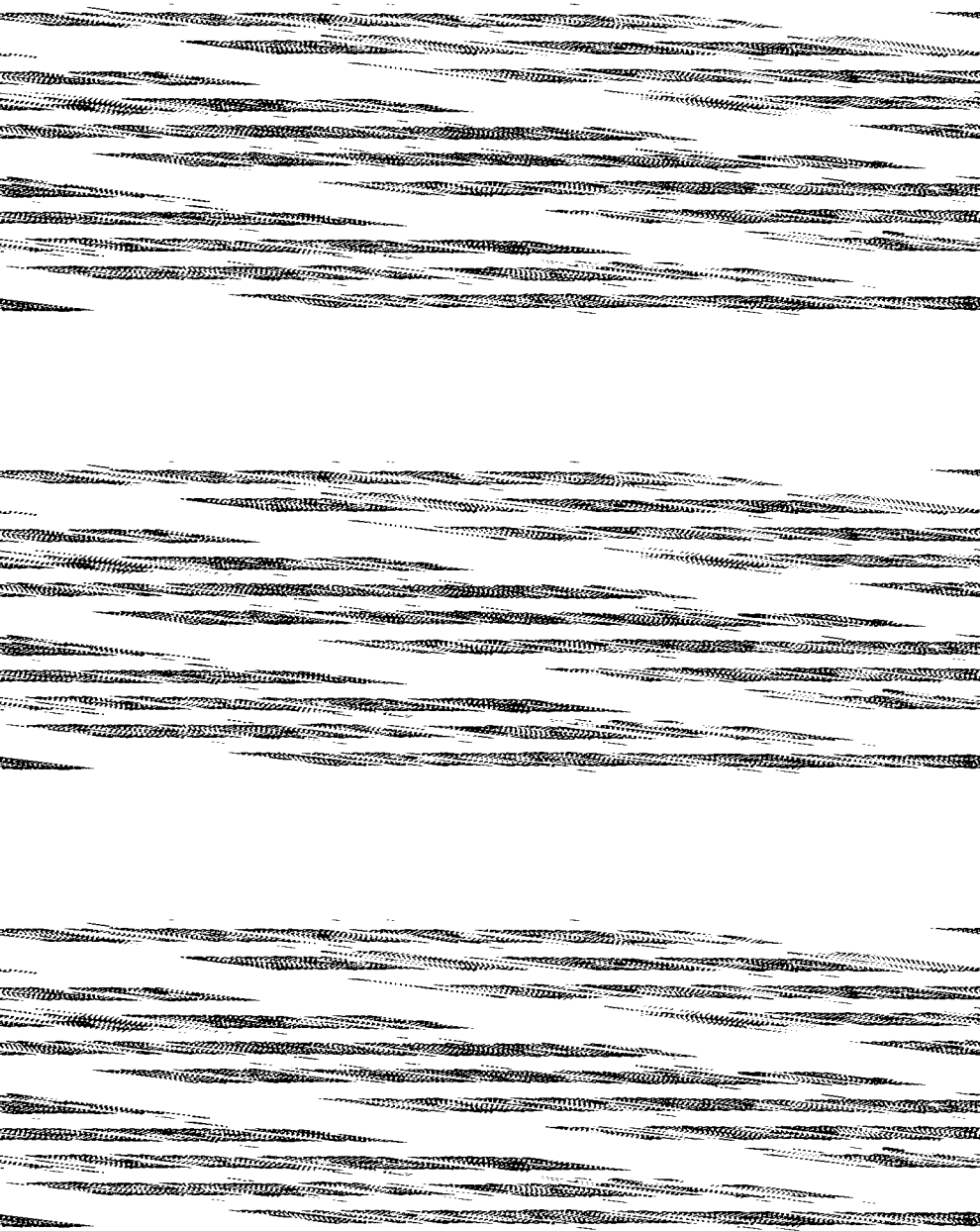
$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi\epsilon} \right) \varphi(\mathbf{k}\omega), \quad (3.151)$$

что также легко проверяется подстановкой этого выражения в уравнение (3.105б). Таким образом, отличие RPA от приближения Хартри—Фока здесь состоит в том, что в рамках RPA электроны реагируют на *эффективное* поле $\varphi(\mathbf{k}\omega)$, в то время как в приближении Хартри—Фока они чувствуют только *внешнее* поле $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$. Тем не менее в обоих случаях отклик системы выражается через поляризуемость газа свободных электронов. Используя соотношение (3.104), связывающее потенциалы $\varphi(\mathbf{k}\omega)$ и $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, можно переписать равенство (3.151) следующим образом:

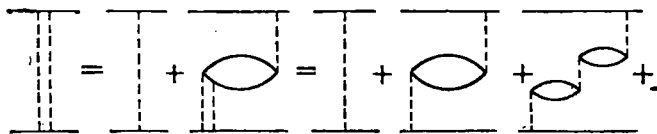
$$\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)}{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega)} \right\} \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.152)$$

На результат RPA можно взглянуть еще с другой стороны, сравнивая вычисления с расчетом статической диэлектрической проницаемости по Лоренцу [36, 45]. Тогда становится ясно, что в рамках RPA не учитываются поправки на «местное поле»; принимается во внимание только поляризация образца на его поверхности.

Все способы расчета $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ основаны на вычислении отклика электронного газа на продольное внешнее поле, меняющееся во времени и в пространстве. Все происходит по образцу точного расчета, ведущего от гамильтониана (3.108) к конечному выражению (3.110). В одном из методов при вычислении отклика системы $\langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle$ на внешнее поле $\langle \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) \rangle$ принимается во внимание *только та часть кулоновского взаимодействия, которая связана с данной передачей импульса $\hbar\mathbf{k}$* . Это можно сделать как путем канонического преобразования [36], так и с помощью метода коллективных переменных Бомы и Пайнса [45], а также исследуя уравнения движения электронно-дырочной пары с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ [46]. При этом во всех встречающихся усреднениях по состояниям



цией среды $v_k/\varepsilon(k\omega)$. Замкнутые сплошные линии описывают поляризационные процессы низшего порядка, включающие возбуждение и последующую аннигиляцию



Фиг. 20. Суммирование поляризационных диаграмм в приближении хаотических фаз.

электронно-дырочной пары. Диаграммное равенство на фиг. 20 соответствует алгебраическому уравнению Дайсона

$$\frac{v_k}{\varepsilon(k\omega)} = v_k - \frac{v_k \cdot 4\pi\alpha_0(k\omega)}{\varepsilon(k\omega)}, \quad (3.154)$$

которое получается суммированием ряда

$$\frac{1}{\varepsilon(k\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_0(k\omega) + [4\pi\alpha_0(k\omega)]^2 - [4\pi\alpha_0(k\omega)]^3 + \dots \quad (3.155)$$

Окончательный результат для положительных частот, как и раньше, гласит:

$$\varepsilon(k\omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(k\omega).$$

[В случае отрицательных частот между величиной $4\pi\alpha_0(k\omega)$, полученной диаграммным способом, и значением (3.144) имеется некоторая разница, связанная с использованием различных граничных условий. См. задачу 5 настоящей главы.]

Ясно видна связь между рядом (3.155) и суммированием избранных членов ряда теории возмущений в методе Гелл-Манна и Бракнера. В рассматриваемом случае последнее суммирование автоматически выполняется, коль скоро мы пользуемся формулой (3.154). Заметим также, что суммирование приведенной совокупности «поляризационных» диаграмм эквивалентно замене внешнего потенциала $\varphi_{\text{ext}}(k\omega)$ на $\varphi(k\omega)$ при переходе от (3.150) к (3.151). В этом состоит физический смысл уравнений Дайсона в форме (3.154).

Вычислим теперь явно $\epsilon_{\text{РРА}}(\mathbf{k}\omega)$, решая уравнение движения для оператора рождения электронно-дырочной пары с импульсом $-\mathbf{k}$,

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = c_{\rho\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}, \quad (3.156)$$

в присутствии внешнего пробного заряда, потенциал взаимодействия с которым задается выражением (3.109б). Данный способ, по существу, совпадает с методом, предложенным Эренрейхом и Коэном [47]. Он весьма близко связан с «методом уравнений движения», изложенным в § 2 настоящей главы. Итак, будем искать величину

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$$

в присутствии пробного заряда. Так как мы интересуемся только линейным откликом системы, в сумме по ω в формуле (3.109б) достаточно оставить только один член с частотой ω . Таким образом, мы приходим к основному гамильтониану вида

$$H = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\hbar^2 p^2}{2m} c_{\rho\sigma}^{\dagger} c_{\rho\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ s, s'}} \frac{v_{\mathbf{k}'}}{2} c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}', s}^{\dagger} c_{\mathbf{q}'+\mathbf{k}, s'}^{\dagger} c_{\mathbf{q}', s'} c_{\mathbf{q}, s} - \\ - e\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \Phi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + \text{Компл. сопр.}, \quad (3.157)$$

где сокращение «компл. сопр.» означает комплексно сопряженное выражение и где, кроме того, вместо плотности внешнего заряда $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$ введен потенциал $\Phi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$. Согласно элементарной квантовой механике, уравнение движения для $\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ имеет вид

$$i\hbar \dot{\rho}_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = [\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}), H]. \quad (3.158)$$

Пренебрежем сначала членом электрон-электронного взаимодействия в выражении (3.157) и посмотрим, как рассматриваемый метод уравнений движения приведет нас к приближению Хартри — Фока. Непосредственно вычисляя в гамильтониане (3.157) коммутаторы $\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$

с операторами кинетической энергии и энергии взаимодействия с внешним полем, мы получаем

$$i\hbar\dot{\rho}_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ - \{c_{\rho\sigma}^{+}c_{\rho\sigma} - c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^{+}c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} - \\ - \{c_{\rho\sigma}^{+}c_{\mathbf{p}+2\mathbf{k}, \sigma} - c_{\mathbf{p}-\mathbf{k}, \sigma}^{+}c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}^{+}(\mathbf{k}\omega) e^{i\omega t} e^{\delta t}. \quad (3.159)$$

Усредним теперь обе части равенства (3.159) по собственным функциям гамильтониана (3.157). Поскольку мы удерживаем только члены первого порядка по $\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega)$, операторы $c_{\rho\sigma}^{+}c_{\rho\sigma}$ и $c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^{+}c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}$ можно заменить их средними значениями в отсутствие взаимодействия. Кроме того, член, пропорциональный $e\varphi_{\text{ext}}^{+}(\mathbf{k}, \omega)$, выпадает, как это и должно быть. В результате получаем уравнение

$$i\hbar\langle\dot{\rho}_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p})\rangle = \hbar\omega(\mathbf{k}, \mathbf{p})\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ - (n_{\rho\sigma} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma})e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t}, \quad (3.160)$$

решение которого имеет вид

$$\langle\rho_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \omega)\rangle = \frac{-(n_{\rho\sigma} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma})}{\hbar(\omega - \omega(\mathbf{k}, \mathbf{p}) + i\delta)} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.161)$$

Следовательно, для $\langle\rho(\mathbf{k}\omega)\rangle$ имеем

$$\langle\rho(\mathbf{k}\omega)\rangle = \left\{ \left(\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \right) \sum_{\rho\sigma} \left(\frac{n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma} - n_{\rho\sigma}}{\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + i\delta} \right) \right\} \left(\frac{k^2}{4\pi e} \right) \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega). \quad (3.162)$$

Пользуясь теперь соотношением (3.150), видим, что выражение (3.162) действительно дает результат приближения Хартри — Фока, если положить

$$4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma} - n_{\rho\sigma}}{\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + i\delta}. \quad (3.163)$$

Выражение (3.163) для поляризуемости на первый взгляд выглядит несколько иначе, чем прежнее выражение (3.144). Делая, однако, в первом члене в правой части (3.144) замену переменных \mathbf{p} на $-\mathbf{p} - \mathbf{k}$, полагая

$n_p = n_{-p}$, и складывая со вторым членом, немедленно получаем выражение (3.163). Таким образом, мы в точности получили результат приближения Хартри — Фока.

Учтем теперь в уравнении для $\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ влияние взаимодействия между электронами. Непосредственное вычисление дает

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = & \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) - \\ & - \{c_{p\sigma}^+c_{p\sigma} - c_{p+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}\} e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \left(\frac{v_{\mathbf{k}'}}{2}\right) \{\rho_{\mathbf{k}'} [c_{p\sigma}^+c_{p+\mathbf{k}-\mathbf{k}', \sigma} - c_{p+\mathbf{k}', \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}] + \\ & + [c_{p\sigma}^+c_{p+\mathbf{k}-\mathbf{k}', \sigma} - c_{p+\mathbf{k}', \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}]\rho_{\mathbf{k}'}\}. \quad (3.164) \end{aligned}$$

Используем теперь приближение хаотических фаз. Именно в третьем слагаемом в правой части равенства (3.164) оставим только члены с $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Получим

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = & \hbar\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})\rho_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{p}) + \\ & + \{c_{p\sigma}^+c_{p\sigma} - c_{p+\mathbf{k}, \sigma}^+c_{p+\mathbf{k}, \sigma}\} \{-e\varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) e^{-i\omega t} e^{\delta t} + v_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\}. \quad (3.165) \end{aligned}$$

Усредняя это уравнение тем же способом, что и ранее, совершая над обеими его частями преобразование Фурье и используя соотношения (3.148) и (3.149), вместо (3.162) окончательно получаем

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle_{\text{RPA}} = & 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \left\{ \varphi_{\text{ext}}(\mathbf{k}\omega) - \frac{4\pi e}{k^2} \langle \rho(\mathbf{k}\omega) \rangle \right\} = \\ = & 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}\omega) \left(\frac{k^2}{4\pi e}\right) \varphi(\mathbf{k}\omega). \quad (3.166) \end{aligned}$$

Выражение (3.166) есть как раз результат RPA (3.151). Отсюда непосредственно следует формула (3.147) для $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$.

Явное выражение для $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$

Выделим в $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega)$ действительную и мнимую части, полагая

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) + i\epsilon_2(\mathbf{k}\omega), \quad (3.167)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) \frac{\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{p}, \mathbf{k})} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu}}{\omega^2 - \omega_{\mu 0}^2} \end{aligned} \quad (3.168)$$

и

$$\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}) \delta[\omega - \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]. \quad (3.169)$$

Здесь введены силы осцилляторов для переходов между состояниями, описываемыми *плоскими волнами*.

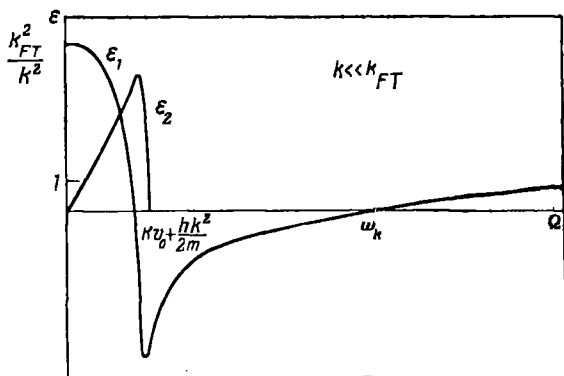
$$f_{0\mu} = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{\mu 0} |(\rho_{\mathbf{k}})_{\mu 0}|^2 = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) n_{\mathbf{p}\sigma} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}). \quad (3.170)$$

Явные формулы для $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega)$, полученные впервые Линдхардом [35], имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 + \frac{k_{FT}^2}{k^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{k_0}{4k} \left[\left\{ 1 - \frac{(\omega - \hbar k^2/2m)^2}{k^2 v_0^2} \right\} \times \right. \right. \\ &\quad \times \ln \left| \frac{\omega - kv_0 - \hbar k^2/2m}{\omega + kv_0 - \hbar k^2/2m} \right| + \\ &\quad \left. \left. + \left\{ 1 - \frac{(\omega + \hbar k^2/2m)^2}{k^2 v_0^2} \right\} \ln \left| \frac{\omega + kv_0 + \hbar k^2/2m}{\omega - kv_0 + \hbar k^2/2m} \right| \right] \right\}, \quad (3.171a) \\ \varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) &= \begin{cases} \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{kv_0} \frac{k_{FT}^2}{k^2} & \text{при } \omega \leq kv_0 - \frac{\hbar k^2}{2m}, \\ \frac{\pi}{4} \frac{k_0}{k} \left[1 - \frac{(\omega - \hbar k^2/2m)^2}{k^2 v_0^2} \right] \frac{k_{FT}^2}{k^2} & \text{при } kv_0 - \frac{\hbar k^2}{2m} \leq \omega \leq kv_0 + \frac{\hbar k^2}{2m}, \\ 0 & \text{при } \omega \geq kv_0 + \frac{\hbar k^2}{2m}. \end{cases} \quad (3.171b) \end{aligned}$$

Здесь $\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) = \varepsilon_1(\mathbf{k}, -\omega)$, а k_{FT} есть обратный радиус экранирования Томаса — Ферми, определяемый формулой $k_{FT} = \sqrt{3\omega_p/v_0}$.

Интереснее всего рассмотреть свойства $\epsilon(k\omega)$ при больших длинах волн, так как именно здесь различие между RPA и аппроксимацией Хартри — Фока становится особенно существенным. На фиг. 21 показаны зависимости $\epsilon_1(k\omega)$ и $\epsilon_2(k\omega)$ от частоты при $k \ll k_{FT}$. Из графиков непосредственно видны три основные черты, характеризующие поведение $\epsilon_{RPA}(k\omega)$ в предельном случае больших длин волн:



Фиг. 21. Общий вид частотной зависимости величин ϵ_1 и ϵ_2 для газа свободных электронов в приближении хаотических фаз.

1. $\epsilon_1(k, 0) \gg 1$. Это означает, что низкочастотные возмущения весьма эффективно экранируются.

2. $\epsilon_2 = 0$ при $\omega > kv_0 + \hbar k^2/2m$. Это и есть ожидаемый обрыв $\epsilon_2(k\omega)$ при энергиях, превышающих максимальную энергию возбуждения независимых частиц (т. е. энергию, необходимую для создания электронно-дырочной пары с учетом принципа Паули).

3. Функция $\epsilon_1(k\omega)$ имеет нуль при ω_k в области, где $\epsilon_2(k\omega) = 0$. Согласно (3.128), это дает дисперсионное соотношение для волн поляризации в системе. Как мы скоро увидим, равенство $\epsilon_1(k\omega) = 0$ представляет собой дисперсионное соотношение для плазменных волн.

Рассмотрим теперь эти свойства электронного газа более подробно.

Экранирование

Рассмотрим экранирующее действие электронного газа в рамках RPA. По-видимому, прежде всего следует вычислить отклик электронного газа на точечный покоящийся атом примеси с зарядом Ze . Если примесь расположена в начале координат, то, как мы уже видели, потенциал, создаваемый ею в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} , дается выражением

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi Ze^2}{k^2 \epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

В рамках RPA мы имеем, согласно (3.171а),

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_{\text{FT}}^2}{k^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{k_0}{2k} \left(1 - \frac{k^2}{4k_0^2} \right) \ln \left| \frac{k + 2k_0}{k - 2k_0} \right| \right]. \quad (3.172a)$$

При малых k

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, 0) \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} 1 + \frac{k_{\text{FT}}^2}{k^2}. \quad (3.172b)$$

т. е. в длинноволновом пределе экранирование статического заряда в RPA получается в точности таким же, как и в приближении Томаса — Ферми.

Поэтому на первый взгляд можно было бы ожидать, что на больших расстояниях количество экранирующего заряда будет пренебрежимо мало и потенциал примеси будет спадать как $(1/r)e^{-k_{\text{FT}}r}$. Это, однако, не так, ибо функция $\epsilon(\mathbf{k}, 0)$ имеет логарифмическую особенность: $\partial\epsilon/\partial k = \infty$ при $k = 2k_0$. Как подчеркнул Кон, причина этой сингулярности — в резком обрыве функции распределения электронов на поверхности Ферми. Переходя от значений $k < 2k_F$ к $k > 2k_F$, мы тем самым переходим в физически совершенно иную область, так как теперь уже никакая передача импульса не может перевести электрон с одной части поверхности Ферми на другую. Можно показать [54], что вследствие этой логарифмической особенности в

$\epsilon(2k_0, 0)$ индуцированная плотность заряда и соответствующий потенциал на больших расстояниях ведут себя как $(1/r^3) \cos 2k_0 r$. Таким образом, возмущение оказывается весьма заметным даже на сравнительно больших расстояниях. Впервые на такую возможность указал Фридель [55] в связи с интерпретацией опытов по ядерному магнитному резонансу, в которых исследовалось влияние примеси на сдвиг Найта [56, 57].

Заметим, что длинноволновые флуктуации плотности заряда, происходящие с конечной частотой ω , также будут экранироваться, если для этой частоты величина $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ значительно больше единицы. Вообще говоря, при данной длине волны это имеет место для частот

$$\omega \leq kv_0.$$

Можно также отметить, что в случае высокочастотного возмущения ($\omega \geq \omega_k$) будет иметь место *усиление*, или «антиэкранирование», возмущения, так как в этой области частот величина $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ оказывается меньше единицы.

Плазмоны

Как уже отмечалось, условия, определяющие существование незатухающих плазменных колебаний электронного газа, суть

$$\epsilon_1(\mathbf{k}_1\omega_k) = 0 \quad (3.173a)$$

и

$$\epsilon_2(\mathbf{k}_2\omega_k) = 0. \quad (3.173б)$$

Покажем, что эти условия идентичны выведенным нами ранее с помощью метода коллективных переменных. Для этой цели заметим прежде всего, что условие (3.173б) в точности совпадает с условием (3.91), определяющим невозможность возбуждения электронно-дырочной пары плазмоном. Тождественность условий (3.173а) и (3.90б) менее очевидна. Чтобы установить ее, заметим, что в формуле (3.168а) для $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$, полученной в рамках RPA, можно пренебречь ограничениями, связанными с прин-

ципом Паули [это легко показать путем замены индексов $\mathbf{p} \rightarrow -(\mathbf{p} + \mathbf{k})$, $\mathbf{p} + \mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{p}$]. Тогда получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \frac{\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{p}, \mathbf{k})} \right\} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} n_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} - \frac{k^2}{2m}} - \frac{1}{\omega + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{k^2}{2m}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.174a)$$

Делая теперь во втором члене правой части (3.174a) замену $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, видим, что условие (3.173a) действительно в точности совпадает с (3.90б).

Как уже подчеркивалось в связи с формулами (3.90), плазмонное дисперсионное уравнение $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) = 0$ имеет особенно простой вид в предельном случае больших длин волн. Чтобы показать это здесь, заметим, что при высоких частотах ($\omega \gg \omega_{\mu 0}$) величину $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$, определяемую формулой (3.168a), можно разложить в ряд

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu}}{\omega^2} - \\ &- \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu} \omega_{\mu 0}^2}{\omega^4} + \dots \quad \text{при } \omega \gg \omega_{\mu 0}. \end{aligned} \quad (3.174б)$$

Используя далее правило f -сумм для сил осцилляторов, можем написать

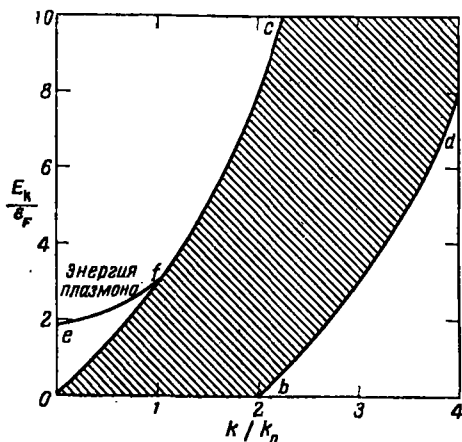
$$\epsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mu} \frac{f_{0\mu} \omega_{\mu 0}^2}{\omega^4} + \dots \quad (3.175)$$

Отсюда видно, что, коль скоро $\omega \approx \omega_p \gg \omega_{\mu 0}$, частота плазмона есть

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_p \left\{ 1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_0^2}{\omega_p^2} + \dots \right\}. \quad (3.176)$$

Иначе говоря, поскольку $\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_p$, в области больших длин волн справедливо разложение (3.174б).

Что произойдет, если теперь начать уменьшать длину волны? Согласно выражениям (3.171а) и (3.176), энергия плазмона довольно медленно растет с увеличением k .



Фиг. 22. Зависимость энергии возбуждений от импульса в электронном газе с плотностью $r_s = 4$ в приближении хаотических фаз.

Заштрихованная область соответствует возбуждению пар.

Максимальная частота возбуждения отдельных частиц

$$kv_0 + \frac{\hbar k^2}{2m}$$

возрастает значительно быстрее. В результате мы приходим к величине $k = k_c$, для которой

$$\varepsilon[\mathbf{k}, \omega_{k_c}] = 0,$$

$$\omega_{k_c} = kv_0 + \frac{\hbar k_c^2}{2m}. \quad (3.177)$$

Этот критерий для начала затухания плазмонов был получен впервые в работах Савада и др. [12] и Феррела [52]¹⁾. Он заменяет наши прежние оценки величины k_c

¹⁾ См. примечание на стр. 136. — Прим. ред.

на основе равенства (3.68). Для значений $k > k_c$ уже не существует области частот, в которой, согласно (3.171б), выполнялось бы равенство $\varepsilon_2(k\omega_k) = 0$. При таких значениях k плазмонный спектр смешивается со спектром одночастичных возбуждений и плазмоны легко затухают, образуя электронно-дырочные пары. Результаты расчетов спектра плазмонов и спектра возбуждения пар, выполненных в рамках RPA для металла с плотностью электронов, характеризуемой числом $r_s = 4$, приведены на фиг. 22.

Практически вполне удовлетворительную оценку величины k_c при металлических плотностях электронов, характерных для металлов, можно получить и из нашего прежнего критерия

$$k_c = \frac{\omega_p}{v_0},$$

который, по существу, представляет собой критерий (3.177) в предельном случае больших длин волн.

Свойства $S_{RPA}(k\omega)$

Динамический форм-фактор $S_{RPA}(k\omega)$ в рамках RPA можно получить непосредственно из соотношения (3.116)

$$\begin{aligned} S_{RPA}(k\omega) &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon_{RPA}(k\omega)} = \\ &= \frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \frac{\varepsilon_2(k\omega)}{|\varepsilon(k\omega)|^2} = \sum_{\mu} \frac{|(\rho_k)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\varepsilon(k\omega)|^2} = \\ &= \sum_{\mu} \frac{|(\rho_k)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\varepsilon(k\omega_{\mu 0})|^2}. \end{aligned} \quad (3.178)$$

Фигурирующие здесь матричные элементы $(\rho_k)_{\mu 0}$ и частоты возбуждения $\omega_{\mu 0}$ относятся к состояниям газа невзаимодействующих электронов, описываемых плоскими волнами. Видно, что в рамках RPA учитываемые кулоновские корреляции между электронами приводят к уменьшению матричных элементов $(\rho_k)_{\mu 0}$, вычисленных в приближении Хартри — Фока, в $\varepsilon(k\omega_{\mu 0})$ раз. Здесь

$\varepsilon(\mathbf{k}\omega_{\mu 0})$ есть соответствующая диэлектрическая проницаемость, *зависящая от частоты*. Выражаясь иными словами, при своем движении каждый электрон оказывает окруженным динамическим облаком поляризации, экранирующее действие которого весьма эффективно обрезает длинноволновые флуктуации плотности электронного газа. Мы приходим тем самым к картине квазичастиц, которая представляет собой искомое обобщение приближения Томаса—Ферми (на желательность этого обобщения ранее указывалось).

В области длин волн, где $k < k_c$, функцию $S_{\text{РРА}}(\mathbf{k}\omega)$ можно представить в виде суммы двух частей. Одна из них описывает вклад электронно-дырочных пар и связана с областью частот, где величина $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ отлична от нуля. Она равна

$$S_{\text{pair}}(\mathbf{k}\omega) = \sum_{\mu} \frac{|\rho_{\mathbf{k}}|_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0})}{|\varepsilon(\mathbf{k}\omega_{\mu 0})|^2}. \quad (3.179)$$

Другая часть описывает вклад плазмонов и связана с областью частот, определяемой условиями (3.173). В ближайшей окрестности плазменной частоты $\omega = \omega_{\mathbf{k}}$ для $\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ можно написать выражение

$$\varepsilon_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{\omega^2} + i\delta, \quad (3.180)$$

где малая мнимая добавка введена, дабы автоматически учесть причинные граничные условия. Подставляя это выражение в формулу (3.116) и используя разложение (3.174б), получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega) &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\text{plasmon}}(\mathbf{k}\omega)} = \\ &= -\frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e} \text{Im} \frac{1}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega}\right)_{\omega=\omega_{\mathbf{k}}} (\omega - \omega_{\mathbf{k}}) + i\delta} = \\ &= \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}} k^2}{8\pi e^2} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) = N \frac{\hbar k^2}{2m\omega_{\mathbf{k}}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (3.181)$$

где частота $\omega_{\mathbf{k}}$ определяется из уравнений (3.173).

Равенство (3.178) позволяет найти также структурный фактор $S_{\text{RPA}}(\mathbf{k})$ и бинарную функцию распределения $g_{\text{RPA}}(\mathbf{r})$. Вычисление бинарной функции распределения было выполнено Гликом и Ферреллом [59] и Уеда [60]. Встречающиеся в расчете интегралы оказались достаточно сложными, так что пришлось использовать вычислительные машины. Из этих расчетов вытекают два интересных результата. Во-первых, при малых r_s изменение $g(\mathbf{r})$ по сравнению с хартри-фоковским значением оказывается небольшим. В этой области концентраций RPA дает лишь малую поправку к приближению Хартри — Фока. С другой стороны, как показали Глик и Феррелл [59], при $r_s \approx 2$, что соответствует алюминию, функция $g_{\text{RPA}}(\mathbf{r})$ оказывается отрицательной при малых \mathbf{r} . Это прямо указывает на несостоятельность RPA в данной области значений r_s , так как в любой правильной теории величина $g(\mathbf{r})$ должна быть положительной.

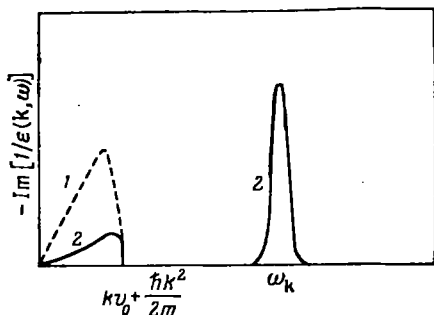
Спектр энергетических потерь

Рассмотренные выше две различные ветви спектра возбуждений флуктуаций плотности при $k \leq k_c$ можно в принципе исследовать в опытах по рассеянию быстрых электронов. Как уже говорилось, в этих опытах измеряется функция энергетических потерь

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} = -\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} S(\mathbf{k}, \omega).$$

В рамках RPA так же, как и в приближении Хартри — Фока, имеется непрерывный спектр возбуждения пар, простирающийся от нуля до энергии $\hbar k v_0 + \hbar^2 k^2 / 2m$. Однако вид этого спектра, найденный в рамках RPA, весьма отличается от хартри-фоковского благодаря наличию экранирующего множителя $|\varepsilon(\mathbf{k}, \omega_{\mu 0})|^{-2}$. Как легко усмотреть из явных выражений для ε_1 и ε_2 , при больших длинах волн этот множитель уменьшает вклад пар в k^4/k_{FT}^4 раз. Новой чертой спектра, найденного в RPA, является, конечно, наличие плазменной ветви. При $k \leq k_c$ именно плазменная ветвь доминирует в спектре энергетических потерь. По-видимому, легче всего

убедиться в этом, рассматривая правило сумм (3.138). Используя соотношения (3.116) и (3.181), легко проверить, что «плазменные» слагаемые исчерпывают всю сумму с точностью до членов порядка k^4/k_{FT}^4 . Таким образом, при передачах импульса $\ll \hbar k_c$ быстрые электроны передают, по существу, всю свою энергию плазмонам. Такое возбуждение плазмонов наблюдалось при прохождении пучка



Фиг. 23. Схематические графики функции $\text{Im}[1/\epsilon(k, \omega)]$.

1 — в приближении Хартри — Фока; 2 — в приближении хаотических фаз.

быстрых электронов сквозь тонкие пленки (или при отражении пучка электронов от них). Мы отложим обсуждение этого явления до того момента, когда будет принято во внимание влияние периодической решетки кристалла на спектр плазмонов (см. гл. IV).

На фиг. 23 приведены схематические графики функции $\text{Im}[1/\epsilon(k, \omega)]$ в приближении Хартри — Фока и в RPA для передач импульса, малых по сравнению с $\hbar k_c$.

При передачах импульса $\hbar k \gg \hbar k_c$ плазмоны затухают и быстро перестают играть роль доминирующей ветви возбуждений многоэлектронной системы. При таких передачах импульса оказывается возможным только процесс возбуждения пар. Его интенсивность, однако, изменяется по сравнению с хартри-фоковским значением благодаря экранирующему множителю $|\epsilon(k, \omega)|^{-2}$. Обсуждение вида спектра энергетических потерь в этой области имеется в работе Глика и Феррелла [59].

Энергия основного состояния

Вычисление энергии основного состояния в рамках RPA производится непосредственно с помощью основных соотношений (3.129) и (3.130). Простейший способ вычисления состоит, по-видимому, в использовании аналитических свойств функции $1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)$. Выбирая подходящим образом контуры интегрирования в комплексной плоскости ω , можно показать, что формула (3.130), полученная в рамках RPA, в точности совпадает с результатом Гелл-Манна и Бракнера, найденным путем суммирования избранных диаграмм в ряде теории возмущений [12]. Доказательство этого утверждения содержится в приложении В. Далее, коль скоро мы получили формулу Гелл-Манна и Бракнера для энергии основного состояния, не составляет никакого труда получить и их результат (3.98a) для корреляционной энергии.

Можно считать, что при импульсах передачи $\hbar k < \hbar k_c$ корреляционная энергия электронного газа состоит из двух частей, одна из которых связана с наличием плазмонов, а другая — с экранированным взаимодействием между отдельными частицами. Такое разделение соответствует уже указанному выше разделению функции $S(\mathbf{k}\omega)$ на две части — плазмонную и связанную с возбуждением пар. Оно возможно, только если плазмоны представляют собой отчетливо выраженную ветвь элементарных возбуждений электронного газа. В приложении В показано также, как надо выбрать контур интегрирования в комплексной плоскости ω , чтобы придти к подобному разделению [12]. После того как это сделано, легко показать, что выражение для дальнейшей части корреляционной энергии при вычислении в рамках RPA по формуле (3.130) в точности совпадает с результатом работы [26], полученным методом коллективных переменных.

Следует подчеркнуть, что такое разделение вовсе не является необходимым. При другом выборе контура интегрирования обе указанные части корреляционной энергии перемешиваются, и мы просто получаем результат Гелл-Манна и Бракнера. Таким образом, что касается

энергии основного состояния, то это дело вкуса — делить ли ее явно на нулевую энергию плазмонов и энергию экранированного взаимодействия частиц (когда это разделение вообще возможно). Не тривиален, однако, сам факт возможности такого разделения. Таким путем прямо обосновывается возможность пренебрежения влиянием дополнительных условий при вычислении энергии основного состояния по методу Бома и Пайнса. Некоторое время назад эта проблема породила немало недоумений.

Свойства системы, определяемые поведением квазичастиц

В рамках RPA квазичастица представляет собой электрон, окруженный движущимся вместе с ним динамическим облаком поляризации. Как было только что показано, экранирующее действие этого облака, по существу, сводится к уменьшению эффективного заряда электрона в $|\epsilon(k\omega_e)|$ раз, где ω_e есть частота, характеризующая движение электрона. Таким образом, это облако может рассматриваться как некая «корреляционная» дырка, окружающая электрон. Его влияние приводит к разумному поведению характеристик системы, определяемых свойствами квазичастиц (теплоемкости, спиновой восприимчивости и т. д.). При этом оказывается, что в предельном случае высоких концентраций, где условия применимости RPA выполняются хорошо, поправки к указанным характеристикам системы, вычисленные в рамках RPA, весьма малы. Этого и следовало ожидать, так как в данной области концентраций малы как обменная, так и корреляционная поправки к энергии основного состояния.

Теплоемкость непосредственно выражается через производную от энергии квазичастицы на поверхности Ферми согласно формулам (3.8) и (3.47). Вычисление электронной теплоемкости в рамках RPA было выполнено Гелл-Манном [61] с помощью соответствующего обобщения метода Гелл-Манна и Бракнера. Для отношения величины теплоемкости C_{RPA} , найденной в рамках RPA, к соответствующей зоммерфельдовской величине C_0 [см.

формулу (3.96)] им было получено выражение ¹⁾

$$\frac{C_{RPA}}{C_0} = 1 + 0,083r_s \ln r_s - 0,203 + \dots \quad (3.182)$$

Даже при $r_s = 1$ (что, как мы увидим ниже, представляет собой, грубо говоря, максимальное значение r_s , при котором еще справедливо RPA) взаимодействие электронов друг с другом приводит к уменьшению теплоемкости на какие-нибудь 2%. С другой стороны, обменная и корреляционная поправки к энергии основного состояния составляют при этом около 48%. Отсюда видно, что влияние взаимодействия между электронами на плотность состояний вблизи поверхности Ферми во много раз меньше, чем на величину энергии основного состояния.

Спиновую восприимчивость можно вычислить аналогично тому, как это было сделано в § 1 настоящей главы. Именно надо ввести параметр, характеризующий степень поляризации спинов, а затем в рамках RPA вычислить зависимость энергии основного состояния от этого параметра [формула (3.10а)]. Соответствующий расчет был проведен Бракнером и Савадой [62]. Для отношения спиновой восприимчивости, вычисленной в рамках RPA, к спиновой восприимчивости свободного электронного газа получилось выражение

$$\frac{\chi_{RPA}}{\chi_0} = \left\{ 1 - \frac{\alpha r_s}{\pi} + \frac{3}{4} (\alpha r_s)^2 [0,225 - 0,676 \ln r_s] \right\}^{-1}, \quad (3.183)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/2}.$$

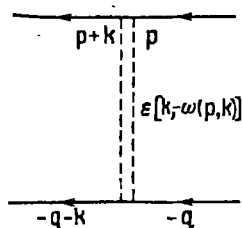
Положив $r_s \approx 1$, видим, что поправки к спиновой восприимчивости, связанные с межэлектронным взаимодействием, также малы.

Исследуем теперь время жизни квазичастицы, находящейся над поверхностью Ферми. Такая квазичастица не будет оставаться там вечно — она будет рассеиваться на частицах «фона», понижая тем самым свою энергию. Иначе говоря, состояние над поверхностью Ферми

¹⁾ Обратим внимание на появление здесь характерного логарифмического члена.

характеризуется конечным временем жизни. То же самое, конечно, применимо и к дырке, находящейся под поверхностью Ферми. На языке квантовой теории поля время жизни выражается через мнимую часть собственной энергии квазичастицы¹⁾. Именно таким образом оно и было вычислено впервые в рамках RPA Куинном и Ферреллом [63]. Их результат, однако, можно получить и более элементарным путем [53].

Именно, как мы уже видели, физическое содержание RPA состоит в том, что каждый электрон окружается



Фиг. 24

соответствующим облаком поляризации. Поэтому взаимодействие между электронами при рассеянии одного из них, скажем, из состояния с импульсом $\hbar\mathbf{p}$ ($p > k_0$) в какое-то другое состояние с импульсом $\hbar(\mathbf{p} + \mathbf{k})$ можно описать экранированным потенциалом, причем характер экранирования определяется динамической диэлектрической проницаемостью $\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]$ (фиг. 24). Время жизни можно теперь вычислить просто по теории возмущений (во втором порядке). Таким путем находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \frac{|v_{\mathbf{k}}|^2}{|\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]|^2} n_{\mathbf{q}\sigma} (1 - n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}, \sigma}) \times \\ \times (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, s}) \delta[\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) + \omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})], \quad (3.184)$$

¹⁾ Речь идет в данном случае о «собственной энергии», обусловленной взаимодействием электрона с другими частицами (а не с собственным полем). По этой причине термин «собственная энергия» представляется несколько неудачным. Вместо него часто употребляется термин «массовый оператор» (название заимствовано из релятивистской теории поля, где добавка к энергии проявляется как добавка к массе). — *Прим. ред.*

где $v_k = 4\pi e^2/k^2$. Заметим, что частота $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ должна быть положительной, $\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k}) > 0$, или, что эквивалентно, $\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k}) < 0$.

С помощью равенства (3.168б) выражение (3.184) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \frac{\text{Im } \varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}{|\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]|^2} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, s}) = \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]} (1 - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, s}) = \\ &= - \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p}+\mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}. \quad (3.185) \end{aligned}$$

Это выражение в точности совпадает с тем, что дает расчет Куинна и Феррелла, получивших для мнимой части собственной энергии формулу

$$E_{\text{сорг}}^{\text{Im}}(\mathbf{p}) = \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p}+\mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{4\pi e^2}{k^2} \text{Im} \frac{1}{\varepsilon[\mathbf{k}, -\omega(\mathbf{p}, \mathbf{k})]}. \quad (3.186)$$

Действительно, время жизни электронного состояния связано с мнимой частью собственной энергии электрона равенством

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{2}{\hbar} E_{\text{сорг}}^{\text{Im}}(\mathbf{p}). \quad (3.187)^1$$

Множитель 2 возникает из-за того, что мы вычисляем затухание не волновой функции электронной системы, а электронной плотности.

Если принимать во внимание только низшие возбужденные состояния, то выражение (3.185) можно заметно упростить, пользуясь тем, что всюду будут входить

¹⁾ Формула (3.187) фактически является лишь приближенной. Она справедлива только в пренебрежении зависимостью вещественной части массового оператора от частоты (см., например, [70]). — *Прим. ред.*

только малые частоты. С помощью формулы (3.172а) мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_{k_0^2 < |\mathbf{p} + \mathbf{k}|^2 < p^2} \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \frac{k_{FT}^2}{k^2} \frac{1}{|\varepsilon(\mathbf{k}, 0)|^2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{\hbar k_0} = \\ &= \frac{e^2 k_{FT}^2 k_0^2}{2\hbar} \left(\frac{p}{k_0} - 1 \right)^2 \int_0^{2k_0} \frac{dk}{k^4 |\varepsilon(\mathbf{k}, 0)|^2}. \end{aligned} \quad (3.188)$$

Без учета экранирования последний интеграл сильно расходился бы. С учетом же экранирования интеграл сходится, и для времени жизни квазичастицы в ближайшей окрестности поверхности Ферми мы получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi e^2 k_0^2}{4\hbar} \left(\frac{\hbar}{6m\omega_p} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{k_0} - 1 \right)^2. \quad (3.189)$$

Эта величина пропорциональна $(p - k_0)^2/k_0^2$, что, как мы знаем, и следовало ожидать на основе простых соображений, связанных с ограничениями, накладываемыми принципом Паули на числа начальных и конечных состояний при рассеянии частиц.

Из формулы (3.189) явствует, что в пределе при $p \rightarrow k_0$ время жизни квазичастицы становится бесконечно большим. Это относится только к квазичастицам, находящимся точно на поверхности Ферми. Все другие состояния затухают со временем.

§ 6. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Принципиальная польза РРА состоит в том, что эта аппроксимация приводит нас к нетривиальной модели системы взаимодействующих электронов. Так, оказывается возможным явно вычислить энергию основного состояния, теплоемкость, спиновую восприимчивость, время жизни квазичастиц вблизи поверхности Ферми, обна-

ружить скачок функции распределения на поверхности Ферми и т. д. Вообще говоря, выражения для различных характеристик системы получаются в виде рядов с общей структурой типа (3.98). Из этих выражений видно, как взаимодействие между электронами меняет свойства электронной системы. Кроме того, в пределе очень высоких концентраций электронного газа ($r_s \ll 1$) полученные формулы весьма точны. Следует признать большим достижением тот факт, что мы нашли модель системы многих частиц, допускающую явное рассмотрение. Таким путем удается выявить существенные особенности многоэлектронной системы. С другой стороны, от решения задачи о свободном электронном газе при высоких концентрациях до описания свойств электронов в реальном твердом теле еще очень далеко. При переходе к реальной ситуации необходимо, во-первых, обобщить теорию свободного электронного газа на случай концентраций, характерных для реальных металлов ($2 \leq r_s \leq 5,5$), и, во-вторых, принять во внимание наличие периодической ионной решетки.

В обоих этих направлениях уже кое-что сделано. Можно указать ряд приближенных схем, в рамках которых, по-видимому, удастся получить разумное описание взаимодействия между электронами в «свободном» электронном газе при концентрациях, типичных для металлов. Мы кратко обсудим эти возможности в настоящем параграфе. Кроме того, можно обобщить RPA, дабы учесть влияние потенциала ионов на поведение электронного газа в случае больших длин волн. Это обобщение явится темой следующей главы.

В неприменимости RPA при плотностях электронного газа соответствующих значениям $r_s \approx 1$, можно убедиться многими способами. Например, как мы уже говорили, «обменная» поправка второго порядка к энергии основного состояния составляет 0,046 *ридберга*. При плотностях, соответствующих $r_s = 1$, это около 30% всей корреляционной энергии ($-0,142$ *ридберга*), вычисленной в рамках RPA. Можно, однако, надеяться улучшить RPA, вычисляя следующие члены рядов теории возмущений для поляризуемости, энергии основного состояния и т. д. Такие расчеты, например, были выполнены Дюбуа [31]

для теплоемкости и в принципе для энергии основного состояния. С точки зрения изучения структуры рядов теории возмущений эти расчеты представляют определенный интерес. Однако весьма сомнительно, чтобы таким путем можно было получить адекватное описание свойств электронного газа при концентрациях, характерных для металлов.

Дело главным образом в том, что разложение типа (3.98) для энергии основного состояния (а также соответствующие разложения для теплоемкости, спиновой восприимчивости и т. д.) законно только в случае слабой связи, когда потенциальная энергия электрона мала по сравнению с его кинетической энергией. С другой стороны, как мы уже замечали, при концентрациях, характерных для металлов, кинетическая и потенциальная энергии электрона сравнимы друг с другом. Это равным образом ставит под сомнение и возможность получить правильную картину поведения электронного газа при «металлических» концентрациях, как-то обобщая расчеты, выполненные для случая сильной связи.

Чтобы понять поведение электронного газа при «металлических» концентрациях, весьма полезно рассмотреть вклад в корреляционную энергию от различных передач импульса. Мы уже видели [см., например, формулы (3.129) и (3.130)], что вклад в корреляционную энергию от данной передачи импульса всегда можно выделить, вычисляя, скажем, $E_{\text{int}}(\mathbf{k})$, а затем интегрируя по константе связи. В § 3 настоящей главы мы уже нашли вклад в корреляционную энергию от дальней части кулоновского взаимодействия (т. е. от передач импульса $\hbar\mathbf{k} \leq \hbar\mathbf{k}_c$) в рамках RPA и обсудили результат (3.94). Мы рассматривали там также два типа возможных поправок к результату RPA для дальней части корреляционной энергии — поправки к энергии плазмона, связанные с членами U и $H_{s,r}$ в гамильтониане. Сюда следует добавить еще поправку к вкладу отдельных частиц, связанную с членом $H_{s,r}$ (т. е. с одновременным действием операторов $H_{s,r}$ и H_{rp}). Согласно оценке [26], эта поправка составляет приблизительно $0,014 \beta^4/r_s$ ридберга. Все три указанные поправки обладают одной общей чертой — они быстро возрастают с увеличением β или r_s .

При типичных для металлов концентрациях и при $\beta = 0,47 r_s^{1/4}$ эти поправки еще малы и ими можно пренебречь. При переходе же к большим значениям передач импульса в интересующей нас области концентраций указанные поправки явно *не* будут малыми.

По существу, совершенно ясно, что при больших передачах импульса приближение хаотических фаз должно приводить к существенным трудностям [26, 34]. Как мы уже видели, в RPA не делается различия между вкладами в корреляционную энергию от электронов с параллельными и антипараллельными спинами. С другой стороны, из физических соображений можно ожидать, что электроны с параллельными спинами просто не будут чувствовать короткодействующих сил, так как они удалены друг от друга благодаря принципу Паули. Математически это проявляется в том, что при больших передачах импульса «обменные» члены ряда теории возмущений (которые возникают только для электронов с параллельными спинами и которыми мы пренебрегаем в рамках RPA) взаимно уничтожаются с «прямыми» членами, соответствующими взаимодействию электронов с параллельными же спинами. Отсюда следует вывод, что только электроны с антипараллельными спинами взаимодействуют посредством той части кулоновских сил, которая соответствует большим передачам импульса. Причина указанной компенсации весьма проста. Любому прямому процессу перехода для электронов с параллельными спинами, описываемому матричным элементом перехода $V_{\mathbf{k}}$, всегда сопутствует «сопряженный» обменный процесс, характеризуемый матричным элементом $V_{\mathbf{k}+\mathbf{p}+\mathbf{q}}$ ¹⁾. При малых передачах импульса, как мы уже видели, эти обменные члены несут незначительный вклад. При больших же передачах импульса они взаимно уничтожаются с «прямыми» членами, которые описывают взаимодействие между электронами с параллельными спинами.

Можно оценить величину этого эффекта во втором порядке теории возмущений. Полный вклад электронов

¹⁾ Для электронов с антипараллельными спинами такие обменные процессы невозможны.

с параллельными спинами в ближнюю часть корреляционной энергии равен [26]

$$E_{\parallel}^{(2)}(k \geq k_c) = \frac{E_2^{(a)}}{2} + E_2^{(b)} \approx (0,021 + 0,062 \ln \beta - 0,021 \beta^2) \text{ ридберг}. \quad (3.190)$$

Результат (3.190) справедлив при $\beta \leq 3/4$ и является несколько заниженным при больших значениях β . Он наглядно иллюстрирует взаимную компенсацию, происходящую при больших передачах импульса.

В связи с этим уместно спросить, почему вообще RPA «работает» при какой-либо концентрации? Ответ состоит в том, что при высоких концентрациях главный вклад в корреляционную энергию (связанную со значениями $\beta \leq 0,81r_s^{1/2}$) дают процессы с *малыми* передачами импульса, для которых RPA вполне применимо. Вклад процессов с большими передачами импульса становится существенным только при переходе к «металлическим» концентрациям электронов. Чтобы исследовать свойства системы в этом случае, необходимо выйти за рамки RPA.

Хаббард предложил обойти трудность, связанную с большими передачами импульса, с помощью следующей приближенной формулы для диэлектрической проницаемости $\epsilon(k\omega)$:

$$\epsilon_H(k\omega) = 1 + \frac{4\pi\alpha_0(k\omega)}{1 + f(k) 4\pi\alpha_0(k\omega)}, \quad (3.191)$$

где

$$f(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k^2 + k_F^2}.$$

Видно, что $\epsilon_H(k\omega) \approx \epsilon_{RPA}(k\omega)$ для малых k . С другой стороны, при больших k использование $\epsilon_H(k\omega)$ при вычислении энергии основного состояния приводит к уменьшению вдвое вклада в корреляционную энергию от процессов с данной передачей импульса. Это уменьшение соответствует уничтожению «обменными» членами половины «прямых» членов, связанных с данной передачей импульса. Результаты Хаббарда приведены в табл. 9.

Нозьер и автор настоящей книги предложили при рассмотрении больших передач импульса обратить нужду в добродетель и учитывать только взаимо-

Таблица 9

Значения корреляционной энергии

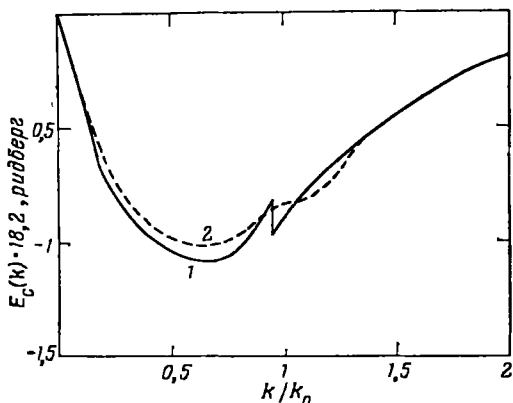
r_s	2	3	4	5	
$E_{\text{corr}}^{\text{ридберг/электрон}}$	-0,090	-0,082	-0,075	-0,069	По Вигнеру
	-0,099	-0,086	-0,074	-0,067	По Хаббарду [34]
	-0,094	-0,081	-0,072	-0,065	Согласно формуле (3.194) и работе [26]
	-0,105	-0,088	-0,076	-0,069	По Гэскеллу [64]

действие между электронами с антипараллельными спинами. Далее, удалось показать, что это взаимодействие можно с разумной точностью рассматривать просто во втором порядке теории возмущений. Этот метод должен быть хорош для значений $\beta \geq 1,5$. Как мы уже видели, РРА применимо для значений $\beta \leq 0,47 r_s^{1/2}$. Чтобы получить вклад от промежуточных значений импульса передачи, надо произвести плавную интерполяцию между указанными областями больших и малых k . Таким образом, в рассматриваемом методе, во-первых, предполагается, что при малых передачах импульса РРА хорошо описывает происходящие процессы и, во-вторых, что влияние кулоновского взаимодействия на данное свойство системы плавно меняется при изменении импульса передачи.

На фиг. 25 приведены кривые, иллюстрирующие вклады в корреляционную энергию от различных передач импульса для Na. При построении кривой Нозьера—Пайнса в области $k/k_0 \leq 0,47 r_s^{1/2}$ использовалось выражение (3.94). В области же $k/k_0 \geq 0,47 r_s^{1/2}$ использовался результат второго приближения теории возмущений (только для антипараллельных спинов)

$$E_2^{a-\parallel} = - \{0,025 - 0,063 \ln \beta + 0,0064 \beta^2\} \text{ ридберг}. \quad (3.192)$$

Это выражение получается в результате деления пополам вклада «прямых» процессов (3.96). Кривая Хаббарда основана на его численном расчете энергии основного состояния с помощью приближенной формулы (3.191). Видно, что оба метода приводят к почти одинаковым



Фиг. 25. Зависимость вклада от процессов с данной передачей импульса k в корреляционную энергию от величины k/k_0 . 1 — кривая, полученная Нозьером и Пайнсом; 2 — Хаббардом.

результатам. Так как скачок функции $E_c(k)$ при $k/k_0 = 0,47 r_s^{1/2}$ расположен почти симметрично, можно получить явное выражение для E_{corr} , просто полагая $\beta = 0,47 r_s^{1/2}$ в выражениях (3.94) и (3.192) соответственно для дальней и ближней частей корреляционной энергии. В результате находим

$$E_{\text{corr}}^{\text{l. r.}}(\beta) = -0,043 \text{ ридберг}, \quad \beta = 0,47 r_s^{1/2}, \quad (3.193)$$

$$E_{\text{corr}}^{\text{s. r.}}(\beta) = -0,072 + 0,031 \ln r_s \text{ ридберг}$$

и

$$E_{\text{corr}} \approx -0,115 + 0,031 \ln r_s \text{ ридберг}. \quad (3.194)$$

Соответствующие численные значения корреляционной энергии приведены в табл. 9.

Еще один метод вычисления корреляционной энергии при «металлических» плотностях был предложен Гэскел-

лом [64]. Гэскелл рассчитал энергию основного состояния вариационным методом, используя волновую функцию вида

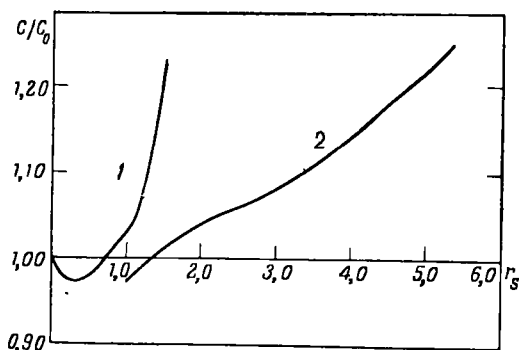
$$\Psi = D \prod_{i < j} f(r_{ij}), \quad (3.195)$$

где D — детерминант, составленный из плоских волн. Из сравнения выражений (3.195) и (3.83) видно, что такой вид волновой функции соответствует методу коллективных переменных. Весьма громоздкие выкладки (с помощью аппроксимаций, позволяющих представить детерминант Слэтера как функцию ρ_k [65]), привели к результатам, также приведенным в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что все методы оценки корреляционной энергии при промежуточных концентрациях в общем согласуются друг с другом. Кроме того, сравнение с табл. 8 показывает, что различные методы приводят, в целом, к хорошему согласию теории с опытом в случае щелочных металлов. Используя волновую функцию (3.195), Гэскелл нашел также функцию $g(r)$. При $r_s \leq 2,66$ она ведет себя разумным образом, но при $r_s \geq 2,66$ становится отрицательной при малых r . Такое поведение функции $g(r)$ опять следует рассматривать как указание на незаконность некоторых аппроксимаций, принятых в расчете. Вычисление $g(r)$ с помощью интерполяционных процедур Хаббарда или Нозьера — Пайнса пока еще отсутствует.

Недавно интерполяционный метод [26] был использован Сильверстейном [66] для исследования влияния межэлектронного взаимодействия на теплоемкость и спиновую восприимчивость электронного газа при типичных для металлов концентрациях. Явные выражения для вкладов в указанные величины от процессов с малыми передачами импульса были вычислены в рамках RPA, а вклады от процессов с большими передачами импульса вычислялись во втором порядке теории возмущений. При этом взаимодействие электронов с параллельными спинами не учитывалось. Вклады процессов с промежуточными передачами импульса находились путем плавной интерполяции между первой и второй областями. Сравнение полученных результатов [66] для теплоемкости

с результатами Дюбуа дано на фиг. 26. Видно, что при $r_s \geq 1$ результаты «улучшенной» теории Дюбуа, годной при высокой плотности, весьма заметно отличаются от результатов Сильверстейна. Расчет Сильверстейна показывает, что взаимодействие между электронами не слишком сильно влияет на теплоемкость электронного газа — поправки в лучшем случае оказываются порядка 20%.



Фиг. 26. Сравнение результатов, полученных для теплоемкости.

1 — кривая Дюбуа (высокие концентрации); 2 — Сильверстейна.

Этот расчет может быть непосредственно применен к щелочным металлам, если известна средняя эффективная масса m^* электронов на поверхности Ферми. Результаты работы [66] для теплоемкости и спиновой восприимчивости щелочных металлов приведены в табл. 10. Согласно теории с опытом для спиновой восприимчивости Li и Na может считаться вполне удовлетворительным. Теоретические значения теплоемкости могут еще измениться, если принять во внимание взаимодействие электронов с фононами. (В работе [67] было показано, что это взаимодействие не оказывает влияния на величину парамагнитной восприимчивости χ_s .) Если считать, что теоретические значения теплоемкости вычислены достаточно аккуратно (скажем, с точностью до $\sim 10\%$), то из табл. 10 можно заключить, что электрон-фононное взаимодействие в Li и Na приводит к увеличению тепло-

емкости, а в K, Rb и Cs — к уменьшению ее. Расчет [67] показывает, что это увеличение теплоемкости для Na как раз имеет правильный порядок величины, чтобы объяснить расхождение теории с опытом, имеющееся в табл. 10.

Таблица 10

Теплоемкость и спиновая восприимчивость
щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
r_s	3,22	3,96	4,87	5,18	5,57
$(m^*/m)^{1)}$	1,66	1,00	1,09	1,21	1,76
$(C^*/C_0)_{\text{теор}}$	1,96	1,15	1,35	1,56	2,86
$(C^*/C_0)_{\text{exp}}$	2,19 ²⁾	1,27 ²⁾	1,25 ³⁾	1,25 ³⁾	1,47 ³⁾
$\chi_{\text{сог}}^* \cdot 10^6$	2,21	0,86	0,73	0,78	1,15
$\chi_{\text{exp}} \cdot 10^6$	2,08 ± 0,1	0,89 ± 0,04			

¹⁾ Данные взяты из работы Хэма [6].

²⁾ Данные Мартина [58].

³⁾ Данные Лина и Филлипса, приведенные в работе Хэма [6].

Резюмируя, следует признать, что наш метод трактовки межэлектронного взаимодействия в металлах далеко не идеален, но, по-видимому, это лучшее, что можно сделать в настоящее время. Мы предполагали не только, что допустима указанная выше процедура интерполяции, но и что влияние периодичности ионной решетки также невелико. Это последнее предположение можно в какой-то мере оправдать тем, что при вычислении макроскопических характеристик металлов, по существу, производится усреднение по всем передачам импульса. Известные надежды вселяет здесь согласие опытных данных с выполненными до сих пор расчетами. С другой стороны, при вычислении отклика системы электронов на длинноволновое внешнее возмущение учет периодичности решетки оказывается, как мы увидим в гл. IV, весьма существенным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sommerfeld A., Zs. Phys., 47, 1 (1928).
2. Seitz F., The Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
3. Pauli W., Zs. Phys., 41, 81 (1927).
4. Schumacher R. T., Slichter C. P., Phys. Rev., 101, 58 (1956).
5. Schumacher R. T., Vehse W. E., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 296 (1960).
6. Ham F. S., Phys. Rev., 128, 82, 2524 (1962).
7. Pines D., в сборнике «The Many-Body Problem», New York 1961. (Имеется перевод: Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
8. Pines D., Phys. Rev., 92, 636 (1953).
9. Wigner E. P., Seitz F., Phys. Rev., 43, 804 (1933).
10. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., 92, 609 (1953).
11. Sawada K., Phys. Rev., 106, 372 (1957).
12. Sawada K., Brueckner K., Fukuda N., Brout R., Phys. Rev., 108, 507 (1957).
13. Anderson P. W., Phys. Rev., 112, 1900 (1958).
14. Suhl H., Werthamer N. R., Phys. Rev., 122, 359 (1961).
15. Brooks H., Nuovo Cimento, Suppl., 7, 165 (1958).
16. Slater J. C., Phys. Rev., 81, 385 (1951).
17. Bardeen J., Phys. Rev., 50, 1098 (1936).
18. Wohlfarth E. P., Phil. Mag., 41, 534 (1950).
19. Landsberg P. T., Proc. Phys. Soc., A62 (1949).
20. Wigner E. P., Phys. Rev., 46, 1002 (1934); Trans. Farad. Soc., 34, 678 (1938).
21. Pines D., Bohm D., Phys. Rev., 85, 338 (1952).
22. Daut, Electronic Specific Heat in Metals, в книге «Progress in Low Temperature Physics», ed by Gorter, Amsterdam, 1955.
23. Pines D., в сборнике «Advances in Solid State Physics» ed. by Seitz F. and Turnbull D., vol. I, New York, 1955, p. 373.
24. Carr W. J., Phys. Rev., 122, 1437 (1961).
25. Carr W. J., Caldwell-Horsefall R. A., Fein E. A., Phys. Rev., 124, 747 (1961).
26. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., 111, 442 (1958).
27. Mott N. F., Jones H., The Theory of Metals and Alloys, New York, 1936, p. 87.
28. Fletcher J. G., Larson D. C., Phys. Rev., 111, 455 (1958).
29. Bohm D., в сборнике «The Many-Body Problem», Paris—New York, 1959, p. 401.
30. Bohm D., Huang K., Pines D., Phys. Rev., 107, 71 (1957).
31. DuBois D. F., Ann. Phys., 7, 174; 8, 24 (1959).
32. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., 106, 364 (1957).
33. Macke W., Zs. Naturforsch., 5a, 192 (1950).
34. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., A243, 336 (1957).

35. Lindhard J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-fys. Medd., 28, 8 (1954).
36. Nozières P., Pines D., Nuovo Cimento, [X] 9, 470 (1958).
37. Fermi E., Phys. Rev., 57, 485 (1940).
38. Kramers H. A., Physica, 13, 401 (1947).
39. Bohr A., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd., 24, 19 (1948).
40. Hubbard J., Proc. Phys. Soc., A68, 441, 916 (1955).
41. Fröhlich H., Pelzer H., Proc. Phys. Soc., A68, 525 (1955).
42. Ritchie R. H., Phys. Rev., 106, 874 (1957).
43. Fano U., Phys. Rev., 103, 1202 (1956).
44. van Hove L., Phys. Rev., 95, 249 (1954).
45. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., 109, 741 (1958).
46. Rickayzen G., Phys. Rev., 115, 795 (1959).
47. Ehrenreich H., Cohen M., Phys. Rev., 115, 786 (1959).
48. Goldstone J., Gottfried K., Nuovo Cimento, [X] 13, 849 (1959).
49. Климонтович Ю., Силин В., УФН, 70, 247 (1960).
50. Pines D., Ph. D. Thesis, Princeton University, 1950, не опубликовано.
51. Wolff P., Phys. Rev., 92, 18 (1953).
52. Ferrell R. A., Phys. Rev., 107, 450 (1957).
53. Ritchie R. N., Phys. Rev., 114, 644 (1959).
54. Langer J., Vosko S. J., Journ. Phys. Chem. Solids, 12, 196 (1960).
55. Friedel J., Nuovo Cimento, Suppl., 7, 287 (1958).
56. Rowland T., Phys. Rev., 119, 900 (1960).
57. Kohn W., Vosko S. H., Phys. Rev., 119, 912 (1960).
58. Martin D. L., Phys. Rev., 124, 238 (1961); Proc. Roy. Soc., A236, 378 (1961).
59. Glick A., Ferrell R., Ann. Phys., 11, 359 (1960).
60. Ueda S., Progr. Theor. Phys., 26, 45 (1961).
61. Gell-Mann M., Phys. Rev., 106, 369 (1957).
62. Brueckner K. A., Sawada K., Phys. Rev., 112, 328 (1958).
63. Quinn J., Ferrell R., Phys. Rev., 112, 812 (1958).
64. Gaskell T., Proc. Phys. Soc., 77, 1182 (1961); 80, 1091 (1962).
65. Edwards S. F., Proc. Phys. Soc., 72, 685 (1958).
66. Silverstein S. P., Phys. Rev., 128, 631 (1962); Phys. Rev., в печати.
67. Simkin D., Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1963, не опубликовано.
68. Skinner H. B. W., Phil. Trans. Roy. Soc., A239, 95 (1940).
69. Ham F. S., Phys. Rev., в печати.
- 70*. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961.
- 71*. Зубарев Д. Н., ЖЭТФ, 25, 548 (1953).
- 72*, Власов А. А., ЖЭТФ, 8, 291 (1938).

Задачи

1. Вывести формулу (3.44) для статического фактора в приближении Хартри — Фока, проведя суммирование, указанное в формуле (3.43). Найти бинарную функцию распределения (3.45).

2. Найти предельное значение

$$\lim_{k \rightarrow 0} E_2^{(a)} \text{ [уравнение (3.53)].}$$

[Указание. Вычисляя сумму с учетом принципа Паули, воспользоваться равенством (3.52).] Используя полученный результат, найти коэффициент при $\ln r_s$ в выражении Гелл-Манна и Бракнера для корреляционной энергии.

3. Каноническое преобразование, исключаящее в низшем порядке по g_k^2 оператор H_{int} (3.78), задается оператором

$$S = \sum_{\mathbf{k}, i} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i}{m\omega_p^2} \pi_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}.$$

Проверить справедливость высказанного утверждения.

Использовать это преобразование для вычисления с точностью до членов порядка g_k^2 : а) сдвига энергии плазмона в рамках RPA, б) величины H_{rp} и в) «обменного» сдвига энергии плазмона [см. формулу (3.93)].

4. Можно глубже понять, почему метод коллективных переменных приводит к правильному результату для энергии основного состояния, если рассматривать добавочные члены в расширенном гамильтониане (3.70) как слабо связанные с основным гамильтонианом (3.15). Показать во втором порядке теории возмущений (с использованием точных волновых функций электронного гамильтониана), что суммарный эффект добавленных членов сводится к увеличению энергии основного состояния на величину

$$\sum_{\mathbf{k} < k_c} \frac{\pi_{\mathbf{k}}^+ \pi_{\mathbf{k}}}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)}.$$

При $\varepsilon(\mathbf{k}, 0) \geq 0$ (см. приложение Б) отсюда следует, что энергия основного состояния системы, описываемой расширенным гамильтонианом (3.70), больше или равна соответствующей энергии для первоначального гамильтониана (3.15).

5. Линейный адмиттанс $K(\mathbf{k}\omega)$, введенный в приложении Б, является *запаздывающим*. Показать, что он представляет собой фурье-образ по времени от *запаздывающего* коммутатора

$$-i \langle \Psi_0 | [\rho_{\mathbf{k}}(\tau), \rho_{-\mathbf{k}}(0)] | \Psi_0 \rangle \theta(\tau),$$

где операторы и волновые функции состояния взяты в представлении Гейзенберга, а

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1, & \tau > 0, \\ 0, & \tau < 0. \end{cases}$$

Показать также, что причинная функция

$$K_p(\mathbf{k}, \omega) = \sum_p (\rho_{\mathbf{k}}^+)^2_{p0} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{p0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{p0} - i\delta} \right\}$$

есть фурье-образ функции распространения флуктуаций плотности

$$K_p(\mathbf{k}, \tau) = -i \{ \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^+(0) | \Psi_0 \rangle \theta(\tau) + \\ + \langle \Psi_0 | \rho_{\mathbf{k}}^+(0) \rho_{\mathbf{k}}(\tau) | \Psi_0 \rangle \theta(-\tau) \}.$$

(Такие функции распространения всегда фигурируют в расчетах, выполненных методами квантовой теории поля.) Рассмотреть различие в аналитических свойствах функций $1/\varepsilon(\mathbf{k}\omega)$ и $1/\varepsilon_p(\mathbf{k}\omega)$ [последняя связана с адмиттансом $K_p(\mathbf{k}\omega)$ соотношением типа (П.34)].

6. Вычислить член, пропорциональный k^2 , в дисперсионном уравнении (3.176).

Электроны, плазмоны и фотоны в твердых телах

§ 1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В предыдущей главе мы исследовали свойства системы взаимодействующих электронов при наличии однородного фона компенсирующего положительного заряда. В настоящей главе мы перейдем к рассмотрению взаимодействия электронов в реальных твердых телах. Задача будет состоять в более или менее подробном изложении результатов, касающихся отклика системы электронов на внешние возмущения как продольного, так и поперечного типа. Будут обсуждаться опыты по измерению характеристических потерь энергии (в которых в качестве высокочастотного продольного зонда используются быстрые электроны), а также различные оптические измерения (в которых высокочастотное электромагнитное излучение используется в качестве поперечного зонда). Начнем с краткого обзора наиболее существенных для дальнейшего свойств блоховских матричных элементов и соответствующих энергий возбуждения. При этом мы будем близко следовать работе [1].

Ограничимся рассмотрением только тех твердых тел, в которых имеется хорошо определенная группа валентных электронов (т. е. электронов, находящихся вне внутренних атомных оболочек). Эти электроны находятся в периодически изменяющемся в пространстве поле ионных остатков. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{2\pi e^2}{k^2} \right) (\rho_{\mathbf{k}}^\dagger \rho_{\mathbf{k}} - N), \quad (4.1)$$

где $V(\mathbf{r}_i)$ есть сумма периодического потенциала поля ионных остатков и хартриевского потенциала валентных электронов.

В дальнейшем будет удобно описывать состояния электронов в терминах собственных функций Φ_μ оператора

$$H_B = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right\}. \quad (4.2)$$

Этот оператор представляет собой сумму одноэлектронных операторов, каждому из которых соответствует полная система собственных функций Φ_μ — обычных функций Блоха. Функция Блоха для электрона с импульсом p , находящегося в зоне m (мы будем пользоваться схемой приведенных зон), удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right\} \Phi_{pm}(\mathbf{r}) = \epsilon_{pm} \Phi_{pm}(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

где ϵ_{pm} — соответствующая одноэлектронная энергия. Волновые функции Φ_μ представляют собой детерминанты Слэтера, составленные из функций Φ_μ так же, как в случае свободного электронного газа аналогичные детерминанты составлялись из плоских волн.

Можно поступать и по-другому, используя представление вторичного квантования. В этом представлении волновые функции Φ_μ характеризуются значениями чисел заполнения одноэлектронных состояний $\{p, m\}$. Соответственно вводятся операторы рождения и уничтожения c_{pm}^+ и c_{pm} , удовлетворяющие правилам антикоммутизации (см. приложение А):

$$\begin{aligned} [c_{pm}^+, c_{p'n}^+]_+ &= [c_{pm}, c_{p'n}]_+ = 0, \\ [c_{pm}^+, c_{p'n}]_+ &= \delta_{pp'} \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан H_B имеет вид

$$H_B = \sum_{pm} \epsilon_{pm} c_{pm}^+ c_{pm}. \quad (4.5)$$

Как и в предыдущей главе, мы будем в основном интересоваться переходами между основным состоянием Φ_0

и некоторыми возбужденными состояниями Φ_{μ} , вызванными флуктуациями плотности $\rho_{\mathbf{k}}^{+}$. Оператор $\rho_{\mathbf{k}}^{+}$ представляет собой сумму одноэлектронных операторов и принадлежит представлению группы трансляций с волновым вектором \mathbf{k} . Следовательно, он вызывает одноэлектронные переходы между состояниями с волновыми функциями, скажем, $\Phi_{p,m}$ и $\Phi_{p+\mathbf{k},m'}$. Кроме того, в соответствии с принципом Паули состояние $\{p, m\}$ должно быть занятым, а состояние $\{p+\mathbf{k}, m'\}$ — свободным. Следовательно, волновые функции возбужденных состояний Φ_{μ} , получаемых из основного состояния Φ_0 действием оператора $\rho_{\mathbf{k}}^{+}$, можно нумеровать индексами p, \mathbf{k}, m, m' (принимая при этом, конечно, во внимание принцип Паули). Для упрощения обозначений, однако, мы будем говорить просто о переходе с матричным элементом

$$(\rho_{\mathbf{k}}^{+})_{\mu 0},$$

раскрывая явное значение индекса μ при суммировании только там, где это необходимо.

Нам придется также иметь дело с силами осцилляторов для состояний, описываемых функциями Блоха. Заметим прежде всего, что правило f -сумм (3.133) полностью применимо и к электронам, движущимся в периодическом поле, так как оно справедливо для точных состояний любой системы многих частиц, в которой силы не зависят от скорости. В частности, можно ввести силы осцилляторов $f_{0\nu}$, определив их соотношениями

$$f_{0\nu} = \frac{2m}{\hbar k^2} |(\rho_{\mathbf{k}}^{+})_{\nu 0}|^2 \omega_{\nu 0}. \quad (4.6)$$

Величины $f_{0\nu}$ удовлетворяют правилу f -сумм

$$\sum_{\nu} f_{0\nu} = N_{\nu}, \quad (4.7)$$

где N_{ν} — число валентных электронов в рассматриваемой зоне (или зонах).

Одночастичные процессы возбуждения, описываемые матричным элементом $(\rho_{\mathbf{k}}^{+})_{\nu 0}$, можно разделить на два типа: внутризонные и межзонные. Внутризонные переходы возможны только для электронов в зоне проводимости металла или полупроводника, (В валентной зоне

изолятора или собственного полупроводника при низких температурах они запрещены принципом Паули.) Такого рода переходы, по существу, совершенно аналогичны процессам возбуждения одночастичного типа в свободном электронном газе. Межзонные переходы представляют собой существенно новый тип, связанный с периодической структурой твердого тела.

Блоховские матричные элементы, частоты возбуждения и силы осцилляторов имеют особенно простой вид в предельном случае больших длин волн ($k \ll k_0$). Так, для внутризонных переходов легко находим

$$|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v_0}|^2 = 1 + O(k^2), \quad (4.8)$$

как и в случае свободного электронного газа. Соответствующая энергия возбуждения равна

$$\hbar\omega_{v_0} = \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \mu} - \varepsilon_{\mathbf{p}\mu} \approx \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}\mu} + \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{p}}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}\mu}) + \dots \quad (4.9)$$

Усредним это выражение по всем направлениям вектора \mathbf{k} , считая рассматриваемое твердое тело изотропным (это предположение всегда будет делаться в настоящей главе). Получим

$$\hbar \langle \omega_{v_0} \rangle \approx \frac{\hbar^2}{2} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{p}\mu}}{\partial \mathbf{p}^2} \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (4.10)$$

Здесь $1/m^*$ есть средняя обратная эффективная масса рассматриваемых электронов проводимости. Для силы осциллятора, соответствующей внутризонному переходу в предельном случае длинных волн, мы имеем

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{0v}^{\text{intra}} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{v_0}^{\text{intra}} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v_0}^{\text{intra}}|^2 = \frac{m}{m^*}. \quad (4.11)$$

Матричные элементы, соответствующие межзонным переходам, легче всего вычислить, составляя матричные элементы по функциям Блоха от обеих частей равенства (3.134):

$$\omega_{v_0} (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{v_0} = \left[\sum_l \left\{ \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_l}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \right]_{v_0}. \quad (4.12)$$

В пределе при $k \rightarrow 0$ мы имеем переход из состояния, скажем, $\{\mathbf{p}, \nu\}$ в одной зоне в состояние $\{\mathbf{p}, l\}$ в другой зоне. Соответствующая энергия возбуждения есть

$$\hbar\omega_{l\nu}(\mathbf{p}) = \varepsilon_{l\mathbf{p}} - \varepsilon_{\nu\mathbf{p}}. \quad (4.13)$$

Для матричного элемента перехода в соответствии с (4.12) получаем

$$\lim_{k \rightarrow 0} (\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\nu 0} = \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})_{l\nu}}{\omega_{l\nu}(\mathbf{p}) m}. \quad (4.14)$$

Сила осциллятора, усредненная по всем направлениям вектора \mathbf{k} , равна

$$f_{l\nu}(\mathbf{p}) = \left\langle \frac{2m}{\hbar k^2} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})_{l\nu}^2 \omega_{l\nu}}{\omega_{l\nu}^2 m^2} \right\rangle = \frac{2}{m} \frac{|(\mathbf{p})_{l\nu}|^2}{\hbar \omega_{l\nu}(\mathbf{p})}. \quad (4.15)$$

Следует особо отметить одну новую черту правила f -сумм (4.7). Поскольку мы рассматриваем все одно-электронные состояния, соответствующие данному периодическому потенциалу, суммирование в формуле (4.7) должно производиться по всем возможным переходам электронов, находящихся в рассматриваемой зоне. Поэтому наряду с переходами в более высокие зоны необходимо рассматривать и переходы в зоны, лежащие ниже. Последним переходам соответствуют отрицательные силы осцилляторов, так как отрицательны фигурирующие в них частоты возбуждения. Рассмотрим, например, правило сумм для электронов проводимости в металле. Согласно соотношениям (4.7) и (4.11), его можно записать в виде

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{1}{N_\nu} \left\{ \sum_{\substack{l > \nu \\ \mathbf{p}}} f_{l\nu}(\mathbf{p}) + \sum_{\substack{l < \nu \\ \mathbf{p}}} f_{l\nu}(\mathbf{p}) \right\}, \quad (4.16)$$

где индекс ν относится к зоне проводимости. Если силы осцилляторов для переходов из зоны проводимости в вышележащие зоны превосходят силы осцилляторов, соответствующих переходам в зоны нижележащие, то $m/m^* < 1$ и $m^* > m$. Если же имеет место обратная ситуация, то величина m^* оказывается меньше m . Это изменение относительной роли различных межзонных переходов ясно видно на примере щелочных металлов (ср.

табл. 6). В этих металлах, по мере того как электроны внутренних оболочек начинают играть все более существенную роль, происходит переход от значения $m^* \approx 1,45 m$ для Li к величине $m^* \approx 0,83 m$ для Cs.

Заметим далее, что для валентных электронов в полупроводнике или изоляторе также можно написать правило « f -сумм» в виде

$$\sum_{i > v} f_{iv} + \sum_{i < v} f_{iv} = N_v,$$

так что

$$\sum_{i > v} f_{iv} = N_v - \sum_{i < v} f_{iv} = N_v + \sum_{i < v} f_{vi}. \quad (4.17)$$

Иначе говоря, наличие «внутренних» зон приводит к увеличению сил осцилляторов, соответствующих переходам из валентной зоны в вышележащие.

§ 2. МОДИФИКАЦИЯ $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$

В случае больших длин волн опять оказывается весьма удобным описывать эффекты, связанные с межэлектронным взаимодействием, с помощью диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$, зависящей от частоты и волнового вектора. При меньших длинах волн такой подход оказывается менее плодотворным. Дело в том, что теперь мы имеем дело с *периодической* структурой, которая *не является* трансляционно-инвариантной. Поэтому отклик системы на возмущение с волновым вектором \mathbf{k} и частотой ω характеризуется не только возбуждениями с импульсом $\hbar\mathbf{k}$, но также и возбуждениями с импульсами $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)$, где \mathbf{K}_n — любой вектор обратной решетки. В недавней весьма элегантно работе [2], посвященной вычислению статической диэлектрической проницаемости изолятора с кубической симметрией, было показано, что возбуждения последнего типа приводят к поправкам на *местное поле*. В случае больших длин волн для металлов, полупроводников и многих изоляторов эти поправки сравнительно малы, и в дальнейшем мы будем ими пренебрегать.

Величину $\epsilon(\mathbf{k}\omega)$ в приближении Хартри — Фока можно вычислить, просто подставляя в точное выражение

(3.110) соответствующие блоховские матричные элементы и частоты возбуждений. В результате получаем

$$\frac{1}{\varepsilon_{HF}(\mathbf{k}\omega)} = 1 - 4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.18)$$

где $4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega)$ — поляризуемость газа невзаимодействующих «блоховских» электронов, определяемая равенством

$$4\pi\alpha_B(\mathbf{k}\omega) = -\frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\mu} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{\mu 0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mu 0} + i\delta} \right\}. \quad (4.19)$$

Матричные элементы $(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}$ и соответствующие частоты возбуждения $\omega_{\mu 0}$ определены здесь по отношению к состояниям, описываемым функциями Блоха. Таким образом, в приближении Хартри — Фока спектр энергетических потерь определяется динамическим форм-фактором вида

$$S_{HF}(\mathbf{k}\omega) = \sum_{\mu} |(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\mu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mu 0}). \quad (4.20)$$

При этом падающие быстрые электроны вызывают в системе как внутризонные, так и межзонные переходы отдельных частиц.

Величину диэлектрической проницаемости в приближении хаотических фаз $\varepsilon_{RPA}(\mathbf{k}\omega)$ можно найти, обобщая должным образом любой из рассмотренных выше методов. Этот расчет мы предоставляем сделать читателю в качестве упражнения. В результате получается

$$\varepsilon_{RPA}^B(\mathbf{k}\omega) = 1 + 4\pi\alpha^B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.21)$$

где $4\pi\alpha^B(\mathbf{k}\omega)$ есть поляризуемость, определяемая формулой (4.19). Можно написать

$$\varepsilon_{RPA}^B(\mathbf{k}\omega) = \varepsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) + i\varepsilon_2^B(\mathbf{k}\omega), \quad (4.22)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) &= 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_{\nu} \frac{|(\rho_{\mathbf{k}}^+)_{\nu 0}|^2 \omega_{\nu 0}}{\omega^2 - \omega_{\nu 0}^2} = \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}}{\omega^2 - \omega_{\nu 0}^2}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

а

$$\varepsilon_2^B(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{\nu} (\rho_{\mathbf{k}}^{\nu})_{\nu 0}^2 \delta(\omega - \omega_{\nu 0}). \quad (4.24)$$

Величины $f_{0\nu}$ здесь представляют собой силы осцилляторов, определяемые соотношениями (4.6).

В рамках РРА мы опять приходим к явлениям экранирования и коллективных колебаний. Рассмотрим сначала первое из них. Пусть мы имеем дело с изолятором или с собственным полупроводником при температуре, близкой к абсолютному нулю. Тогда внутрizonных переходов нет, и в пределе больших длин волн и низких частот мы получаем

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}^{\text{inter}}}{\omega_{\nu 0}^2} = 1 + 4\pi\alpha_0^{\nu}, \quad (4.25)$$

где величина $4\pi\alpha_0^{\nu}$ есть статическая поляризуемость валентных электронов. Выражение (4.25) можно переписать в следующем виде:

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}, 0) = \varepsilon_0 \approx 1 + \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_{\nu 0}^2}, \quad (4.26a)$$

где ω_{pv}^2 дается формулой

$$\omega_{pv}^2 = \frac{4\pi N_{\nu} e^2}{m}. \quad (4.27)$$

а $(\omega_{\nu 0}^2)^{-1}$ есть обратный средний квадрат частоты, соответствующей межзонным переходам. Грубо говоря, $\omega_{\nu 0}^2$ есть величина порядка ω_g^2 , где ω_g — частота, соответствующая доминирующим электронным переходам между валентной зоной и зоной проводимости. Таким образом,

$$\varepsilon_0 \approx 1 + \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_g^2}. \quad (4.26b)$$

В Ge и Si, например, величина $\hbar\omega_g$ оказывается порядка 4 эв, в то время как $\hbar\omega_{pv} \approx 16$ эв. Следовательно, для этих полупроводников мы получаем $\varepsilon_0 \approx 17$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями ε_0 (приблизительно равными 12 для Si и 16

для Ge). Более детальный расчет, основанный на простой модели межзонных переходов в этих веществах, был недавно выполнен в работе [3]. В пределе больших длин волн получились лишь малые поправки к приближенной формуле (4.266). Вообще говоря, можно ожидать, что $\epsilon_0 \gg 1$ для всех изоляторов и полупроводников, в которых ширина запрещенной зоны мала по сравнению с плазменной частотой валентных электронов (в энергетических единицах); последняя величина обычно оказывается порядка 15 эв.

В случае полупроводника к правой части выражения (4.25) следует добавить еще вклад электронов проводимости. Так как число их мало по сравнению с N_v , то проистекающее отсюда изменение $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ будет существенным только при низких частотах. Легко показать (см. задачу 2), что для вырожденного полупроводника при температуре абсолютного нуля выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, 0) = \epsilon_0 + \frac{k_s^2}{k^2}, \quad (4.28)$$

где

$$k_s^2 = \frac{12\pi N_c e^2}{m^* v_0^2} \quad (4.29)$$

есть не что иное, как обратный радиус экранирования Томаса — Ферми, соответствующий эффективной массе m^* и концентрации электронов проводимости N_c ; v_0 есть фермиевская скорость k_0/m . Аналогично можно показать (см. задачу 3), что для невырожденного полупроводника при конечных температурах диэлектрическая проницаемость дается формулой

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, 0) \approx \epsilon_0 \left[1 + \frac{k_D^2}{k^2} \right], \quad (4.30)$$

где

$$k_D^2 = \frac{4\pi N_c e^2}{\epsilon_0 \kappa T} \quad (4.31)$$

есть обратный радиус экранирования Дебая — Хюкеля для классической плазмы (находящейся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0). Замегаим, что для

полупроводников $\omega_g^2 \ll \omega_p^2$, и потому величина ϵ_0 оказывается значительно больше единицы. Следует также отметить, что в полупроводниках весьма подвижные свободные носители заряда очень эффективно экранируют поле любого статического заряда.

Для металла, в котором зона проводимости удалена достаточно далеко от «внутренних» зон, выражение для статической диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}, 0) = 1 + \frac{k_s^2}{k^2} + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{i > v} \frac{f_{iv}^{\text{inter}}}{\omega_{iv}^2}, \quad (4.32)$$

где величина k_s^2 дается формулой типа (4.29). Мы видим, таким образом, что по сравнению со случаем свободного электронного газа характер экранирования здесь слегка изменяется. Это выражается в появлении в формуле (4.29) эффективной массы, соответствующей электронам проводимости, а также в существовании статической поляризуемости, связанной с межзонными переходами. Если внутренние зоны также играют существенную роль, то к правой части выражения (4.32) следует просто добавить еще член

$$4\pi\alpha_0^c = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{i > c} \frac{f_{ic}}{\omega_{ic}^2}, \quad (4.33)$$

представляющий собой статическую поляризуемость, связанную с электронами внутренних оболочек.

С увеличением частоты возбуждения явный вид выражений для $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ начинает сильно зависеть от конкретных свойств рассматриваемого твердого тела. Дело в том, что эти выражения определяются наиболее существенными межзонными переходами, вклад которых, в свою очередь, сильно зависит от конкретного характера соответствующих зон. Мы вскоре рассмотрим этот вопрос более подробно. Пока же укажем только, что возмущение с частотой $\omega \leq \bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — средняя частота существенных возбуждений в твердом теле, будет в какой-то мере экранироваться, в то время как при $\omega \geq \bar{\omega}$ взаимодействие между электронами может привести даже к усилению рассматриваемого возмущения.

Рассмотрим теперь поведение величин $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$ и $\epsilon_2(\mathbf{k}\omega)$ в области высоких частот, а также исследуем возможность существования плазмонов как хорошо определенных возбуждений многоэлектронной системы в твердом теле.

Пусть мы имеем твердое тело, в котором существенна только одна зона — зона валентных электронов. Примерами таких твердых тел являются металлы, в которых зона проводимости отнесена от «внутренних» зон, а также полупроводники и изоляторы, в которых энергетическая щель между заполненной валентной зоной и состояниями внутренних электронов достаточно велика. Пусть далее частота исследуемого возбуждения велика по сравнению с частотами, соответствующими как внутризонным, так и межзонным переходам, силы осцилляторов для которых еще ощутимы. Это условие легко удовлетворяется для внутризонных переходов (соответствующая максимальная частота равна $k\nu_0$); что же касается межзонных переходов, то здесь все зависит от конкретных свойств данного твердого тела. При выполнении указанных условий второй член в правой части равенства (4.23) можно разложить в ряд по степеням отношения $\omega_{\nu 0}^2/\omega^2$. Используя правило f -сумм (4.7), находим

$$\epsilon_1^B(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_{\nu}^2}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}^B \omega_{\nu 0}^2}{\omega^4}, \quad (4.34)$$

$$\epsilon_2^B(\mathbf{k}\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_{l > \nu} \frac{f_{l\nu}^{\text{inter}}}{\omega_{l\nu}(\mathbf{k})} \delta[\omega - \omega_{l\nu}(\mathbf{k})]. \quad (4.35)$$

При сделанных нами предположениях третий член в правой части (4.34) мал по сравнению со вторым. Кроме того, выполняется неравенство $\epsilon_2 \ll 1$, так как мы договорились иметь дело с частотами возбуждения, для которых межзонные переходы характеризуются сравнительно малыми силами осцилляторов.

Предположим теперь, что энергии плазмонов лежат в области применимости выражений (4.34) и (4.35). Тогда дисперсионное уравнение для плазмонов можно написать в виде

$$\epsilon_1(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) + i\epsilon_2(\mathbf{k}\omega_{\mathbf{k}}) = 0, \quad (4.36)$$

где $\omega_{\mathbf{k}}$ есть (комплексная) частота плазмона

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_1 + i\omega_2. \quad (4.37)$$

В силу неравенства $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega_1) \ll 1$ можно, используя соотношения (4.34) — (4.37), получить два уравнения:

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\omega_{pv}^2}{\omega_1^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}\omega_{\nu 0}^2}{\omega_1^4} = 0 \quad (4.38)$$

и

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega}\right)_{\omega=\omega_1} \omega_2 = -\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega_1). \quad (4.39)$$

Решая их, находим

$$\omega_1^2 = \omega_{pv}^2 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\nu} \frac{f_{0\nu}\omega_{\nu 0}^2}{\omega_p^2} \quad (4.40)$$

и

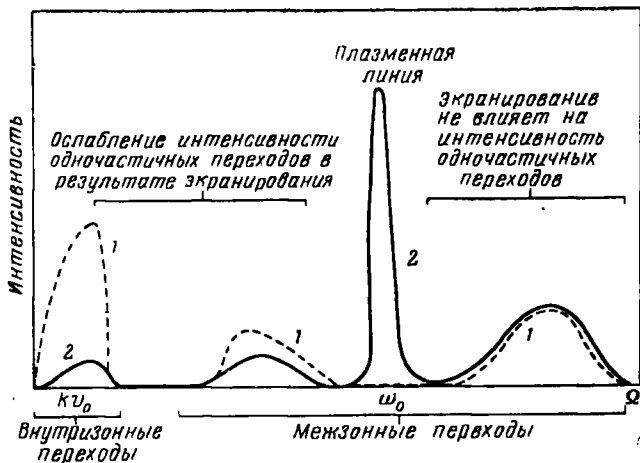
$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = -\frac{\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega_1)}{2}. \quad (4.41)$$

Как это впервые указал Мотт [4], разложения типа (4.38) и (4.39) справедливы для многих твердых тел, так как энергии плазмонов (обычно от 10 до 20 эв) действительно велики по сравнению с характерными изменениями энергии при межзонных переходах (обычно ≤ 5 эв). Иначе говоря, электроны, колеблющиеся с плазменной частотой, движутся столь быстро, что периодическое поле ионных остатков практически не играет роли. Поэтому в выражениях (4.38) и (4.40), определяющих плазменные частоты, фигурирует не эффективная масса m^* , а масса свободного электрона m . Тем не менее дисперсионные уравнения для плазмонов (4.40) и (4.41) отличаются от аналогичных уравнений для свободного электронного газа в трех существенных пунктах:

1. Из-за наличия межзонных переходов частота плазмонов ω_1 в пределе при $k \rightarrow 0$ не стремится, вообще говоря, к ω_p .
2. Нет никаких оснований ожидать, что член в дисперсионном уравнении, пропорциональный k^2 , окажется таким же, как и в случае свободного электронного газа.
3. Вследствие тех же межзонных переходов плазмы оказываются здесь затухающими даже в рамках

RPA. Таким образом, следует ожидать, что величина ω_2 , определяемая формулой (4.41), будет, вообще говоря, отлична от нуля.

Схематическая картина ожидаемого (в рамках RPA) спектра флуктуаций плотности для простого твердого



Фиг. 27. Схематический вид спектра флуктуаций плотности электронного газа в непереходном металле, вычисленного в приближении Хартри—Фока и в приближении хаотических фаз (по Нозьеру и Пайнсу [21]).

1 — приближение Хартри—Фока; 2 — приближение хаотических фаз.

тела с одной валентной зоной приведена на фиг. 27. Видны области: а) экранирования, соответствующего внутрizonным и низкочастотным межzонным переходам, б) плазменных колебаний и, наконец, в) «антиэкранирования», соответствующего высокочастотным межzонным переходам.

Представляет интерес случай, когда оказываются существенными две зоны, скажем, валентная и простая заполненная зона внутренних электронов. [Здесь также удастся получить весьма простое выражение для $\epsilon(k, \omega)$.] Пусть рассматриваемая частота возбуждения ω удовлетворяет двойному неравенству

$$\omega_{lv}^2 \ll \omega^2 \ll \omega_{lc}^2, \quad (4.42)$$

где ω_{lv} и ω_{lc} суть соответственно частоты существенных переходов валентных и внутренних электронов. Это означает, что мы находимся в области частот возбуждения, которые велики по сравнению с характерными частотами переходов валентных электронов (как внутризонных, если таковые имеются, так и межзонных), но еще недостаточны, чтобы вызвать межзонные переходы внутренних электронов, характеризуемые достаточной силой осцилляторов. Как мы увидим ниже, такая область частот возбуждения достаточно ясно выражена у большого числа металлов, полупроводников и изоляторов. В соответствии со сказанным получаем

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \varepsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^* \omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > v} f_{lv} \frac{\omega_{lv}^2}{\omega^4} + 4\pi\alpha_0^2, \quad (4.43a)$$

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar k^2} \sum_{l > v} \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega - \omega_{lv}) + \sum_{l > c} \frac{f_{lc}}{\omega_{lc}} \delta(\omega - \omega_{lc}), \quad (4.43b)$$

где частота ω опять такова, что $\varepsilon_2(\mathbf{k}\omega) \ll 1$.

Первый член в формуле для поляризуемости (4.43a) связан с внутризонными переходами валентных электронов, два последующие члена — с межзонными переходами, а последний представляет собой статическую поляризуемость электронов внутренних оболочек.

Воспользуемся теперь правилом сумм (4.17). В рассматриваемом случае оно принимает вид

$$N_v \frac{m}{m^*} + \sum_{l > v} f_{lv}(p) = \left[1 + \sum_p f_{vc}(p) \right] N_v = \tilde{N}_v.$$

Отсюда ясно видно, как присутствие электронов внутренних оболочек приводит к увеличению сил осцилляторов, связанных с переходами валентных электронов.

В результате имеем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) = 1 - \frac{\tilde{\omega}_{\nu\nu}^2}{\omega^2} + 4\pi\alpha_0^c - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > \nu} \frac{f_{l\nu}\omega_{l\nu}^2}{\omega^4}. \quad (4.44)$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении действие «внутренней» электронной зоны сводится, с одной стороны, к увеличению энергии плазмонов через величину \tilde{N}_ν и, с другой — к уменьшению ее благодаря наличию слагаемого $4\pi\alpha_0^c$. В результате происходит сдвиг частоты плазмона, так что новое ее значение есть

$$\omega_k^2 \approx \frac{\tilde{\omega}_{\nu\nu}^2 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{l > \nu} \frac{f_{l\nu}\omega_{l\nu}^2}{\omega^4}}{1 + 4\pi\alpha_0^c}. \quad (4.45)$$

Если условие (4.42) не выполняется, то вид дисперсионного уравнения для плазмонов начинает весьма сильно зависеть от частоты и от интенсивности наиболее существенных межзонных переходов. Довольно общее рассмотрение этого вопроса — в предположении, что имеется лишь один тип существенных межзонных переходов, было дано в работе [5]. В принципе оказываются возможными весьма различные формы плазменного спектра; установить, какая из них реализуется в действительности, можно только с помощью довольно тонких опытов. Пример такого «прояснения ситуации» с помощью опытных данных будет разобран в § 5 настоящей главы. Пока заметим лишь, что поведение плазмонов существенно определяется межзонными переходами в переходных металлах и в элементах, непосредственно следующих за ними в периодической таблице.

В качестве последнего примера рассмотрим плазменные колебания электронов проводимости в полупроводнике. Возьмем сначала вырожденный полупроводник при температуре абсолютного нуля. При выполнении двойного неравенства $kv_0 \ll \omega \ll \omega_{l\nu}$, где v_0 есть скорость электронов проводимости на поверхности Ферми, а $\omega_{l\nu}$ — характерная частота межзонных переходов, получаем

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_1(\mathbf{k}\omega) \approx 1 - \frac{4\pi N^* e^2}{m^* \omega^2} + 4\pi\alpha_0^c. \quad (4.46)$$

Здесь величины N^* и m^* суть соответственно концентрация и эффективная масса электронов проводимости (опять имеется в виду изотропный случай). Второй член в правой части равенства (4.46) описывает поляризуемость электронов проводимости. Здесь фигурирует эффективная масса электрона m^* , так как, согласно нашему предположению, вклад в поляризуемость дают только внутризонные переходы. Третий член в правой части (4.46) есть статическая поляризуемость валентных электронов. Таким образом, длинноволновые плазменные колебания осуществляются на частоте

$$\omega_k = \left(\frac{4\pi N^* e^2}{m^* \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (4.47)$$

Этот результат можно было бы написать сразу, рассматривая плазменные колебания газа электронов с эффективной массой m^* , взаимодействующих друг с другом в среде с диэлектрической проницаемостью

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi\alpha_0^v.$$

Дисперсионное уравнение для плазменных колебаний при конечных температурах получается путем простого обобщения соотношения (3.163). Это обобщение сводится к замене чисел заполнения $n_{p\sigma}$, соответствующих плазме при температуре абсолютного нуля, на числа заполнения $f_{p\sigma}$, соответствующие электронному газу при конечных температурах. Функция $f_{p\sigma}$ имеет вид

$$f_{p\sigma} = \frac{1}{e^{\beta[\epsilon(p) - \mu]} + 1}, \quad (4.48)$$

где $\beta = 1/kT$, а $\epsilon(p)$ и μ суть соответственно одночастичная энергия и химический потенциал свободного электронного газа. Обобщение оказывается столь простым потому, что РРА представляет собой, в сущности, приближенный метод нахождения операторов; как это ясно из самого вывода соотношений (3.163) и (3.166), конкретные числа заполнения одночастичных состояний

появляются лишь в конце расчета. Переходя теперь к классическому пределу с помощью соотношений

$$\begin{aligned} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} &\rightarrow \mathbf{v}, & f_{\mathbf{p}} &\rightarrow f(\mathbf{v}), \\ f_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} &\rightarrow f\left(\mathbf{v} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}\right) = f(\mathbf{v}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}), \end{aligned} \quad (4.49)$$

вместо (3.153) получаем

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m k^2} \int d^3 \mathbf{v} \frac{\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v})}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + i\delta}. \quad (4.50)$$

Здесь $f(\mathbf{v})$ есть максвелловская функция распределения, соответствующая температуре T . Для электронов проводимости в полупроводнике равенство (4.50) заменяется следующим:

$$\epsilon(\mathbf{k}\omega) = \epsilon_0 + \frac{4\pi e^2}{m^* k^2} \int d^3 \mathbf{v} \frac{\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v})}{\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + i\delta}. \quad (4.51)$$

В пределе больших длин волн величины $\epsilon_1(\mathbf{k}\omega)$, найденные по формулам (4.51) и (4.46), совпадают. Влияние конечной температуры сказывается только в квадратичном по \mathbf{k} члене в поляризуемости электронов проводимости. Однако в противоположность случаю $T=0$ величина ϵ_2 здесь отлична от нуля и равна

$$\epsilon_2(\mathbf{k}\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^* k^2} \int d^3 \mathbf{v} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (4.52)$$

Отсюда видно, что плазменные волны в рассматриваемом случае являются затухающими. Частота их равна $\omega_1 - i\omega_2$, где величина ω_1 дается равенством (4.47), а ω_2 определяется соотношением

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = + \frac{2\pi^2 e^2}{m^* k^2} \int d^3 \mathbf{v} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (4.53)$$

Это есть хорошо известное из классической физики плазмы затухание Ландау. Оно непосредственно связано с (весьма слабым) перекрытием спектра плазмонов со спектром одночастичных возбуждений. Дело в том, что на «хвосте» больцмановского распределения всегда найдутся электроны, способные поглотить плазмон, причем законы сохранения импульса и энергии будут выпол-

няться. Говоря на «классическом» языке, рассматриваемое затухание связано с наличием электронов, движущихся со скоростью, равной фазовой скорости волны, и способных, следовательно, поглощать энергию волны. Для плазменных колебаний в пределе больших длин волн число таких электронов экспоненциально мало, так что соответствующее затухание Ландау оказывается несущественным (см. задачу 3).

По-видимому, «классическая» плазма в твердом теле (т. е. плазма, в которой электроны подчиняются классической статистике) может служить удобной моделью для изучения колебаний и неустойчивостей в обычной классической плазме. Особенно многообещающей в этом смысле является, по-видимому, электронно-дырочная плазма в InSb и других соединениях элементов III—V групп. Лица, интересующиеся различными явлениями коллективного характера, которые наблюдались или могут наблюдаться в плазме в твердом теле, мы отсылаем к оригинальным работам (см., например, [6—13]¹⁾).

§ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПЛАЗМОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ; ОПЫТЫ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ

Основным экспериментальным доказательством существования плазмонов как хорошо определенных возбуждений системы валентных электронов в твердом теле служат результаты опытов по измерению характеристических потерь энергии²⁾. В этих опытах изучается энергетический спектр электронов (обладавших первоначальной энергией порядка тысячи электрон-вольт) либо после их прохождения через тонкую пленку³⁾, либо после отражения от поверхности твердого тела⁴⁾. Обычно

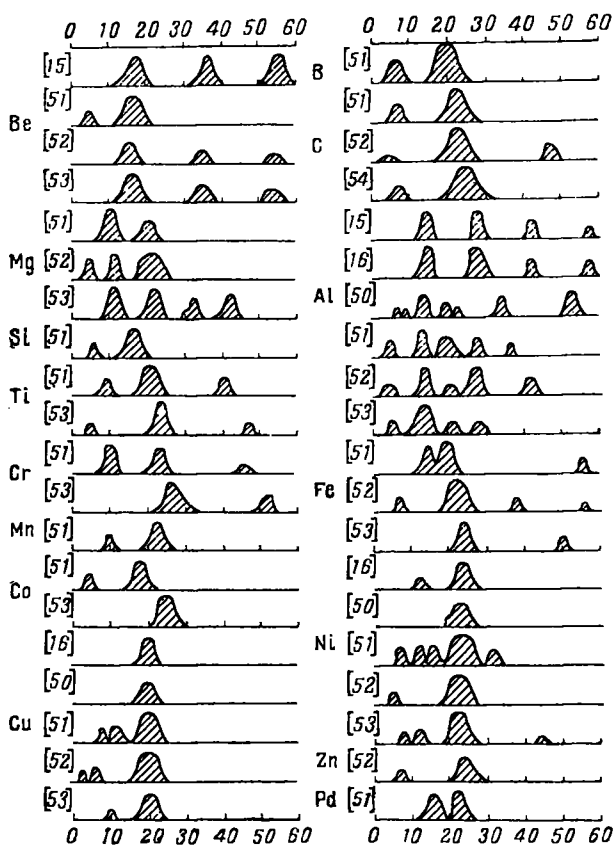
¹⁾ См. также [60]. — *Прим. ред.*

²⁾ Обзор экспериментальных методов, а также результатов, полученных в этой области вплоть до 1955 г., можно найти в статье [14].

³⁾ Впервые опыты по исследованию прохождения быстрых частиц через вещество были проведены Рутеманом [15] и Лангом [16].

⁴⁾ Опыты по исследованию отражения быстрых частиц от поверхности твердых тел были проведены впервые Радбергом [17].

измеряется только энергия, передаваемая электронам твердого тела; угловое же распределение неупруго рассеянных электронов не исследуется. Результаты некоторых

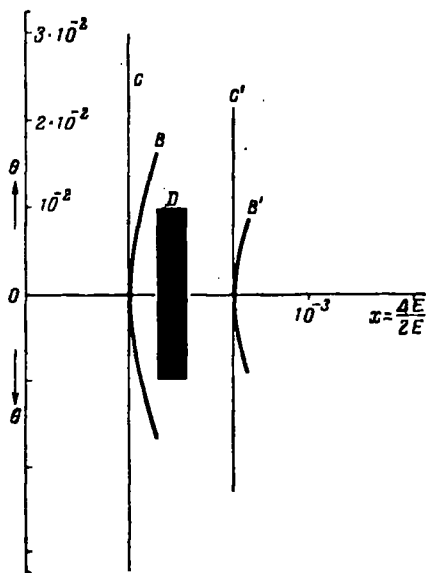


Фиг. 28. Некоторые результаты опытов по измерению характеристических потерь энергии (по Пайнсу [45]).

Цифрами в квадратных скобках указаны работы, откуда взяты соответствующие графики.

типичных опытов по измерению характеристических потерь энергии при прохождении быстрых частиц через металлические пленки приведены на фиг. 28. Видно, что

в одних кристаллах спектр потерь состоит из серии узких линий, в других же наблюдается лишь один широкий максимум. Обычно эти линии (или максимум) расположены в области энергий от 5 до 30 эв. Измеряя также



Фиг. 29. Зависимость величины характеристических потерь энергии от угла рассеяния, построенная по экспериментальным данным (по Ватанабе [19]).

По оси ординат отложен угол рассеяния в радианах; по оси абсцисс — величина характеристических потерь энергии, деленная на удвоенную энергию падающего электрона.

и угловое распределение неупруго рассеянных электронов, мы получили бы возможность определить энергию и импульс, передаваемые электронам решетки. В такого рода опытах непосредственно измеряется не только положение линии потерь, но и ее изменение в зависимости от угла рассеяния, а также максимальный угол (или соответствующая передача импульса), вне которого плазменный механизм потерь перестает действовать. Результаты [19] таких измерений для Al приведены на фиг. 29.

В первой теоретической работе [18], посвященной вопросу о возбуждении плазмонов, использовался метод уравнений движения, рассмотренный в предыдущей главе. Мы, однако, воспользуемся общей теоретической схемой для интерпретации подобных опытов, развитой в настоящей и предыдущей главах. Более детальное теоретическое рассмотрение вопроса можно найти в работах [19—21], а также в цитированной там литературе. Мы уже видели, что в условиях применимости борновского приближения измерение углового распределения неупруго рассеянных электронов соответствует непосредственному измерению динамического форм-фактора $S(\mathbf{k}\omega)$, или, что эквивалентно, величины $\text{Im}\{1/\epsilon(\mathbf{k}\omega)\}$ для электронов в твердом теле. Схематическая картина функции $S_{\text{вРА}}(\mathbf{k}\omega)$ для валентных электронов в простом твердом теле была дана на фиг. 27. Следует ожидать, что в таком кристалле мы будем наблюдать возбуждение плазмонов (или даже многократное возбуждение плазмонов, если пленка достаточно толстая), а также некоторые межзонные переходы — в зависимости от соответствующих сил осцилляторов. Непрерывная полоса, соответствующая внутризонным переходам, слишком широка и слишком ослаблена экранированием, чтобы ее можно было наблюдать при малых импульсах передачи, характерных для таких опытов.

В настоящем параграфе мы исследуем механизм возбуждения плазмонов и посмотрим, какую информацию о нем можно получить из опытов по измерению характеристик потерь энергии. Такой выбор темы связан с тем, что по причинам, выше уже обсуждавшимся, плазмоны с энергией порядка $\hbar\omega_{\text{рв}}$ представляют собой весьма общий тип элементарных возбуждений в твердых телах. Действительно, в большинстве твердых тел спектр характеристических потерь энергии при малых передачах импульса определяется в основном возбуждением плазмонов. Легко убедиться, например, что в области применимости выражений (4.38) и (4.39) правило f -сумм с точностью до членов порядка k^4/k_F^4 содержит только плазмонные слагаемые. Таким образом, здесь плазмоны представляют собой единственно существенный тип длинноволновых продольных возбуждений. С другой стороны,

В случае твёрдых тел часто бывает, что правила отбора разрешают переход только с одного уровня зоны на невырожденный уровень всей системы (рис. 119). В этом случае, если принимать во внимание только электронные состояния системы, соответствующая линия будет иметь только естественную ширину. Однако в системе атомов кроме их электронных уровней имеется также последовательность энерге-

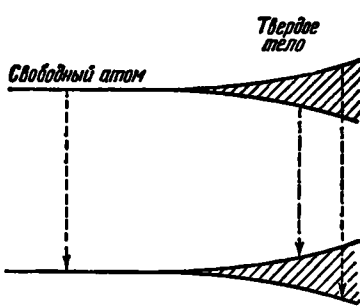


Рис. 118. Дискретные энергетические уровни атома в твёрдом теле могут расширяться. Если разрешены переходы между многими уровнями в каждой полосе, получающаяся «линия» излучения будет уширена. Этот случай имеет место в металлах.

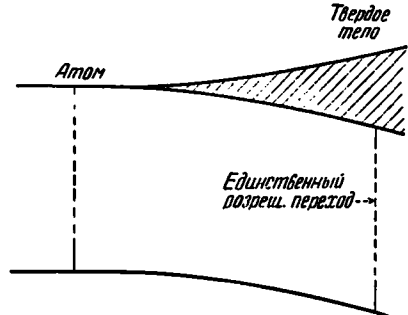


Рис. 119. Здесь при переходе от свободных атомов к твёрдому телу самый низкий уровень остаётся невырожденным. Если правила отбора разрешают переход на нижний уровень только с одного уровня возбуждённой полосы, то линия излучения будет узкой. В действительности в этих случаях линия излучения уширяется вследствие взаимосвязи электронов с решёткой.

тических состояний, связанных с движениями ядер атомов друг относительно друга. Как мы видели в главе III, в случае твёрдых тел эти состояния можно представить в виде колебаний решётки. Оказывается, что эти колебания могут возбуждаться при переходах между электронными состояниями. Поскольку частоты колебаний решётки распределены непрерывно, энергия, которая может быть передана этим колебаниям, имеет непрерывные значения. Поскольку та энергия, которая в процессе спонтанного излучения осталась переданной колебаниям решётки, излучается в виде света, излучённая линия будет иметь некоторую ширину, которую мы назовём вибрационной. Это уширение является одним из наиболее важных факторов, определяющих форму полос поглощения и излучения в диэлектриках вблизи абсолютного нуля.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ МНОГИХ ТЕЛ

§ 46. Введение. В этой главе рассмотрены некоторые методы исследования уравнения Шрёдингера для механической системы, в которой имеются по крайней мере две взаимодействующие частицы. Во всех этих методах делается попытка выбора с помощью вариационной теоремы одного члена из заданной системы приближённых волновых функций (см. гл. V, § 39). В вариационном методе систему приближённых функций состояния образует определённая функция переменных, характеризующих электроны, содержащая некоторое число параметров. В качестве наиболее подходящей функции семейства берётся та, в которой параметры выбраны таким образом, что среднее значение гамильтониана минимально. В методе Хартри, Фока и Слэйтера в качестве исходной системы функций выбирается комбинация функций, каждая из которых содержит координаты лишь одной частицы. Эти функции определяются затем с помощью вариационной теоремы.

Поскольку точные решения уравнения Шрёдингера для любой системы многих тел обычно являются весьма сложными функциями всех переменных, а мы можем оперировать лишь с ограниченным числом функций довольно простого типа, то обычно даже самые лучшие функции, получаемые каким-либо приближённым методом, дают значения энергии, заметно отличающиеся от опытных данных. Однако имеются исключения, как, например, в случае нормального состояния гелия. Этот случай мы в дальнейшем используем для определения источников ошибок в других задачах. Мы начнём с некоторых замечаний об операторе Гамильтона, который будет применяться для твёрдых тел. После этого мы изложим оба упомянутых выше метода.

§ 47. Функция Гамильтона и её среднее значение. Чтобы облегчить решение проблемы стационарных состояний твёрдого тела, необходимо пренебречь некоторыми членами в операторе Гамильтона. Прежде всего пренебрежём влиянием движения ядер и будем считать ядра покоящимися. Тогда координаты ядер войдут в функцию Гамильтона как параметры. Лишь в последних главах, рассматривающих фазовые переходы, проводимость и оптические свойства, мы будем интересоваться как движением ядер, так и влиянием этого движения на

электроны. Во-вторых, мы предположим, что излучение отсутствует, и поэтому члены радиационного взаимодействия не будут рассматриваться. Отбрасывание этих членов не приводит к заметным ошибкам, пока мы интересуемся лишь собственными значениями энергии для системы электронов.

Кроме предыдущих предположений целесообразно считать, что все электроны могут быть разделены на два класса: 1) внутренние электроны, принадлежащие заполненным оболочкам, тесно связанные с ядрами и мало чувствительные к изменению расстояний между атомами; 2) внешние или валентные электроны, на которых сильно сказывается изменение расстояний между атомами. Внешние электроны ответственны за большую часть свойств твёрдых тел. Мы предположим, что влияние электронов заполненных оболочек на валентные электроны можно описать с помощью потенциального члена такого же типа, как и член, описывающий аналогичное действие ядра. Другими словами, предполагается, что волновая функция валентного электрона может быть определена с помощью оператора Гамильтона, в котором влияние электронов замкнутых оболочек учтено с помощью обычной потенциальной функции. Справедливость такого рассмотрения следует особо исследовать для каждого твёрдого тела, что будет сделано позже для отдельных частных случаев. Как будет видно из дальнейшего, для простых веществ этот метод даёт обычно удовлетворительные результаты.

Согласно этим предположениям оператор Гамильтона для n валентных электронов имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + I, \quad (47.1)$$

где индексы i и j означают суммирование по всем n электронам, $-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}$ — оператор кинетической энергии i -го электрона, а V_i — потенциальная энергия i -го электрона в поле ядра и электронов замкнутых оболочек, одна и та же для всех валентных электронов; e^2/r_{ij} — потенциал кулоновского взаимодействия i -го и j -го валентных электронов; здесь e — абсолютная величина заряда электрона, а r_{ij} — расстояние между электронами; следует заметить, что в последней сумме исключены члены с $i=j$; наконец, I — постоянная, представляющая взаимодействие между ядрами и между электронами замкнутых оболочек в различных атомах. Хотя этот член и не существен для определения волновых функций валентных электронов, он здесь включён для того, чтобы указать, что им нельзя пренебрегать при вычислении энергии связи твёрдого тела. Следует заметить, что как V_i , так и I содержат в качестве параметров расстояния между ядрами.

Согласно теореме о среднем значении в стационарном состоянии с наименьшей энергией среднее значение энергии

$$E = \int \Psi^* H \Psi dt \quad (47.2)$$

имеет минимум. Поэтому этот интеграл имеет большое значение и заслуживает подробного рассмотрения. Разобьём гамильтониан (47.1) на две части:

$$T = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \quad (47.3a)$$

и

$$V = \sum_i V_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{r_{ij}} + I, \quad (47.3b)$$

где T — оператор полной кинетической энергии частиц, а V — оператор полной потенциальной энергии. Равенство (47.2) после этого принимает вид

$$E = \int \Psi^* T \Psi d\tau + \int \Psi^* V \Psi d\tau. \quad (47.4)$$

Первый интеграл может быть записан в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int |\text{grad}_i \Psi|^2 d\tau; \quad (47.5)$$

если применить теорему Грина и предположить, что поверхностный интеграл обращается в нуль, последнее выполняется в интересующих нас случаях. Подынтегральное выражение в (47.5) положительно, поэтому мы можем заключить, что среднее значение T тоже положительно. Второй интеграл в (47.4) можно переписать так:

$$\int |\Psi|^2 V d\tau, \quad (47.6)$$

поскольку V — просто функция переменных интегрирования. Этот интеграл можно рассматривать как классическую потенциальную энергию заряда, распределённого с плотностью

$$\rho = e |\Psi|^2 \quad (47.7)$$

в потенциальном поле V/e , причём и распределение заряда и потенциальная функция постоянны во времени в $3n$ -мерном пространстве координат электронов. Таким образом, *среднему значению потенциальной энергии может быть дано непосредственное классическое толкование с помощью $3n$ -мерного распределения заряда и потенциала*¹⁾.

Так как среднее значение T положительно, то обычные атомные системы энергетически устойчивы только потому, что среднее значение V может быть отрицательно. Возможность отрицательных значений интеграла (47.6) обуславливается, очевидно, первым членом в (47.3b),

¹⁾ Хотя Ψ является функцией как координат, так и спинных переменных, её можно усреднить по спину, оставляя справедливым наше утверждение, так как ни T , ни V не зависят от спина. Поэтому в (47.7) можно считать ρ простой функцией пространственных переменных.

представляющим энергию притяжения электронов к ядру. На первый взгляд можно предположить, что волновые функции Ψ , обуславливающие минимальное значение E , определяют такое распределение заряда, при котором интеграл (47.6) принимает самое большое (по абсолютной величине) отрицательное значение. Однако легко видеть, что такой волновой функции соответствовала бы очень большая кинетическая энергия. Чтобы получить минимальное значение интеграла (47.6), следовало бы выбрать Ψ так, чтобы ρ было мало в области положительных V и велико там, где V отрицательно. Но это означает, что ρ должно было бы быстро меняться от точки к точке, т. е. градиент Ψ был бы велик. Среднее значение (47.5) было бы велико; легко показать (см. следующий параграф), что при этом E не будет минимально. Предположим, наоборот, что мы пытаемся добиться минимального значения E , уменьшая, по возможности, кинетическую энергию. Мы должны в этом случае выбрать в качестве Ψ функцию, меняющуюся как можно медленнее, чтобы градиент её был возможно меньшим. Такая функция не даёт распределения заряда ρ с преимущественной локализацией электронов в области отрицательных V , так что опять E не будет минимальным. Мы видим, таким образом, что средние значения T и V стремятся уравновесить друг друга. Если среднее значение V велико и отрицательно, то среднее значение T также велико и положительно; если среднее значение T близко к нулю, то среднее значение V также близко к нулю. Поэтому функция, дающая минимальное E , определяет оптимальные значения обоих членов.

На эту связь между T и V указывает соотношение неопределённости

$$\Delta p_i \Delta q_i \geq \hbar.$$

Любое увеличение точности локализации электрона подразумевает уменьшение Δq_i , а это приводит к росту Δp_i . Так как среднее значение T приближённо равно $\sum_i \frac{(\Delta p_i)^2}{2m}$, то с уменьшением Δq_i кинетическая энергия растёт. Допустим, например, что электрон движется в потенциальном поле протона e/r . Потенциальная энергия равна приближённо $-e^2/\Delta r$, где Δr — неопределённость значения r , а кинетическая энергия равна $\hbar^2 2m (\Delta r)^2$. Сумма обоих членов минимальна при $\Delta r = \frac{\hbar^2}{me^2} \cong 0,5 \cdot 10^{-8}$ см, а вовсе не при Δr , равном нулю или бесконечности, при которых минимален каждый из этих членов в отдельности. Между прочим, этот пример показывает, что порядок атомных размеров, именно \hbar^2/me^2 , определяется «равновесием» между кинетической и потенциальной энергиями.

Хотя волновая функция, определяемая соотношением между T и V , не даёт ни одной из этих величин минимального значения, она всегда в некоторой мере придаёт обоим членам возможно меньшие значения.

Так было найдено, что волновая функция для низшего энергетического состояния является в общем случае плавной и локализует заряд в нужных областях потенциала. Так как потенциал (47.3b) принимает очень большие положительные значения в тех областях $3n$ -мерного пространства, где переменные r_{ij} очень малы, мы можем ожидать, что, вообще говоря, в окрестности такой области ρ будет обычно иметь плавный минимум, подобный изображённому на рис. 120.

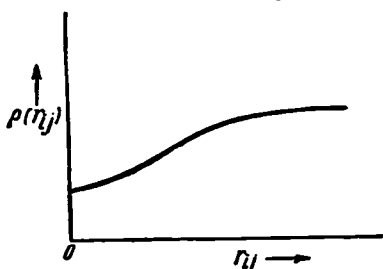


Рис. 120. Можно ожидать, что функция распределения электронной плотности обладает из-за отталкивания электронов слабым минимумом.

К этим обстоятельствам, связанным с вариационным принципом, добавляются другие, возникающие из-за условия антисимметричности Ψ . Грубо говоря, из числа антисимметричных функций члены с наименьшей энергией обладают обычно большей средней кинетической энергией, чем другие функции, которые можно было бы выбрать, если бы не было принципа Паули. Изменение знака Ψ при перестановке координат любых двух электронов требует обычно перемены знака Ψ в определённых областях конфигурационного

пространства. Мы говорим «обычно» потому, что в некоторых простых случаях, как, например, для низшего состояния атома гелия, условие антисимметричности сказывается лишь на спиновых переменных. Изменение знака Ψ в свою очередь приводит в некоторых областях к отличному от нуля градиенту, что повышает кинетическую энергию (47.5). Если это повышение не компенсируется уменьшением средней потенциальной энергии, то самая подходящая антисимметричная функция не даёт абсолютного минимума. Таким образом, благодаря принципу Паули повышаются низшие состояния всех свободных атомов, имеющих больше двух электронов (т. е. всех атомов, кроме гелия). С другой стороны, мы увидим, что потенциальная энергия валентного электрона в твёрдых телах при антисимметричных волновых функциях обычно меньше, чем энергия при других функциях, и что это уменьшение потенциальной энергии иногда компенсирует повышение кинетической энергии. Причину этого уменьшения V можно понять следующим образом. Как было замечено выше, антисимметричность Ψ предполагает, что волновая функция может менять свой знак в областях конфигурационного пространства, где r_{ij} равно нулю. Следовательно, принцип Паули предполагает, что ρ минимально в областях, где r_{ij} равно нулю. Но как раз это условие и должно быть выполнено для того, чтобы положительная часть потенциала от e^2/r_{ij} была мала.

§ 48. Проблема атома гелия. Мы разберём лишь одну из важных задач, разрешённых вариационным методом, — проблему атома гелия.

Для этой двухэлектронной системы гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (48.1)$$

где r_1 и r_2 — расстояния обоих электронов от ядра с зарядом Ze ($Z=2$ для He), а μ — приведённая электронная масса:

$$\mu = \frac{mM}{m+M},$$

где m — масса электрона, а M — масса ядра. Другие величины, входящие в (48.1), были определены ранее. В приближении, для которого справедливо равенство (48.1), волновые функции можно написать в виде ¹⁾

$$\Psi = \Phi(r_1, r_2) \sigma(\zeta_1, \zeta_2), \quad (48.2)$$

где Φ — функция пространственных переменных, символически обозначаемых r_1 и r_2 , а σ — функция спиновых переменных. Из симметрии выражения (48.1) по отношению к перестановкам электронов можно показать, что к стационарным значениям $\int \Phi^* H \Phi dt$ приводят только такие функции Φ , которые либо симметричны, либо антисимметричны относительно перестановки r_1 и r_2 . Это свойство характерно для проблемы двух электронов. Симметричную функцию Φ мы будем обозначать Φ_S , а антисимметричную — Φ_A . Для того чтобы Ψ была антисимметричной, спиновая функция σ должна быть антисимметричной при симметричной Φ и симметричной при антисимметричной Φ (согласно принципу Паули). Для двух электронов имеются три симметричные спиновые функции ²⁾

$$\left. \begin{aligned} \sigma_S^1 &= \eta_{11}(1) \eta_{12}(1), \\ \sigma_S^0 &= \eta_{11}(1) \eta_{12}(-1) + \eta_{11}(-1) \eta_{12}(1), \\ \sigma_S^{-1} &= \eta_{11}(-1) \eta_{12}(-1) \end{aligned} \right\} \quad (48.3)$$

и только одна антисимметричная

$$\sigma_A^0 = \eta_{11}(1) \eta_{12}(-1) - \eta_{11}(-1) \eta_{12}(1). \quad (48.4)$$

Эти функции являются собственными функциями спиновых операторов

$$\Sigma^2 = (\sigma_x + \sigma_{x_2})^2 + (\sigma_y + \sigma_{y_2})^2 + (\sigma_z + \sigma_{z_2})^2 \quad (48.5)$$

и

$$\Sigma_z = \sigma_z + \sigma_{z_2}. \quad (48.6)$$

Функции (48.3) соответствуют собственному значению $2\hbar^2$ оператора (48.5) и собственным значениям \hbar , 0 и $-\hbar$ оператора (48.6), по-

¹⁾ Для простоты мы будем обозначать спиновую переменную i -го электрона через ζ_i вместо ζ_{z_i} , как мы это делали в предыдущей главе.

²⁾ Функция $\eta_i(\pm 1)$ совпадает с функцией $\eta(\zeta_{z_i}, \pm 1)$ из предыдущей главы.

скольку (48.4) соответствует собственному значению 0 обоих операторов (48.5) и (48.6). Мы можем ожидать, что *сингулярное состояние* $\Phi_S \mathcal{A}^0$ имеет наименьшую энергию, так как Φ_S предполагает малую кинетическую энергию (см § 47).

Наиболее подробное и систематическое исследование среднего значения

$$E = \int \Phi_S^* H \Phi_S d\tau \quad (48.7)$$

было проведено Гиллераасом¹⁾, применявшим функции, в которых число параметров увеличивалось при каждом из последовательных переходов к всё лучшему и лучшему приближению. В случае гелия его метод приводит к общей энергии связи, согласующейся с опытными данными с точностью до нескольких сотых процента. Мы рассмотрим различные типы применённых им функций и попытаемся интерпретировать его результаты в духе общих замечаний предыдущего параграфа. При этом рассмотрении удобно заменить шесть декартовых координат электронов переменными

$$\left. \begin{aligned} s &= r_1 + r_2, \\ t &= r_1 - r_2, \\ u &= r_{12} \end{aligned} \right\} \quad (48.8)$$

и ещё тремя угловыми переменными, от которых волновая функция низшего состояния не зависит.

а) *Первое приближение.* Простейшая применённая Гиллераасом функция имеет вид

$$\Phi_S = e^{-\alpha s} = e^{-\alpha r_1} \cdot e^{-\alpha r_2} \quad (48.9)$$

и содержит лишь один параметр α . Использование этой функции равносильно предположению о том, что оба электрона движутся в кулоновом поле и имеют водородоподобные волновые функции, соответствующие состоянию $1s$.

Так как для одноэлектронного атома $\alpha = \frac{Z}{a_h}$, где Z — атомный номер ядра, а a_h — радиус первой боровской орбиты в атоме водорода ($a_h = 0,531 \text{ \AA}$), то величина $\alpha a_h = Z'$, при которой $\int \Phi_S^* H \Phi_S d\tau$ минимален, определяет значение эффективного заряда ядра, в поле которого движется каждый электрон. Было найдено, что $Z' = Z - \frac{5}{16}$, что составляет для гелия $\frac{27}{16}$. Тогда среднее значение H равно

$$\frac{-\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 e^2}{a_h} \quad \text{или } 5,695 \text{ единицам Ридберга (единица Ридберга равна}$$

¹⁾ E. Hylleraas, Z. Physik **54**, 347 (1929). [См. также Г. Бете, Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, 1935, стр. 75. (Прим. ред.)]

13,54 eV), что сравнимо с наблюдаемым значением в 5,81 единицы Ридберга. Разница между этими значениями составляет 1,56 eV, из них 0,7 eV на электрон можно устранить более удачным выбором собственной функции отдельного электрона. Метод Хартри-Фока, который мы рассмотрим более подробно в следующем параграфе, исходит из предположения, что

$$\Phi_S = \varphi(r_1) \varphi(r_2), \quad (48.10)$$

и определяет φ так, чтобы (48.7) было минимально, т. е. определяет наилучшую функцию Φ , которая может быть записана в виде (48.10). Волновой функции Хартри-Фока соответствует энергия¹⁾ в 5,734 единиц Ридберга, что составляет ещё около двух третей прежней разницы, т. е. около 0,45 eV на электрон. Это различие возникает из-за того, что в действительности электроны движутся не независимо друг от друга, а согласованно. Волновая функция зависит не только от $s = r_1 + r_2$ и $t = r_1 - r_2$, но и от $u = r_{12}$. Эта зависимость рассмотрена в § 47 и связана с появлением потенциального члена типа e^2/u в гамильтониане.

б) *Второе приближение.* В следующем приближении Гиллераас выбирает функцию

$$\Phi_S = e^{-as} (1 + a_1 u + b_1 t^2) \quad (48.11)$$

и находит

$$E = -5,805 \text{ единиц Ридберга}$$

для

$$\begin{aligned} a &= \frac{1,82}{a_h}, \\ a_1 &= \frac{0,29}{a_h}, \\ b_1 &= \frac{0,13}{a_h^2}. \end{aligned}$$

При этом остаётся разница лишь в 0,03 eV на электрон между рассчитанным и наблюдаемым значениями. Функция (48.11) указывает на ожидаемую корреляцию между электронами, так как в (48.11) входит u .

в) *Высшие приближения.* Гиллераас продолжил эти расчёты далее, используя ряд по u , s и t^2 в качестве коэффициента при e^{-as} , и получил предельную энергию в 5,80749 единиц Ридберга, что отличается от наблюдаемого значения на 0,0002 единицы Ридберга. Это расхождение не означает какого-либо недостатка вариационного метода и объясняется тем, что в гамильтониане (48.1) не учитываются

¹⁾ Бете, там же.

релятивистские эффекты, которые дали бы поправку такого порядка величины.

Из этого исследования вытекает один важный факт: метод одноэлектронных функций (т. е. функций координат одного электрона) даёт значение энергии с ошибкой около 0,5 eV на электрон, так как он не учитывает необходимого согласования между электронами. Поскольку во многих твёрдых телах энергия связи порядка 1 eV на электрон, можно ожидать, что в значениях энергии сил сцепления, полученных из одноэлектронных функций, могут быть сравнительно большие относительные ошибки.

§ 49. Одноэлектронное приближение ¹⁾. Одноэлектронное приближение оказалось наиболее плодотворным из нескольких приближённых методов, разработанных для получения качественных и полуквантитативных решений уравнения Шрёдингера для случая многих электронов. Как было упомянуто во введении к настоящей главе, этот метод основан на построении волновых функций для системы n электронов из n волновых функций отдельных электронов.

В первых работах по одноэлектронному приближению предполагалось, что полная функция состояния может быть представлена как произведение n одноэлектронных функций, т. е.

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \phi_1(x_1, y_1, z_1) \phi_2(x_2, y_2, z_2) \dots \phi_n(x_n, y_n, z_n). \quad (49.1)$$

Здесь ϕ_i — нормированные одноэлектронные функции, а x_i, y_i, z_i — координаты i -го электрона. Спинные переменные явно не введены. В соответствии с принципом Паули в том виде, как он вводится в теорию Бора, предполагается, что не более чем два электрона могут иметь одинаковые волновые функции и что любые два электрона с одинаковыми функциями ϕ_i имеют противоположный спин. В функции (49.1) не содержится явно взаимодействия электронов, поскольку ϕ_i является функцией состояния i -го электрона независимо от положения остальных электронов.

Хартри ²⁾ выдвинул в качестве наиболее правдоподобного предположение, что каждая одноэлектронная функция в (49.1) должна удовлетворять одноэлектронному уравнению Шрёдингера, в котором потенциал содержит член, учитывающий наряду с полем ядер и других заряженных частиц также кулоновское поле других электронов. Этот член он полагает равным электростатическому потенциалу от $n - 1$ нормированных распределений заряда $|\phi_i|^2$. Другими словами, ϕ_i удовле-

¹⁾ Общее рассмотрение этого вопроса можно найти в книге L. Brillouin, *Actualités Scientifiques*, IV (Hermann et Cie., Paris, 1934), и в книге E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.

²⁾ D. R. Hartree, *Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).

творяет уравнению ¹⁾

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \psi_j + \left[V_j(x_j, y_j, z_j) + \sum_i' e^2 \int \frac{|\psi_i|^2}{r_{ij}} d\tau_i \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j, \quad (49.2)$$

где V_j — поле, создаваемое ядрами, и т. д. Хартри развил практический метод совместного решения совокупности уравнений, известный теперь под названием метода самосогласованного поля, и применил этот метод к целому ряду атомов, ставя себе целью исследовать всю периодическую систему элементов. Теперь вместо (49.2) применяются изменённые уравнения, которые мы рассмотрим ниже.

Легко видеть, что среднее значение гамильтониана

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (49.3)$$

для функции (49.1) равно

$$E = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau_i + \int \psi_i^* V_i \psi_i d\tau_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' e^2 \iint \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j, \quad (49.4)$$

что сводится к

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}' e^2 \iint \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j, \quad (49.5)$$

если ψ_i удовлетворяют уравнениям Хартри.

Для нормального состояния гелия имеется лишь одно уравнение вида (49.2), так как в этом случае обе функции ψ совпадают. Выражение энергии (49.5), получаемое решением этого уравнения, было рассмотрено нами в разделе а) предыдущего параграфа.

За период, протекший после появления первой работы Хартри, стало ясно, что в новой квантовой механике принцип Паули является более естественно, чем в старой. Согласно изложенному в главе V этот принцип предполагает антисимметричность всех волновых функций относительно перестановки координат электронов, включая спинные переменные. С этой точки зрения волновая функция (49.1) неудовлетворительна, так как она не антисимметрична. Однако из той же совокупности одноэлектронных функций можно построить антисимметричную функцию, заменив все ψ_i на функции φ_i , являющиеся

1) В дальнейшем в этой главе мы будем обозначать элемент объёма для i -го электрона $d\tau_i$, если спин не учтён, и $d\tau_i'$ при учёте спина. Однако в случаях, могущих вызвать неясности, мы будем применять обозначения предыдущей главы: $d\tau(x_i, y_i, z_i)$ и т. д. Аналогично, элемент объёма для координат i -го и j -го электронов мы будем иногда записывать как $d\tau_i d\tau_j$, а иногда как $d\tau_{ij}$.

произведениями ψ_i на спинные функции $\eta_i(\zeta_j)$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_j) = \psi_i(x_j, y_j, z_j) \eta_i(\zeta_j), \quad (49.6)$$

где \mathbf{r}_j в левой части равенства обозначает четвёрку переменных x_j, y_j, z_j, ζ_j . В дальнейшем мы будем считать, что η_i являются собственными функциями оператора σ_z , т. е. собственными значениями z -компоненты спина. Поэтому их можно обозначать $\eta_i(+1)$ или $\eta_i(-1)$ соответственно собственным значениям $\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$. Из φ_i можно построить антисимметричную функцию

$$\Psi = \sum_p (-1)^p P[\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n)], \quad (49.7)$$

где P означает $n!$ перестановок из n элементов, а p — кратность i -й перестановки. Эта сумма может быть записана в виде детерминанта

$$\Psi = \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}, \quad (49.8)$$

элементами которого являются φ_i . Антисимметричные свойства Ψ очевидны из свойств детерминантов, так как перестановка двух столбцов, изменяющая знак Ψ , эквивалентна перестановке соответствующих переменных. Кроме того, Ψ тождественно обращается в нуль при двух равных φ_i . Поэтому принцип Паули в том виде, в каком он применяется в теории Бора, автоматически выполнен.

Из простейших принципов теории групп²⁾ следует, что (49.7) является единственной антисимметричной комбинацией φ_i . Однако эта функция обычно является не единственной используемой антисимметричной комбинацией ψ_i , так как ψ_i можно приписать спинные функции не единственным способом. Эта возможность будет подробнее разобрана в следующих параграфах.

Поскольку (49.7) имеет более одного независимого члена, электроны движутся не независимо друг от друга, т. е. в антисимметричной волновой функции движение электронов согласовано, хотя она и состоит

1) Кратностью перестановки называется число транспозиций, необходимое для того, чтобы получить данную перестановку из нормального расположения. Например, кратность перестановки 2143 целых чисел 1234 равна 2, так как эта перестановка может быть получена транспозициями 1—2 и 3—4.

2) E. P. Wigner, Gruppentheorie, Braunschweig, 1931.

из одноэлектронных функций. Это согласование носит более или менее случайный характер, так как возникает из принципа Паули, а не из того требования, чтобы электроны отталкивали друг друга. Оказывается, что иногда эти случайные согласования помогают силам сцепления, разделяя электроны, а иногда препятствуют им, собирая электроны вместе. В последующих главах мы будем иметь возможность подробно исследовать некоторые частные случаи.

Если φ_i нормированы, то отсюда не следует, что и функция (49.8) нормирована, так что (49.8) следует умножить на некоторую постоянную. Хотя обычно эта постоянная зависит от выбора φ_i , в частном случае ортогональных функций φ_i , т. е. когда

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau(x, y, z; \zeta) = \delta_{ij}, \quad (49.9)$$

она равна просто $1/\sqrt{n!}$

В интеграле (49.9) подразумевается также суммирование по двум значениям спиновых переменных ζ . Если Ψ задано уравнением (49.7), то

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* \Psi d\tau' = \\ & = \int \sum_p \sum_{p'} (-1)^{p+p'} P [\varphi_1^*(r_1) \dots \varphi_n^*(r_n)] P' [\varphi_1(r_1) \dots \varphi_n(r_n)] d\tau, \end{aligned} \quad (49.10)$$

что в силу (49.9) эквивалентно равенству

$$\sum_p \int P |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 \dots |\varphi_n(r_n)|^2 d\tau = n!$$

В дальнейшем мы будем предполагать, что условие (49.9) выполняется. Это не накладывает каких-либо существенных ограничений на функции φ_i , так как те из них, которые имеют противоположный спин, автоматически ортогональны, а те, которые имеют параллельные спины, могут быть ортогонализированы методом Шмидта¹⁾. Такой процесс ортогонализации не влияет на (49.8), так как детерминант не изменяется при прибавлении к элементам одного ряда элементов другого ряда, умноженных на постоянное число; метод Шмидта эквивалентен такой операции.

Разобьём оператор Гамильтона, как и в § 47, на две части — кинетическую энергию и потенциальную энергию. Среднее значение первого оператора

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_1^n \Delta_i$$

¹⁾ См., например, Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, т. 1, ГТТИ, 1933.

равно

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{1}{n!} \left[\sum_p (-1)^p P(\varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \dots \varphi_n^*(r_n)) \right] \Delta_i \times \\
 & \times \left[\sum_{p'} (-1)^{p'} P'(\varphi_1(r_1) \dots \varphi_n(r_n)) \right] d\tau(x_1, \dots, z_n, \zeta_1, \dots, \zeta_n) = \\
 & = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_i^* \Delta \varphi_i d\tau(x, y, z, \zeta) = \\
 & = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau(x, y, z), \quad (49.11)
 \end{aligned}$$

если собственная функция имеет вид (49.7). Мы пришли к тому же результату, который был получен с помощью (49.1). Следовательно, применение собственной функции в виде детерминанта не изменило среднего значения T . То же самое можно сказать о той части потен-

циальной энергии, которую можно записать в виде $\sum_{i=1}^n V_i$, где V_i за-

висит только от координат i -го электрона, причём так же, как V_j зависит от координат j -го электрона; это следует из того, что представление выражения (49.11) в виде суммы интегралов, каждый из которых берётся по координатам одного электрона, обусловлено исключительно тем, что T является суммой операторов, каждый из которых действует на координаты одного электрона. Отсюда

$$\sum_i \bar{V}_i = \sum_i \int \varphi_i^* V(r) \varphi_i d\tau(x, y, z, \zeta). \quad (49.12)$$

Если V не зависит от спина, то это равно

$$\sum_i \int \psi_i^* V(r) \psi_i d\tau(x, y, z). \quad (49.13)$$

Средние значения членов оператора Гамильтона, в которых элементы суммирования зависят от координат двух электронов, как, например,

$$\frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (49.14)$$

изменяются при использовании антисимметричных функций. Среднее зна-

чение типичного для (49.14) члена e^2/r_{12} равно:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n!} \int \left[\sum_P (-1)^P P(\varphi_1^*(r_1) \dots \varphi_n^*(r_n)) \right] \frac{e^2}{r_{12}} \times \\ & \quad \times \left[\sum_{P'} (-1)^{P'} P'(\varphi_1(r_1) \dots \varphi_n(r_n)) \right] d\tau = \\ & = \frac{1}{n!} \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} \int P[\varphi_1^*(r_1) \dots \varphi_n^*(r_n)] \times \\ & \quad \times \frac{e^2}{r_{12}} P'[\varphi_1(r_1) \dots \varphi_n(r_n)] d\tau'. \quad (49.15) \end{aligned}$$

Если заданная перестановка P переводит каким-либо определённым образом r_i в r_1 , r_j в r_2 , а остальные $n-2$ переменных в r_3, \dots, r_n , то интеграл в (49.15), содержащий эту перестановку P , обращается в нуль, если только перестановка P' в этом же интеграле не переводит ту же совокупность в r_3, \dots, r_n и либо r_i в r_1 , а r_j в r_2 , либо r_i в r_2 , а r_j в r_1 . Если P' удовлетворяет этому условию, то в результате интегрирования по переменным $r_3 \dots r_n$ (49.15) на основании (49.9) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{n(n-1)} \sum_{i,j} \left[\int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2)}{r_{12}} d\tau'_{12} - \right. \\ & \quad \left. - \int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau'_{12} \right]. \end{aligned}$$

Поскольку такой же результат получается для остальных $n(n-1)$ членов в (49.14), то среднее значение этой величины равно:

$$\frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \left[\int \frac{|\varphi_i(r_1)|^2 |\varphi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau'_{12} - \int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau'_{12} \right]. \quad (49.16)$$

В первом члене можно сразу провести суммирование по значениям спина, что даёт:

$$\frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \int \frac{|\varphi_i(r_1)|^2 |\varphi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau(x_1, \dots, z_n). \quad (49.17)$$

Соответствующая сумма для второго члена равна нулю при $\eta_i \neq \eta_j$; однако мы пока оставим это выражение в виде (49.16).

Выражение (49.17) в точности совпадает с последним членом в (49.4), полученным усреднением (49.14) для функции, взятой в виде простого произведения (49.1). Таким образом, применение Ψ в виде детерминанта сказалося на среднем значении H лишь в появлении добавочной *обменной энергии*

$$- \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau'_{12}. \quad (49.18)$$

Этот член появляется не из-за какой-то новой неклассической силы между электронами, а лишь благодаря тому, что мы взяли собственную функцию в виде детерминанта, а не в виде (49.1). Как было отмечено раньше, функция (49.7) содержит в себе взаимную корреляцию (согласование) электронов в отличие от функции (49.1). Обменный член (49.18) является просто дополнением к энергии, вносимой этой корреляцией. Если обменная энергия отрицательна, то распределению заряда $e|\psi|^2$ согласно (49.7) соответствует меньшее значение потенциальной энергии, чем распределению (49.1), так как случайные корреляции в (49.7) разъединяют электроны. Если, наоборот, (49.18) положительно, то случайные корреляции в функции (49.7) повышают значение собственной энергии распределения заряда, так как стремятся соединить электроны вместе. Не зная вида ψ , нельзя заранее предсказать знака (49.18): каждый случай требует отдельного рассмотрения.

Для иллюстрации того, как обменные члены связаны с корреляциями, выведем выражение для плотности вероятности двух электронов из совокупности n электронов. Пусть r_1 и r_2 — координаты электронов, а $P(r_1, r_2)$ — плотность вероятности. Для того чтобы найти $P(r_1, r_2)$, нужно проинтегрировать $|\Psi|^2$ по всем переменным кроме r_1 и r_2 . Применяя тот же метод, что и при выводе уравнения (49.16), получим

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{n(n-1)} \left[\sum'_{i,j} |\varphi_i(r_1)|^2 |\varphi_j(r_2)|^2 - \sum'_{\substack{i,j \\ \parallel \text{спины}}} \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) \right], \quad (49.19)$$

где суммирование во втором члене проводится лишь по парам функций φ_i с параллельным спином. Из способа вывода $P(r_1, r_2)$ следует, что кулоновская и обменная энергии в $\frac{n(n-1)}{2}$ раз больше интеграла

$$e^2 \int \frac{P(r_1, r_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (49.20)$$

равного собственной энергии распределения заряда $eP(r_1, r_2)$.

Вычислим (49.19) для частного случая свободных электронов в большом кубическом ящике. Если учесть периодические граничные условия, то волновые функции имеют вид

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i k \cdot r}. \quad (49.21)$$

Здесь V — объём ящика, а k — волновой вектор для электрона, компоненты которого принимают дискретные значения

$$k_x = \frac{n_x}{L}, \quad k_y = \frac{n_y}{L}, \quad k_z = \frac{n_z}{L}, \quad (49.22)$$

где n_x, n_y, n_z — произвольные целые числа, а L — длина ребра кубического ящика. Мы предположим, что все значения \mathbf{k} , лежащие внутри сферы радиуса k_0 , входят в (49.19) с обоими спинами. Такая совокупность свободных электронов, очевидно, эквивалентна совокупности, рассматриваемой в простой зонмерфельдовской модели металла.

Так как $|\psi_{\mathbf{k}}|^2 = 1/V$, то первая сумма в (49.19) равна постоянной $1/V^2$. Вторую сумму можно написать в виде

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} e^{2\pi i (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \tag{49.23}$$

где суммирование по \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 проводится по всем значениям внутри сферы радиуса k_0 . Если число электронов достаточно велико и уровни достаточно часты, то эту сумму можно заменить ¹⁾ интегралом, приводящим к выражению

$$\frac{9}{2} \left[\frac{2\pi k_0 r \cos 2\pi k_0 r - \sin 2\pi k_0 r}{(2\pi k_0 r)^3} \right]^2,$$

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Следовательно,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V^2} \left\{ 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{2\pi k_0 r \cos 2\pi k_0 r - \sin 2\pi k_0 r}{(2\pi k_0 r)^3} \right]^2 \right\}.$$

Коэффициент при $1/V^2$ в функции r изображён на рис. 121. Вероятность того, что электроны будут в одной и той же точке, равна половине вероятности того, что они сильно удалены друг от друга, и плавно изменяется в промежутке между этими двумя крайними случаями. Второй член в (49.19) является членом, обусловленным корреляцией электронов. Этот член в свою очередь создаёт обменную энергию, подсчитываемую с помощью (49.20). В тех случаях, когда электроны не вполне свободны, некоторую корреляцию дают и первые члены в (49.19).

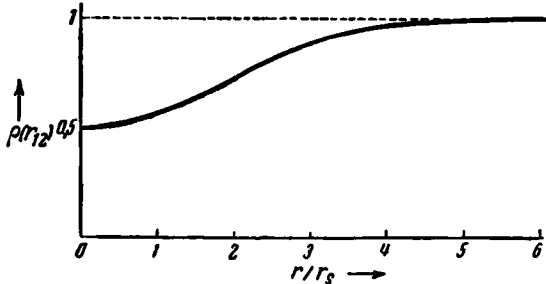


Рис. 121. Относительная вероятность нахождения двух совершенно свободных электронов на расстоянии r друг от друга. Параметр r_s — радиус сферы с объемом, равным среднему объёму, приходящемуся на электрон. В этом случае корреляционный эффект, соответствующий минимуму при $r = 0$, вызывается обменным взаимодействием.

Введение антисимметричных волновых функций существенно уменьшает справедливость уравнений Хартри (49.2), поскольку они не учитывают корреляций, приводящих к обменной энергии. По этой при-

¹⁾ E. P. Wigner a. F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).

чине Фок¹⁾ и Слэйтер²⁾ независимо друг от друга предложили использовать вариационную теорему для получения системы уравнений для наилучших одноэлектронных функций. Эти уравнения мы рассмотрим в § 51, исследовав сначала в следующем параграфе вопрос о кратности. Мы увидим, что уравнения Хартри удовлетворительны, если Ψ имеет вид (49.1), но что к ним следует прибавить дополнительные члены, если волновые функции имеют вид (49.7).

§ 50. Собственные функции определённой кратности*. В § 41 главы V было отмечено, что в качестве антисимметричных стационарных состояний любой системы можно взять как собственные функции операторов \sum^2 и \sum_z , так и собственные функции оператора H , поскольку он не зависит от спина. Было отмечено также, что функции с одним и тем же собственным значением $\hbar^2 S(S+1)$ оператора \sum^2 можно разделить на группы по $2S+1$ с одной и той же энергией. Говорят, что такой $(2S+1)$ -кратно вырожденный уровень имеет мультиплетность $2S+1$. Состояния, отвечающие этим уровням, можно описать собственными функциями \sum_z ; тогда каждому из $2S+1$ возможных собственных значений \sum_z , изменяющихся от $+S$ до $-S$, соответствует одно состояние. Обычно состояния различной кратности имеют различную энергию, кроме частных случаев, когда имеет место случайное вырождение. Поэтому собственные функции оператора H , т. е. функции, определяющие минимальное значение интеграла

$$\int \psi^* H \psi \, d\tau,$$

являются обычно собственными функциями оператора \sum^2 . Однако и в том случае, когда имеет место случайное вырождение, за собственные функции можно выбрать состояния определённой кратности. Следовательно, мы можем рассматривать это как общее условие для Ψ .

Антисимметричная функция (49.7), вообще говоря, не является собственной функцией \sum^2 , если ϕ_i различны, а η_i выбраны случайно. Однако кратность детерминанта равна единице (т. е. $S=0$) в частном случае, когда ϕ_i попарно равны и спины членов одинаковых пар противоположны³⁾. Поэтому с точки зрения кратности детерминант является подходящей функцией в этом частном случае. К счастью, этот случай весьма важен для всех простых твёрдых тел, так как они имеют в нормальном состоянии единичную кратность. Поэтому уравнения Фока в той форме, которая исходит из волновой функции в виде детерминанта и рассматривается нами в следующем параграфе, справедливы для нормального состояния простых твёрдых тел. Исключениями являются ферромагнетики или сильно парамагнитные вещества.

§ 51. Уравнения Фока. Результаты применения схемы Фока и Слэйтера для определения наилучших одноэлектронных функций с по-

1) V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930). См. также сноску 1) на стр. 250.

2) T. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).

3) См. сноску 2) на стр. 225.

мощью вариационной теоремы изложены в приложении. Эти результаты зависят от начального выбора полной волновой функции. Если функция имеет вид (49.1), то уравнения, которым должны удовлетворять ψ_i , оказываются уравнениями Хартри (49.2). Если мы, кроме того, потребуем, чтобы различные функции ψ были ортогональны друг другу,

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (51.1)$$

то уравнениями для наилучших функций будут:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i + \left(V_i + \sum_j' e^2 \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i + \sum_j' \lambda_{ij} \psi_j, \quad (51.2)$$

имеющие тот же вид, что и уравнения Хартри, за исключением члена

$$\sum_j' \lambda_{ij} \psi_j,$$

возникающего из-за условия (51.1). λ_{ij} — параметры Лагранжа, связанные с условием ортогональности. Принцип Паули не учтён должным образом ни в одной из волновых функций, из которых получены уравнения Хартри и уравнения (51.2).

Из сказанного в главе V следует, что необходимо применять антисимметричную функцию координат электронов. Если для этого использовать функцию в виде детерминанта типа (49.7) при условии

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau(x, y, z, \zeta) = \delta_{ij}, \quad (51.3)$$

то уравнения для наилучших функций примут вид (см. приложение)

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_i(\mathbf{r}_1) + \left[V(\mathbf{r}_1) + \sum_j' e^2 \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) - \\ & - \sum_j' \left[e^2 \int \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j' \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (51.4)$$

Параметры λ имеют тот же смысл, что и в (51.2), но из-за применения функции в виде детерминанта появляются существенно новые члены

$$- \sum_j' \left[e^2 \int \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_j(\mathbf{r}_1), \quad (51.5)$$

которые мы назовём «обменными членами». Следует заметить, что интегралы в (51.5) являются функциями \mathbf{r}_1 . Эти обменные члены можно рассматривать как «необычные» потенциальные интегралы, учитывающие случайные корреляции волновой функции в виде детерминанта, так же как обменные интегралы в § 49 можно считать учитывающими изменение собственной энергии из-за этой корреляции.

Уравнения (51.4), которые мы будем в дальнейшем называть «уравнениями Фока», обладают многими свойствами симметрии, не присущими уравнениям Хартри. Если выражение

$$\left[e^2 \int \frac{|\varphi_l(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_l(\mathbf{r}_1)$$

прибавить к первой сумме в левой части (51.4) и вычесть его из второй, то получим:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_l(\mathbf{r}_1) + \left[V + \sum_j e^2 \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_l(\mathbf{r}_1) - \\ & - \sum_j \left[e^2 \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_j(\mathbf{r}_1) = \sum_j \lambda_{lj} \varphi_j(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (51.6)$$

где $\lambda_{li} = \varepsilon_l$, и ни одна из сумм не имеет штриха. Определим, далее, величину

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2), \quad (51.7)$$

известную под названием «матрицы плотности Дирака». Через эту функцию первая сумма в (51.6) выражается так:

$$\left[e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2' \right] \varphi_l(\mathbf{r}_1), \quad (51.8)$$

а вторая

$$-e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2'. \quad (51.9)$$

Определим, следуя Дираку¹⁾, оператор A соотношением:

$$A \varphi_l(\mathbf{r}_1) = -e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2'. \quad (51.10)$$

Таким образом, оператор A , действующий на функцию $\varphi_l(\mathbf{r}_1)$, означает умножение её на $\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, перестановку переменных \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 и интегрирование по \mathbf{r}_2 . Легко убедиться, что оператор A линейный и эрмитовский. Интеграл в (51.8) мы будем обозначать через U ; это просто кулонов потенциал трёхмерного распределения заряда. Применяя предыдущие обозначения, мы приведём (51.6) к виду

$$H^F \varphi_l(\mathbf{r}_1) = \sum_j \lambda_{lj} \varphi_j(\mathbf{r}_1), \quad (51.11)$$

где H^F — гамильтониан Фока:

$$H^F = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V + U + A, \quad (51.12)$$

один и тот же для всех электронов системы.

1) P. A. M. Dirac, Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).

Параметры λ_{ij} в (51.11), кроме λ_{ii} , следует выбрать так, чтобы обеспечить ортогональность φ_i . При невырожденном спектре можно положить $\lambda_{ij} = 0$ ($i \neq j$), так как функции, удовлетворяющие уравнению

$$H^F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i,$$

ортогональны, так как оператор H^F — эрмитовский. Однако этот выбор λ_{ij} не является единственно возможным, и иногда применяется иной выбор. Но мы увидим, что в большей части последующих рассуждений этот выбор окажется весьма удобным.

Трудности, возникающие при решении уравнений Хартри, возникают и для уравнений Фока, так как обычно решение получают каким-либо методом последовательных приближений, например, методом самосогласованного поля Хартри. В применении к уравнениям Фока этот метод сложнее, так как обменные члены вводят много усложнений.

В следующем параграфе мы дадим краткую сводку решений уравнений Хартри и Фока для свободных атомов. Нас не столько интересует действительная техника вычислений, сколько полученные результаты и их отклонение от экспериментальных данных, так как они дают нам оценку ошибки, которую следует ожидать, решая уравнения для твёрдых тел.

§ 52. Решения уравнений Хартри и Фока для отдельных атомов.

Простейшей нетривиальной задачей, к которой применимы методы Хартри и Фока-Слэйтера, является задача о нормальном состоянии гелия, рассмотренная нами в § 48. В этом случае уравнения Хартри и Фока совпадают, так как спины электронов антипараллельны, так что обменные члены обращаются в нуль. Полная энергия атома, определяемая¹⁾ в этом приближении, оказывается на 0,076 единицы Ридберга больше экспериментально наблюдаемого значения в 5,810 единицы Ридберга. Это указывает на то, что корреляция электронов сказывается в поправке в 0,45 eV на электрон. Впредь мы будем называть такую разность энергии, определяющую ошибку в значении, определённом из одноэлектронного приближения, «энергией корреляции». Значение этого члена ясно из предыдущих параграфов.

Метод, применённый для определения одноэлектронной функции φ для гелия, характерен для расчётов с помощью самосогласованного поля Хартри и его школы. Этот метод полностью описан Коидоном и Шортли²⁾ и здесь не будет подробно рассмотрен. Следует лишь упомянуть, что метод заключается по существу в том, что для каждого электрона принимается определённый первоначальный вид функций, с их помощью определяются входящие в уравнение Хартри потенциальные интегралы, решаются уравнения для новых волновых функций и полученные функции сравниваются с первоначально принятыми.

¹⁾ D. R. Hartree, *цит. выше*.

²⁾ Condon a. Shortley, *цит. выше*.

Если обе системы функций совпадают друг с другом, система называется самосогласующейся, и уравнения решены; в противном случае весь процесс повторяется, пока начальные и конечные функции не совпадут. Конечно, нет определённой схемы, которая обеспечивала бы быструю сходимость этого процесса, поскольку успех в значительной мере зависит от хорошего выбора первоначальных функций. Другие исследователи, как, например, Браун¹⁾ и Торранс²⁾, разработали различные варианты первоначальной схемы Хартри. Во всех этих методах фактически применяются те же самые методы последовательных приближений; мы не будем их здесь отличать от метода Хартри.

Решение уравнений Фока нас интересует значительно больше, так как они дают более точные результаты, чем уравнения Хартри. Решения одного или обоих этих уравнений удалось получить для ряда атомов, перечисленных в конце этого параграфа. Из них принципиальный интерес имеют решения для бериллия и углерода, полученные соответственно Д. Р. Хартри и В. Хартри³⁾ и Торрансом, так как для этих атомов известны абсолютные значения энергии связи.

Мы используем результаты расчётов атомов для изучения двух вопросов: во-первых, точности определения энергетических состояний данного атома с n электронами по отношению к низшему энергетическому состоянию этого атома с $n - 1$ электронами и, во-вторых, ошибки в абсолютной энергии всего атома. Первая из этих двух величин даёт грубую оценку сравнительной точности уравнений Фока и Хартри, а вторая указывает на абсолютную ошибку и даёт нам энергию коррекции. В настоящее время абсолютная энергия полностью исследована в теоретическом отношении для гелия и ещё лишь для бериллия и углерода.

Легко показать⁴⁾, что если атомная конфигурация содержит лишь заполненные оболочки, то уравнения Фока имеют самосогласующееся решение, для которого

$$\psi = R_l(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi),$$

где R , Θ , Φ — функции соответствующих сферических координат r , θ , φ , а сферические гармоники $\Theta_{lm}(\theta)$, $\Phi_m(\varphi)$ взяты так, что они удовлетворяют условиям одноэлектронного приближения для атомных спектров. Для уравнений Хартри эта теорема несправедлива, так как они не обладают симметрией уравнений Фока. Эффективный потенциал для электрона в заполненной оболочке, создаваемый этой же оболочкой, не обладает сферической симметрией в уравнениях Хартри, поскольку там применяются суммы со штрихом. Однако Хартри, рассматривая заполненные оболочки, обычно берёт лишь сферически симметричную часть потенциала, для того чтобы в уравнениях разделились перемен-

¹⁾ F. W. Brown, Phys. Rev. **44**, 214 (1933).

²⁾ C. C. Torrance, Phys. Rev. **46**, 388 (1934).

³⁾ D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **150 A**, 9 (1935).

⁴⁾ Condon and Shortley, *цит. выше*.

ные в сферических координатах. Поэтому его результаты являются точными решениями только в частных случаях, например, для нормальных состояний гелия и бериллия, в которых конфигурации являются заполненными оболочками s -функций. Разберём теперь некоторые частные случаи.

а) *Бериллий*¹⁾. Для нормального состояния бериллия $1s^2 2s^2$ уравнения Фока и уравнения Хартри решены с высокой степенью точности. Получающиеся функции $1s$ весьма близки, однако между функциями $2s$ имеется значительное различие. Оба типа функций $2s$ трудно сравнивать друг с другом, так как решение уравнения Фока ортогонально к функциям $1s$ в отличие от решения уравнения Хартри. Но последнее можно сделать ортогональным к $1s$. Сравнение квадратов функций $2s$ для бериллия, полученных из уравнений Фока и Хартри, дано на рис. 122.

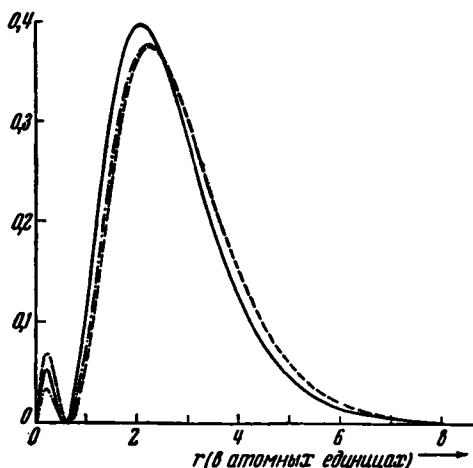


Рис. 122. Сравнение квадратов функций $2s$ для бериллия, полученных решением уравнений Хартри и Фока. Сплошная кривая изображает решение уравнения Фока; пунктирные кривые изображают ортогонализованное и неортогонализованное решения уравнений Хартри.

Величина полной энергии для Be и Be^{++} , определённая различными методами, приведена в таблице XLVII.

Таблица XLVII

	Хартри	Фок	Опытные данные
$E(Be)$ ед. Ридберга	— 29,115	— 29,140	— 29,331 ± 0,008
$E(Be^{++})$ ед. Ридберга	— 27,235	— 27,235	— 27,307 ± 0,008

Разность значений полной энергии бериллия, определённой из уравнения Фока и наблюдаемой, составляет около 0,19 единицы Ридберга или около 2,56 eV; для Be^{++} разность составляет 0,07 единицы Ридберга или 0,9 eV. Для того чтобы оценить энергию корреляции

¹⁾ D. R. Hartree а. W. Hartree, *цит. выше*.

на электрон, разделим 2,56 eV на 4, а 0,9 eV на 2, что даёт соответственно 0,65 и 0,45 eV. Может показаться на первый взгляд, что правильнее было бы поделить первое число на 4!, а второе на 2!, так как число взаимодействующих пар в обоих случаях равно соответственно 4! и 2!. Однако это было бы неразумно, так как эффект корреляции для электронов одной и той же оболочки больше, чем для электронов в различных оболочках. Согласно этим результатам средняя энергия корреляции слегка растёт с увеличением числа электронов; это показывает, что одноэлектронное приближение становится неточным. Энергия корреляции в 0,07 единицы Ридберга для Be^{++} приблизительно равна энергии 0,077 для He.

Предполагая, что разность $E(\text{Be}^{++}) - E(\text{Be})$ возникает только из-за корреляции между электронами $2s$, получаем для этой энергии значение 0,119 единицы Ридберга или около 0,81 eV на электрон. В действительности часть этой ошибки возникает из-за корреляции электронов $1s$ и $2s$, однако это составляет, вероятно, очень малую долю всей ошибки.

б) *Углерод*. Расчёты энергетических уровней углерода были проведены Торрансом¹⁾ и Уффордом²⁾. Торранс решил уравнения Фока для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$. Уффорд, используя полученные при решении функции, нашёл энергии для состояний 3P , 1D и 1S . Так как эта конфигурация содержит незаполненные оболочки, Торрансу пришлось заменить асимметричные поля от p -электронов сферически симметричными. Кроме того, он пользовался уравнениями Фока в форме, рассмотренной в § 51, справедливой лишь для функции в виде детерминанта, хотя волновые функции низшего состояния в действительности не имеют этого вида³⁾. Поэтому полученные Уффордом результаты должны быть несколько завышены по сравнению с теми, которые можно было бы получить с более точными одноэлектронными функциями. Значение энергии сил связи электронов нормального атома, рассчитанное теоретически, равно 1019,66 eV, полученное из наблюдений равно 1024, 84 eV. Разница даёт полную энергию корреляции в 5,18 eV, т. е. около 0,86 eV на электрон.

Торранс подсчитал также одноэлектронные функции для конфигурации $1s^2 2s 2p^3$, с помощью которых Уффорду удалось вычислить энергию возбуждённых состояний атома углерода. Кроме того, Уффорд определил матричные коэффициенты гамильтониана, соответствующие обоим конфигурациям, и обнаружил новые энергетические уровни, учитывая возмущающий эффект, производимый одной конфигурацией в другой. Этот процесс эквивалентен применению новых волновых функций, являющихся линейными комбинациями невозмущённых волновых функций для нормального и возбуждённого состояний. Относи-

¹⁾ Torrance, *цит. выше*.

²⁾ C. W. Ufford, Phys. Rev. 53, 568 (1939).

³⁾ Изменённые формы уравнений Фока найдены Шортли [Shortley, Phys. Rev. 50, 1072 (1936)].

тельное положение уровней в обоих приближениях показано на рис. 123, где для сравнения показаны также экспериментальные значения. Взаимодействие обеих конфигураций меняет при расчёте энергию сил связи атома с 1019,66 eV на 1020,09 eV, так что возмущение не объясняет ещё очень большой части ошибки в значениях энергии сил связи.

в) *Кислород*. Хартри и Блэк¹⁾ решили уравнение Хартри для кислорода в различных состояниях ионизации с помощью описанных выше приближений, в которых используется лишь радиальная часть полей, создаваемых *p*-функциями. В силу этих причин, а также потому, что решались уравнения Хартри, а не Фока, приведённые ниже результаты не имеют такого значения, как в случае бериллия или углерода. Однако тот факт, что значения энергии, полученные для бериллия методами Хартри и Фока, отличаются весьма незначительно, позволяет нам в некоторой степени доверять этому решению. Значения энергий различных состояний O^{++} , O^+ и O по сравнению с основным состоянием атома, имеющего на один электрон меньше, приведены в таблице XLVIII.

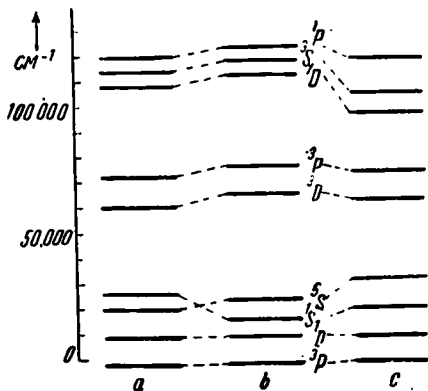


Рис. 123. Относительное расположение уровней конфигураций $2s^2 2p^2$ и $2s 2p^3$ для углерода в различных приближениях. *a*—одноэлектронное приближение; *b*—приближение, учитывающее взаимодействие конфигураций; *c*—наблюдаемые величины термов. Заметим, что при переходе от *a* к *b* порядок уровней 3S и 1S меняется.

Таблица XLVIII

		Рассчитанные значения (в ед. Ридберга)	Наблюдаемые значения (в ед. Ридберга)	Разность
O^{++}	3P	3,976	4,050	0,074
	1D	3,778	3,868	0,090
	1S	3,482	3,659	0,176
O^+	4S	2,516	2,602	0,086
	2D	2,258	2,334	0,076
	2P	2,084	2,210	0,126
O	3P	0,832	1,00	0,168
	1D	0,686	0,856	0,170
	1S	0,468	0,694	0,226

¹⁾ D. R. Hartree and M. M. Black, Proc. Roy. Soc. **139**, 311 (1933).

В случае же точного решения уравнений Фока разность энергий в последнем столбце таблицы можно было бы считать энергией корреляции электрона, удаляемого для получения основного состояния. В нашем случае эти значения лишь приблизительно равны энергиям корреляции. Следует заметить, что энергия корреляции больше для возбуждённых состояний, в частности для тех, у которых кратность и момент количества движения малы. Зависимость от кратности связана, повидимому, с тем, что на состояниях малой кратности меньше сказывается принцип Паули, и действие случайных корреляций меньше, чем в других случаях, поэтому существенны другие корреляции, не связанные с принципом Паули.

г) *Другие газы.* Хартри и другие исследователи рассмотрели некоторые другие атомы. Хотя потенциалы Хартри, создаваемые электронами внутренних оболочек, оказываются очень полезными при определении волновых функций валентных электронов в твёрдых телах, мы здесь не будем рассматривать этих случаев, так как это завело бы нас слишком далеко в сторону. Однако на некоторые результаты мы будем ссылаться в последующем, так что здесь мы перечислим атомы, для которых получены поля Хартри.

- Ag⁺ M. M. Black, Mem. and Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. (1934—1935).
 Al³⁺ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **151**, 96 (1935).
 Ar D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **166**, 450 (1938).
 B F. W. Brown, J. H. Bartlett and C. G. Duhn, Phys. Rev. **44**, 296 (1933).
 Be, Be⁺ D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **150**, 9 (1935); **154**, 588 (1936).
 Ca D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **149**, 210 (1935); **164**, 167 (1938).
 Cs⁺ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **143**, 506 (1934).
 Cl⁻ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **141**, 281 (1933); **156**, 45 (1936).
 Cu⁺ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **141**, 281 (1933); **157**, 490 (1936).
 F, F⁻ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **151**, 96 (1935); F. W. Brown, Phys. Rev. **44**, 214 (1933).
 He D. R. Hartree, Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 и 111 (1928).
 Hg D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **149**, 210 (1935).
 K D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **143**, 506 (1934); **166**, 450 (1938); Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 550 (1938).
 Li J. Hargreaves, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 75 (1928).
 Na В. Фок и М. Петрашень, Phys. Z. **6**, 368 (1934); D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 550 (1938).
 Ne F. W. Brown, Phys. Rev. **44**, 214 (1933).
 O, O⁺, O⁺⁺, O³⁺ D. R. Hartree and M. M. Black, Proc. Roy. Soc. **139**, 311 (1933).
 Rb⁺ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **151**, 96 (1935).
 Si⁴⁺ J. McDougall, Proc. Roy. Soc. **139**, 580 (1932).
 W M. F. Manning and J. Millman, Phys. Rev. **49**, 848 (1926).

§ 53. Типы решений уравнений Фока для многоатомных систем.

В многоатомных системах широко применяются два независимых типа¹⁾ решений уравнений Фока: тип Гайтлера-Лондона, или атомарный, и тип Хунда-Мулликена-Блоха, или молекулярный. В модели Гайтлера-Лондона предполагается, что функции ψ_i велики лишь вблизи отдельных атомов или ионов. Так, в H_2 обе одноэлектронные функции имеют вид, схематически изображённый на рис. 124,а.

Решение такого типа является точным в случае, когда атомы многоатомной системы далеки друг от друга и атомные и ионные свойства составляющих атомов резко выражены. В модели Хунда-Мулликена-Блоха предполагается, наоборот, что каждая функция ψ простирается по всей системе атомов с одинаковой амплитудой у эквивалентных атомов. Например, волновая функция обоих электронов в молекуле H_2 изображена на рис. 124,б.

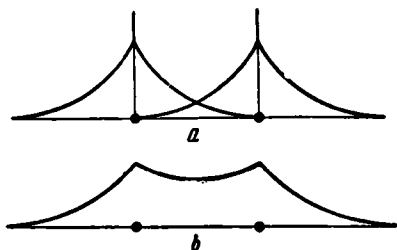


Рис. 124. В приближении Гайтлера-Лондона электронам в молекуле H_2 соответствуют отдельные волновые функции показанного в а типа. В приближении Хунда-Мулликена обоим электронам соответствует функция б, дающая симметричное распределение вокруг обоих атомов.

Применение функций такого типа равносильно предположению, что соединение атомов в систему приводит к тому, что валентные электроны принадлежат молекуле в целом, а не отдельным атомам.

Ещё не было показано, *всегда ли существуют* оба типа решений и являются ли они единственными решениями уравнений Фока. Но мы покажем, что оба типа решений *могут существовать*.

Рассмотрим уравнения Фока в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\mathbf{r}_1) + \left[V_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j' e^2 \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_j' \left(e^2 \int \frac{\psi_j^* \psi_i d\tau_2}{r_{12}} \right) \psi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon \psi_i(\mathbf{r}_1). \quad (53.1)$$

Сначала рассмотрим случай функций атомарного типа. Кулоновский член

$$\sum_j' e^2 \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{12}} d\tau_2,$$

получаемый из функций Гайтлера-Лондона, экранирует часть ионного потенциала V от всех атомов кроме i -го, делая притягивающее куло-

¹⁾ Авторы, именем которых названы эти типы решений, в действительности не пользовались ими в связи с уравнениями Фока, а просто применяли одноэлектронные функции соответствующего вида. В применении к твёрдым телам мы будем вторую схему называть просто «схемой или моделью Блоха» или «зонной моделью».

ново поле наибольшим у i -го атома. Поэтому, если пренебречь обменным членом, то следует ожидать, что решения уравнений (53.1), которые получаются при нахождении потенциалов по функциям атомарного типа, локализованы возле отдельных атомов, т. е. имеют вид функций атомарного типа. Следовательно, в случае уравнений Хартри мы можем ожидать получения самосогласованного решения в виде функций атомарного типа. Это заключение остаётся справедливым и при учёте обменных членов, если атомы далеки друг от друга, так как тогда эти члены малы. Поскольку для атомов, близких друг к другу, исследования обменных членов провести ещё не удалось, не доказано, что в этом случае всегда имеется решение атомарного типа.

Легко заметить, что решения молекулярного типа существуют всегда, потому что из уравнений Фока, написанных в виде (51.11), следует, что все атомы равноправны, если ψ_i одинаково в окрестности всех атомов. Поэтому, если за начальную совокупность функций взять функции молекулярного типа, то все последующие решения, в том числе и самосогласованное, будут того же типа.

В дальнейшем (см. гл. VII и VIII) мы покажем, что оба типа решений приводят к одинаковым антисимметричным полиым системам волновых функций в весьма важном случае нормального состояния молекул, атомы которых имеют такое же строение, как и атомы инертных газов.

Волновые функции молекулярного типа, в частности волновые функции состояния с наименьшей энергией с малым числом узлов, более плавны, чем волновые функции атомарного типа. Поэтому мы можем ожидать, что в случае применения молекулярных функций средняя кинетическая энергия будет обычно меньше. Это преимущество модели Хунда-Мулликена-Блоха компенсируется тем, что в ней для уменьшения энергии отталкивания электронов используются случайные корреляции, вводимые принципом Паули. Наоборот, в схеме Гайтлера-Лондона эта энергия уменьшается за счёт того, что электроны находятся у различных атомов. Расчёт молекулы водорода, который мы рассмотрим в следующей главе, показывает, что в этом случае преимущества и недостатки обоих методов почти одинаковы. Между прочим, энергия сил связи, получаемая по обеим схемам, содержит ошибку в 0,5 eV на электрон: это указывает на то, что решения уравнений Фока далеко не точны.

Обе эти одноэлектронные модели широко применяются в теории твёрдых тел, так как у каждой из них имеются свои преимущества в зависимости от характера задачи. Модель Блоха, например, лучше при рассмотрении металлической проводимости, а модель Гайтлера-Лондона — при рассмотрении сил сцепления в ионных кристаллах. В следующих главах мы разовьём оба приближения, руководствуясь в их применении физическими соображениями.

ГЛАВА VII

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ СВЯЗИ

§ 54. Введение. С точки зрения принципов квантовой механики силы связи в молекулах и в твёрдых телах имеют много общего. По этой причине мы здесь обсудим некоторые черты внутримолекулярной связи. Наше изложение не должно рассматриваться как исчерпывающее, так как мы не будем касаться многих важных вопросов теории молекул.

Довольно полная и точная теория была развита для многих простых молекул и ионов, таких как H_2^+ , H_2 и Li_2 . Метод Хартри-Фока, изложенный в предыдущей главе, в этой теории играет незначительную роль, так как здесь используется непосредственно вариационный метод. Однако мы сможем интерпретировать некоторые результаты с помощью модели Хартри-Фока. Для таких молекул, как H_2^+ и H_2 , можно получить весьма ценные данные, поскольку конечные результаты почти так же точны, как данные для атома гелия, рассчитанные Гиллераасом.

Кроме этих количественных теорий имеется также много качественных исследований более сложных молекул на основе методов Гайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена. Оказалось, что такая работа чрезвычайно полезна для физико-химика, желающего охватить используемой им моделью возможно большее количество эмпирических фактов.

Оператор Гамильтона, использованный при обсуждении поведения электронной оболочки простых молекул, в основном похож на оператор (47.1). В последнем ядерные координаты входили параметрически в V_i и l , а спиновое взаимодействие не учитывалось.

По этой причине мы должны учесть все общие замечания, сделанные в предыдущей главе.

§ 55. Ион молекулы водорода. Оператор Гамильтона для ионизованной молекулы H_2^+ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \left(\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{ab}} \right), \quad (55.1)$$

где r_a и r_b — расстояния электрона от двух протонов, находящихся на

расстоянии r_{ab} . У соответствующего уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \left(\frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi = E \psi \quad (55.2)$$

переменные разделяются в эллиптических координатах

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{r_{ab}}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{r_{ab}}, \quad \varphi, \quad (55.3)$$

где φ — угол между плоскостью, образованной двумя протонами и электроном, и некоторой заданной плоскостью, проходящей через два ядра. Действительно, если положить

$$\psi = \Xi(\xi) H(\eta) \Phi(\varphi), \quad (55.4)$$

то получим уравнения

$$\frac{d}{d\xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{d\Xi}{d\xi} \right) + \left(-\lambda^2 + 2D\xi - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} + \tau \right) \Xi = 0, \quad (55.5a)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left((1 - \eta^2) \frac{dH}{d\eta} \right) + \left(\lambda\eta^2 - \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} - \tau \right) H = 0, \quad (55.5b)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\mu^2\Phi, \quad (55.5c)$$

где

$$\lambda = \frac{-mr_{ab}^2 \left(E - \frac{e^2}{r_{ab}} \right)}{2\hbar^2}, \quad D = \frac{r_{ab} m e^2}{\hbar^2}, \quad (55.5d)$$

а μ и τ — константы разделения.

Согласно (55.5c) очевидно, что $\Phi = e^{i\mu\varphi}$, следовательно, μ может принимать только целые значения. Кроме того, так как в остальные два уравнения входит только μ^2 , то это значит, что два состояния, у которых $\mu = \pm \mu'$, будут иметь одинаковые энергии. Другими словами, все уровни двукратно вырождены, за исключением уровня, для которого $\mu = 0$. Так как момент количества движения вокруг оси, соединяющей ядра, равен просто $\mu\hbar$, то, по аналогии с обозначениями для орбитального квантового числа атома, состояния с $\mu = 0, 1, 2, \dots$ обозначаются соответственно через $\sigma, \pi, \delta, \dots$

На основании общих принципов квантовой механики следует ожидать, что самое низшее состояние будет иметь $\mu = 0$, так как этот тип функций не обладает меридианной узловой плоскостью. Это состояние впервые было исследовано Буррау¹⁾, но более точная теория была дана Теллером²⁾, который, кроме того, провёл исследование и высших состояний. Мы не будем подробно обсуждать работу Теллера, упомянем лишь, что он решил уравнение (55.5b) разложением в степенной ряд

1) O. Burrau, Danske Videnskab. Selskab 7, 14 (1927).

2) E. Teller, Z. Physik 61, 458 (1930).

и нашёл собственные функции уравнения (55.5а), используя вариационное уравнение, соответствующее этому самосопряжённому дифференциальному уравнению. Если обозначить через n_z и n_\perp номера узлов функций Ξ и H , то с помощью этих двух квантовых чисел и μ возможно перенумеровать все состояния. Однако обычно условливаются использовать квантовые числа n и l волновой функции водородоподобного

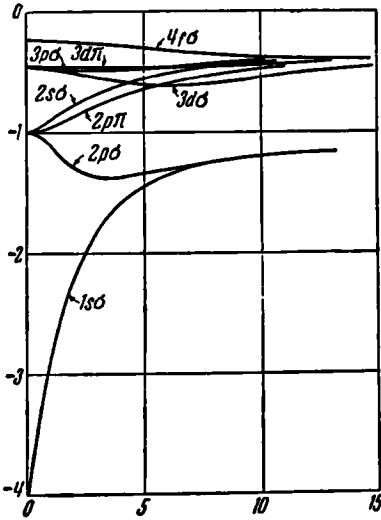


Рис. 125. Энергия электронов в нескольких состояниях H_2^+ в зависимости от расстояния между атомами. По ординате отложены единицы Ридберга. (По Теллеру.)

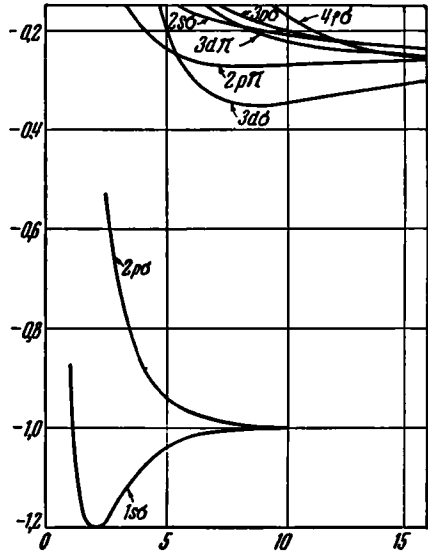


Рис. 126. Полная энергия нескольких состояний H_2^+ в зависимости от расстояний между атомами. Эти кривые получаются таким образом: к ординатам кривых рис. 125 добавляются энергии сил отталкивания ядер. (По Теллеру.)

атома, в которую вырождается данная волновая функция молекулы, когда r_{ab} стремится к нулю. Элементарное исследование показывает, что в этом случае переменная ξ переходит в обычную радиальную координату электрона, а η — в $\cos \theta$, где θ — полярный угол сферической системы координат. Отсюда ясно, что n_z будет соответствовать радиальному квантовому числу, а n_\perp — разности квантовых чисел $l - \mu$. Другими словами,

$$\left. \begin{aligned} n &= n_z + l + 1, \\ l &= n_\perp + \mu. \end{aligned} \right\} \quad (55.6)$$

На рис. 125 и 126 показана зависимость энергий от r_{ab} для нескольких состояний. На рис. 125 по оси абсцисс отложены внутрн-

молекулярные размеры, выраженные в боровских радиусах, а по оси ординат — чисто электронная часть энергии (т. е. без учёта ядерного отталкивания). На рис. 126 по оси абсцисс отложено то же, что и на рис. 125, а по ординате — полная энергия. Только те состояния (рис. 126), которые обладают минимумом при конечных значениях r_{ab} , будут устойчивы. Как можно видеть, этим свойством обладают лишь некоторые состояния из представленных на рис. 126, а именно $1s\sigma$, $3d\sigma$ и $2p\pi$. Минимальные энергии для этих состояний приведены в таблице XLIX; энергия частиц считается равной нулю, если они удалены друг от друга на бесконечное расстояние.

Таблица XLIX

Состояния	Расстояние между ядрами a_h	Энергия в единицах Ридберга	Энергия диссоциации в eV
$1s\sigma$	2,00	-1,20537	2,781
$3d\sigma$	11,5	-0,350	1,35
$2p\pi$	8	-0,265	0,20

В последней колонке таблицы приведена энергия, необходимая для того, чтобы молекула H_2^+ диссоциировала на атом водорода и протон.

Если расстояние r_{ab} делается очень большим, то абсолютная величина волновой функции посередине между ядрами становится пренебрежимо малой. Тогда для всех практических задач волновая функция молекулы может быть сведена к двум волновым функциям водородного атома, каждая с центром в одном из двух протонов. Только одно из этих двух состояний можно рассматривать как конечное состояние при большом расстоянии между ядрами, так как вероятность перескока электрона от одного ядра к другому очень мала. Квантовые числа атома и молекулы могут быть определены после простого вычисления в параболических координатах. Эти числа связаны между собой следующим образом: главное квантовое число n' конечного состояния выражается через n_z , n_y и μ с помощью следующего уравнения:

$$n' = \begin{cases} n_z + \frac{n_y}{2} + \mu + 1 & (n_y \text{ чётное}), \\ n_z + \frac{n_y + 1}{2} + \mu + 1 & (n_y \text{ нечётное}). \end{cases} \quad (55.7)$$

Конечному состоянию H_2^+ нельзя приписать никакого определённого значения l , так как волновые функции водородного атома, полученные при удалении из H_2^+ протона, не являются собственными функциями момента количества движения. Если эти волновые функции представить в виде линейной комбинации собственных функций момента количества

движения, то входящие сюда квантовые числа l находятся в области допустимых значений, соответствующей данному n' , т. е. от $n' - 1$ до 0. Значение m конечного состояния равно μ до разделения молекулы. Из формулы (55.6) можно видеть, что значение n , полученное при соединении двух ядер, больше или равно значению (55.7), полученному при разделении.

Распределение заряда электронов в нижнем состоянии при расстоянии между протонами, соответствующем равновесию, показано на рис. 127. Следует отметить, что посредине между протонами величина заряда велика и приблизительно постоянна.

Недостаток системы из двух отталкивающихся протонов компенсируется двумя обстоятельствами: 1) область, в которой электрон может иметь отрицательную потенциальную энергию при наличии двух протонов, больше, чем в случае одного; 2) волновая функция может медленно изменяться в большей области пространства. Первый факт связан с уменьшением потенциальной энергии, второй — с уменьшением кинетической энергии. Функция состояния $2p\sigma$, совпадающая при больших междуядерных расстояниях с $1s\sigma$, имеет узловую плоскость посредине между двумя протонами. Следовательно, она не является плавной и не позволяет электрону иметь заметную вероятность нахождения в средней области между протонами, где потенциальное поле благоприятствует образованию связи. На рис. 126 видно, что действующая сила всецело отталкивающая, как и следовало ожидать.

§ 56. Молекула водорода. Теория молекулы водорода была приближённо развита многими исследователями. Сначала мы рассмотрим решение, полученное Джемсом и Кулиджем¹⁾, так как оно наиболее точно. Их расчёт примыкает к методу, применённому Гиллераасом к атому гелия (см. § 48). Мы увидим, что имеется большое сходство между заключениями, которые могут быть выведены из решения обеих проблем.

а) Джемс и Кулидж записали оператор Гамильтона

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (56.1)$$

с помощью четырёх эллиптических координат

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{r_{1a} + r_{1b}}{r_{ab}}, & \xi_2 &= \frac{r_{2a} + r_{2b}}{r_{ab}}, \\ \eta_1 &= \frac{r_{1a} - r_{1b}}{r_{ab}}, & \eta_2 &= \frac{r_{2a} - r_{2b}}{r_{ab}}, \end{aligned} \quad (56.2a)$$

¹⁾ H. M. James and A. S. Coolidge, Journ. Chem. Phys. 1, 825 (1933).

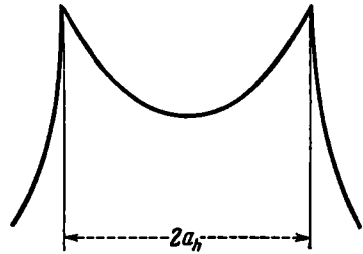


Рис. 127. Распределение заряда электронов в нормальном состоянии H_2^+ . (По Буррау.)

аналогичных эллиптическим координатам (55.3). Вместо остальных двух обычных координат электронов φ_1 и φ_2 они выбрали θ и ρ , где

$$\theta = \varphi_1 + \varphi_2 \quad \text{и} \quad \rho = \frac{2r_{12}}{r_{ab}}. \quad (56.2b)$$

Междуэлектронное расстояние ρ введено здесь явно для того, чтобы роль корреляции электронов, описанной в предыдущей главе, могла быть должным образом учтена. По тем же самым причинам, по которым φ не входило в волновую функцию самого низшего состояния H_2^+ , координата θ не входит в волновую функцию низшего состояния H_2 .

Исходная волновая функция самого низшего состояния была записана в виде степенного ряда

$$e^{-\delta(\xi_1 + \xi_2)} \sum C_{mnlk\rho} (\xi_1^m \xi_2^n \eta_1^l \eta_2^k \rho^\rho + \xi_1^n \xi_2^m \eta_1^k \eta_2^l \rho^\rho), \quad (56.3)$$

где δ и C — неопределённые параметры, которые должны быть определены. Конечно, были использованы лишь первые члены этого ряда. Ниже мы сможем подытожить различные этапы расчёта, предпринятые для улучшения результатов вычисления.

1. В первом приближении был сохранён лишь экспоненциальный множитель. Наилучшее значение δ зависит от r_{ab} . Для экспериментально найденного расстояния r_{ab} между протонами в 1,40 радиуса Бора $\delta = 1,695$. В этом случае теоретическое значение энергии связи получается равным 2,56 eV. Оно должно быть сопоставлено с экспериментальным значением $4,73 \pm 0,04$ eV.

Волновая функция

$$e^{-\delta(\xi_1 + \xi_2)}$$

может быть записана в виде произведения двух одноэлектронных волновых функций типа Хунда-Мулликена

$$\frac{e^{-\delta(r_{1a} + r_{1b})}}{r_{ab}} \frac{e^{-\delta(r_{2a} + r_{2b})}}{r_{ab}}. \quad (56.4)$$

Следовательно, приведённые результаты дают нижний предел точности, которую можно ожидать, применяя метод Фока-Хартри к модели Хунда-Мулликена. На основе этих результатов трудно сказать, в какой степени точное решение уравнений Фока исправит вычисленное значение энергии. Более точное решение типа Хунда-Мулликена будет обсуждаться в части б).

2. Пренебрегая всеми членами ряда (56.3), зависящими от ρ , Джемс и Кулидж нашли, что примерно 4,24 eV являются наилучшим значением энергии, которое может быть получено для $r_{ab} = 1,40 a_h$. Это значение отличается от экспериментальной величины приблизительно на $\frac{1}{2}$ eV.

Такой расчёт является наилучшим возможным приближением без учёта корреляций, поэтому он даёт верхний предел возможной точности метода Фока-Хартри. Однако сомнительно, будет ли в приближении Фока-Хартри полученная энергия так же хорошо согласовываться с опытом, как и выше, так как, даже если пренебречь членами ряда, содержащими ρ , ряд (56.3) значительно более сложен, чем произведение одноэлектронных функций. Следовательно, если бы была использована модель Хунда-Мулликена, то поправка на корреляционную энергию одного электрона составляла бы по крайней мере $\frac{1}{4}$ eV.

3. Самая простая функция, зависящая от ρ и использованная для вычисления, представляет собой следующее выражение, зависящее от пяти параметров:

$$e^{-\delta(\xi_1+\xi_2)} [a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + a_2\eta_1\eta_2 + a_3(\xi_1 + \xi_2) + a_4\rho]. \quad (56.5)$$

При $r_{ab} = 1,40a_n$ эта функция приводит к значению энергии 4,507 eV. Значения параметров даны в таблице L. Следует отметить, что δ имеет значение, заметно отличающееся от приведённого в первом пункте. Таким образом, так же как и в случае гелия, введение выражения, линейного относительно ρ , приводит к более правильному значению энергии.

4. В заключение было использовано тринадцатипараметровое выражение для волновой функции. Наряду с (56.5) в это выражение входили члены, квадратичные относительно ξ_1 , ξ_2 и ρ . Значения параметров C_{mnlkp} записаны в таблице L, и можно заметить, что в некоторых случаях они сильно отличаются от параметров пункта 3. Окончательное значение энергии равно примерно 4,69 eV, что лежит в пределах ошибки эксперимента. Вычисленное междядерное расстояние совпадает с экспериментальным.

Т а б л и ц а L

	Случай 1	Случай 3	Случай 4
δ	1,69609	2,23779	2,2350
C_{00020}		0,80483	1,19279
C_{00110}		-0,27997	-0,45805
C_{10000}		-0,60985	-0,82767
C_{10200}			-0,17134
C_{10023}			-0,12101
C_{10110}			0,12394
C_{20000}			0,08323
C_{00001}		0,19917	0,35076
C_{00021}			0,07090
C_{00111}			-0,01143
C_{10001}			-0,03987
C_{00002}			-0,01197

б) Теперь мы сравним точность методов Гайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена в тех пределах, в которых вычисления H_2 позволяют это сделать. Легко показать, что в этом случае, как и для большинства многоатомных систем (один исключительный случай будет рассмотрен в § 58), уравнения Фока для двух методов существенно различны.

Запишем собственную функцию синглетного состояния двухэлектронной системы, используя одноэлектронные функции

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)] [\eta_1(1)\eta_2(-1) - \eta_2(1)\eta_1(-1)]. \quad (56.6)$$

Здесь ψ_1 и ψ_2 — одноэлектронные функции, которые в методе Гайтлера-Лондона имеют центры в различных ядрах. Уравнение Фока для ψ_1 будет:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \psi_1(\mathbf{r}_1) + \left(-\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} + e^2 \int \frac{|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi_1(\mathbf{r}_1) + \left(e^2 \int \frac{\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi_2(\mathbf{r}_1) = \varepsilon \psi_1(\mathbf{r}_1) + \lambda \psi_2(\mathbf{r}_1); \quad (56.7)$$

для ψ_2 можно написать аналогичное уравнение.

Если ψ_1 и ψ_2 равны, как это имеет место в методе Хунда-Мулликена, то пространственная часть полной волновой функции сводится к $\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$. В этом случае уравнение Фока для $\psi(\mathbf{r})$ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \left(-\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + e^2 \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi = \varepsilon \psi. \quad (56.8)$$

Если мы положим $\psi_1 = \psi_2$, то уравнение (56.7) не переходит в (56.8), а преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \left(-\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + 2e^2 \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi = \varepsilon \psi, \quad (56.9)$$

в котором кулоновский интеграл имеет множитель два. Таким образом, различные предположения в двух упомянутых методах приводят к различным системам уравнений. Эти два метода следует скорее рассматривать как различные приближённые решения одной и той же задачи, а не как различные решения одной и той же системы одноэлектронных уравнений.

Ванг¹⁾ применил метод Гайтлера-Лондона к молекуле водорода наиболее тщательным способом. Он использовал волновую функцию водородоподобных атомов в виде $e^{-\alpha r}$, где r — расстояние от электрона до ядра, а α — подходящий параметр экранирования. Лучшее значение энергии связи, полученное этим способом, равно 3,76 eV,

¹⁾ S. C. Wang, Phys. Rev. 31, 579 (1928).

что соответствует $r_{ab} = 1,41a_h$. Эффективный заряд протона Ze связан с a следующим уравнением:

$$Ze = eaa_h.$$

Для лучшего значения a было найдено, что $Z = 1,17$. На первый взгляд может показаться удивительным, что Z больше единицы. Однако следует напомнить, что Z должно увеличиваться для атома гелия от 1 до $27/16$ (см. § 48) при уменьшении r_{ab} от бесконечности до нуля.

С другой стороны, наиболее строгая попытка применения метода Хунда-Мулликена к молекуле водорода принадлежит Гиллераасу¹⁾. В качестве собственной функции он выбрал детерминант, составленный из одноэлектронных решений системы с двумя центрами, подобной H_2^+ . Он предположил также, что заряд этих центров равен $e/2$, а не e , как в H_2^+ , чтобы учесть, таким образом, экранирующее влияние ядер на взаимодействие электронов. Энергия связи, полученная при вычислении среднего значения гамильтонiana молекулы H_2 с помощью этой собственной функции, равна $3,6$ eV для междядерного расстояния $1,40a_h$. Это показывает, что если бы использовался метод Хунда-Мулликена, то уравнение Фока давало бы значение энергии на каждый электрон с точностью, по крайней мере не меньшей чем $0,55$ eV. Учитывая замечания, сделанные в пункте 2 части а), мы можем сказать, что корреляционная энергия каждого электрона H_2 в методе Хунда-Мулликена лежит между $0,55$ и $0,25$ eV.

Таким образом, из этих двух случаев мы можем сделать вывод²⁾, что методы Гайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена, поскольку дело идёт об определении минимальной энергии, приводят примерно к одинаковым результатам. Ошибка в обоих случаях на каждый электрон порядка $0,5$ eV.

§ 57. Молекула лития. После водорода двухатомный литий является самой простой молекулой, состоящей из атомов одного элемента. Вычислений, относящихся к этому вопросу, мы кратко коснёмся.

В первых работах было сделано несколько попыток вычислить энергию связи Li_2 , принимая во внимание только два валентных электрона ($2s$) и считая, что оболочки $1s$ можно рассматривать таким образом, как будто они жёстко закреплены. Взаимодействие между заполненными оболочками различных атомов не учитывалось. Джемс³⁾ первый обратил внимание, что относительно простые методы, использованные при рассмотрении двух валентных электронов, лишь потому приводят к согласию между теоретическим и экспериментальным ($1,14$ eV) значениями энергии связи, что не было принято во внимание взаимодей-

¹⁾ E. Hylleraas, Z. Physik 71, 741 (1931).

²⁾ Другие методы изучения H_2 приведены в обзоре I. H. Van Vleck and A. Sherman, Rev. Modern Phys. 7, 167 (1935).

³⁾ H. M. James, Journ. Chem. Phys. 2, 794 (1934).

стве между заполненными оболочками. Он провёл несколько различных вычислений, которые позволили сделать следующие выводы:

а) Если не учитывается взаимодействие между заполненными оболочками, то с помощью метода, применённого Джемсом и Кулиджем к H_2 , можно получить энергию связи Li_2 , которая оказывается больше, чем экспериментальное значение $1,14 \text{ eV}$. Это происходит по следующим причинам: 1) Если в расчёте принято во внимание влияние оболочек, то ионные остовы будут отталкиваться друг от друга сильнее, чем в случае, когда влияние оболочек не учитывается. Причина дополнительной отталкивающей силы будет рассмотрена в следующем параграфе. 2) Волновая функция, получаемая при варьировании, обычно не удовлетворяет принципу Паули, пока волновые функции заполненных оболочек явно не включены в варьируемую волновую функцию.

б) Если при использовании вариационного метода в варьируемую волновую функцию включены волновые функции заполненных оболочек, то может быть получена энергия связи, равная $0,62 \text{ eV}$. В эту волновую функцию не включены расстояния между электронами, так как в противном случае вычисления сделались бы невыполнимыми.

Работа Джемса, посвящённая Li_2 , интересна с точки зрения теории одноатомных твёрдых тел, так как в обоих случаях имеется много общих черт. Заполненные оболочки имеются во всех представляющих интерес твёрдых телах, и поэтому важно знать, в какой степени можно пренебречь их влиянием. Предыдущее изложение показывает, что если энергия связи играет относительно большую роль, то к проблеме заполненных оболочек необходимо подходить весьма осторожно. Позже станет очевидным, что твёрдые тела обладают несколькими благоприятными особенностями. Самой важной из них является та, что обычно равновесные расстояния в твёрдых телах значительно больше, чем в молекулах. Например, в металлическом литии наименьшее расстояние между атомами равно $5,65 a_h$, в то время как в молекуле оно равно $5,05 a_h$.

§ 58. Взаимодействие заполненных оболочек и силы Ван-дер-Ваальса ¹⁾. В одном случае методы Гайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена тождественны, а именно в случае электронных конфигураций, аналогичных конфигурации заполненных оболочек при их взаимодействии. В этом случае волновая функция синглетного состояния представляет собой простой детерминант, так как волновые функции электронов входят попарно для частиц с противоположными спинами. Детерминант, образованный из волновых функций Гайтлера-Лондона, может быть преобразован так, чтобы удовлетворить условиям Хунда-Мулликена. Мы покажем это на примере взаимодействия двух нормальных атомов гелия; то, что теоремы, относящиеся к этому частному случаю, имеют всеобщую применимость, не вызывает сомнения.

¹⁾ См. обзорную статью Н. Margenau, Rev. Modern. Phys. 11, 1 (1939), где имеется сводка развития теории ван-дер-ваальсовых сил.

Обозначим волновую функцию, имеющую центр в одном из атомов, через ψ_a , а имеющую центр в другом атоме — через ψ_b . Мы можем предположить, что ψ_a и ψ_b обладают следующим свойством симмет-

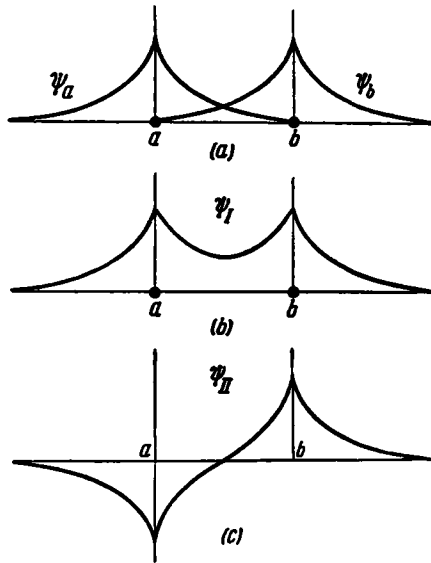


Рис. 128. (а) — две функции Гайтлера-Лондона для H_2 ; их сумма (b) и разность (c) соответствуют функциям Хунда-Мулликена.

рии: они переходят друг в друга, если ядра меняются местами (рис. 128). Запишем тогда волновую функцию молекулы в виде детерминанта

$$\begin{vmatrix} \psi_a(r_1) \eta_{11}(1) & \psi_a(r_2) \eta_{12}(1) & \psi_a(r_3) \eta_{13}(1) & \psi_a(r_4) \eta_{14}(1) \\ \psi_a(r_1) \eta_{11}(-1) & \psi_a(r_2) \eta_{12}(-1) & \psi_a(r_3) \eta_{13}(-1) & \psi_a(r_4) \eta_{14}(-1) \\ \psi_b(r_1) \eta_{11}(1) & \psi_b(r_2) \eta_{12}(1) & \psi_b(r_3) \eta_{13}(1) & \psi_b(r_4) \eta_{14}(1) \\ \psi_b(r_1) \eta_{11}(-1) & \psi_b(r_2) \eta_{12}(-1) & \psi_b(r_3) \eta_{13}(-1) & \psi_b(r_4) \eta_{14}(-1) \end{vmatrix}. \quad (53.1)$$

Следует отметить, что соответствующие элементы в первой и третьей строках имеют одинаковые спиновые функции. То же самое имеет место для второй и четвёртой строк. Добавим третью строку к первой и вычтем первую строку из третьей; повторим ту же операцию со второй и четвёртой строками. После этого мы получим детерминант

$$\begin{vmatrix} \psi_I(r_1) \eta_{11}(1) & \psi_I(r_2) \eta_{12}(1) & \psi_I(r_3) \eta_{13}(1) & \psi_I(r_4) \eta_{14}(1) \\ \psi_I(r_1) \eta_{11}(-1) & \psi_I(r_2) \eta_{12}(-1) & \psi_I(r_3) \eta_{13}(-1) & \psi_I(r_4) \eta_{14}(-1) \\ \psi_{II}(r_1) \eta_{11}(1) & \psi_{II}(r_2) \eta_{12}(1) & \psi_{II}(r_3) \eta_{13}(1) & \psi_{II}(r_4) \eta_{14}(1) \\ \psi_{II}(r_1) \eta_{11}(-1) & \psi_{II}(r_2) \eta_{12}(-1) & \psi_{II}(r_3) \eta_{13}(-1) & \psi_{II}(r_4) \eta_{14}(-1) \end{vmatrix}, \quad (53.2)$$

где

$$\phi_I = \phi_a + \phi_b, \quad \phi_{II} = \phi_a - \phi_b. \quad (58.3)$$

Детерминанты (58.1) и (58.2) тождественны, так как (58.2) образован из (58.1) с помощью сложения разных строк. Но ϕ_I и ϕ_{II} являются волновыми функциями Хунда-Мулликена (см. рис. 128). Следовательно, в этом случае оба метода эквивалентны. В более общем случае детерминант типа (58.1) имеет более высокий порядок, однако строки одинаковой чётности содержат равные спиновые функции. Следовательно, возможно опять скомбинировать строки таким образом, чтобы образовать волновые функции Хунда-Мулликена.

Случай кристалла будет рассмотрен в главе VIII.

Метод Гайтлера-Лондона был применён для вычисления энергии взаимодействия между заполненными оболочками. Для удобства одноэлектронные функции, использованные в этом вычислении, составлены не на основании решений уравнений Фока, а на основании приближённых функций атомарного типа. Мы разберём здесь подробно несколько примеров.

а) *Взаимодействие атомов гелия.* Слэйтер¹⁾ провёл наиболее точное исследование отталкивающей силы между двумя атомами гелия. Он вычислил среднее значение потенциала взаимодействия H_1 двух молекул с помощью полной волновой функции, образованной из подходящей линейной комбинации собственных функций атомарного типа. Его исследование не является строгим применением метода Гайтлера-Лондона, так как использованные им волновые функции атомарного типа не только составлены из одноэлектронных функций, но и содержат расстояния между электронами. В аналитической форме использованная им волновая функция атомарного типа Φ (1,2) такова:

$$\Phi(1,2) = \begin{cases} 1,392 e^{-2(r_1 + r_2) + 0,5r_{12} + 0,0107(r_1^2 + r_2^2)} & (r_1, r_2 < 3), \\ 1,241 e^{-2r_2 - 1,344r_1} r_1^{-0,255} \left(1 + \frac{0,0707}{r_1}\right) & (r_1 > 3; r_2 < 3), \\ 1,241 e^{-2r_1 - 1,344r_2} r_2^{-0,255} \left(1 + \frac{0,0707}{r_2}\right) & (r_2 > 3; r_1 < 3). \end{cases} \quad (58.4)$$

Здесь r_1 , r_2 и r_{12} — расстояния между электронами и ядрами и между электронами, выраженные в боровских радиусах. Обозначим два ядра соответственно a и b : пусть индекс u Φ показывает ядро, около которого находятся электроны. Запишем в этих обозначениях полную антисимметричную волновую функцию для He_2 , которая может быть получена из

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = \Phi_a(1, 2)\Phi_b(3, 4) - \Phi_a(1, 4)\Phi_b(2, 3) - \\ - \Phi_a(2, 3)\Phi_b(1, 4) + \Phi_a(3, 4)\Phi_b(1, 2), \quad (58.5)$$

¹⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339 (1928).

где подразумевается, что Φ имеют соответствующие спиновые множители. Функция (58.5) сводится к (58.3), если $\Phi(1,2)$ может быть представлена в виде произведения одноэлектронных функций.

Потенциал сил отталкивания $V(R)$, полученный из (58.5), является довольно сложной функцией расстояния между ядрами, однако он может быть точно аппроксимирован следующим аналитическим выражением для $R > 2a_h$:

$$V(R) = 481 e^{-\frac{R}{0,412}}, \quad (58.6)$$

где $V(R)$ выражено в электрон-вольтах.

б) *Взаимодействие атомов неона.* Блейк и Мейер¹⁾ использовали одноэлектронные функции атомарного типа, полученные в аналитическом виде с помощью приближённых результатов Брауна²⁾, и определили энергию взаимодействия для двух атомов неона. Запишем радиальные части волновых функций состояний $2s$ и $2p$:

$$\left. \begin{aligned} R_{2s} &= 13,6 e^{-8,22r} - r(14,7 e^{-3,69r} + 4,76 e^{-2,15r}), \\ R_{2p} &= r(17,9 e^{-3,80r} + 2,30 e^{-1,69r}). \end{aligned} \right\} \quad (58.7)$$

В работе Блейка и Мейера были приняты настолько большие расстояния между ядрами, что функции состояний $1s$ двух атомов почти не перекрывались. В таблице LI приведены результаты непосредствен-

Т а б л и ц а L I

R в боровских радиусах	$V(R)$ в eV
3,41	2,15
4,35	0,22
6,05	0,003

ных, хотя и трудоёмких вычислений энергии взаимодействия для трёх значений расстояния между ядрами.

Эти три значения даются следующей простой функцией:

$$1,18 \cdot 10^4 e^{-\frac{R}{0,395}} \quad (58.8)$$

с ошибкой примерно $10^0/0$.

Использование экспоненциального члена для выражения потенциала сил отталкивания ионов в кристаллах, как это сделали Борн и Мейер, некоторым образом оправдывается экспоненциальной зависимостью $V(R)$ от R в обоих рассмотренных случаях.

¹⁾ W. E. Bleick a. J. Mayer, Journ. Chem. Phys. 2, 252 (1934).

²⁾ W. G. Brown (см. § 52).

Эти выражения, дающие отталкивание, не описывают должным образом энергии взаимодействия на больших расстояниях, так как не было учтено уменьшение вероятности нахождения электрона в данном месте, если там уже находится другой электрон. Если произвести подобный учёт, то появляется добавочное выражение для энергии сил притяжения. Так как эта энергия была неявно введена Ван-дер-Ваальсом, когда он предложил своё уравнение состояния для газов, то она называется «энергией сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса».

Рассмотрим энергию¹⁾ сил Ван-дер-Ваальса для двух атомов a и b , которые имеют соответственно m и n электронов и находятся на расстоянии R друг от друга. Мы допустим, что атомы находятся на оси x , и обозначим декартовы координаты электронов (считая каждый раз, что соответствующее ядро находится в начале координат) через $(x_{ai}; y_{ai}; z_{ai})$ для электронов первого ядра и через $(x_{bj}; y_{bj}; z_{bj})$ для электронов второго ядра, где i принимает значения от 1 до m , а j — от 1 до n . Потенциал взаимодействия H_1 двух атомов может быть вычислен непосредственно по законам электростатики и разложен в ряд по степеням декартовых координат. Получаем:

$$\begin{aligned}
 H_1 = & \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left\{ -\frac{e^2}{R^3} (2x_{ai}x_{bj} - y_{ai}y_{bj} - z_{ai}z_{bj}) + \right. \\
 & + \frac{3}{2} \frac{e^2}{R^4} [r_{ai}^2 x_{bj} - x_{ai} r_{bj}^2 + (2y_{ai}y_{bj} + 2z_{ai}z_{bj} - 3x_{ai}x_{bj})(x_{ai} - x_{bj})] + \\
 & + \frac{3}{4} \frac{e^2}{R^5} [r_{ai}^2 r_{bj}^2 - 5r_{ai}^2 x_{bj}^2 - 5r_{bj}^2 x_{ai}^2 - 15x_{ai}^2 x_{bj}^2 + 2(4x_{ai}x_{bj} + y_{ai}y_{bj} + \\
 & \left. + z_{ai}z_{bj})^2] + \dots \right\}. \quad (58.9)
 \end{aligned}$$

Члены, содержащие $1/R^3$, $1/R^4$, $1/R^5$, называются соответственно дипольно-дипольным, дипольно-квадрупольным и квадрупольно-квадрупольным взаимодействиями, поскольку эти члены тождественны энергии взаимодействия мультиполей соответствующего типа.

Выражения (58.6) и (58.8) являются средним значением H_1 для приближённых волновых функций, составленных из волновых функций атомарного типа. Эти формулы можно рассматривать как приближения первого порядка в выражении энергии согласно теории возмущения:

$$E_1(R) = \int \Psi_0^* H_1 \Psi_0 d\tau - \sum_{\alpha} \frac{|\int \Psi_0^* H_1 \Psi_{\alpha} d\tau|^2}{E_0 - E_{\alpha}} + \dots, \quad (58.10)$$

где Ψ_0 — самое нижнее состояние, а Ψ_{α} — более высокие состояния. Следовательно, если мы можем допустить, что высшие члены в разложении (58.10) пренебрежимо малы, то второй член соответствует энергии сил Ван-дер-Ваальса.

¹⁾ F. London, Z. Physik 63, 245 (1930).

Лондон вывел несколько неточное, но зато общее выражение для этой части энергии сил Ван-дер-Ваальса, которая связана с потенциалом сил взаимодействия между диполями в уравнении (58.9). Для простоты он предположил, что невозмущённые волновые функции нормального и возбуждённого состояний могут быть представлены в виде произведения функций различных атомов

$$\Psi = \Phi_a^\mu \Phi_b^\nu, \quad (58.11)$$

где индексы μ и ν обозначают различные состояния атомов. Такое приближение недостаточно, если атомы находятся близко друг к другу, так как оно не удовлетворяет принципу Паули. Однако оно достаточно для больших расстояний между атомами, когда волновые функции различных атомов не перекрываются. При этом интегралы под знаком суммы во втором члене уравнения (58.10) выражаются в сумму произведений интегралов по каждому отдельному атому, потому что каждый из членов в (58.9) представляет собой произведение выражений, содержащих координаты электронов различных атомов. Эти интегралы, относящиеся к одному атому, имеют вид

$$\int \Phi_a^{0\mu} \left(\sum_l x_{al} \right) \Phi_a^\nu d\tau_a \quad (58.12)$$

и играют важную роль в теории оптического излучения (см. гл. V). Они обращаются в нуль, если не разрешён дипольный переход от состояния Φ_a^0 к Φ_a^ν . Имеется тесная связь между интегралами, содержащими $\sum_l x_{al}$, $\sum_l y_{al}$ и $\sum_l z_{al}$, так как Φ — волновая функция сферически симметричных состояний атомов. По этим причинам числитель во втором члене уравнений (58.10) может быть значительно упрощён, и сумма может быть записана в следующем виде:

$$E_{d-a}(R) = 6 \frac{e^4}{R^6} \sum_{\mu\nu} \frac{\left| \left(\sum_l z_{al} \right)_{0\mu} \right|^2 \left| \left(\sum_l z_{bl} \right)_{0\nu} \right|^2}{E_a^0 + E_b^0 - E_a^\mu - E_b^\nu}, \quad (58.13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \left(\sum_l z_{al} \right)_{0\mu} &= \int \Phi_a^{0\mu} \left(\sum_l z_{al} \right) \Phi_a^\mu d\tau, \\ \left(\sum_l z_{bl} \right)_{0\nu} &= \int \Phi_b^{0\nu} \left(\sum_l z_{bl} \right) \Phi_b^\nu d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (58.14)$$

а E — собственные значения энергии волновых функций, которые входят в эти интегралы.

Для того чтобы можно было просуммировать отдельно числитель, иногда заменяют E_a^μ и E_b^ν на средние значения \bar{E}_a и \bar{E}_b . Обычно предполагают, что эти средние значения, которые не могут быть определены независимо от уравнения (58.13), приблизительно равны энергии ионизации атомов. Используя это приближение, перепишем (58.13)

в следующем виде:

$$E_{d-d}(R) = 6 \frac{e^4}{R^6} \frac{\left[\left(\sum_i z_{ai} \right)^2 \right]_{\infty} \left[\left(\sum_j z_{bj} \right)^2 \right]_{\infty}}{E_a^0 + E_b^0 - \bar{E}_a - \bar{E}_b}, \quad (58.15)$$

так как

$$\sum_{\mu} \left| \left(\sum_i z_{ai} \right)_{0\mu} \right|^2 = \left[\left(\sum_i z_{ai} \right)^2 \right]_{\infty} \quad (58.16)$$

Поляризуемость атома α связана с его энергией $E(E)$ в поле с напряжённостью, равной E , следующим соотношением:

$$E(E) = E_0 + \frac{1}{2} \alpha E^2. \quad (58.17)$$

Таким образом, согласно теории возмущения мы имеем

$$\alpha = -2e^2 \sum_{\mu} \frac{\left| \left(\sum_i z_{ai} \right)_{0\mu} \right|^2}{E_0 - E_{\mu}}, \quad (58.18)$$

что приближённо равно:

$$-2e^2 \frac{\left[\left(\sum_i z_{ai} \right)^2 \right]_{\infty}}{E_0 - \bar{E}_a}.$$

Следовательно, уравнение (58.15) может быть приближённо записано в следующем виде:

$$E_{d-d} \cong -\frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \frac{(E_0 - \bar{E}_a)(E_0 - \bar{E}_b)}{(E_a^0 + E_b^0 - \bar{E}_a - \bar{E}_b)} \alpha_a \alpha_b, \quad (58.19)$$

где α_a и α_b — поляризуемости атомов a и b .

Маргенау¹⁾ и Мейер²⁾ использовали аналогичный метод для вычисления той части энергии сил Ван-дер-Ваальса, которая связана со взаимодействием между диполем и квадруполем и между квадруполями. Приведём конечный результат, соответствующий аналогичному члену в формуле (58.19), для взаимодействия диполя с квадруполем

$$E_{d-q} = -\frac{3}{2e^2} \frac{1}{R^8} \frac{\alpha_a \alpha_b^2 (E_a^0 - \bar{E}_a)(E_b^0 - \bar{E}_b)^2 + \alpha_a^2 \alpha_b (E_a^0 - \bar{E}_a)^2 (E_b^0 - \bar{E}_b)}{(E_a^0 + E_b^0 - \bar{E}_a - \bar{E}_b)}. \quad (58.20)$$

Взаимодействие между квадруполями может быть получено аналогичным способом, как это описано в работе Маргенау.

Теперь мы приведём результаты вычислений для водорода и гелия.

¹⁾ Н. Margenaу, Phys. Rev. **38**, 747 (1931); **40**, 387 (1932); см. также цит. выше.

²⁾ J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys. **1**, 270 (1933).

1. Водород. Если $\bar{E} - E_0$ положить равным энергии ионизации $e^2/2a_h$, то для двух атомов водорода уравнение (58.19) принимает вид

$$- \frac{6}{R^6} \frac{e^2}{a_h}, \quad (58.21)$$

где R выражено в боровских радиусах a_h . В этом же приближении полное выражение для энергии Ван-дер-Ваальса вплоть до квадрупольного взаимодействия имеет вид

$$- 6 \frac{e^2}{a_h} \left(\frac{1}{R^6} + \frac{22,5}{R^8} + \frac{236}{R^{10}} \right). \quad (58.22)$$

Это выражение может быть использовано для оценки относительных величин различных членов.

Более точное выражение для энергии взаимодействия между диполями было получено Эйзеншитцом и Лондоном¹⁾ и Слэйтером и Кирквудом²⁾.

Первые непосредственно просуммировали выражение и получили

$$- \frac{6,47}{R^6} \frac{e^2}{a_h}, \quad (58.23)$$

в то время как вторые, применив вариационный метод, нашли:

$$- \frac{6,49}{R^6} \frac{e^2}{a_h}. \quad (58.24)$$

2. Гелий. Маргенау³⁾ вывел формулу для энергии сил Ван-дер-Ваальса в гелии:

$$- 1,62 \frac{e^2}{a_h} \left(\frac{1}{R^6} + \frac{7,9}{R^8} + \frac{30}{R^{10}} \right). \quad (58.25)$$

Слэйтер и Кирквуд⁴⁾ получили более точное выражение для энергии дипольного взаимодействия

$$- \frac{1,59}{R^6} \frac{e^2}{a_h}. \quad (58.26)$$

Сумма (58.26) и (58.6) имеет слабо выраженный минимум с глубиной, равной $0,75 \cdot 10^{-3}$ eV при $5,5 a_h$. Наличие такого минимума делает понятной малую энергию связи жидкого гелия (рис. 129).

Следует также ожидать появления подобного минимума для благородных газов. Блейк и Мейер нашли, что полная энергия взаимодействия атомов неона, которая может быть получена при сложении

¹⁾ R. Eisenschitz u. F. London, Z. Physik 60, 491 (1930).

²⁾ J. C. Slater and J. G. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 (1931).

³⁾ Недавно Маргенау получил исправленную формулу типа (58.25), которую он считает более точным выражением для истинной энергии Ван-дер-Ваальса, чем (58.25) или (58.26), см. Phys. Rev. 55, 1137 (1939).

⁴⁾ Slater a. Kirkwood, *цит. выше*.

(58.8) и (58.19), имеет минимум $1,3 \cdot 10^{-8}$ eV, когда R равно $6,5a_n$. Эти значения грубо согласуются с величинами, полученными из экспериментальных данных Леннарда-Джонса¹⁾.

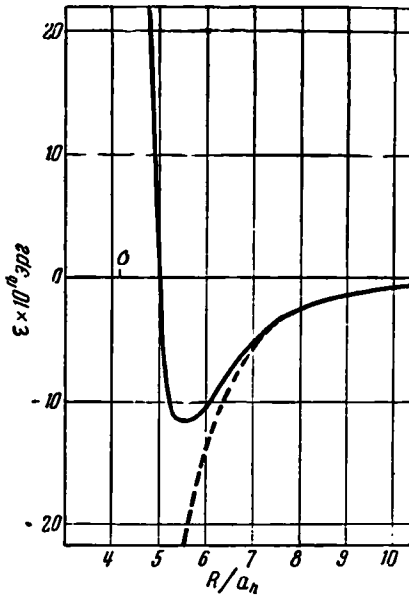


Рис. 129. Полная энергия взаимодействия двух атомов гелия. Пунктирная кривая — энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса. (По Слэйтеру и Кирквуду.)

§ 59. Валентность молекул²⁾. Объяснение инертности атомов благородных газов при их взаимодействии друг с другом по сути дела дано в предыдущем параграфе, так как там показано, что атомы с заполненными оболочками испытывают очень слабое притяжение. Аналогичная задача возникает в связи с поведением таких молекул, как H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , потому что они также образуют устойчивые структуры, слабо взаимодействующие друг с другом. Так как эти молекулы образуют важные типы твёрдых тел, то вышеуказанная проблема имеет для нас большее значение.

Слабые молекулярные силы, повидимому, совпадают с силами Ван-дер-Ваальса, действующими в благородных газах. Вычисления, оправдывающие это допущение, приведены в § 88 главы X. Однако

¹⁾ См. обзор J. E. Lennard-Jones, *Physica* 4, 941 (1937).

²⁾ См. обзорную статью J. H. Van Vleck a. A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.* 7, 167 (1935).

проблема объяснения внутренней устойчивости этих молекул не так проста, чтобы её можно было решить количественно. Количественное решение этой проблемы можно получить, решая уравнение Шрёдингера для молекулярной системы с большей степенью точности, чем это возможно в настоящее время, так как внутримолекулярная энергия связи наиболее устойчивых молекул по порядку величины 1 eV на электрон.

Физико-химики пытались избежать некоторых из этих трудностей, связанных с точным решением уравнения Шрёдингера, при помощи полуэмпирических методов. Обычно эти методы исходят из одноэлектронных моделей. Матричные элементы, входящие в теоретические результаты, разумным образом заменяются величинами, полученными из экспериментальных данных. На основании того, что нам известно о точности одноэлектронных приближений, можно сомневаться, дадут ли действительные вычисления, основанные на этих одноэлектронных моделях, такое же согласие с экспериментальными результатами, как это получается согласно полуэмпирическим методам. Однако позже старые теории валентности были настолько улучшены, что они стали играть большую роль при объяснении многих свойств молекул. Мы приведём некоторые из качественных результатов этих методов в том разделе главы XIII, который посвящён валентным кристаллам.

ГЛАВА VIII

ПРИБЛИЖЕНИЕ ТЕОРИИ ЗОН

§ 60. Качественное рассмотрение с помощью модели зон. До появления квантовой механики малую электронную проводимость изоляторов объясняли тем, что в них валентные электроны локализованы в определённых атомах или молекулах и не могут перескакивать с одного атома на другой. С другой стороны, считали, что в металлах электроны могут свободно перемещаться сквозь металлическую решётку, и этим объясняли большую проводимость металлов. Если мы попытаемся использовать эти качественные замечания для объяснения как проводимости, так и энергии сцепления твёрдых тел, то мы встретимся с существенными трудностями, если не будем предполагать, что в каждом типе твёрдых тел силы связи возникают по существенно различным причинам.

Допустим, например, что имеется лишь два типа сил взаимодействия между атомами, а именно: а) электростатические силы между распределениями связанных зарядов и б) силы, связанные с наличием свободных электронов, играющие большую роль в металлах. С помощью сил а) можно объяснить сцепление и изолирующие свойства ионных и молекулярных кристаллов. Мы можем предположить, как это и делается в теории Маделунга-Борна, что ионные кристаллы состоят из ионов и что сцепление возникает главным образом из-за их электростатического притяжения. Аналогично мы можем предположить, что молекулы, образующие молекулярный кристалл, электростатически нейтральны, а энергия сил сцепления возникает из-за мультипольных сил электростатического типа. Так как эти силы должны быть слабее, чем силы взаимодействия ионов, то мы можем понять, почему энергия сил сцепления молекулярных кристаллов сравнительно мала.

Рассматривая валентные кристаллы изоляторов, например алмаз, мы встречаемся с трудностями. В этом случае атомы электрически нейтральны, как в молекулярных кристаллах, а сцепление столь же велико, как в ионных кристаллах и металлах. Эта трудность устраняется в классической теории предположением о действии наряду с силами а) и б) ещё валентных сил, обеспечивающих большие силы сцепления в алмазе и кварце.

Как и во многих других случаях, когда классические взгляды приводили к усложнениям, введение квантовой механики привело к сравнительно простой картине. В частности, зонная теория твёрдого тела, основанная на модели Блоха и развитая рядом авторов¹⁾, оказалась очень плодотворной при объяснении многих свойств твёрдых тел, которые нельзя было как следует понять до этого. Напомним, что модель Блоха основана на одноэлектронном приближении, в котором амплитуда одноэлектронной функции в эквивалентных положениях в каждой элементарной ячейке одинакова. В следующем параграфе мы увидим, что эти функции имеют вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (60.1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор с компонентами x, y, z , $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет периодичность решётки, а \mathbf{k} — волновой вектор. \mathbf{k} можно выразить через постоянные обратной решётки (см. § 22), если для определения функций (60.1) использовать граничные условия Борна-Кармана.

В простейшем случае $\chi_{\mathbf{k}}$ постоянно, так что $\psi_{\mathbf{k}}$ является волновой функцией свободного электрона, для которого энергия связана с волновым вектором соотношением

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (60.2)$$

(рис. 130). Это приближение соответствует теории металлов Зоммерфельда, рассмотренной в главе IV. Мы увидим, что применение этой функции эквивалентно утверждению, что поле Хартри-Фока для электронов постоянно, — условие, почти выполняющееся для многих простых металлов.

В случае, соответствующем сильно связанным электронам внутренних оболочек, $\chi_{\mathbf{k}}$ в элементарной ячейке равно нулю всюду, кроме непосредственной окрестности того атома, внутренние оболочки которого рассматриваются. В этом случае оказывается, что часть $\chi_{\mathbf{k}}$ вблизи атома совпадает с волновой функцией внутренней оболочки

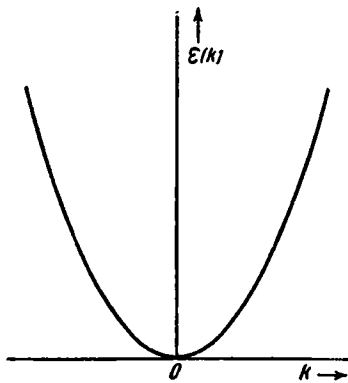


Рис. 130. Кривая $\varepsilon(\mathbf{k})$ для совершенно свободных электронов.

1) Качественно существование зон (полос) было впервые указано М. Дж. О. Стреттом [M. J. O. Strutt, *Ann. d. Phys.* **84**, 485 (1927); **85**, 129 (1928)]. Картина зон была развита Бриллюэном [L. Brillouin, *Comptes Rendus* **191**, 198, 292 (1930); *Journ. phys.* (VII), **1**, 377 (1930); см. также Квантовая статистика. ОНТИ, 1934 (Харьков—Киев)], Морзе [P. M. Morse, *Phys. Rev.* **35**, 1310 (1930)], Пайерлсом [R. Peierls, *Ann. Phys.* **4**, 121 (1930); см. также *Ergebnisse exakt. Natur* **11**, 264 (1932)], Кронигом и Пенни [R. de L. Kronig and W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.* **130**, 499 (1931)].

свободного атома. Кроме того, энергия $\epsilon(\mathbf{k})$ практически не зависит от \mathbf{k} , но различна в зависимости от типа электрона внутренней оболочки.

В промежуточных случаях, когда $\chi_{\mathbf{k}}$ не постоянно, но и не локализовано в одном месте, энергия $\epsilon(\mathbf{k})$ не является всюду квазинепрерывной функцией \mathbf{k} , как в случае свободного электрона. Вместо этого $\epsilon(\mathbf{k})$ распадается на зоны (полосы), т. е. квазинепрерывно в широких областях изменения \mathbf{k} и претерпевает разрывы при определенных значениях \mathbf{k} . Области непрерывности лежат между концентрическими полиэдрами в \mathbf{k} -пространстве с центрами в начале координат; точки разрыва непрерывности лежат на поверхностях полиэдров. В следующих параграфах мы рассмотрим соотношения, из которых можно определить форму этих полиэдров. Области между полиэдрами называются «зонами», а полиэдры называются «границами зон». Величина скачка на границе зоны зависит от степени отклонения $\chi_{\mathbf{k}}$ от постоянного значения; для совершенно свободных электронов она равна нулю. На рис. 131 показан типичный ход $\epsilon(\mathbf{k})$ вдоль прямой, проходящей через точку $\mathbf{k}=0$. Разрывы имеют место в точках пересечения этой линии с полиэдрами.

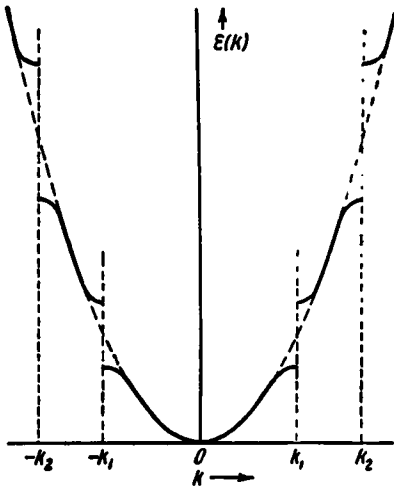


Рис. 131. Типичный вид кривой $\epsilon(\mathbf{k})$ для не совсем свободных электронов. Кривая соответствует значениям \mathbf{k} на прямой, проходящей через начало координат в \mathbf{k} -пространстве. Разрывы непрерывности имеют место в точках k_1 и k_2 , где эта прямая пересекается с многогранниками, являющимися границами зон. Положение этих точек зависит от направления прямой в \mathbf{k} -пространстве. Пунктирная парабола соответствует кривой $\epsilon(\mathbf{k})$ для совершенно свободных электронов (см. рис. 130).

При этом переходе скачки $\epsilon(\mathbf{k})$ всё растут и растут, пока $\epsilon(\mathbf{k})$ не становится постоянным в каждой зоне.

Образуя из функций Блоха антисимметричную волновую функцию, мы можем в силу принципа Паули приписать её при данном \mathbf{k} не более чем двум электронам. Следовательно, для того чтобы всем электронам в твёрдом теле приписать волновые функции, мы должны использовать большое число различных значений \mathbf{k} . Мы будем говорить,

что уровни заняты, если электронам приписаны соответствующие этим уровням волновые функции. Мы будем считать, так же как и при рассмотрении атомов и молекул, что в нормальном состоянии системы низшие энергетические одноэлектронные состояния заполнены, насколько это возможно. Оказывается, что число состояний в каждой зоне является целым кратным числа элементарных ячеек в кристалле. Следовательно, может оказаться, что совокупность зон с малой энергией («низко лежащих» зон) совершенно заполнена, а зоны с большей энергией совсем пусты. Для того чтобы такая картина имела место в низшем состоянии, должны выполняться следующие условия:

а) Число электронов должно в точности равняться числу состояний в целом числе зон. Оказывается, это условие выполняется во всех изоляторах и щелочно-земельных металлах и не выполняется в щелочных металлах, потому что в них в каждой зоне в два раза больше состояний, чем электронов.

б) В наивысшей заполненной зоне не должно быть энергетических уровней, лежащих выше низших уровней следующей зоны. Если эти полосы перекрываются, то энергия системы может понизиться при переходе электронов с высших уровней последней заполненной зоны на более низкие уровни следующей зоны. В щелочно-земельных металлах условие б) не выполняется, что препятствует полному заполнению зон.

Рассмотрим различные свойства веществ, в которых заняты зоны полностью и неполностью. В обоих случаях электроны обычно разбиваются на пары таким образом, что каждому электрону, движущемуся в заданном направлении, соответствует электрон, движущийся в противоположном направлении с той же скоростью. Следовательно, ток, который несёт с собой каждый электрон, компенсируется током, соответствующим другому электрону, и общий ток в твёрдом теле как целом равен нулю. В веществе с неполностью заполненными зонами легко нарушить это статистическое равновесие; налагая слабое электростатическое поле, можно заставить электроны перескочить на близлежащие незанятые уровни; при этом средняя скорость изменяется от нуля до некоторого конечного значения. Такого рода смещение статистического равновесия было описано в главе IV при рассмотрении теории проводимости Лоренца-Зоммерфельда. Если же, наоборот, зоны в твёрдом теле заполнены полностью, то наивысшие занятые состояния отличаются от незанятых на несколько электрон-вольт. В этом случае для того, чтобы заставить электроны перескочить с занятых уровней на незанятые, потребовалось бы очень сильное электрическое поле. Поэтому кристалл с полностью заполненными зонами является изолятором, хотя его электроны и перемещаются в кристаллической решётке.

Мы видим, таким образом, что электрические свойства двух веществ с аналогичными одноэлектронными функциями могут резко отличаться. В связи с этим мы можем ожидать, что одноэлектронные

функции для алмаза и металлов аналогичны, так что в обоих случаях силы сцепления имеют аналогичное происхождение.

Поскольку введение зонной модели позволяет видоизменить классическое понятие «связанных электронов» в валентных кристаллах, естественно задаться вопросом, должны ли мы оставить это классическое понятие, рассматривая ионные и молекулярные кристаллы. На этот вопрос можно ответить вполне определённо в обоих случаях. В ионных кристаллах классическая картина является хорошим приближением, но не является строгой, так как волновые функции валентных электронов не полностью локализованы у катионов. Это значит, что функции Блоха для ионных кристаллов обладают аналогичными свойствами, что и для металлов. Проводимость отсутствует из-за способа заполнения зон, а не из-за того, что электроны не могут двигаться от одного атома к другому. Так как в молекулярных кристаллах амплитуда волновых функций в области между молекулами безусловно мала, то мы должны были бы ожидать, что электронная проводимость невелика, даже если бы не существовало зонной структуры. Тем не менее, решающую роль в полном запрещении электронной проводимости играет наличие заполненных зон.

Следует иметь в виду, что зонная модель основана на некотором приближении. Хотя она и даёт модель твёрдого тела, годную для описания многих важных свойств простым и непосредственным способом, это описание не является совершенным и может привести к неправильным выводам, если не соблюдать достаточной осторожности. В частности, она неприменима без оговорок к задачам, касающимся возбуждённых состояний изоляторов, по причинам, которые будут рассмотрены в главе XII.

§ 61. Связь между зонной структурой и симметрией кристалла. Так как понятие зонной структуры основано на частном типе одноэлектронного приближения, то желательно выявить те свойства уравнений Фока-Хартри, которые приводят в этом случае к существованию зон. Ответ на этот вопрос сравнительно прост: зонная структура характерна для любого уравнения, определяющего собственные значения, в котором оператор остаётся инвариантным относительно основных трансляций решётки. Таким образом, собственные значения E любого уравнения вида

$$H\psi = E\psi, \quad (61.1)$$

где H обладает кристаллографической симметрией, практически непрерывны, кроме определённых запрещённых областей. По этому вопросу может быть проведено очень изящное и полезное рассмотрение с помощью теории групп¹⁾, в которое мы вдаваться не будем. Вместо

¹⁾ Рассмотрение зонной структуры с точки зрения теории групп проведено в следующих работах: F. Seitz, *Ann. Math.* **37**, 17 (1936); L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski a. E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936); C. Herring, *Phys. Rev.* **52**, 361 (1937); **52**, 365 (1937); M. I. Chodorow a. M. F. Manning, *Phys. Rev.* **52**, 731 (1937).

этого мы рассмотрим несколько примеров уравнений типа (61.1), в которых выполняются условия симметрии, требуемые для существования зонной структуры. На этих примерах мы выясним общие условия, определяющие в любом случае точный вид зонной структуры.

Случай а). Одномерная решётка осцилляторов в классической механике. Одной из простейших задач, в которой проявляются зонные свойства, является определение типов колебаний длинной одномерной цепочки частиц с гармоническими силами взаимодействия. Некоторые частные случаи этой задачи были разобраны в § 21 главы III. Мы их рассмотрим здесь снова.

Рассмотрим сначала случай, когда массы частиц одинаковы, а расстояние между ними равно a . Уравнения движения в этом случае имеют вид

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -\mu [(x_n - x_{n-1}) - (x_{n+1} - x_n)], \quad (61.2)$$

где x_n — смещение n -го атома из положения равновесия, μ — постоянная Гука для взаимодействия между соседними частицами, а m — масса частицы. Так как мы ищем решения, периодические во времени, то (61.2) можно переписать в виде

$$-m (2\pi\nu)^2 x_n = -\mu [(x_n - x_{n-1}) - (x_{n+1} - x_n)]. \quad (61.3)$$

Это уравнение относится к типу (61.1), так как x_n мы можем считать компонентами некоторого вектора

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \\ x_{n+1} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (61.4)$$

С помощью (61.4) можно переписать уравнение (61.3) в форме

$$\sum_m M_{nm} X_m = -\nu^2 X_n \quad (61.5)$$

или

$$M \cdot X = -\nu^2 X, \quad (61.5a)$$

где M — тензор или матрица с компонентами

$$M_{n,n} = -\frac{2\mu}{4\pi^2 m}, \quad M_{n,m} = 0, \quad m \neq \begin{cases} n \\ \text{или} \\ n \pm 1 \end{cases}$$

$$M_{n,n+1} = M_{n-1,n} = \frac{\mu}{4\pi^2 m}.$$

Очевидно, матрица M обладает симметрией решётки, так как уравнения (61.2) одинаковы для всех частиц решётки. Решения этих уравнений имеют вид

$$x_n = Ae^{2\pi i n a}. \quad (61.6)$$

Здесь σ — волновое число l/Na , где l — любое целое число, а N — число ячеек в решётке. Соответствующая (61.6) частота

$$\nu_l = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{m}} |\sin \pi \sigma a|. \quad (61.7)$$

Независимые значения l можно взять изменяющимися в пределах от $-N/2$ до $+N/2$. Функция (61.7) для соответствующей области σ графически изображена на рис. 92. В этой кривой не проявляется разрывный характер зонной структуры, так как здесь имеется лишь одна зона.

Рассмотрим теперь обобщённую задачу наличия двух различных масс в элементарной ячейке. Если частицы, которые мы перенумеруем целыми числами от 0 до $2N$, находятся на равном расстоянии $a/2$ друг от друга, то нормальные колебания имеют вид

$$\left. \begin{aligned} x_{2n} &= Be^{2\pi i \sigma \left(\frac{2n}{2} a\right)}, \\ x_{2n+1} &= Ae^{2\pi i \sigma \left(\frac{2n+1}{2} a\right)}, \end{aligned} \right\} \quad (61.8)$$

где волновое число σ равно опять l/Na . Частоты и постоянные A и B можно определить, решая соответствующие вековые уравнения второго порядка, как было сделано в § 21. Тогда получим

$$4\pi^2 \nu^2 = \frac{\mu}{mM} (M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos 2\pi \sigma a}),$$

где за область независимого изменения σ можно взять интервал от $-1/a$ до $1/a$; полученный результат показан на рис. 93. При $\sigma = \pm 1/2a$ имеют место разрывы непрерывности, характерные для зонной структуры, так что в этом случае имеются две зоны.

Если в элементарную ячейку добавить ещё одну массу, так что расстояние между соседними массами станет равно $a/3$, то новые нормальные координаты будут

$$\left. \begin{aligned} x_{3n} &= Ae^{2\pi i \sigma \frac{3n}{3} a}, \\ x_{3n+1} &= Be^{2\pi i \sigma \frac{3n+1}{3} a}, \\ x_{3n+2} &= Ce^{2\pi i \sigma \frac{3n+2}{3} a} \end{aligned} \right\} \quad (61.9)$$

и т. д. (массы пронумерованы от 0 до $3N$). В этом случае имеются три зоны, так как разрывы непрерывности происходят при $\sigma = \pm \frac{1}{2a}$ и $\pm \frac{1}{a}$. Следует заметить, что уравнения (61.6), (61.8) и (61.9) можно записать в виде

$$x(\xi) = \chi(\xi) e^{2\pi i \sigma \xi}, \quad (61.10)$$

где ξ — координата, определяющая положение данной массы, $x(\xi)$ — смещение массы от положения равновесия, а $\chi(\xi)$ — разрывная функция с периодом a , принимающая отличные от нуля значения лишь в точках, где находятся атомы. Так, в случае уравнения (61.9) χ равно A при $\xi = \frac{3na}{3}$, B — при $\xi = (3n+1)\frac{a}{3}$, C — при $\xi = (3n+2)\frac{a}{3}$ и нулю во всех остальных точках. Функция (61.10) имеет, очевидно, тот же вид, что и функция (61.1).

Если мы будем продолжать прибавлять всё новые массы в единичную ячейку, то в конце концов окажется удобным введение функции плотности $\rho(\xi)$ и «силовой функции» $\mu(\xi)$ — непрерывных функций с периодом a . Нормальная координата должна по-прежнему записываться в виде (61.10), но $\chi(\xi)$ должна быть теперь непрерывной функцией от ξ с периодом a . Тогда независимые типы колебаний соответствуют значениям σ от $-\infty$ до $+\infty$, а ν^2 терпит разрыв каждый раз, когда $\sigma = \pm r/2a$, где r — любое целое число. Этот случай, в котором, очевидно, имеется бесконечное число зон, изображён схематически на рис. 132. $x(\xi)$ удовлетворяет дифференциальному волновому уравнению

$$-4\pi^2 \nu^2 x = \frac{\mu}{\rho} \frac{d^2 x}{d\xi^2},$$

имеющему собственные значения того же типа, как и уравнение (61.1).

Случай б). Одномерное уравнение Шрёдингера.

1. Общее рассмотрение Крамерса. Из многих методов, показывающих, что собственные значения уравнения Шрёдингера имеют

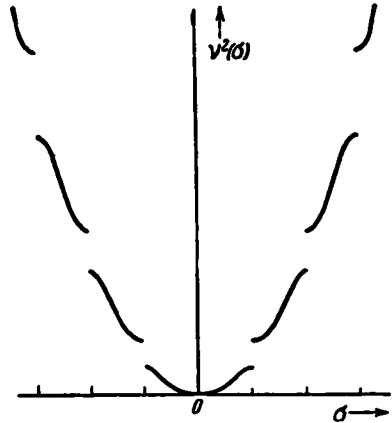


Рис. 132. Кривая $\nu^2(\sigma)$ для нормальных колебаний сплошной струны с периодически меняющимися плотностью и упругой постоянной (расширенная зонная схема). Если бы струна была совершенно однородной, то кривая $\nu^2(\sigma)$ имела бы вид параболы. Эту кривую следует сравнить с изображённой на рис. 131.

структуру зон при периодической потенциальной функции, мы изберём особенно удобный метод Крамерса ¹⁾.

Пусть задано уравнение

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + [E - V(x)]\psi = 0, \quad (61.11)$$

где

$$V(x+a) = V(x). \quad (61.12)$$

Тогда, если $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ — решения уравнения, то функции $\psi_1(x+a)$ и $\psi_2(x+a)$ являются также решениями. Так как уравнение второго порядка имеет лишь два независимых решения, то должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \psi_1(x+a) &= a_{11}\psi_1(x) + a_{12}\psi_2(x), \\ \psi_2(x+a) &= a_{21}\psi_1(x) + a_{22}\psi_2(x), \end{aligned} \quad (61.13)$$

если $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ независимы. Из этих уравнений мы можем вывести соотношение

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x+a) & \psi_2(x+a) \\ \psi_1'(x+a) & \psi_2'(x+a) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(x) & \psi_2(x) \\ \psi_1'(x) & \psi_2'(x) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad (61.14)$$

где $\psi' = \frac{d\psi}{dx}$. Но детерминант

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x) & \psi_2(x) \\ \psi_1'(x) & \psi_2'(x) \end{vmatrix} \quad (61.15)$$

(так называемый *детерминант Вронского*) является в настоящем случае постоянным ²⁾. Отсюда мы можем заключить, что

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 1. \quad (61.16)$$

Мы можем теперь выбрать такие линейные комбинации φ_1 и φ_2 функций ψ_1 и ψ_2 , которые удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \varphi_1(x+a) &= \lambda_1\varphi_1(x), \\ \varphi_2(x+a) &= \lambda_2\varphi_2(x). \end{aligned} \quad (61.17)$$

Коэффициенты λ_1 и λ_2 можно выразить через коэффициенты a_{ik} в (61.13) с помощью уравнения

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + 1 = 0. \quad (61.18)$$

¹⁾ Н. А. Крамерс, Physica 2, 483 (1935).

²⁾ См., например, Уиттекер и Ватсон, Курс современного анализа, ГТТИ, 1933. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III.

Величина $\mu = a_{11} + a_{22}$ действительна, так как в качестве ψ_1 и ψ_2 можно всегда взять действительные функции.

Крамерс различает три случая: $|\mu| > 2$, $|\mu| < 2$ и $|\mu| = 2$, которые мы рассмотрим отдельно.

1) Когда $|\mu| > 2$, то корни уравнения (61.18) действительны и различны, так что φ_1 и φ_2 удовлетворяют уравнениям

$$\varphi_1(x+a) = \lambda_1 \varphi_1(x), \quad \varphi_2(x+a) = \frac{1}{\lambda_1} \varphi_2(x). \quad (61.19)$$

2) Когда $|\mu| < 2$, то корни являются комплексно сопряженными, и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(x+a) &= e^{i\alpha} \varphi_1(x), \\ \varphi_2(x+a) &= e^{-i\alpha} \varphi_2(x). \end{aligned} \right\} \quad (61.20)$$

Можно без труда показать, что в этом случае φ_1 и φ_2 комплексно сопряжены друг другу.

3) Когда $|\mu| = 2$, то $\lambda = \pm 1$, оба корня равны, и уравнения (61.17) заменяются следующими:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(x+a) &= \pm \varphi_1(x), \\ \varphi_2(x+a) &= \pm \varphi_2(x) + b\varphi_1(x). \end{aligned} \right\} \quad (61.21)$$

Таким образом, обе функции удовлетворяют уравнению

$$\varphi(x+a) = \pm \varphi(x) \quad (61.21a)$$

лишь при $b=0$.

В случае 1) отношение

$$\frac{\varphi(x+na)}{\varphi(x)} \quad (61.22)$$

становится, очевидно, бесконечным при n , стремящемся к $+\infty$ или $-\infty$. Поэтому функции такого типа должны быть исключены, если периодическое поле простирается по всей области изменения x от $-\infty$ до $+\infty$.

В случае 2) обе функции периодические и удовлетворяют соотношению

$$|\varphi(x+a)| = |\varphi(x)|.$$

Эти решения допустимы, поскольку они остаются конечными в любой элементарной ячейке.

В случае 3) имеется по крайней мере одно решение типа (61.21a), а может быть и два, в зависимости от того, равно b нулю или нет.

Решения соответствуют в случае 1) недопустимым областям энергии, а в случаях 2) и 3) — допустимым. Мы увидим, что функции, соответствующие случаю 3), связаны либо с точками в k -пространстве,

лежащими на границах зон, либо с такими точками, как $\sigma = 0$, для которых решения имеют период a .

Следует отметить, что решения, соответствующие случаю 1), не всегда должны отбрасываться, если периодические поля не простираются в бесконечность; в случае конечного поля, соответствующем реальным кристаллам, волновые функции, соответствующие некоторым значениям E

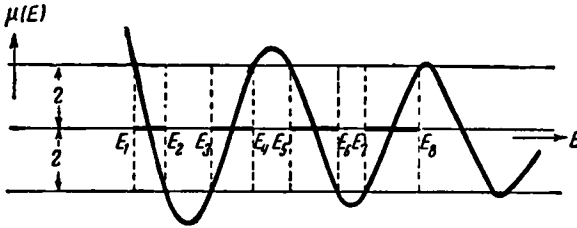


Рис. 133. Кривая $\mu(E)$. Допустимые значения E соответствуют областям, где μ заключено между $+1$ и -1 . (По Крамерсу.)

в допустимой области, могут и не расходиться. В этом случае, впервые указанным И. Е. Таммом, функции вблизи границы решётки достигают максимума по абсолютной величине и быстро убывают по обе стороны от этой точки. Мы рассмотрим эти решения ниже, в § 70.

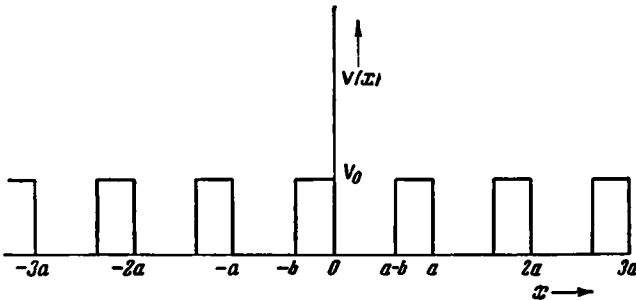


Рис. 134. Одномерный периодический потенциал по Кронигу и Пенни.

Крамерсу удалось выразить величины μ , $\frac{d\mu}{dE}$ и $\frac{d^2\mu}{dE^2}$ через интегралы, содержащие функции φ_1 и φ_2 . Из этих выражений он нашёл, что $\mu(E)$ имеет вид, показанный на рис. 133. При $E \rightarrow \infty$ кривая $\mu(E)$ хорошо описывается функцией $2 \cos a\sqrt{E}$, а при $E \rightarrow -\infty$ функцией $e^{a\sqrt{-E}}$. В промежуточной области $\mu(E)$ изменяется от значений, больших 2, до значений, меньших -2 , как видно из рисунка. Поэтому получаются чередующиеся непрерывные полосы допустимых и недопустимых уровней энергии. При больших положительных значениях E полосы недо-

пустимых значений энергии становятся исчезающе малы. Все значения E , лежащие достаточно далеко в отрицательной области, недопустимы в силу монотонного нарастания μ в этом направлении.

2. Случай Кронига и Пенни. Один из простейших примеров одномерного периодического поля был рассмотрен Кронигом и Пенни¹⁾. Этот пример заслуживает внимания, так как в нём непосредственно проявляются общие свойства зонной структуры. Рассмотрим периодический потенциал (рис. 134), для которого

$$\begin{aligned} V &= V_0, & -b \leq x \leq 0, \\ V &= 0, & 0 < x \leq a - b \\ V(x + a) &= V(x). \end{aligned} \quad (61.23)$$

Таким образом, V имеет постоянное значение V_0 в области длиной b в каждой элементарной ячейке. В областях, где V равно нулю, общее решение уравнения Шрёдингера имеет вид

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad (61.24)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

а в другой области

$$\psi_2 = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad (61.25)$$

где

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

Так как мы ищем решения, относящиеся к типу 2) Крамерса, то

$$\left. \begin{aligned} \psi_2(-b) &= e^{-\lambda a} \psi_1(a - b), \\ \psi_2'(-b) &= e^{-\lambda a} \psi_1'(a - b), \end{aligned} \right\} \quad (61.26)$$

где $\lambda/2\pi$ — волновое число. Кроме того,

$$\left. \begin{aligned} \psi_2(0) &= \psi_1(0), \\ \psi_2'(0) &= \psi_1'(0) \end{aligned} \right\} \quad (61.27)$$

в силу требования непрерывности при $x=0$. Подставляя (61.24) и (61.25) в (61.26) и (61.27), мы получим из условия совместности соотношение

$$\cos \lambda a = \frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \operatorname{sh} \beta b \sin \alpha(a - b) + \operatorname{ch} \beta b \cos \alpha(a - b), \quad (61.28)$$

из которого можно определить допустимые значения E .

¹⁾ Kronig a. Penney, там же, 499 (1931). См. также Rojansky, *Introductory Quantum Mechanics*, Ses. 49, New-York, 1938.

Следуя Кронигу и Пенни, мы можем теперь ввести упрощающие условия

$$\begin{aligned} b &\rightarrow 0, \\ V_0 &\rightarrow \infty, \end{aligned}$$

потребовав, чтобы при предельном переходе величина

$$\frac{mV_0}{\hbar^2} b(a-b) \quad (61.29)$$

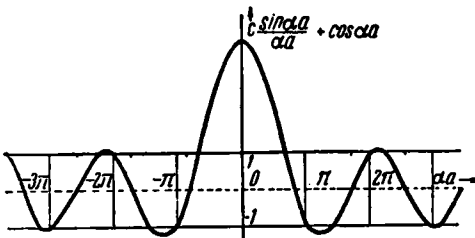
оставалась конечной. Это ограничение обеспечивает конечность площади кривой потенциала $V_0 b$. При этих предположениях величина βb в (61.28) равна

$$\sqrt{\frac{2cb}{a-b}},$$

где c — предельное значение величины (61.29). Уравнение (61.28) переходит в пределе при $b \rightarrow 0$ в уравнение

$$\cos \lambda a = \frac{c}{aa} \sin aa + \cos aa. \quad (61.30)$$

Этому уравнению можно удовлетворить всегда, когда значение правой части лежит в пределах от -1 до $+1$, так как тогда λ принимает действительное значение.



Как видно из рис. 135, мы получаем зоны допустимых значений энергии, которые всё сближаются, по мере того как E стремится к бесконечности. Можно убедиться, что отношение коэффициентов A и B в (61.24) равно

Рис. 135. Функция $\left\{ c \frac{\sin aa}{aa} + \cos aa \right\}$. Допустимые значения E соответствуют тем значениям $aa = \sqrt{2mE}/\hbar$, при которых эта функция заключена между -1 и $+1$. Как видно из рисунка, с ростом E запрещённые области становятся всё меньше и меньше. Эта кривая аналогична изображённой на рис. 133. (По Кронигу и Пенни.)

$$-\frac{A}{B} = \frac{1 - e^{-i(\lambda+x)a}}{1 - e^{-i(\lambda-x)a}} \quad (61.31)$$

в области изменения x от 0 до a . Значения A и B в любой другой области изменения x , например от na до $(n+1)a$, можно

получить, умножая их значения из (61.31) на $e^{i\lambda(n+1)a}$.

Случай в). Двумерное уравнение Шрёдингера. Рассмотрев три двумерных типа, мы сможем получить некоторые важнейшие принципы теории зонной структуры. В первом случае, исследованном Бриллюэном¹⁾, практически рассматриваются свободные электроны. В этом слу-

¹⁾ См. Бриллюэн, Квантовая статистика, *цит. выше.*

чае периодический потенциал можно считать малым возмущением. Во втором случае периодический потенциал больше, чем в первом, но может быть представлен в виде

$$V(x, y) = V_x(x) + V_y(y) + V_p(x, y), \quad (61.32)$$

где $V_x(x)$ и $V_y(y)$ велики по сравнению с $V_p(x, y)$. В этом случае, если пренебречь членом $V_p(x, y)$, переменные в уравнении Шрёдингера разделяются. Зоны, получающиеся при добавлении V_p с помощью теории возмущений, обычно не имеют того же вида, что и в случае Бриллюэна. Однако мы увидим, что эти две совокупности можно сделать совпадающими при подходящей перегруппировке. Третий рассматриваемый случай является более общим; методы теории возмущений для него неприменимы.

1. Случай Бриллюэна. Предположим, что уравнение Шрёдингера имеет форму

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + [V(x, y) - E] \psi = 0.$$

Для простоты разберём случай, когда $V(x, y)$ имеет период a в обоих направлениях x и y . Тогда нормированные невозмущённые функции имеют вид

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (61.33)$$

где S — площадь решётки, которую мы будем считать равной площади квадрата с ребром Na . Принимая граничные условия Борна-Кармана, мы получим допустимые значения для компонент k :

$$k_x = \frac{n_x}{Na}, \quad k_y = \frac{n_y}{Na}, \quad (61.34)$$

где n_x и n_y — произвольные целые числа. Невозмущённая энергия, соответствующая волновой функции (61.33), равна

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (61.35)$$

и весь энергетический спектр выше нуля является квази непрерывным.

С точностью до первой степени возмущающих величин собственные функции уравнения (61.32) равны

$$\psi_k(x, y) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{k'} \frac{\left[\frac{1}{S^{\frac{3}{2}}} \int e^{-2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(x', y') e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} dx' dy' \right] e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{E_k^0 - E_{k'}^0}, \quad (61.36)$$

где суммирование производится по всем значениям k'_x и k'_y , а интегрирование — по всей решётке. Интегралы в (61.36) можно упростить, используя трансляционную симметрию

$$\int_{\mathfrak{S}} e^{2\pi i (k-k') \cdot r} V(x, y) dx dy = \left[\int_{\mathfrak{A}} e^{2\pi i (k-k') \cdot r} V(x, y) dx dy \right] \sum_{\mathfrak{a}} e^{2\pi i (k-k') \cdot \mathfrak{a}}, \quad (61.37)$$

где \mathfrak{a} — вектор

$$\mathfrak{a} = \begin{pmatrix} na \\ ma \end{pmatrix} \quad (m, n = 0, 1, 2, \dots, N),$$

а интеграл в правой части берётся по элементарной ячейке, т. е. в областях изменения x и y от 0 до a . Сумма в (61.37) тождественно обращается в нуль всегда, кроме случаев, когда вектор $k - k'$ удовлетворяет соотношению

$$\left. \begin{aligned} (k_x - k'_x) a &= p_x, \\ (k_y - k'_y) a &= p_y, \end{aligned} \right\} \quad (61.38)$$

где p_x и p_y — целые числа. Впредь мы будем обозначать буквой K волновые векторы, скалярные произведения которых на векторы основных трансляций решётки являются целыми числами. Таким образом, уравнение (61.38) мы можем записать в виде

$$k' - k = K. \quad (61.39)$$

Векторы типа K обладают тем важным свойством, что функции $e^{2\pi i K \cdot r}$ имеют периодичность решётки. С помощью (61.38) мы можем переписать уравнение (61.36) в виде

$$\phi_k = \chi_k(x, y) e^{2\pi i k \cdot r}, \quad (61.40)$$

где функция

$$\chi_k = \frac{1}{V\mathfrak{S}} \left(1 + \sum_K \frac{\frac{e^{2\pi i K \cdot r}}{\mathfrak{S}} \int_{\mathfrak{S}} e^{-2\pi i K \cdot r'} V dx' dy'}{E_k^0 - E_{k+K}^0} \right)$$

имеет периодичность решётки. Как мы отмечали раньше, (61.40) может быть выведено строго на основе симметрии.

Переходя к энергии, мы получаем во втором приближении

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{1}{\mathfrak{S}} \int V dx dy + \frac{1}{\mathfrak{S}^2} \sum_{k'} \frac{\left| \int_{\mathfrak{S}} e^{2\pi i (k-k') \cdot r} V dx dy \right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}. \quad (61.41)$$

Первые два члена справа не сказываются на непрерывности E как функции от k . Но легко видеть, что третий член становится беско-

нечным, если k и k' удовлетворяют (61.39) и выполняется соотношение

$$E_k^0 = E_{k'}^0. \quad (61.42)$$

Именно в этом случае применённый нами метод возмущений требует пересмотра. Вместо того, чтобы пользоваться невозмущённой волновой функцией (61.33), мы должны выбрать те «подходящие линейные комбинации» вырожденных функций, которые обращают в нуль интеграл

$$V_{k'k}^0 = \int \psi_{k'}^{0*} V(x, y) \psi_k^0 dx dy. \quad (61.43)$$

Тогда числители в интересующих нас членах обращаются в нуль, и вырождение (61.42) снимается, так что в точках, где выполняются условия (61.39) и (61.42), E претерпевает разрыв.

Происхождение этого разрыва можно разъяснить следующим приближённым рассмотрением. Предположим, что значения k и k' , для которых почти наступает вырождение и для которых выполняются условия (61.39), встречаются попарно. Если ψ_k^0 и ψ_{k+K}^0 — соответствующие этим парам функции, то подходящие линейные комбинации $\psi_k^{0'}$ и $\psi_{k'}^{0'}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_k^{0'} &= a\psi_k^0 + b\psi_{k+K}^0, \\ \psi_{k'}^{0'} &= c\psi_k^0 + d\psi_{k+K}^0, \end{aligned}$$

где a , b , c и d следует выбрать так, чтобы недиагональные элементы матрицы энергии

$$\begin{pmatrix} E_k^0 + V_{kk}^0 & V_{k, k+K}^0 \\ V_{k+K, k}^0 & E_{k+K}^0 + V_{k+K, k+K}^0 \end{pmatrix}$$

обращались в нуль. Предположим, что V^0 — непрерывные функции от k . Соответствующие упомянутым условиям уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_k a + V_{kk'}^0 b &= \lambda a, \\ V_{k'k}^0 a + \varepsilon_{k'} b &= \lambda b, \end{aligned} \right\} \quad (61.44)$$

где мы положили $k' = k + K$ и

$$\varepsilon_k = E_k^0 + V_{kk}^0.$$

Величины λ , для которых уравнения (61.44) имеют решения, являются новыми значениями невозмущённой энергии и удовлетворяют уравнению

$$\lambda = \frac{(\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}) \pm \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})^2 + 4|V_{kk'}^0|^2}}{2}. \quad (61.45)$$

Если величиной $V_{kk'}^0$, можно пренебречь по сравнению с $\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}$, то корнями этого уравнения будут ε_k и $\varepsilon_{k'}$. Но когда ε_k и $\varepsilon_{k'}$ почти одинаковы, то корни различаются не меньше чем на величину $2|V_{kk'}^0|$, что и означает разрыв непрерывности в функции $\varepsilon(k)$. Это показано схематически на рис. 136.

Но согласно (61.39) уравнение (61.42) выполняется каждый раз, как

$$|k| = |k'|. \quad (61.46)$$

Следовательно, для наличия разрыва непрерывности энергии должны выполняться лишь условия (61.39) и (61.46). Легко заметить, что эти условия определяют семейство линий, удовлетворяющих уравнениям

$$k \cdot \frac{K}{2} = \frac{K^2}{4}, \quad (61.47)$$

где K — любой вектор K -типа. Для рассматриваемой решётки эти линии показаны на рис. 137.

Бриллюэн показал, что все области, имеющие на рис. 137 одинаковую штриховку, могут быть единственным образом соединены вместе так, что образуется квадрат, тождественный с центральной зоной. При таком соединении точки квадратов, налагающиеся друг на друга, отличаются на вектор K -типа. Поэтому области, заштрихованные одинаково, считаются относящимися к одной и той же зоне. Следует заметить, что этот процесс соединения требует лишь, чтобы эти площадки переводились в центральную зону трансляцией на вектор K -типа, т. е. площадки нельзя поворачивать или накладывать обратной стороной. Если вспомнить, что $e^{2\pi i K r}$ обладает трансляционной периодичностью решётки, то легко

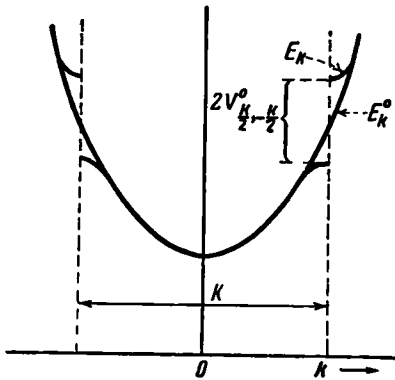


рис. 136. Схематическая диаграмма, показывающая влияние возмущающего потенциала V на энергетические уровни. Кривая для невозмущённой энергии E_k^0 непрерывна, и энергия, соответствующая состоянию k , равна энергии, соответствующей состоянию $-k$. Матричный элемент V равен нулю, если только для обоих состояний не выполняется соотношение $k' = k + K$, где K — главный вектор решётки. Если матрица V , связывающая эти два состояния, приведена к диагональному виду, то новая кривая E_k имеет разрывы непрерывности

$$\text{при } k = \frac{K}{2}.$$

убедиться, что функции, которые могут быть написаны в виде

$$\chi_k e^{2\pi i k r},$$

где k пробегает все значения во внутренней зоне, а χ_k имеет транс-

ляционную симметрию. Кроме того, из (61.45) видно, что E_k является непрерывной функцией k в первой зоне. Другими словами, E_k может быть представлено как многозначная функция точек первой зоны, вместо того чтобы рассматриваться как однозначная разрывная функция на всей k -плоскости. Соответствие между обоими представлениями можно пояснить, разрезав каждую поверхность многозначного представления на части и поместив эти части над внешними зонами. Схема «приведённой зоны», использующая лишь внутреннюю зону, обладает тем преимуществом, что в ней требуется знать геометрическую форму лишь одной зоны.

Следует подчеркнуть, что симметрия зонной структуры, показанная на рис. 137, получается из-за высокой степени симметрии E_k^0 — невозможности поверхности энергии. При отсутствии симметрии зонная структура не имеет такой формы. Мы покажем другие возможности в случае II.

Важные зонные соотношения

$$k' - k = K, \quad (61.48a)$$

$$k^2 = k'^2 \quad (61.48b)$$

встречаются в теории ¹⁾ диффракции рентгеновских лучей на кристаллах, где они называются уравнениями Лауэ. Рентгеновский луч с волновым вектором k , падающий на кристалл, может при диффракции изменить свой волновой вектор лишь согласно этим уравнениям. Таким образом, мы можем определить диффракционную картину для рентгеновских лучей в кристалле по форме зоны Бриллюэна, и наоборот. Совпадение уравнений (61.48a) и (61.48b) с уравнениями Лауэ показывает на тесную связь появления зон в задаче для электронов с волновыми свойствами электронов.

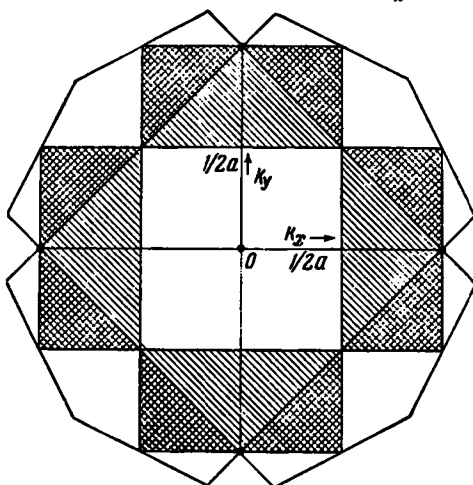


Рис. 137. Первые четыре зоны Бриллюэна для квадратной двумерной решётки. Области с одинаковой штриховкой могут быть транслированы в первую зону с помощью векторов K -типа, причём они точно покроют всю площадь зоны. Жирные точки показывают главные векторы в k -пространстве.

¹⁾ Комптон и Аллисон, Рентгеновские лучи, теория и эксперимент. ГТТИ, 1941.

2. С л у ч а й II. Рассмотрим теперь уравнение Шрёдингера для того случая, когда потенциал имеет вид (61.32). Если пренебречь V_p , то, как мы знаем, невозмущённое уравнение можно разбить на два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\xi(x)}{dx^2} + (V_x - E_x) \xi(x) &= 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\eta(y)}{dy^2} + (V_y - E_y) \eta(y) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (61.49)$$

Полная невозмущённая функция

$$\psi^0(x, y) = \xi(x) \eta(y), \quad (61.50)$$

а невозмущённая энергия

$$E^0 = E_x + E_y. \quad (61.51)$$

Из разделов а) и б) предыдущего параграфа следует, что

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \chi_{k_x}(x) e^{2\pi i k_x x}, \\ \eta &= \chi_{k_y}(y) e^{2\pi i k_y y}, \end{aligned} \right\} \quad (61.52)$$

где k_x и k_y удовлетворяют (61.34). Отсюда, подобно (61.40),

$$\psi_k^0 = \chi_k^0 e^{2\pi i k \cdot r}, \quad (61.53)$$

где

$$\chi_k^0 = \chi_{k_x} \chi_{k_y}.$$

Кроме того, и E_x и E_y разрывны в точках, удовлетворяющих соотношениям

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{n_x}{2a}, \\ k_y &= \frac{n_y}{2a} \end{aligned} \quad (n_x, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Так как E^0 имеет те же точки разрыва, что E_x и E_y , то при отсутствии возмущения разрывы появляются вдоль линий, показанных на рис. 138, изображающем типичный вид линий равной энергии при отсутствии возмущения.

Применяя теорию возмущений, мы можем произвести те же упрощения, что и в уравнении (61.36). Это допустимо, так как χ в (61.53) обладает той же трансляционной периодичностью, что и V_p . Возмущённая функция на этот раз имеет вид

$$\psi_k = e^{2\pi i k \cdot r} \left(\chi_k^0 + \sum_K \chi_{k+K}^0 \frac{\int \psi_{k+K}^{*0} V \psi_{k+K}^0 dx' dy'}{E_k^0 - E_{k+K}^0} \right). \quad (61.54)$$

Следовательно, форма (61.40) сохраняется, и поэтому многие замечания о E_k^0 , сделанные в предыдущем случае, верны и сейчас. Так, возмущённая энергия E_k терпит разрыв каждый раз, когда

$$E_k^0 = E_{k+K}^0 \quad (61.55)$$

Это можно вывести из уравнения, аналогичного (61.41).

Различие между обоими случаями состоит в том, что (61.55) выполняется не обязательно при $|k| = |k+K|$, как это было в задаче Бриллюэна, так как линии равной энергии не являются окружностями.

Они имеют симметрию более низкого порядка, определяемую симметрией $V_x + V_y$. Предположим для простоты, что невозмущённый потенциал обладает наивысшей возможной симметрией — симметрией квадрата. Тогда мы можем применить одно из элементарных следствий теории симметрии¹⁾, гласящее, что уравнение (61.55) выполняется каждый раз, когда ψ_k^0 переводится в ψ_{k+K}^0 с помощью операторов симметрии, оставляющих инвариантным уравнение Шрёдингера. Из вида (61.54) следует, что в настоящем случае высокой симметрии это имеет место при переводе k в $k+K$ с помощью одной из восьми симметричных операций квадрата, т. е. при

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \pm(k_x + K_x) \\ k_y &= \pm(k_y + K_y) \end{aligned} \right\} \text{ или } \left\{ \begin{aligned} k_x &= \pm(k_y + K_y) \\ k_y &= \pm(k_x + K_x) \end{aligned} \right. \quad (61.56)$$

Знаки \pm можно брать в произвольных комбинациях. Условия (61.56) включают в себя все прямые, показанные на рис. 138, и все дополнительные прямые, показанные на рис. 139. Однако многие линии, появляющиеся в модели Бриллюэна, здесь отсутствуют, так как условие (61.56) является не столь жёстким, как условие $|k| = |k'|$.

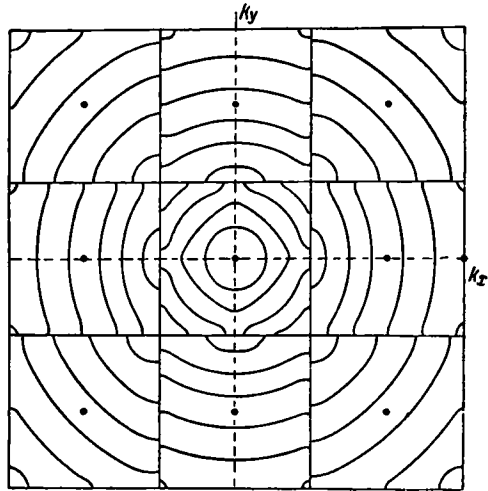


Рис. 138. Кривые равной энергии для собственных значений нулевого приближения для потенциала вида (61.32). Разрывы непрерывности имеют место лишь на линиях, соответствующих границам зон одномерных решёток.

¹⁾ См. E. Wigner, Gruppentheory, Braunschweig, 1931.

Имеется большое количество побочных вырождений, кроме вырождения симметрии в точках, удовлетворяющих (61.56). Нетрудно заметить, что побочное вырождение добавляет как раз столько зон, чтобы возместить разницу между картиной на рис. 139 и картиной зоны по Бриллюэну. Но обычно дополнительные границы зоны не являются прямыми линиями, а искривлены. Степень их искривления зависит от степени отклонения поверхности энергии $E_k^0 = E_x + E_y$ от параболы вращения.

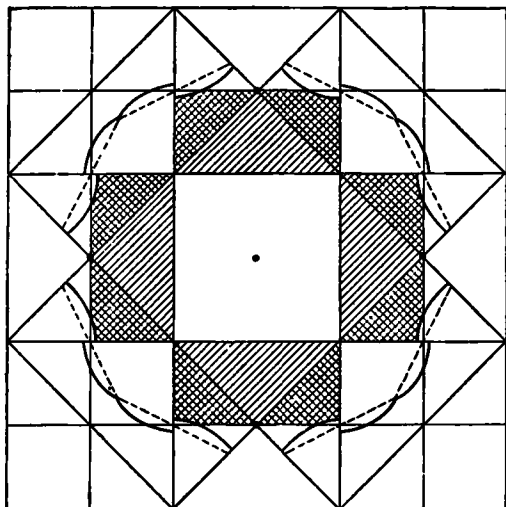


Рис. 139. Линии разрыва непрерывности в случае учёта недиагональных элементов возмущающего члена в (61.11). Прямые линии те же, что и в случае Бриллюэна, когда собственные функции нулевого приближения являются волновыми функциями для свободных электронов (см. рис. 137). Дополнительные прямые на схеме зон Бриллюэна заменены кривыми. Соответствующие зоны Бриллюэна показаны пунктиром.

Однородно заштрихованные на рис. 139 площадки имеют ту же общую площадь, что и центральная зона, и могут быть точно уложены в неё, если их разрезать по линиям зон Бриллюэна. Кроме того, налагающиеся друг на друга точки обоих квадратов попрежнему соответствуют значениям k , отличающимся на вектор K -типа. Мы не будем доказывать этих утверждений, так как их легко проверить. Отсюда следует, что различие между картиной Бриллюэна и рис. 139 носит лишь поверхностный характер, так как с помощью подходящих разрезов и параллельного переноса зон на рис. 139 их можно сложить так, чтобы получить картину Бриллюэна. В результате такого процесса некоторые из начальных собственных функций переименовываются, так как значение ψ , соответствовавшее раньше точке k , может быть после перераспределения приведено в соответствие точке $k + K$. Это показывает, что достаточно знать центральную зону, для того чтобы дать полное описание зонной структуры, так как поверхность энергии можно всегда рассматривать как многозначную функцию в этой области.

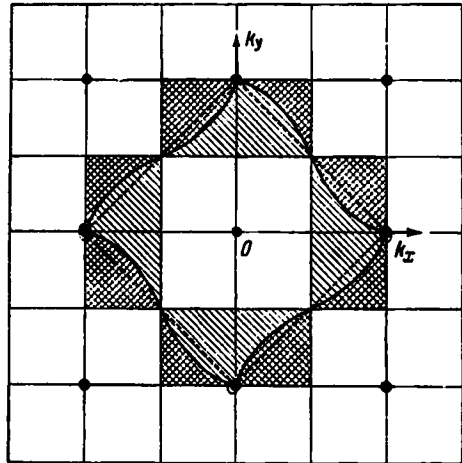
Если потенциальная функция (61.32) не обладает никакой симметрией, кроме трансляционной периодичности, то мы можем ожидать,

Дополнительная искривлённая зона показана на рис. 139 для случая, соответствующего рис. 138. Результирующая фигура обладает симметрией квадрата.

Мы не будем доказывать этих утверждений, так как их легко проверить. Отсюда следует, что различие между картиной Бриллюэна и рис. 139 носит лишь поверхностный характер, так как с помощью подходящих разрезов и параллельного переноса зон на рис. 139 их можно сложить так, чтобы получить картину Бриллюэна. В результате такого процесса некоторые из начальных собственных функций переименовываются, так как значение ψ , соответствовавшее раньше точке k , может быть после перераспределения приведено в соответствие точке $k + K$. Это показывает, что достаточно знать центральную зону, для того чтобы дать полное описание зонной структуры, так как поверхность энергии можно всегда рассматривать как многозначную функцию в этой области.

что E_k^0 будет иметь значительно более низкую симметрию, чем прежде. Правда, разделение на уравнения (61.49) производится, как и раньше, а невозмущённая энергия (61.51) имеет те же точки разрывов, изображённые на рис. 138, но E_k не имеет одинаковых значений в точках, связанных соотношениями

(61.56). Оставшаяся симметрия, называемая «натуральной симметрией уравнения Шрёдингера», выражается теоремой о том, что ϕ и ϕ^* являются независимыми решениями уравнения Шрёдингера, соответствующими одной и той же энергии, если ϕ — комплексное решение, а потенциальная функция действительна. Но решениям ξ_{k_x} и η_{k_y} уравнения (61.49) сопряжены решения ξ_{-k_x} и η_{-k_y} . Таким образом, симметрия кривых энергии в одномерном случае по отношению к началу координат обусловлена натуральной симметрией¹⁾ уравнения Шрёдингера. Эта симметрия переносится и на диаграмму уровней энергии в двумерном случае и обеспечивает наличие прямых линий на рис. 138. Так как



все другие встречающиеся вырождения носят случайный характер, то остальные границы зон являются обычно неправильными кривыми (рис. 140), симметрия которых описывается соотношениями

$$E_{k_x, k_y} = E_{-k_x, -k_y}, \dots$$

Попрежнему области с одинаковой штриховкой можно разрезать и сложить так, что получится картина зон Бриллюэна.

3. Общий случай. Из рассмотрения двух предыдущих случаев следует, что зоны Бриллюэна обычно не получаются, если не применяется метод возмущений, в котором в качестве невозмущённых волновых функций берутся волновые функции для свободных электронов. Единственный однозначный путь получения зон Бриллюэна в общем случае заключается в применении метода приведённой зоны. При этом E_k оп-

Рис. 140. Первая, вторая и третья зоны в том случае, когда потенциальная функция (61.32) имеет лишь трансляционную симметрию. Зоны, изображаемые прямыми линиями, — те же, что и на рис. 138. Все остальные зоны искривлены. На рисунке показана лишь одна искривлённая зона (вторая). Четвёртая зона искривлена так, как показано на рис. 139.

¹⁾ См. E. Wigner, Gött. Nachr., 546 (1932).

ределяется как многозначная функция в первой зоне Бриллюэна, затем поверхности энергии разрезаются и распределяются по внешним зонам. Распределение должно производиться таким образом, чтобы значение энергии, соответствующее точке k внутренней зоны, переходило в точку $k + K$ внешней. Если однозначное представление получено другим методом, то обычно зонная структура зависит от применённого метода. В случаях симметрии высокого порядка всегда появляются определённые границы зон, которые могут быть найдены путём исследования вырожденной симметрии. Другие границы не являются определёнными единственным образом и могут быть выбраны по-разному. Однако есть определённые точки, через которые границы зон должны проходить даже в случаях симметрии самого низкого порядка. Эти точки определяются соотношением

$$E_k = E_{-k}, \quad (61.57)$$

выражающим собственную симметрию уравнения Шрёдингера. Таким образом, границы зон должны проходить через точки

$$k = \frac{K}{2}. \quad (61.58)$$

Естественные преимущества модели зон Бриллюэна заключаются в том, что а) зоны определяются условиями Лауэ, играющими роль в теории дифракции рентгеновских лучей, и б) сохраняется соответствие между векторами k для свободных электронов и векторами k для электронов в решётке. Если волновые функции для электронов в кристалле классифицированы по схеме Бриллюэна и потенциальное поле в кристалле адиабатически уменьшается до нуля, то значения волновых чисел сохраняются неизменными и совпадают со значениями волновых чисел для образующихся свободных электронов.

Несмотря на эти преимущества, модель Бриллюэна не всегда является простейшей, особенно при рассмотрении случаев, когда основные трансляции не равны или не ортогональны. Рассмотрим случай, когда основные трансляции ортогональны, но не равны. Определяемые (61.58) линии, показанные на рис. 141, не образуют таких простых зон, как на рис. 137. Однако легко определить систему линий, почти столь же простую, как на рис. 137. Такая система изображена, например, на рис. 142. Эти линии параллельны основным векторам K , а не перпендикулярны к ним, как границы зон Бриллюэна. Сравнительная простота этой модели проявляется ещё больше в случае неортогональных основных трансляций. Остаётся, конечно, справедливым, что с помощью соответствующих разрезов и перегруппировок зон оба метода переходят друг в друга.

Случай г) Трёхмерное уравнение Шрёдингера. Трёхмерный случай является непосредственным обобщением двухмерного. Всё сказанное в разделе в) сразу обобщается на случай, когда k является трёхмер-

ным вектором. Если ввести граничные условия Борна-Кармана, то k будет принимать лишь дискретные, хотя и близкие, значения, определяемые уравнениями

$$N_i k \cdot \tau_i = n_i \quad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots), \quad (61.59)$$

совпадающими с (22.8)¹⁾. Здесь n_i — произвольные целые числа,

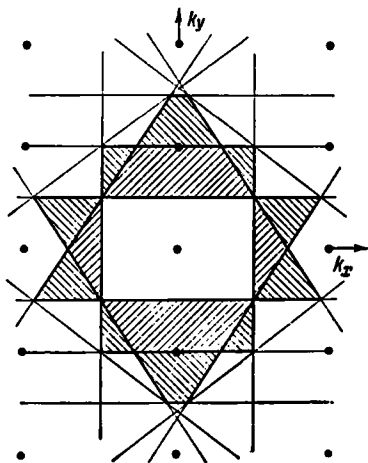


Рис. 141. Схема зон Бриллюэна для двумерной прямоугольной решётки. Границы зон, определяемые равенствами (61.27), сложнее, чем на рис. 137, так как они ортогональны K -векторам.

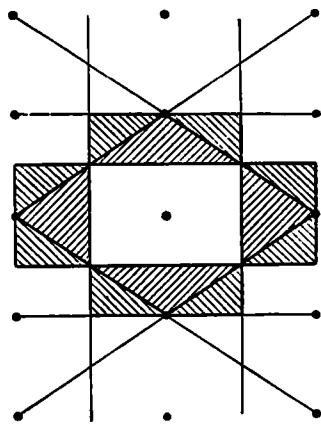


Рис. 142. То же, что и на рисунке 141, но границы зон параллельны векторам K . Это упрощает вид зон.

$\tau_i (i = 1, 2, 3)$ — основные трансляции решётки, а N_i — число ячеек вдоль оси кристалла, параллельной τ_i .

Трёхмерные зоны Бриллюэна определяются плоскостями, удовлетворяющими уравнениям

$$k \cdot \frac{K}{2} = \frac{K^2}{4}, \quad (61.60)$$

аналогичным (61.48). Векторы K определяются соотношениями

$$K \cdot \tau_i = l_i, \quad (61.61)$$

¹⁾ Отметим здесь для справок, что плотность точек в k -пространстве, определяемая из решений

$$k = \frac{n_1}{N_1} \frac{\tau_2 \times \tau_3}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + \frac{n_2}{N_2} \frac{\tau_3 \times \tau_1}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + \frac{n_3}{N_3} \frac{\tau_1 \times \tau_2}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3}$$

уравнения (61.34), равна V , где V — объём кристалла. Это можно показать, вычислив объём элементарной ячейки обратной решётки. Если включить ещё и спиновое вырождение, то плотность состояний равна $2V$.

где l_i — произвольные целые числа. Эти уравнения (61.61), которые обобщают уравнения (61.38), являются частным случаем (61.59); их решения [см. (22.8)] имеют вид

$$K = l_1 \frac{\tau_2 \times \tau_3}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + l_2 \frac{\tau_3 \times \tau_1}{\tau_1 \cdot \tau_2 \times \tau_3} + l_3 \frac{\tau_1 \times \tau_2}{\tau_1 \cdot \tau_3 \times \tau_3}. \quad (61.62)$$

Трёхмерные собственные функции имеют форму

$$\psi_k = \chi_k e^{2\pi i k \cdot r},$$

где χ_k обладает трансляционной периодичностью решётки. Это можно доказать либо с помощью теории возмущений, как это было сделано в случае в), либо с помощью теории групп.

Если определять зоны, исходя не из волновых функций, соответствующих свободным электронам, то можно получить картину зон, отличающуюся от бриллюэновской. Некоторые более простые зоны, определяемые иными методами, совпадают с зонами, получаемыми по (61.61) в случаях симметрии высокого порядка. Как и раньше, различие в картине зон носит поверхностный характер, так как любая из них может быть переведена в картину Бриллюэна при соответствующей перегруппировке точек в k -пространстве. Подробнее мы рассмотрим трёхмерный случай в следующем параграфе.

Хотя при рассмотрении случаев б) и г) мы ограничивались уравнением Шрёдингера, выводы справедливы для решений любой задачи о собственных значениях, в которой имеется трансляционная симметрия. Задача определения нормальных колебаний кристалла является случаем такого типа. В главе III мы видели, что зонная теория играет важную роль в классификации решений этой задачи.

§ 62. Обзор правил и основных положений, касающихся трёхмерных зон. В этом параграфе мы пополним замечания раздела в) предыдущего параграфа сводкой правил построения трёхмерных зон. Часть из них была нами рассмотрена в § 22; другая часть может быть найдена на основе введённых здесь принципов. Эти правила таковы:

а) Объём всех зон в k -пространстве одинаков. Это правило вытекает из того, что все зоны могут быть превращены друг в друга.

б) Можно пренебречь всеми зонами, кроме первой, если считать ¹⁾ $\epsilon(k)$ в этой зоне многозначной функцией. Этот метод приведённой зоны особенно полезен при нахождении поверхностей путём непосредственного решения уравнений Фока, потому что в этом случае можно найти полосы энергии, не вникая в сложную геометрическую структуру зон.

в) В каждой зоне содержится $2N$ состояний, где N — число ячеек в решётке. Множитель 2 возникает из-за двух возможных ориентаций спина, а множитель N — из-за того, что каждой зоне соответствует N

¹⁾ Собственные значения энергии для трёхмерных периодических одноэлектронных функций мы будем обозначать $\epsilon(k)$.

значений k . Отсюда следует, что максимальное число электронов, находящихся в зоне, равно $2N$.

г) Между законами, определяющими зоны Бриллюэна и диффракцию рентгеновских лучей, имеется тесная связь. На эту связь частично указывает тот факт, что уравнения для границ зон Бриллюэна совпадают с уравнениями Лауэ для диффракции рентгеновских лучей; однако эта связь может быть и значительно более тесной. Так, например, Мотт и Джонс ¹⁾ показали, что в любом твёрдом теле, состоящем из атомов одного сорта, в котором потенциал для электронов можно представить в виде $\sum_s V_s$, где V_s — потенциал отдельного атома, разрывы

значений энергии малы для тех волновых чисел, для которых мал структурный множитель для рентгеновских лучей, и велики, когда структурный множитель большой. В многоатомных твёрдых телах соответствия такого типа нет, потому что для различных атомов рассеивающие способности для электронов малой энергии и для рентгеновских лучей не обязательно пропорциональны друг другу.

д) Решётки с одинаковым типом трансляционной симметрии имеют одинаковую зонную структуру, так как зонная структура определяется векторами K , которые в свою очередь определяются векторами основных трансляций. Но величина скачков, определяемая распределением потенциала в элементарной ячейке, может быть в кристаллах с одинаковой зонной структурой совершенно различной. Поэтому границы зон, на которых имеются наибольшие скачки, могут быть в трансляционно подобных кристаллах совершенно различными. Это обстоятельство аналогично тому, что интенсивность диффракционных пятен рентгеновских лучей в различных кристаллах с одной и той же трансляционной симметрией может быть совершенно различной.

е) Если описание состояния всех электронов в твёрдом теле производится с помощью зон Бриллюэна, то удобно считать электроны K -оболочки заполняющими первые зоны, электроны L -оболочки заполняющими следующие, и т. д. Тогда валентные электроны будут занимать зоны у внешнего края заполненной области. Однако обычно удобнее, рассматривая свойства твёрдых тел, не зависящие явно от электронов внутренних оболочек, совсем не учитывать этих электронов. Тогда можно считать, что валентные электроны занимают центральные зоны.

ж) Уровни энергии соседних зон могут перекрываться, несмотря на то что энергия, соответствующая внешней зоне, больше энергии, соответствующей внутренней зоне в любой точке границы. Пример перекрывания показан на рис. 143.

з) Если в каждой элементарной ячейке вещества содержится нечётное число электронов, то все занятые зоны не могут быть целиком заполнены. Поэтому в таких веществах занятые и незанятые уровни

¹⁾ N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of Metals and Alloys*, гл. V, New-York, 1936.

непосредственно примыкают друг к другу. Так как это является условием металлической проводимости, то эти вещества являются металлами (см. § 60). Если же в элементарной ячейке вещества содержится чётное число электронов, то характер проводимости определяется видом скачков на границе заполненной области. Допустим, что в элементарной ячейке имеется $2m$ электронов. m -я зона не заполнена целиком, если её энергетические уровни перекрываются с уровнями $(m+1)$ -й зоны, так как в этом случае некоторые электроны предпочитают высшим

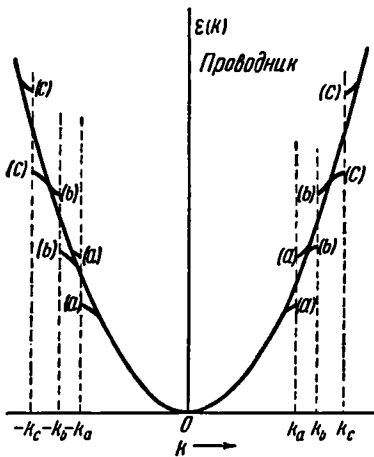


Рис. 143. Кривые $\epsilon(k)$ в случае перекрывания двух зон. На этих графиках одновременно изображены кривые $\epsilon(k)$ для значений k вдоль трёх прямых, проходящих через начало координат в k -пространстве в трёх основных направлениях. Эти линии пересекаются с границами зон соответственно в точках k_a , k_b и k_c . Высшая точка у k_a , относящаяся ко второй зоне, расположена ниже, чем низшая точка у k_b , относящаяся к первой зоне, и т. д. (ср. рис. 144).

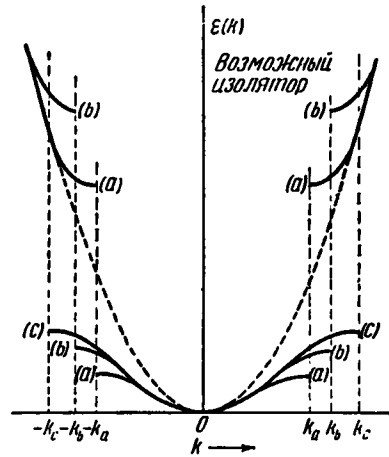


Рис. 144. Кривые $\epsilon(k)$ в случае, когда две зоны не перекрываются. Эта кривая отличается от рис. 143 лишь тем, что скачки энергии столь велики, что самые верхние уровни нижней полосы всегда ниже самых низких уровней верхней полосы. Вещество с такой кривой $\epsilon(k)$ является изолятором при чётном числе электронов.

уровням m -й зоны низшие уровни $(m+1)$ -й. Следовательно, такое вещество должно быть металлом. Если, наоборот, уровни энергии соседних зон не перекрываются, то вещество должно быть изолятором. Соответствующие обоим случаям примеры показаны на рис. 143 и 144.

Мы не будем рассматривать тех свойств зон и поверхностей энергии, которые могут быть получены при помощи теории групп, так как это слишком отвлекло бы нас в сторону. Разработку этого вопроса можно найти в литературе, указанной в сноске на стр. 292.

§ 63. Примеры зонной структуры. Для иллюстрации мы опишем в этом параграфе простейшие зоны различных решёток. Точное описание зон существенно в настоящий момент лишь для небольшого числа простых кристаллов, как, например, для одновалентных и двухвалентных металлов и для соединений щелочных металлов с галоидами. Более сложные твёрдые тела можно рассматривать лишь в грубом приближении. Так, для γ -латуни нужно лишь знать форму одной или двух зон у границы заполненной области и знать, велики или малы скачки на границах этих зон. Эти случаи мы разберём, так как они нам понадобятся при дальнейшем изложении.

а) *Гранецентрированная кубическая решётка.* В качестве основных трансляций гранецентрированной кубической решётки можно взять

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} a \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ a \end{pmatrix}. \quad (63.1)$$

Компоненты этих векторов выражены в декартовых координатах. Решая уравнения

$$\mathbf{k} \cdot N_i \tau_i = n_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (63.2)$$

определяющие значения \mathbf{k} , получим:

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{2N_1 a} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{n_2}{2N_2 a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{n_3}{2N_3 a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (63.3)$$

Следовательно, обратная решётка является объёмноцентрированной.

Векторы \mathbf{K} определяются теми значениями (63.3), для которых n_1 , n_2 и n_3 являются соответственно целыми кратными N_1 , N_2 и N_3 . Первыми тремя совокупностями таких векторов являются

$$\frac{1}{2a} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad (I)$$

$$\frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}; \quad (II)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \\ & \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ -2 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ -2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (III)$$

Первые две зоны изображены на рис. 145, *a* и *b*. Они ограничены плоскостями, перпендикулярными к векторам (I) и (II). Вышие зоны более сложны и содержат другие векторы K . Легко заметить, что изображённые зоны определяются условиями симметрии единственным образом.

б) *Объёмноцентрированная решётка*. В этом случае основные трансляции

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} a \\ a \\ a \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} -a \\ a \\ a \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} -a \\ -a \\ a \end{pmatrix}, \quad (63.4)$$

откуда

$$k_1 = \frac{n_1}{2N_1 a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{n_2}{2N_2 a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{n_3}{2N_3 a} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (63.5)$$

Другими словами, обратная решётка является в этом случае гранецентрированной.

Первыми двумя совокупностями векторов K являются

$$\frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}; \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}; \quad (I)$$

$$\frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}. \quad (II)$$

Первые две зоны показаны на рис. 146.

в) *Плотно упакованная гексагональная решётка*. Основные трансляции для плотно упакованной гексагональной решётки

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{b}{2} \\ \sqrt{3} \frac{b}{2} \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{b}{2} \\ \sqrt{3} \frac{b}{2} \end{pmatrix}, \quad (63.6)$$

откуда

$$k_1 = \frac{n_1}{N_1 a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{2n_2}{N_2 b \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \frac{2n_3}{N_3 b \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (63.7)$$

Таким образом, обратная решётка совпадает с первоначальной. Первая зона является шестигранной призмой (рис. 147), определяемой

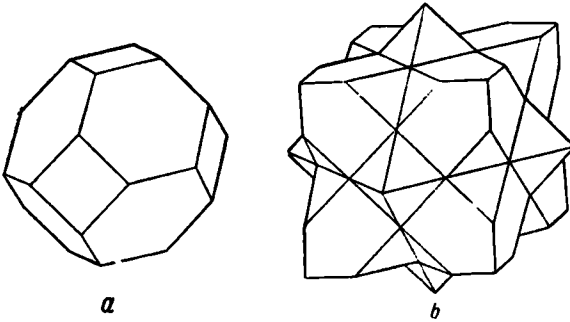


Рис. 145. Первая и вторая зоны для гранецентрированной кубической решётки. Объём первой зоны равен половине объёма куба, получающегося продолжением шести квадратных граней (грани куба). Объём второй зоны равен объёму этого куба.

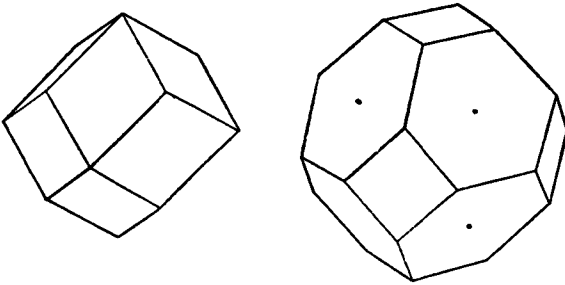


Рис. 146. Первые две зоны для объёмноцентрированной кубической решётки. Граничные поверхности первой зоны перпендикулярны к K -векторам (I), а второй зоны — к K -векторам (II) и K -векторам в направлении (III).

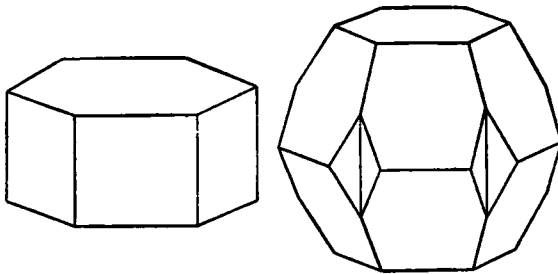


Рис. 147. Первые две зоны бриллюэновского типа для кристалла с плотной гексагональной упаковкой. Вторая зона определяется симметрией неоднозначно и может быть изображена различными способами.

следующими двумя векторами K :

$$\frac{1}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (I)$$

$$\frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (II)$$

Форма второй зоны, определяемой векторами (I) и (II) и векторами

$$\left. \begin{array}{l} \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{2}{\sqrt{3}b} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}b}{2a} \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \end{array} \right\} \quad (III)$$

зависит от отношения осей $\frac{\sqrt{3}b}{2a}$. Для идеальной плотно упакованной решётки она изображена на рис. 147.

§ 64. Случай, когда методы Гайтлера-Лондона и Блоха совпадают*. В § 58 главы VII мы видели, что методы Гайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена эквивалентны в применении к молекуле, атомы или ионы которой имеют лишь заполненные оболочки. В этом случае в обеих схемах полная волновая функция представляется детерминантом, причём один детерминант можно преобразовать в другой, добавляя в каждой строке подходящую линейную комбинацию других строк. Аналогичная теорема справедлива и для твёрдых тел. Методы Гайтлера-Лондона и Блоха совпадают, если метод Гайтлера-Лондона приводит к целиком заполненным оболочкам. Для доказательства нужно лишь убедиться в том, что полная зона N функций Блоха может быть получена как линейная комбинация N функций Гайтлера-Лондона, соответствующих трансляционно-эквивалентным атомам в N элементарных ячейках решётки, так как каждая из этих функций Гайтлера-Лондона входит по одному разу с каждым значением спина в собственную функцию в виде детерминанта.

Пусть $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$ — функция заполненной оболочки с центром в точке $\mathbf{r}(n)$ в n -й элементарной ячейке. Линейные комбинации таких функций

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)), \quad (64.1)$$

где суммирование по $\mathbf{r}(n)$ производится по всем элементарным ячейкам решётки, а \mathbf{k} означает вектор в обратной решётке кристалла, являются функциями Блоха. В этом можно убедиться¹⁾, заменив \mathbf{r} на $\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}$, где $\boldsymbol{\tau}$ — любая основная трансляция решётки: при этом (64.1) принимает вид

$$\sum_{\mathbf{r}(n) + \boldsymbol{\tau}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(n) + \boldsymbol{\tau}]} \psi(\mathbf{r} - (\mathbf{r}(n) + \boldsymbol{\tau})) = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}} \psi_{\mathbf{k}},$$

так как в идеальной неограниченной решётке суммирование по $\mathbf{r}(n) + \boldsymbol{\tau}$ эквивалентно суммированию по $\mathbf{r}(n)$. Таким образом, функция (64.1) умножается на $e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}}$ при перемещении кристалла на $\boldsymbol{\tau}$. Из $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$ можно построить N независимых функций вида (64.1), т. е. ровно столько, сколько требуется для заполнения зоны.

Обратная теорема заключалась бы в том, что схемы Гайтлера-Лондона и Блоха эквивалентны, если схема Блоха даёт целиком заполненные зоны. В общем виде, по всей вероятности, эту теорему нельзя доказать, но она, повидимому, справедлива во многих частных случаях. Рассмотрим N функций

$$\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)]}, \quad (64.2)$$

где $\chi_{\mathbf{k}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ — функция Блоха, суммирование по \mathbf{k} производится по всем N значениям в отдельной зоне, а $\mathbf{r}(n)$ пробегает N трансляционно-эквивалентных положений в N ячейках решётки. Функция (64.2) локализована в n -й элементарной ячейке, если $\chi_{\mathbf{k}}$ меняется в зависимости от \mathbf{k} достаточно медленно. Следовательно, функция (64.2) является в этом случае функцией типа Гайтлера-Лондона. Пусть для простоты $\chi_{\mathbf{k}}$ не зависит от \mathbf{k} . Тогда (64.2) вырождается в

$$\chi(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)]}. \quad (64.3)$$

Фазы показательных функций в слагаемых изменяются приблизительно в пределах $\pm 2\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)| \cdot |\mathbf{k}(\max)|$, где $\mathbf{k}(\max)$ — расстояние от $\mathbf{k} = 0$ до самой удалённой точки в зоне. Следовательно, сумма в (64.3) максимальна, когда \mathbf{r} находится в n -й элементарной ячейке, и очень мала, когда $|\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)|$ велико. Хотя зависимость χ от \mathbf{k} сказывается на этом свойстве, мы можем ожидать, что при слабой зависимости от \mathbf{k} функция (64.2) будет локализована.

¹⁾ F. Bloch, Z. Physik, 52, 555 (1928). Блох впервые отметил, что сумма (64.1) является комбинацией функций атомарного типа, удовлетворяющей периодическим граничным условиям.

Итак, в некоторых случаях мы можем преобразовать детерминантную волновую функцию, основанную на заполненной зоне функций Блоха, в детерминант из функций Гайтлера-Лондона, локализованных у любой совокупности точек в элементарной ячейке, которую мы выберем. Но может оказаться, что получаемые таким образом волновые функции Гайтлера-Лондона не имеют желательной симметрии и что можно найти лучшую совокупность функций.

Прежде чем покончить с этим вопросом, рассмотрим связь параметров энергии в уравнениях Фока для метода Блоха и метода Гайтлера-Лондона в случае их эквивалентности. Для схемы Блоха уравнения можно взять в виде

$$H\phi_k = \varepsilon(k)\phi_k, \quad (64.4)$$

так как ϕ_k автоматически ортогональны (см. § 51).

Для функций Гайтлера-Лондона соответствующие уравнения суть

$$H\phi_n = \varepsilon_0\phi_n + \sum'_m a_{nm}\phi_m, \quad (64.5)$$

где

$$\phi_n = \phi(r - r(n))$$

локализовано у атома в положении $r(n)$, а a_{nm} — нормирующие множители, которые должны быть введены из-за того, что ϕ_n образуют сильно вырожденную систему функций, не являющихся автоматически ортогональными.

Функции ϕ_k и ϕ_n связаны уравнениями

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{2\pi i k \cdot r(m)} \phi_m. \quad (64.6)$$

Можно убедиться, что в силу (64.6) операторы H (64.4) и (64.5) совпадают. Связь $\varepsilon(k)$ и ε_0 можно найти, умножив (64.5) на $e^{2\pi i k \cdot r(n)}$, просуммировав по n и вычтя (64.4). Получим:

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon(k))\phi_k + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum'_{n,m} e^{2\pi i k \cdot r(n)} a_{nm}\phi_m = 0. \quad (64.7)$$

Если это равенство помножить на ϕ_k^* и проинтегрировать, то мы найдём, что

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + \frac{1}{N} \sum'_{n,m} a_{nm} e^{2\pi i k \cdot [r(n) - r(m)]}. \quad (64.8)$$

Зависимость подобного рода мы рассмотрим подробнее в следующем параграфе.

§ 65. Приближённые функции Блоха для случаев узких зон*. Уравнение (64.6) можно использовать для того, чтобы получить функции Блоха по функциям атомарного типа, даже в случае неэквивалентности обеих схем. Эти функции иногда очень полезны при полуколи-

чественном рассмотрении. Связь между энергиями можно в этом случае найти следующим образом. Предположим для простоты, что мы имеем одноатомную решётку из атомов с одним валентным электроном, и пусть уравнение Шрёдингера для волновой функции $\psi(r - r(n))$ электрона в n -м атоме имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r - r(n)) \right\} \psi(r - r(n)) = \epsilon \psi(r - r(n)) \quad (65.1)$$

для свободного атома. Функция $V(r - r(n))$ является электронным потенциалом, который мы можем считать отрицательным. При сближении атомов потенциал n -го атома изменяется на

$$\sum'_m V(r - r(m)),$$

где суммирование по m производится по всем атомам, кроме n -го. Для определения энергии¹⁾, соответствующей волновой функции Блоха

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{2\pi i k \cdot r(n)} \psi(r - r(n)), \quad (65.2)$$

необходимо оценить интеграл

$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= \int \psi_k^* \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_m V(r - r(m)) \right\} \psi_k d\tau = \\ &= \frac{1}{N} \left(\sum_{n, m} e^{2\pi i k \cdot [r(n) - r(m)]} \int \psi_k^*(r - r(m)) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + V(r - r(n)) \right\} \psi(r - r(n)) d\tau + \right. \\ &\left. + \sum_{n, m} e^{2\pi i k \cdot [r(n) - r(m)]} \int \psi_k^*(r - r(m)) \sum_{l \neq n} V(r - r(l)) \psi(r - r(n)) d\tau \right). \quad (65.3) \end{aligned}$$

Предположим, что функции атомарного типа удовлетворяют соотношениям

$$\int \psi_k^*(r - r(m)) \psi(r - r(n)) d\tau = \delta_{m, n}$$

и что

$$\int \psi_k^*(r - r(m)) V(r - r(l)) \psi(r - r(n)) d\tau$$

равно нулю всегда, кроме случаев выполнения одного из условий

$$n = l, \quad n = m, \quad l = m.$$

Уравнение (65.3) можно тогда упростить:

$$\epsilon(k) = \epsilon' + \frac{1}{N} \sum_{n, m} \alpha'_{nm} e^{2\pi i k \cdot [r(n) - r(m)]}, \quad (65.4)$$

¹⁾ P. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).

где

$$\epsilon' = \epsilon + \sum_l \int |\phi(r)|^2 V(r-r(l)) dt, \quad (65.5)$$

а

$$\alpha'_{nm} = \int \phi^*(r-r(m)) V(r-r(n)) \phi(r-r(n)) dt. \quad (65.6)$$

Как α'_{nm} , так и α_{nm} в уравнении (64.8) тем больше, чем более перекрываются атомы, и тем менее, чем они дальше друг от друга. В пре-

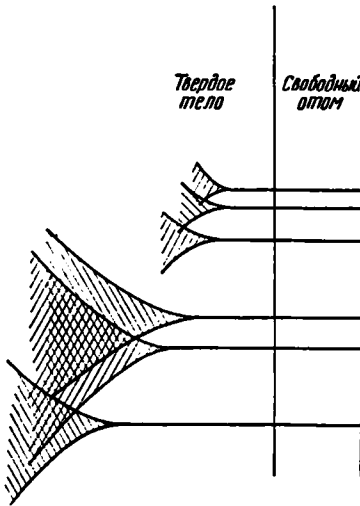


Рис. 148. Одноэлектронные уровни свободного атома расщепляются в полосы, когда атом находится в твёрдом теле.

функции атомарного типа можно всегда взять действительными при отсутствии магнитного поля. Следовательно, α'_i можно считать действительными и (65.7) переписать так:

$$\epsilon(k) = \epsilon' + \sum_l \alpha'_i \cos 2\pi k \cdot r(l) = \epsilon' + \sum_l \alpha'_i - 2 \sum_l \alpha'_i \sin^2 \pi k \cdot r(l). \quad (65.9)$$

При сравнительно узких зонах существенны лишь те α_i , которые соответствуют соседним атомам. Поэтому в ряде (65.9) следует в этом случае сохранить лишь первые члены. Значения α , соответствующие соседним атомам, равны между собой для трёх кубических решёток и в идеальных плотно упакованных гексагональных кристаллах при атомарных функциях s -типа. Поэтому в этом случае относящиеся к соседним атомам члены (65.9) могут быть записаны в виде

$$\epsilon(k) = \epsilon' - 2\alpha \sum_{r_n} \sin^2 \pi k \cdot r_n, \quad (65.10)$$

дельном случае свободных атомов (65.4) стремится для всех значений k к энергии ϵ' электрона в свободном атоме. Мы можем сделать вывод, что в твёрдом теле имеется блоховская полоса уровней, соответствующая одной зоне k -пространства для каждого состояния электронов в свободном атоме (рис. 148).

Так как решётка обладает трансляционной симметрией, то $\alpha'_{n+i, n}$ не зависит от n . Следовательно, (65.4) можно записать в виде

$$\epsilon(k) = \epsilon' + \sum_l \alpha'_i e^{2\pi i k \cdot r(l)}, \quad (65.7)$$

где

$$\alpha'_i = \alpha'_{n+i, n} \quad (65.8)$$

и суммирование производится по всем l . Уравнение (64.8) предыдущего параграфа можно, очевидно, также написать в таком виде. Но

где r_n — переменный вектор, соединяющий атом с его ближайшими соседями, а

$$\epsilon'' = \epsilon' + za,$$

где z — число ближайших соседних атомов. Если $V(r - r(n))$ в интеграле (65.6) отрицательно, как должно быть для электронного потенциала атома, и если перекрывающиеся части ψ имеют одинаковый знак, как следует ожидать для хорошо разделяющихся s -функций, то величины a в (65.9) отрицательны. Отсюда мы можем заключить, что прежде чем наступает сколько-нибудь заметное перекрывание, кривые $\epsilon(\mathbf{k})$ для полос, обусловленных s -электронами, растут с увеличением $|\mathbf{k}|$ во всех направлениях в \mathbf{k} -пространстве (рис. 149).

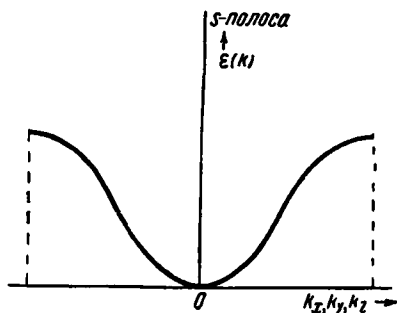


Рис. 149. Кривая $\epsilon(\mathbf{k})$ для полосы s -электронов обращена вогнутостью вверх для всех направлений в \mathbf{k} -пространстве.

Этого заключения нельзя сделать, если атомарные функции не относятся к s -типу. Пусть, например, атомарные функции ψ относятся к p -типу и имеют вид

$$\frac{x}{r} f(r). \tag{65.11}$$

Тогда перекрывающиеся части функций ψ для атомов с различными координатами x будут противоположного знака и для них a будет

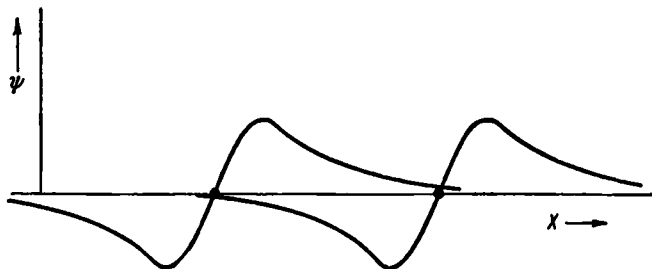


Рис. 150. Перекрывающиеся части p -функций вида (65.11) имеют противоположный знак при различных x .

положительно (рис. 150). Кроме того, хотя перекрывающиеся части для атомов, лежащих в одной и той же плоскости x , одинакового знака, их произведение мало, так как (65.11) имеет в этой плоскости узел. Таким образом, в этом случае функция $\epsilon(\mathbf{k})$ должна убывать с ростом \mathbf{k} в направлении x в \mathbf{k} -пространстве и увеличиваться в направ-

лениях y и z (рис. 151). Случаи функций более высокого порядка, чем s - и p -типа, следует рассмотреть особо.

Мы уже нашли, что в одноатомных кристаллах с тремя простейшими типами кубической структуры уравнение (65.10) в окрестности начала координат k -пространства переходит в

$$\varepsilon(k) \cong \varepsilon'' - 4\pi^2 a a^2 k^2, \quad (65.12)$$

где a — длина ребра основного куба. Это выражение можно отождествить с выражением для свободных электронов

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$

полагая

$$\frac{1}{m^*} = -\frac{8\pi^2}{\hbar^2} a a^2.$$

Поскольку для s -электронов a отрицательно, то их эффективная масса положительна. С другой стороны, из предыдущего параграфа ясно, что эффективная масса электронов вблизи начала координат для p -полосы отрицательна в случае движения в направлении

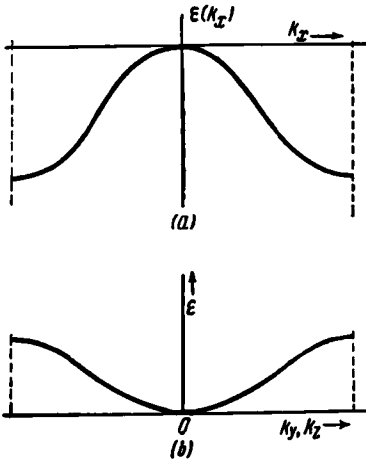


Рис. 151. Кривые $\varepsilon(k)$ для p -полосы. Кривая $\varepsilon(k_x)$ обращена вогнутостью вниз, а кривые $\varepsilon(k_y)$ и $\varepsilon(k_z)$ — вверх. Кривизна во втором случае меньше, так как функции меньше перекрываются.

лению оси x . Значение отрицательной массы будет разобрано в § 68.

Мотт и Джоис¹⁾ использовали функции $\varepsilon(k)$ типа (65.10) для вычисления $\frac{dN}{d\varepsilon}$ — числа состояний, приходящихся на единичную область энергии²⁾. Так как плотность точек в k -пространстве всюду одинакова и равна³⁾ $2V$, то

$$\delta N = 2V d\tau_k,$$

где $d\tau_k$ — элемент объема в k -пространстве, а δN — число состояний в этом объеме. Если выбрать координаты так, чтобы элемент объема был ограничен с двух сторон поверхностями постоянной энергии, то

$$d\tau_k = dS \left(\frac{dk}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon,$$

1) См. Mott а. Jones, *цит. выше*.

2) В дальнейшем мы будем $\frac{dN}{d\varepsilon}$ обозначать обычно через $n(\varepsilon)$.

3) См. сноску на стр. 311.

где dS — элемент площади поверхности постоянной энергии, $d\varepsilon$ — разность энергий на двух ограничивающих поверхностях, а $\frac{dk}{d\varepsilon}$ — скорость изменения k при переходе от одной поверхности энергии к другой. Очевидно,

$$\frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{1}{|\text{grad}_{k\varepsilon}(\mathbf{k})|}, \quad (65.13)$$

откуда

$$n(\varepsilon') \equiv \left(\frac{dN}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon'} = \iint \frac{2VdS}{|\text{grad}_{k\varepsilon}(\mathbf{k})|}, \quad (65.14)$$

где интегрирование производится по поверхности энергии ε' .

На рис. 152 для сравнения показаны кривые $n(\varepsilon)$ для первой зоны объёмноцентрированной решётки, получаемые в предположении, что $\varepsilon(\mathbf{k})$ задаётся соответственно равенством (65.10) и удовлетворяет соотношению

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$

справедливого для свободных электронов. Во втором случае функция растёт, как $\sqrt{\varepsilon}$, пока сферы не пересекут границы зоны, после чего плотность уровней убывает.

§ 66. Полные волновые функции электронов для твёрдого тела.

Отвлечёмся на некоторое время от одноэлектронного приближения и

рассмотрим волновые функции твёрдого тела как целого. Для начала мы предположим, что его составляющие сильно удалены друг от друга. Если низшие состояния этих атомов, ионов или молекул не вырождены, как, например, в твёрдых благородных газах, обычных молекулярных кристаллах и ионных кристаллах, относящихся к нормальному состоянию ионов с конфигурациями благородных газов, то и низшее состояние всей системы также не вырождено. Наоборот, если состояния образующих твёрдое тело атомов (молекул, ионов) двукратно вырождены, как, например, в щелочных металлах, то полная кратность вырождения системы из отдельных N атомов равна 2^N . Вообще, кратность вырождения низшего состояния всего ансамбля равна g^N , если низшее состояние составляющих g -кратно вырождено.

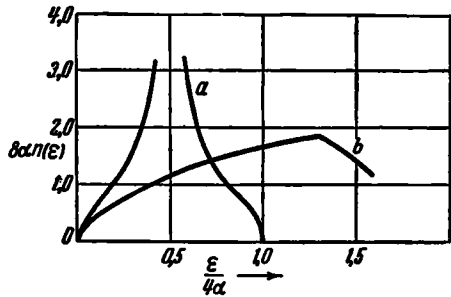


Рис. 152. Кривые $\frac{dN}{d\varepsilon}$ для объёмноцентрированной кубической решётки. Кривая b получена для совершенно свободных электронов, а кривая a — для зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$ типа (65.10).

Первое возбуждённое состояние невырожденной системы имеет Nf -кратное вырождение, где f — кратность вырождения первого возбуждённого состояния частиц, составляющих систему. Множитель N появляется из-за того, что может быть возбуждена любая из N частиц.

Будем сближать теперь атомы или молекулы, чтобы образовать твёрдое тело. По мере уменьшения расстояния между атомами вплоть до расстояний, при которых распределения зарядов различных атомов перекрываются, мы можем ожидать, что некоторые уровни

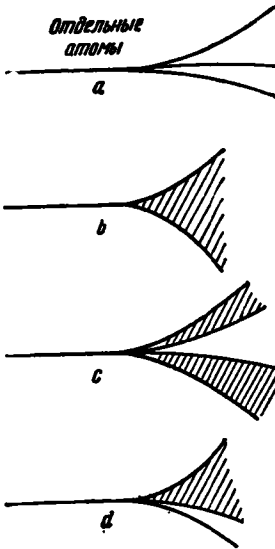


Рис. 153. Возможное поведение вырожденного уровня системы атомов при соединении атомов в твёрдое тело. В случае *a* уровень расщепляется на несколько дискретных уровней, в случае *b* — на квазинепрерывную полосу, в случае *c* — на две полосы и в случае *d* — на полосу и отдельный уровень. Дискретные уровни в случаях *a* и *d* могут быть очень сильно вырождены.

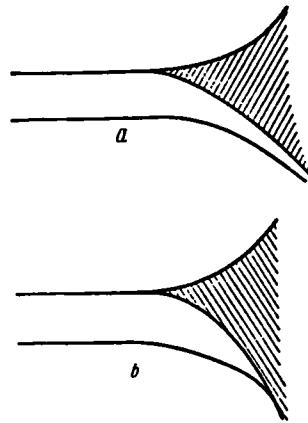


Рис. 154. Верхний уровень очень сильно вырожден, а нижний не вырожден. В случае *a* нижний уровень не сливается с непрерывной полосой, в случае *b* — сливается.

энергии, весьма сильно вырожденные при бесконечном расстоянии между атомами, в твёрдом теле расщепятся на менее вырожденные уровни. Это расщепление может произойти одним из следующих способов: 1) Расщеплённые уровни могут находиться на конечных расстояниях друг от друга (рис. 153, *a*). 2) Уровни могут расщепиться на квазинепрерывную полосу (рис. 153, *b*). 3) Они могут расщепиться на отдельные непрерывные полосы (рис. 153, *c*) или 4) на полосы и дискретные уровни (рис. 153, *d*). Невырожденный уровень остаётся, конечно, невырожденным, хотя он может пересекаться или сливаться с образующимися вырожденными уровнями (рис. 154, *a* и *b*).

С общей точки зрения расщепление вырожденных уровней можно понять следующим образом. На основании теории симметрии можно показать, что волновые функции кристалла в целом имеют вид

$$\chi_{k_1, \dots, k_n}(r_1, \dots, r_n) e^{2\pi i \left(\sum_i k_i \cdot r_i \right)}; \quad (66.1)$$

здесь r_i — радиус-вектор i -го электрона, χ_{k_1, \dots, k_n} — периодическая функция, т. е.

$$\chi_{k_1, \dots, k_n}(r_1 + \tau, r_2 + \tau, \dots, r_n + \tau) = \chi_{k_1, \dots, k_n}(r_1, \dots, r_n), \quad (66.2)$$

где τ — любой трансляционный вектор решётки. Если использовать периодические граничные условия, то

$$\left(\sum_i k_i \right) \cdot T_\alpha = l_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

где T_α — один из трёх векторов, соответствующих длинам рёбер кристалла, а l_α — целое число. Функция (66.1) является, очевидно, $3n$ -мерным обобщением функции Блоха; $\sum_i k_i$ — обобщённый волновой вектор. Каждой совокупности целых значений l_1, l_2, l_3 соответствует независимое значение $\sum_i k_i$. При далеко отстоящих друг от друга атомах можно ожидать, что амплитуда χ_{k_1, \dots, k_n} , как и в одномерном случае, будет сравнительно велика лишь тогда, когда электроны находятся

вблизи атомов. Тогда модулирующий множитель $e^{2\pi i \sum_i k_i \cdot r_i}$ имеет сравнительно малое значение, и так же, как и в случае связанных электронов в модели Блоха, может иметь место сильное вырождение, так как большому числу функций с различными $\sum_i k_i$ соответствует одна и та же энергия. Когда атомы близки друг к другу, мы можем ожидать, наоборот, что амплитуда χ существенно отлична от нуля в значительно большей области. Тогда значения величины $\sum_i k_i$ сказываются на энергии, и вырождение, по крайней мере частично, уничтожается.

Если низший уровень не вырожден и не сливается с непрерывной полосой (см. рис. 154, а), то твёрдое тело является в своём нормальном состоянии изолятором. Влияние электростатического поля мы можем в этом случае рассматривать как возмущение и представить волновую функцию возмущённых состояний в виде линейных комбинаций невозмущённых функций. Амплитуда возбуждённых состояний, входящих в эту функцию, пропорциональна напряжённости поля и мала при слабых полях. Поэтому мы можем ожидать в слабых электростатических полях конечную электронную поляризуемость точно так же, как и для обычных атомов и молекул с дискретным нижним уровнем.

Теперь рассмотрим изображённые на рис. 155 случаи наличия низлежащих непрерывных полос. В этом случае сколь угодно близко к низшему состоянию имеется много других состояний. Из волновых функций низших состояний можно построить устойчивую возмущённую

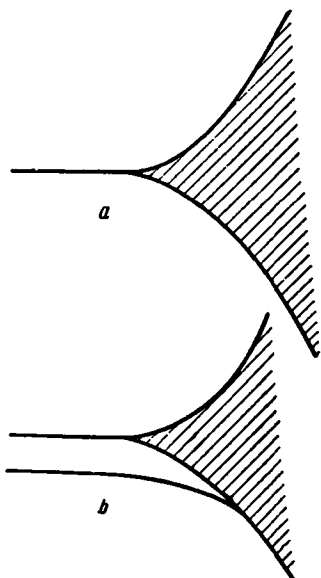


Рис. 155. Случаи, когда нижние уровни образуют квазинепрерывную полосу. В случае *a* невырожденных уровней нет, а низкий вырожденный уровень распадается на полосу уровней. В случае *b* невырожденный уровень попадает внутрь непрерывной полосы уровней, возникшей из возбуждённого уровня. *a* характерно для щелочных металлов, *b* — для щелочно-земельных.

волновую функцию, которая при помещении тела в электростатическое поле даёт наибольший возможный эффект, нейтрализуя поле внутри твёрдого тела. Это свойство соответствует бесконечной поляризуемости и характерно для металлов. Как мы сейчас увидим, наличие непрерывных уровней энергии является необходимым, но не достаточным условием металлической поляризуемости. Мы можем считать, что на рис. 155 представлена диаграмма уровней энергии в металле. Тогда рис. 155, *b* будет соответствовать случаю щелочно-земельных металлов. В них нормальное состояние при бесконечно большом расстоянии между атомами не вырождено, так как атом обладает заполненными оболочками (конфигурации s^2).

С помощью приближения Гайтлера-Лондона нельзя описать непрерывную систему уровней, необходимую для того, чтобы вещество вело себя, как металл. Поскольку поле Хартри-Фока для функций Гайтлера-Лондона должно иметь «яму» в месте локализации электрона, точно так же как и в случае атома, то следует ожидать дискретного спектра низших уровней энергии, соответствующих этой яме. Поэтому нижнее и первое возбуждённое состояния системы должны были бы находиться на конечном расстоянии.

Метод Блоха, напротив, приводит к непрерывной системе уровней требуемого типа, как мы видели в предыдущем параграфе этой главы. Поэтому для чисто качественного объяснения свойств металлов метод Блоха лучше, чем метод Гайтлера-Лондона.

Хотя низшее состояние в изоляторах можно описать равным образом обоими способами, модель Блоха является для низших энергетических состояний менее подходящей. Рассмотрим, например, следующую систему. Начнём с совокупности бесконечно удалённых друг от друга атомов с невырожденными нормальными состояниями. Возбуждённым

состоянием такой системы является такое состояние, в котором один электрон перенесён из одного атома в другой, так что образовались положительный и отрицательный ионы. Пусть для простоты это — первое возбуждённое состояние. Кратность его вырождения равна $g_p g_n N(N-1)$, где g_p и g_n — кратности вырождения положительных и отрицательных ионов. Множитель $N(N-1)$ появляется потому, что электрон может быть перенесён с любого из N атомов на любой из $N-1$ оставшихся. При сближении атомов на конечные расстояния вырождение частично снимается из-за взаимодействия положительных и отрицательных ионов.

Энергия двух сферически симметричных ионов, волновые функции которых не перекрываются, уменьшается при сближении ионов на $-\frac{e^2}{r_s}$, где r_s — расстояние между их центрами. Таким образом, кратность вырождения новых уровней равна $n_s g_p g_n N$, где n_s — число атомов, находящихся на расстоянии r_s от данного. При перекрывании волновых функций атомов это оставшееся вырождение частично снимается.

Можно ожидать, что при этом каждый уровень расщепляется на полосу. Пусть расщепление достигло линии A (рис. 156), на которой система достигает равновесия относительно смещения атомов. Тогда первая полоса возбуждённых состояний отличается от нормального состояния, в которое был переведён электрон при переносе с некоторого атома на ближайший соседний атом. Поскольку получившиеся отрицательный и положительный ионы остаются на определённом расстоянии друг от друга, то кристалл, энергия которого находится на каком-либо уровне этой полосы возбуждённых состояний, не обладает электронной проводимостью. Непроводящие возбуждённые состояния такого типа нельзя описать с помощью приближения Блоха. Кристалл, в котором все занятые зоны заполнены целиком, является изолятором; но как только хотя бы один электрон переведён в незанятую зону, кристалл становится проводником.

Следовательно, применение приближения Блоха к изолятору эквивалентно предположению, что над низшим невырожденным уровнем

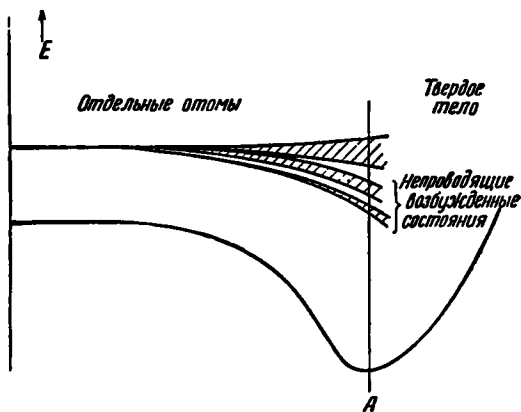


Рис. 156. Случай, когда нижний уровень не вырожден, а возбуждённый вырожденный уровень расщепляется на несколько полос, причём нижняя является непроводящей. Непроводящие состояния не могут быть описаны приближением Блоха.

кристалла находится континуум уровней, аналогичный континууму уровней в металле.

Приближение Гайтлера-Лондона является несколько более подходящим для описания непроводящих возбуждённых состояний. Однако здесь можно выдвинуть возражение: при использовании этого приближения следует предполагать, что ионизован определённый атом и что электроны локализованы на атомах, соседних с данным. Так как в рассмотренной выше модели все атомы эквивалентны, то возбуждение описывалось бы лучше, если бы оно было распространено на всю

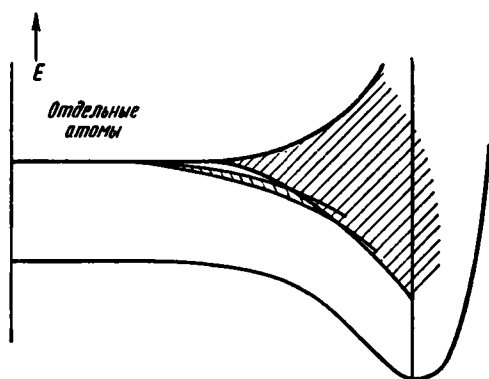


Рис. 157. Случай, когда проводящие уровни, возникающие из первого возбуждённого состояния изолятора, перекрывают непроводящие уровни или подходят к ним очень близко при реальных расстояниях между атомами. В этих случаях, в отличие от рис. 156, первое возбуждённое состояние является проводящим.

решётку. В § 96 мы рассмотрим приближённую модель, удовлетворяющую этому условию. При отсутствии вырождения низшего состояния твёрдого тела для больших расстояний между атомами метод Блоха не всегда является применимым. Обычно свободные атомы щелочно-земельных металлов находятся в состоянии 1S_0 , и всё же их комбинация даёт металлы. В этом случае вырожденный уровень, соответствующий тому, что все атомы находятся в первом возбуждённом состоянии, очевидно, опускается ниже вырожденного состояния и расширяется в непрерывную полосу по мере сближения атомов (см. рис. 155, б). Эта полоса аналогична, по видимому, низколежащей полосе щелочных металлов и сообщает щелочно-земельным элементам металлические свойства. Из этого примера вытекает, что для действительных расстояний между атомами изолятор может быть проводящим, хотя при больших расстояниях между атомами это состояние является непроводящим. Континуум уровней, возникающий из вырожденных состояний, в которых возбуждены или ионизованы многие атомы, может пересечь непроводящие уровни или подойти очень близко к ним; соответствующее состояние твёрдого тела изображено на рис. 157.

§ 67. Теорема Купмэнса*. Докажем выводенную Купмэнсом¹⁾ теорему о том, что параметр ϵ_j в уравнениях Фока для твёрдого тела

$$H^F \varphi_j = \epsilon_j \varphi_j \quad (67.1)$$

¹⁾ Т. Коорпанс, Physica 1, 104 (1933).

равен взятой с обратным знаком энергии, необходимой для удаления электрона в состоянии φ_j из твёрдого тела в случае, когда пространственная часть φ является функцией блоховского типа.

Обозначим гамильтониан для всего твёрдого тела через H . Тогда после удаления j -го электрона гамильтониан станет

$$H' = H - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + \sum_i' \frac{e^2}{r_{ij}} + V_j \right), \quad (67.2)$$

где V_j — потенциал ионного остова. Волновая функция начального состояния

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{j-1}(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \varphi_{j+1}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n) \dots \dots \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}, \quad (67.3)$$

а волновая функция состояния, в котором удалён электрон с волновой функцией φ_j , равна

$$\Psi_j = \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{j-1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{j+1}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n) \dots \dots \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (67.4)$$

Так как практически гамильтониан Фока не изменяется при удалении функции блоховского типа ввиду того, что заряд электрона распределён по всему кристаллу, то функции φ в (67.3) и (67.4) практически одинаковы. Это заключение верно, очевидно, только тогда, когда система электронов очень велика и когда одноэлектронные функции размазаны.

Работа удаления электрона равна

$$\int \Psi_j^* H' \Psi_j d\tau' - \int \Psi^* H \Psi d\tau, \quad (67.5)$$

где $d\tau'$ не содержит координат j -го электрона. Далее:

$$\begin{aligned} \int \Psi_j^* H' \Psi_j d\tau' &= \sum_{i \neq j} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(\mathbf{r}_1) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\tau_1 + \\ &+ \frac{e^2}{2} \sum_{i, k \neq j}' \left[\int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_k(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_{12} - \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_k(\mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\tau_{12} \right]. \end{aligned} \quad (67.6)$$

Интеграл $\int \Psi^* H \Psi d\tau$ выражается точно так же, с той только разницей,

что при суммировании включается также индекс j . Поэтому (67.5) равно

$$-\left\{ \int \varphi_j^*(r_1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(r_1) + \sum_i e^2 \int \frac{|\varphi_i(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_j(r_1) d\tau_1 - \right. \\ \left. - \sum_i e^2 \int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau_{12} \right\} = - \int \varphi_j^*(r_1) H^F \varphi_j(r_1) d\tau = -\varepsilon_j$$

(см. § 51), что и доказывает теорему Купмэнса.

Следует добавить, что из теоремы Купмэнса следует также, что в приближении Фока для перевода электрона из состояния φ_k в состояние $\varphi_{k'}$ необходимо затратить энергию $\varepsilon(k')$ — $\varepsilon(k)$, если одноэлектронные функции принадлежат к блоховскому типу.

§ 68. Скорость и ускорение в схеме Блоха. Выведем теперь несколько теорем¹⁾, касающихся поведения электронов в приближении Блоха. В частности, мы рассмотрим связь между скоростью и энергией электрона и между его ускорением и внешней силой. В квантовой теории скорости, ускорению и силе соответствуют некоторые операторы. Измеренные обычным способом значения этих величин в данном состоянии системы являются средними значениями величин, определяемых этими операторами. Поэтому, строго говоря, мы должны были бы вычислить эти средние значения и вывести соотношения между ними из законов квантовой механики. Однако правильный результат можно значительно проще получить с помощью волновых пакетов. Мы и поступим именно так.

а) *Соотношение между скоростью и энергией.* Для определения скорости электрона, обладающего данной энергией $\varepsilon(k')$ и волновым вектором k' , построим пакет из волновых функций, соответствующих значениям k , близким к k' , и найдём групповую скорость этого пакета. Учитывая зависимость от времени, получим для волновых функций Блоха выражение

$$\psi_k = \chi_k e^{2\pi i k \cdot r} e^{-2\pi i \frac{\varepsilon(k)}{\hbar} t}, \quad (68.1)$$

где $\chi_k e^{2\pi i k \cdot r}$ — часть, зависящая от пространственных координат, а $e^{-2\pi i \frac{\varepsilon(k)}{\hbar} t}$ — часть, зависящая от времени. Пакет волновых функций для значений k , близких к k' , имеет вид

$$f(r, t) = \int a(k) \chi_k e^{2\pi i (k \cdot r - \frac{\varepsilon(k)}{\hbar} t)} d\tau(k), \quad (68.2)$$

где модуль $|a(k)|$ максимален при $k = k'$ и быстро убывает в обе

¹⁾ Эти теоремы были доказаны независимо несколькими исследователями. См., например, Бете и Зоммерфельд, *Электронная теория металлов*. ОНТИ, 1938; M. Jones a. C. Zener, Proc. Roy. Soc. **144**, 101 (1934); H. Fröhlich, *Theorie der Metalle*, Berlin, 1937.

стороны. Интегрирование производится по значениям k вблизи k' , где $|a(k)|^2$ заметно отлично от нуля; эту область можно сделать сколь угодно малой. Если положить $k = k' + \Delta k$ и разложить $\varepsilon(k)$ в ряд Тейлора вокруг точки k' , то

$$\varepsilon(k) = \varepsilon(k') + \text{grad}_{k'} \varepsilon(k') \cdot \Delta k + \dots \quad (68.3)$$

Допустим, что интересующая нас область Δk столь мала, что в (68.3) можно сохранить лишь выписанные члены. Тогда (68.2) принимает вид

$$f(r, t) \cong e^{2\pi i [r \cdot k' - \frac{\varepsilon(k')}{h} t]} \int a(\Delta k) \chi_k e^{2\pi i (r - \frac{\text{grad}_{k'} \varepsilon(k')}{h} t) \Delta k} d\tau(\Delta k),$$

где интегрирование производится по области Δk в окрестности значения $\Delta k = 0$. Функция χ_k меняется настолько медленно в зависимости от k , что её можно вынести за знак интеграла:

$$f(r, t) \cong \chi_{k'}(r) e^{2\pi i [r \cdot k' - \frac{\varepsilon(k')}{h} t]} \int a(\Delta k) e^{2\pi i (r - \frac{\text{grad}_{k'} \varepsilon}{h} t) \Delta k} d\tau(\Delta k). \quad (68.4)$$

Уравнение (68.4) описывает волновой пакет, фаза которого определяется функцией

$$\chi_{k'} e^{2\pi i [k' \cdot r - \frac{\varepsilon(k')}{h} t]}, \quad (68.5)$$

т. е. функцией Блоха для $k = k'$. Поведение всего пакета определяется функцией

$$\int a(\Delta k) e^{2\pi i (r - \frac{\text{grad}_{k'} \varepsilon}{h} t) \cdot \Delta k} d\tau(\Delta k), \quad (68.6)$$

аргументом которой является $r - \frac{\text{grad}_{k'} \varepsilon}{h} t$. Таким образом, амплитуда функции (68.6) постоянна в точках, для которых

$$r - \frac{1}{h} t \text{ grad}_{k'} \varepsilon = \text{const.},$$

следовательно, эти точки движутся с постоянной скоростью

$$v(k') = \frac{1}{h} \text{ grad}_{k'} \varepsilon(k'), \quad (68.7)$$

которая и является групповой скоростью пакета. Классическое выражение для скорости $|v| = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$ справедливо лишь в том частном случае, когда

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} k^2,$$

т. е. в случае совершенно свободных электронов. Во всех остальных случаях скорость связана с энергией иначе. Так, у верхней части полосы, где крутизна кривой ε уменьшается, с ростом энергии

скорость уменьшается и может даже обратиться в нуль, если кривая на границе зоны будет иметь горизонтальную касательную. Ток i , переносимый электроном, движущимся со скоростью v , равен $-ev$. Следовательно, по (68.7)

$$i = -e \frac{\text{grad}_k \epsilon(k)}{h}. \quad (68.8)$$

б) *Эффективная масса электрона.* Найдём теперь связь между ускорением и приложенной силой.

Из уравнения (68.7) следует, что

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{\text{grad}_k \epsilon(k)}{h} \right] = \frac{\text{grad}_k \frac{d\epsilon(k)}{dt}}{h}. \quad (68.9)$$

Классическое соотношение между силой и энергией

$$\frac{d\epsilon}{dt} = Fv \quad (68.10)$$

остаётся в квантовой механике справедливым для средних значений. Подставляя (68.10) в (68.9), получим

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\text{grad}_k F \cdot v}{h} = \frac{F \cdot (\text{grad}_k \text{grad}_k \epsilon(k))}{h^2}, \quad (68.11)$$

где $\text{grad}_k \text{grad}_k \epsilon(k)$ есть тензор с компонентами

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_z} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}. \quad (68.12)$$

Уравнение (68.11) аналогично классическому уравнению

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} F.$$

Оно показывает, что в приближении Блоха электрон в полосе энергии ведёт себя так, как если бы он обладал эффективной массой m^* , определяемой тензором

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{h^2} \text{grad}_k \text{grad}_k \epsilon(k). \quad (68.13)$$

Отсюда видно, что ускорение и сила не всегда совпадают по направлению.

Пусть электрон движется в направлении главной оси тензора (68.12), а ось x совпадает с этим направлением. Тогда эффективная масса для

ускорения по оси x равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\varepsilon}{dk_x^2}}. \quad (68.14)$$

Из рис. 131 видно, что она обычно отрицательна для электронов у верхнего края полосы. Поэтому в этом положении электроны ведут себя так, как если бы они обладали отрицательной массой. Обычно мы будем рассматривать комбинацию электростатической и лоренцовой силы, так что

$$F = -eE - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times H.$$

Так как заряд e входит сюда линейно, то электрон с отрицательной эффективной массой эквивалентен частице с положительным зарядом.

При построении теории свободных электронов в металле было найдено, что электрические свойства металлов обуславливаются главным образом электронами в полосе шириною kT у края заполненной области. Если эта полоса расположена выше точки перегиба $\varepsilon(k)$, то все эти электроны ведут себя как частицы с положительным зарядом. Этим, очевидно, объясняется «аномальный» эффект Холла: в металлах и полупроводниках с положительной константой Холла полосы почти заполнены.

Иногда все «аномальные» свойства металлов и полупроводников, связанные с электронами с отрицательной массой, удобно приписывать незанятым уровням («дыркам») в верхней части почти заполненной полосы. Эти дырки можно, таким образом, рассматривать как положительно заряженные частицы с эффективной массой

$$\frac{1}{m^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \text{grad}_k \text{grad}_k \varepsilon(k).$$

Такое рассмотрение не является просто аналогией, так как Гайзенберг ¹⁾ показал, что волновое уравнение для электронов в почти заполненной полосе можно заменить приближённым волновым уравнением для дырок в полосе. В этом уравнении дырки играют роль положительных частиц. Эта теорема Гайзенберга применима также и к почти заполненным оболочкам атома.

Найдём ещё одно полезное соотношение. Комбинируя (68.10) и (68.7), получим:

$$F\mathbf{v} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \text{grad} \varepsilon = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \mathbf{v},$$

откуда

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (68.15)$$

¹⁾ W. Heisenberg, Ann. Physik 10, 888 (1931).

В связи с этим Хаустон¹⁾ провёл интересное исследование движения электрона при наличии электростатического поля в приближении Блоха. Он показал, что когда поле мало или волновой вектор не близок к границе зоны, то хорошее приближённое решение уравнения Шрёдингера, содержащего время, даётся функцией

$$\chi_{\mu} e^{2\pi i \mu \cdot r} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} \int_{\mu}^{\mu} (\mu) dt},$$

где $\mu = k - \frac{eEt}{\hbar}$, а E — напряжённость поля. При $E = 0$ эта функция вырождается в $\psi_k e^{-\frac{2\pi i s(k)t}{\hbar}}$. В этом приближении волновой вектор электронов движется в k -пространстве с постоянной скоростью $\frac{eE}{\hbar}$ или в модели приведённой зоны движется равномерно в направлении вектора E до границы зоны, испытывает там брэггово отражение, доходит до противоположной границы зоны и начинает снова двигаться по тому же пути, причём этот процесс продолжается неограниченно. Во время этих циклов система остаётся на одной и той же поверхности энергии $\epsilon(k)$, так что нет никаких переходов между зонами. В высших приближениях электроны могут при достаточно сильных полях перескакивать из одной зоны в другую. Хаустон показал, что эти переходы наступают, когда волновой вектор находится у границы зоны, и что в одномерном случае вероятность перехода при одном цикле равна

$$\frac{4\pi^2 e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2},$$

где $\alpha = \frac{mV^2 d}{eE\hbar}$, m — масса электрона, $2V$ — скачок энергии, а d — постоянная решётки. Аналогичное выражение нашёл ещё раньше Зинер²⁾ и применил его к изучению пробоя в кристаллах-изоляторах. В настоящее время считают, что в простых кристаллах, как, например, в соединениях щелочных металлов с галоидами, пробой наступает при меньших полях, чем поля, необходимые согласно описанному процессу (см. § 133) для осуществления переходов с заполненных уровней на незаполненные.

§ 69. Уравнение Больцмана для схемы Блоха. Теперь мы можем изменить уравнение Больцмана так, чтобы удовлетворить не классическому (ср. § 31), а квантовомеханическому способу описания в одноэлектронном приближении. Вместо функции распределения $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$, определяющей число частиц с координатами x, y, z и скоростями v_x, v_y, v_z , введём функцию

$$f(x, y, z, k_x, k_y, k_z) \equiv f(r, k), \quad (69.1)$$

¹⁾ W. V. Houston, Phys. Rev. 57, 184 (1940).

²⁾ C. Zener, Proc. Roy. Soc. 145, 523 (1934).

определяющую число частиц с координатами x, y, z и с компонентами волнового вектора k_x, k_y, k_z .

Член переноса, аналогичный (31.2), равен:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{смещ}} = -\frac{\partial f}{\partial x} v_x - \frac{\partial f}{\partial y} v_y - \frac{\partial f}{\partial z} v_z - \frac{\partial f}{\partial k_x} \dot{k}_x - \frac{\partial f}{\partial k_y} \dot{k}_y - \frac{\partial f}{\partial k_z} \dot{k}_z. \quad (69.2)$$

Его можно выразить через $\text{grad}_k \varepsilon(k)$ и F с помощью уравнений (68.7) и 68.15)

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{смещ}} = -\frac{\text{grad}_k \varepsilon}{h} \text{grad}_r f - \frac{F}{h} \text{grad}_k f. \quad (69.3)$$

Член, учитывающий соударения, можно выразить через функцию $\Theta(k_x, k_y, k_z; k'_x, k'_y, k'_z) dk'_x dk'_y dk'_z$, определяющую вероятность того, что компоненты волнового вектора частицы k_x, k_y, k_z при изменении попадут в интервалы $k'_x, k'_x + dk'_x$ и т. д. Величины, соответствующие a и b из § 31, запишутся в виде

$$a = f(x, y, z, k_x, k_y, k_z) \int \Theta(k_x, k_y, k_z; k'_x, k'_y, k'_z) dk'_x dk'_y dk'_z, \quad (69.4)$$

$$b = \int f(x, y, z, k''_x, k''_y, k''_z) \Theta(k''_x, k''_y, k''_z, k_x, k_y, k_z) dk''_x dk''_y dk''_z. \quad (69.5)$$

Уравнение статистического равновесия, аналогичное уравнению Больцмана, примет вид

$$\frac{\text{grad}_k \varepsilon}{h} \text{grad}_r f + \frac{F}{h} \text{grad}_k f = b - a. \quad (69.6)$$

Его можно решить, если известно $b - a$.

В общем случае a и b определяются в результате квантовомеханического анализа задачи из (69.5) и (69.6). Мы рассмотрим некоторые частные случаи в главе XV.

Из настоящего рассмотрения можно заключить, что рассуждения главы IV следует видоизменить в двух существенных отношениях:

а) Хотя электроны и могут вести себя как свободные, так что соотношение

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m^*} k^2 = \frac{p^2}{2m^*} \quad (69.7)$$

справедливо (как было предположено в гл. IV), следует учесть, что эффективная масса m^* может быть отрицательной в случае почти заполненных полос. Как мы видели в предыдущем параграфе, этот случай может быть объяснен при предположении, что и масса m^* и заряд электрона положительны. Поэтому результаты, полученные в главе IV, остаются в этих случаях справедливыми при перемене знака заряда.

б) Чтобы учесть анизотропию, имеющуюся даже в кристаллах с кубической решёткой, следует учесть тензорный характер эффек-

тивной массы. Это необходимо, повидимому, при рассмотрении зависимости сопротивления от напряжённости магнитного поля, так как мы видели в § 34, что полученные на основе (34.7) выводы ошибочны, но могли бы быть улучшены, если бы скорость у края заполненной области была анизотропной функцией.

§ 70. **Дополнительные энергетические уровни.** В § 61, раздел б), мы упомянули, что если кристалл не простирается бесконечно, то допустимы некоторые непериодические состояния, относящиеся к классу (1) Крамерса. Если же кристалл простирается в бесконечность во всех направлениях, то по крайней мере в одном направлении амплитуда

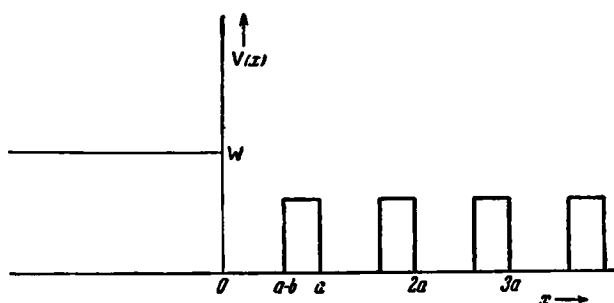


Рис. 158. Вид потенциальной функции, применённой Таммом.

этих состояний расходится. Такая возможность была впервые указана для конечной решётки И. Е. Таммом¹⁾, который показал, что в частных случаях можно избежать расходимости.

В последующих параграфах мы рассмотрим его вычисления для простой модели. Однако предварительно отметим, что вычисления, основанные на применении статического одноэлектронного поля, как сделано у Тамма, не вполне годятся для установления общих условия допустимости непериодических состояний, так как реальное поле, в котором движется электрон, определяется частично самим электроном.

Тамм рассматривает простое потенциальное поле, показанное на рис. 158, которое для положительных значений x совпадает с полем, принятым Кронигом и Пенни, а для отрицательных значений x принимает постоянное значение W . Как и раньше, мы будем стремиться V_0 к бесконечности, предполагая, что $\frac{mV_0b(a-b)}{\hbar^2}$ стремится к постоянному пределу c .

Тогда на решение налагается одно условие:

$$\cos \lambda a = \frac{c}{aa} \sin aa + \cos aa \quad (70.1)$$

1) И. Е. Тамм, Physik. Z. Sowj. 1, 733 (1932).

[ср. (61.30)], где

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

а $e^{\lambda a}$ — множитель, на который умножается функция при замене x на $x + a$. Раньше мы нашли, что λ обязательно действительно, так как иначе волновые функции неограниченно возрастали бы при больших значениях x . Поэтому допустимые уровни энергии определялись из условия, что значения правой части равенства (70.1) должны заключаться в пределах от -1 до $+1$. Эти заключения более уже несправедливы, так как в области отрицательных x волновые функции отличаются от функций Кроннга-Пенни. В этой области они имеют экспоненциальный характер:

$$\psi_{\eta} = c' e^{\eta x}, \quad (70.2)$$

где

$$\eta = \frac{\sqrt{2m(W-E)}}{\hbar}.$$

Эти функции следует «сшить» в точке $x=0$ с волновыми функциями Кроннга-Пенни.

Оказывается, что при подходящем выборе фаз все решения Кроннга-Пенни с действительными λ можно «сшить» с функциями вида (70.2). Поэтому непрерывный спектр периодических состояний не меняется. Но мы должны ещё рассмотреть случай мнимого λ .

Решение, убывающее на $\epsilon e^{-\mu a}$ в каждой ячейке решётки, вдоль положительной оси x имеет вид

$$\psi_{\mu} = \left(e^{-i\alpha x} - \frac{1 - \epsilon e^{i(\mu - i\alpha)a}}{1 - \epsilon e^{i(\mu + i\alpha)a}} e^{i\alpha x} \right), \quad (70.3)$$

где ϵ равно $+1$, если правая часть (70.1) больше 1, и равно -1 в противоположном случае. Условие (70.1) переходит в условие

$$\epsilon \operatorname{ch} \mu a = \frac{c}{a\alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a. \quad (70.4)$$

Плавное соединение (70.2) и (70.3) в начале координат налагает дополнительное условие

$$\eta \frac{\sin \alpha a}{\alpha} + \cos \alpha a = \epsilon e^{-\mu a} \quad (70.5)$$

в случае $E < W$. Исключая μ из (70.4) и (70.5), мы найдём, что E должно удовлетворять уравнению

$$\alpha a \operatorname{ctg} \alpha a = \frac{a^2 \gamma^2}{c} - \sqrt{a^2 \gamma^2 - a^2 \alpha^2}, \quad (70.6)$$

где

$$\gamma^2 = \frac{2mW}{\hbar^2}.$$

Это уравнение имеет по одному корню в каждом интервале изменения ax от $n\pi$ до $(n+1)\pi$. Поскольку в каждом из этих интервалов имеется по одной непрерывной полосе уровней, то мы можем отсюда заключить, что при $E < W$ между каждыми двумя соседними

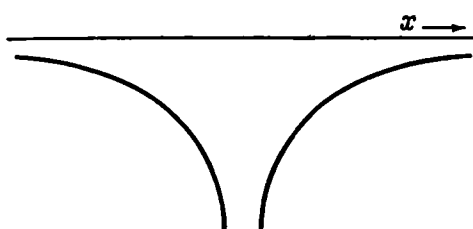


Рис. 159. Простая потенциальная яма.

полосами имеется уровень «поверхностного» состояния. При $E > W$ функции (70.2) периодичны и могут быть соединены с функциями (70.3) при любых значениях E . Получающиеся решения периодичны вне решётки и экспоненциально затухают внутри неё. Мы можем сделать вывод, что рассмотренный здесь вид поверхностного барьера допускает состояния с энергией в «запрещённой» области. Волновые функции этих состояний при $E < W$ затухают экспоненциально в обе стороны от поверхности, а при $E > W$ периодичны вне решётки и затухают внутри неё. Решения первого типа представляют собой электроны, локализованные на поверхности, а второго — электроны, падающие на поверхность извне и отражаемые обратно.

Фаулер¹⁾ указал, что в конечном кристалле поверхностные состояния встречаются попарно, причём каждому краю кристалла соответствует одно состояние.

Шокли²⁾ исследовал подробнее происхождение поверхностных уровней на основе более общей одномерной модели и рассмотрел зависимость уровней от параметра решётки. Он нашёл, что если потенциал нормальной решётки можно выразить как периодическую сумму простых «ям» представленного на рис. 159 типа, то поверхностные

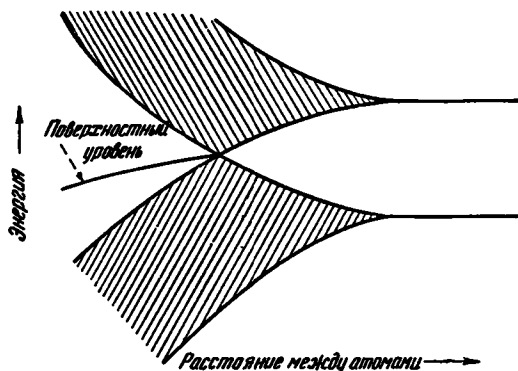


Рис. 160. Схематическое изображение появления поверхностных уровней в случае, когда потенциал является периодической суммой «ям», изображенных на рис. 159.

¹⁾ R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **141**, 56 (1933).

²⁾ W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939); см. также аналогичное рассмотрение у Полларда [W. G. Pollard, Phys. Rev. **56**, 324 (1939)].

уровни могут появиться лишь в том случае, если у поверхности имеется отдельная потенциальная яма или же если перекрываются полосы энергетических уровней, соответствующие различным атомным уровням (рис. 160). При больших межуатомных расстояниях второй случай, очевидно, невозможен. Оказывается, что в модели Кронига-Пенни полосы не перекрываются, и Тамм получил поверхностные уровни лишь потому, что неявно ввёл дополнительную потенциальную яму у поверхности, задавшись потенциальной функцией, изображённой на рис. 158.

Шокли показал также, что для каждой пары поверхностных уровней один уровень происходит из нижней полосы, а один — из верхней. Таким образом, если нижняя полоса заполнена целиком, а верхняя — совершенно пустая при больших межуатомных расстояниях, то при перекрывании полос в поверхностный уровень переходят из нижней полосы два электрона с противоположным спином.

Обобщение для трёх измерений производится, очевидно, непосредственно. Пусть кристалл ограничен плоскостью $x=0$, находясь от неё в сторону положительных x . Мы можем ожидать существования волновых функций, которым соответствует энергия в запрещённых областях и которые имеют вид

$$\psi = \chi e^{-\nu x} e^{2\pi i(k_y y + k_z z)} \quad (70.7)$$

внутри решётки и

$$\psi = e^{-\tau x} e^{2\pi i(k_y y + k_z z)} \quad (70.8)$$

вне её. В (70.7) χ обладает периодичностью решётки, η действительно, если $E < W$ (потенциала вне решётки), и мнимо при $E > W$. Решение второго типа, как и раньше, возможно для всех значений E в запрещённых областях. Однако для решений первого типа мы вправе ожидать нескольких решений в запрещённых областях, так как k_x и k_y могут принимать все значения, соответствующие двумерной зонной системе, определяемой трансляционной симметрией поверхности. Грубо говоря, мы можем в этих запрещённых областях ожидать столько состояний, сколько атомов имеется на поверхности. Так как обычно это число приблизительно в миллион раз меньше общего числа атомов в кристалле, то нельзя ожидать, что эти поверхностные уровни изменят свойства вещества в целом.

Никаких экспериментальных доказательств существования поверхностных состояний, повидимому, нет, хотя Тамм предполагает, что заряды на поверхности некоторых изоляторов могут быть связаны в состояниях такого типа.

Шокли провёл качественное обобщение результатов своих исследований одномерной модели. Его выводы сводятся к следующему:

а) Поверхностные уровни не появляются между обычными рентгеновскими уровнями или же в запрещённых областях простейших солей-изоляторов, как, например, поваренная соль, так как ни один из этих случаев не соответствует системе перекрывающихся полос. Обоснования этого вывода будут рассмотрены в главе XIII.

б) Поверхностные состояния должны появляться в запрещённой области между наивысшей заполненной полосой и низшей незаполненной полосой и алмазе, так как этот промежуток возникает в результате перекрытия s - и p -полос (см. § 109).

Так как число поверхностных состояний приблизительно в два раза больше числа электронов, вырываемых из заполненной полосы, то полоса поверхностных уровней не заполнена целиком. В идеальном случае это означало бы, что поверхность является проводящей; однако проводимость такого типа может быть легко нарушена, например, трещинами на поверхности или адсорбированными атомами. Такая проводимость, повидимому, нигде не наблюдалась.

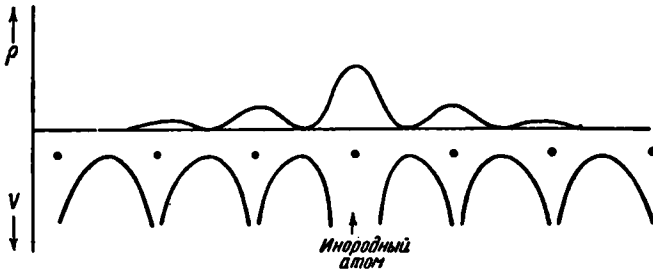


Рис. 161. Схематическое изображение влияния локального возмущения. Нижняя кривая — потенциал решётки, возмущённый инородным атомом. Верхняя кривая — локализованное распределение заряда, соответствующее уровню энергии в запрещённой области.

в) Поверхностные уровни могут появляться у перекрывающихся полос во всех металлах. Эти уровни совершенно не заняты в одновалентных металлах, например в щелочных, в которых занятые полосы обычно не заполнены до самой границы зоны. Но в двухвалентных металлах они могут быть частично заполнены.

Более существенным, чем существование поверхностных состояний, является принятое при этих расчётах предположение, что любому местному нарушению периодичности или скачку непрерывности в решётке, периодичной в остальной своей части (рис. 161), можно сопоставить связанные электронные состояния. Пусть, например, у нас имеется бесконечная одномерная решётка, как в модели Кронига-Пенни, и мы изменяем потенциал в одной единственной ячейке, понижая его от нуля до $-W'$. Тогда легко показать с помощью изложенного выше метода, что в запрещённых областях энергии имеются уровни, соответствующие электронам, локализованным вблизи этой ячейки. Если ячейка простирается от $-a$ до 0 , то в этой области возможны волновые функции вида

$$\sin \gamma' \left(x + \frac{a}{2} \right) \text{ или } \cos \gamma' \left(x + \frac{a}{2} \right), \quad (70.9)$$

где

$$\gamma' = \frac{\sqrt{2m(E+W')}}{\hbar}. \quad (70.10)$$

Локализованные функции соответствуют случаям плавного соединения функций (70.9) с функциями типа (70.3) при $x=0$ и $x=a$. Условия плавного соединения принимают в обоих случаях (70.9) вид

$$\frac{\gamma'}{a} \operatorname{ctg} \frac{\gamma' a}{2} \sin aa + \cos aa = \epsilon e^{-\mu a} \quad (70.11)$$

и, соответственно,

$$-\frac{\gamma'}{a} \operatorname{tg} \frac{\gamma' a}{2} \sin aa + \cos aa = \epsilon e^{-\mu a}. \quad (70.11a)$$

Каждое из этих условий должно выполняться совместно с (70.4). Получающиеся уравнения сложнее, чем (70.6), и мы их здесь не будем подробно рассматривать. Из них вытекает, что при отрицательных значениях E следует ожидать примерно столько же состояний со связанными электронами, сколько имеется дискретных состояний при простом барьере шириной a и глубиной $-V'$, а при положительных E в каждой запрещённой области имеется обычно по одному состоянию. Но в некоторых особенных областях может быть больше или меньше одного состояния. Эти случаи определяются соотношением между aa и $\gamma'a$.

Мы можем, таким образом, заключить, что вкрапленные в решётку инородные атомы или дефекты решётки создают дополнительные энергетические уровни, соответствующие локализации электронов вблизи них. Эти уровни лежат в областях между непрерывными полосами. Как мы увидим, они могут играть очень важную роль, особенно в полупроводниках.

§ 71. Оптические переходы в зонном приближении. Прежде чем покончить с зонным приближением, мы считаем целесообразным рассмотреть вероятности оптических переходов. В § 43 мы нашли, что выражение для вероятности оптического перехода между двумя состояниями Ψ_α и Ψ_β содержит интеграл

$$\int \Psi_\alpha^* \sum_i p_i e^{2\pi i \eta \cdot r_i} \Psi_\beta dt (x_1, \dots, z_n, \zeta_1, \dots, \zeta_n), \quad (71.1)$$

где p_i — оператор импульса для i -го электрона, η — волновой вектор поглощённого или испущенного светового кванта, а интегрирование производится по всем координатам электронов. В приближении зон Ψ_α и Ψ_β имеют вид детерминантов, составленных из одноэлектронных функций Блоха. Так как оператор

$$\sum_i p_i e^{2\pi i \eta \cdot r_i} \quad (71.2)$$

является суммой одноэлектронных операторов, то интеграл (71.1) обращается в нуль, если Ψ_α и Ψ_β отличаются несколькими функциями Блоха; но даже и в том случае, когда они отличаются лишь одной функцией, (71.1) обращается в нуль, если обоим этим различным функциям Блоха не соответствуют электроны с одинаковым спином. Следовательно, в процессе поглощения или испускания отдельного светового кванта лишь один электрон может изменить своё состояние.

Если ψ_k и $\psi_{k'}$ — различные функции Блоха в функциях Ψ_α и Ψ_β , то (71.1) приводится к виду

$$\int \psi_k^* p e^{2\pi i \cdot r} \psi_{k'} dt(x, y, z), \quad (71.3)$$

где интегрирование производится по координатам одного электрона.

Представим ψ_k и $\psi_{k'}$ в обычном виде:

$$\left. \begin{aligned} \psi_k &= \chi_k e^{2\pi i k \cdot r}, \\ \psi_{k'} &= \chi_{k'} e^{2\pi i k' \cdot r}. \end{aligned} \right\} \quad (71.4)$$

Тогда интеграл (71.3) можно записать в следующем виде:

$$\int e^{2\pi i (k' + \eta - k) \cdot r} \chi_k^* \left[\frac{\hbar}{i} \text{grad} \chi_{k'} - \hbar 2\pi (\eta + k') \chi_{k'} \right] dt. \quad (71.5)$$

Величина

$$f = \chi_k^* \left[\frac{\hbar}{i} \text{grad} \chi_{k'} - \hbar \cdot 2\pi (\eta + k') \chi_{k'} \right] \quad (71.6)$$

обладает периодичностью элементарной ячейки, так что (71.5) можно переписать в виде

$$\sum_{r_i} e^{2\pi i (k' + \eta - k) \cdot r_i} \int_i e^{2\pi i (k' + \eta - k) \cdot (r - r_i)} f d\tau_i, \quad (71.7)$$

где интегрирование в \int_i производится по i -й элементарной ячейке решётки, а τ_i — вектор, соединяющий вершину этой ячейки с началом координат. Поскольку все входящие в (71.7) интегралы одинаковы, то этот ряд равен

$$A \sum_r e^{2\pi i (k' + \eta - k) \cdot r}, \quad (71.8)$$

где

$$A = \int_0 e^{2\pi i (k' + \eta - k) \cdot r} f d\tau_0.$$

Здесь интегрирование производится по элементарной ячейке у начала координат. Но сумма (71.8) отлична от нуля лишь при условии

$$\mathbf{k}' + \boldsymbol{\eta} - \mathbf{k} = \mathbf{K}, \quad (71.9)$$

где \mathbf{K} — главный вектор обратной решётки. Следовательно, допустимы лишь переходы между такими одноэлектронными состояниями, для которых волновые векторы удовлетворяют соотношению (71.9). Длина волны светового кванта обычно велика по сравнению с длиной волны для электрона с энергией того же порядка. Поэтому обычно $\boldsymbol{\eta}$ много меньше \mathbf{k} или \mathbf{k}' и может быть опущено. Тогда уравнение (71.9) принимает упрощённый вид

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K},$$

откуда следует, что в модели приведённой зоны электроны могут совершать лишь вертикальные переходы (рис. 162).

ГЛАВА IX

ПРИБЛИЖЁННЫЕ МЕТОДЫ

§ 72. Введение. В настоящей главе вкратце рассматривается один из наиболее важных методов получения приближённых решений уравнения Шрёдингера для твёрдых тел. Это рассмотрение дополняет главу VI, поскольку одноэлектронные методы представляют основу метода, излагаемого ниже. Исходным пунктом этого метода является замена уравнений Фока, которые обычно не допускают разделения переменных, уравнениями для центральных сил, которые допускают такое разделение. Полученные таким путём точные одноэлектронные функции применяются для вычисления кулоновской и обменной энергий. На основании этих вычислений делается попытка оценки эффекта корреляции и корреляционной энергии. Оценки влияния корреляции в общем случае несколько громоздки, однако они были получены для нескольких частных случаев, которые приведены в конце этой главы.

§ 73. Метод ячеек. Практический путь решения уравнений Фока заключается в замене их достаточно точными уравнениями, допускающими разделение переменных. Метод Хартри в применении к свободным атомам (ср. гл. VI) является хорошим примером такого решения. Уравнения Хартри не разделяются в случае электронных конфигураций, содержащих неполностью заполненные p - или d -оболочки. Однако, если отбросить несферическую часть кулоновского потенциала p - или d -электронов, уравнения разделяются и могут быть решены методами, применяемыми в теории обыкновенных дифференциальных уравнений. Ошибка, которая делается при пренебрежении несферическими членами, лежит в пределах ошибки метода Хартри и может быть исправлена методом возмущений.

Подобный процесс возможен также для твёрдых тел¹⁾. Мы ограничимся здесь случаем уравнений Хартри и не будем рассматривать обменные члены. Эти уравнения будут

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_k(\mathbf{r}_1) + \left[V(\mathbf{r}_1) + \sum_{k'} e^2 \int \frac{|\psi_{k'}(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \psi_k(\mathbf{r}_1) = \epsilon \psi_k(\mathbf{r}_1), \quad (73.1)$$

¹⁾ E. Wigner a. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).

где $V(r_1)$ — полный потенциал ионного остова, а сумма во втором члене распространяется на все электроны, кроме k -го. Волновая функция вблизи ядра атома определяется полем ионного остова этого атома, так как это поле оказывается очень большим по сравнению с другими членами потенциала в (73.1). В простых твёрдых телах, в которых ионные остовы имеют замкнутые оболочки, это поле сферически симметрично. Потенциал других частей решётки сравним с потенциалом ионного остова атома на расстояниях от ядра порядка межуатомных расстояний. Если кристалл имеет высокую степень симметрии вращения относительно данного ядра, потенциал остальной части решётки будет близок к сферически симметричному. Таким образом, можно ожидать, что возле каждого ядра имеется значительная область, в которой истинное поле может быть заменено сферически симметричным. Этот принцип может применяться в большом числе случаев, несмотря на то что он является менее точным для кристаллов, имеющих симметрию более низкую, чем симметрия кубических решёток.

Предыдущие замечания относительно симметрии поля в окрестности каждого ядра позволяют предположить, что решётку следует разбить на ряд заполняющих пространство многогранников, в центре каждого из которых находится ядро, и что поле можно считать сферически симметричным внутри каждого из этих многогранников. Внутри каждого многогранника уравнение Хартри заменяется тогда уравнением

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(r) \psi = \varepsilon \psi, \quad (73.2)$$

где $V(r)$ — приближённое сферически симметричное поле. Решение уравнения (73.2) в сферических координатах имеет вид

$$\psi = \frac{f_l(r, \varepsilon)}{r} \theta_m^l(\theta, \varphi), \quad (73.3)$$

где $f_l(r, \varepsilon)$ — радиальная функция, удовлетворяющая радиальному уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = \varepsilon f, \quad (73.4)$$

а θ_m^l — сферическая функция

$$\theta_m^l = \sqrt{\frac{(l-m)! 2l+1}{(l+m)! 4\pi}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (73.5)$$

Блоховские функции можно построить из функций типа (73.3) путём образования рядов из функций, относящихся к одинаковому значению ε . Коэффициенты в этих рядах можно определить из соответствующих граничных условий, которые мы рассмотрим ниже. Этот процесс является основой метода ячеек.

Способ выбора ячеек зависит от вида решётки, для которой выполняются вычисления. Для одноатомных кристаллов, в которых все

атомы трансляционно эквивалентны, наиболее удобной ячейкой является многогранник, грани которого перпендикулярны к линиям, соединяющим атом с его ближайшими соседями, и делят эти линии пополам.

Рис. 163 и 164 показывают ячейки этого типа для одноатомных гранецентрированной и объёмноцентрированной кубических решёток.

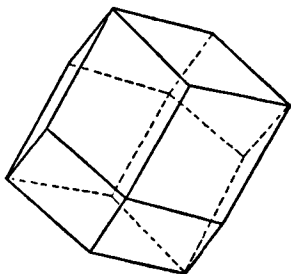


Рис. 163. Полиэдр, приходящийся на один атом в гранецентрированной кубической решётке.

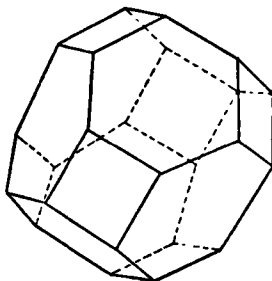


Рис. 164. Полиэдр, приходящийся на один атом в объёмноцентрированной кубической решётке.

Ячейка может быть выбрана этим же способом и в том случае, когда элементарная ячейка содержит более одного атома, если эти атомы эквивалентны, как в кристалле алмаза или в гексагональных кристаллах с решёткой типа плотной упаковки. Рис. 165 и 166 показывают ячейки

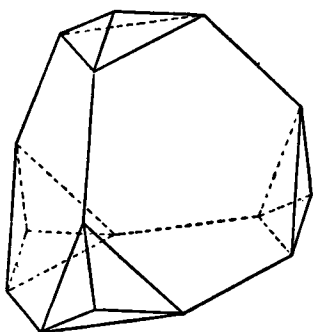


Рис. 165. Полиэдр для решётки алмаза.

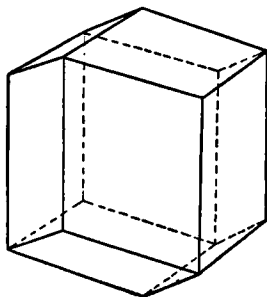


Рис. 166. Полиэдр для гексагональной плотной упаковки.

этого типа для указанных решёток. Если атомы в элементарной ячейке не эквивалентны, как в случае хлористого натрия, ячейки не могут быть выбраны на основании одних только соображений симметрии. Каждый случай этого рода может рассматриваться многими способами.

Как мы указали выше, внутри каждой ячейки блоховские функции ψ_k , соответствующие энергии ϵ и волновому числу k , могут быть

представлены ¹⁾ в виде рядов следующего типа:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} b_{\mathbf{k}}^{l,m} f_l(\mathbf{r}, \varepsilon(\mathbf{k})) \theta_m^l(\vartheta, \varphi). \quad (73.6)$$

Важную практическую задачу, связанную с этими рядами, представляет определение $b_{\mathbf{k}}^{l,m}$ из граничных условий, которым должны удовлетворять функции Блоха. Эти условия следующие: а) $\psi_{\mathbf{k}}$ и её первые производные должны быть непрерывными на границах между соседними многогранниками; б) $\psi_{\mathbf{k}}$ должны удовлетворять соотношению

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \psi_{\mathbf{k}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (73.7)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ — трансляционный вектор решётки. Очевидно, что для заданного значения волнового вектора \mathbf{k} эти условия могут выполняться только для дискретных значений ε . Допустимые решения дают искомые соотношения между ε и \mathbf{k} . Легко видеть, что достаточно удовлетворить граничным условиям на границе одной элементарной ячейки, так как значения функции в остальных ячейках кристалла связаны со значениями внутри данной ячейки соотношением (73.7). Предположим, что условие а) выполнено на всех плоскостях раздела между полиэдрами в данной элементарной ячейке. По определению векторы, соединяющие противоположные грани оставшейся поверхности, являются основными трансляциями решётки, так как эти грани образуют границы элементарной ячейки. Точки на гранях являются единственными в элементарной ячейке, для которых применимо условие (73.7).

Во всех работах, выполненных до настоящего времени, оказалось невозможным удовлетворить условиям а) и б) во всех точках поверхностей многогранников. Вместо этого в ряде (73.6) отбрасываются все члены, кроме некоторого конечного их числа, и граничные условия удовлетворяются в стольких точках, сколько необходимо для того, чтобы определить коэффициенты во всех сохранённых членах ряда. Единственным оправданием этого способа вычисления является надежда на быструю сходимости ряда (73.6) для малых \mathbf{k} , так как в этом случае длина волны блоховских функций велика по сравнению с размерами ячейки. Полученные этим методом результаты будут изложены в следующих главах.

Шокли ²⁾ произвёл детальную проверку метода ячеек для случая, в котором известны точные решения, именно для случая, когда $V(\mathbf{r})$ является постоянной. Он нашёл, что когда используется небольшое число граничных точек, получается удовлетворительное приближение для зон, заполненных в нормальном состоянии, но что приближение обычно получается очень плохим для возбуждённых состояний.

¹⁾ Wigner a. Seitz, *цит. выше*; J. C. Slater, Phys. Rev. 45, 794 (1934).

²⁾ W. Shockley, Phys. Rev. 52, 866 (1937).

После работы Шокли было предложено несколько улучшений метода ячеек¹⁾; но только одно из них, именно метод Герринга и Хилла, было применено к практическим задачам. Эти авторы предполагают, что функции ψ_k для заданной точки зоны могут быть представлены в виде конечной суммы волновых функций свободных электронов вида

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n a_i^k e^{2\pi i k_i \cdot r}, \quad (73.8)$$

где постоянные a_i^k и k_i определяются с помощью теории групп. Вычисляются матричные элементы потенциала кристалла для приближённых волновых функций (73.8) для соответствующих точек в различных зонах, и полученная матрица приводится к диагональному виду. Таким путём получаются приближённые значения $\epsilon(k)$ для граничных точек. Этот метод, применённый Геррингом и Хиллом к бериллию (ср. § 81), является, очевидно, частным случаем метода возмущений, изложенного в § 61. Функции (73.8) представляют собой соответствующие линейные комбинации нулевого приближения.

§ 74. Поле Хартри. Для того чтобы в приближённом методе ячеек определить самосогласованное поле Хартри внутри каждого многогранника, необходимо, прежде всего, принять исходное поле или распределение зарядов, из которого могут быть вычислены волновые функции. Это поле может быть выбрано многими способами. Так, например, если речь идёт об одноатомном твёрдом теле, можно использовать поле ионных остовов, сложенное с полем равномерно распределённых валентных электронов. Во всяком случае, исходный потенциал V_1 и исходное распределение зарядов ρ_1 связаны соотношением

$$V_1(r_1) = \int \frac{\rho_1(r_2)}{r_{12}} d\tau_2. \quad (74.1)$$

Блоховские функции ψ_k , соответствующие потенциалу $V_1(r)$, могут быть определены с помощью метода, описанного в § 73, как комбинация решений уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V_1^s(r) \psi = \epsilon \psi, \quad (74.2)$$

где V_1^s — сферически симметричная часть выражения (74.1) для данного многогранника. Из полученных таким образом ψ_k находится новое распределение электронного заряда

$$e \sum_k |\psi_k(r)|^2$$

¹⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937); G. Wannier, Phys. Rev. 53, 671 (1938); C. C. Herring a. A. G. Hill, Phys. Rev. 57, 1080(1940).

(суммирование k по всем занятым уровням). Из этого распределения зарядов определяется новое поле Хартри

$$V_{II}(\mathbf{r}_1) = e^2 \int \frac{\sum |\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 + V_c(\mathbf{r}_1). \quad (74.3)$$

Здесь $V_c(\mathbf{r}_1)$ — полный потенциал твёрдых ионных остовов, т. е.

$$V_c(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,\alpha} v_{i,\alpha}(\mathbf{r}_1), \quad (74.4)$$

где $v_{i,\alpha}(\mathbf{r}_1)$ — потенциал в точке \mathbf{r}_1 ионного остова атома номер α , находящегося в элементарной ячейке номер i . Полный потенциал (74.3) может быть записан в виде суммы по узлам решётки, такой, как в уравнении (74.4), если представить первый член в (74.3) в виде

$$\sum_k e^2 \int \frac{|\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 = \sum_{i,\alpha} \int \frac{\rho_{i,\alpha}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2,$$

где $\rho_{i,\alpha}$ — значение выражения $\sum_k e^2 |\psi_k|^2$ внутри многогранника номер α элементарной ячейки номер i .

$V_{II}(\mathbf{r})$ обычно не является сферически симметричной функцией внутри многогранника, так как она может содержать все гармонические функции, совместимые с симметрией многогранника. Поэтому наилучшее совпадение, которого можно ожидать, это совпадение V_I^s и сферически симметричной части V_{II} , что, вообще говоря, не имеет места, если исключить удачный случай. Таким образом, обычно приходится принимать новое поле V_{III} как исходное для нового вычисления. Не существует общих правил, позволяющих выбрать поле V_{III} таким образом, чтобы поле V_{IV} , вычисленное из соответствующих волновых функций таким же образом, как вычисляется поле V_{II} из решений для поля V_I , было ближе к V_{III} , чем V_{II} к V_I . Для одноатомных решёток, состоящих из эквивалентных атомов, сходимость получается часто хорошей, если в качестве V_{III} принимать среднее между V_I и V_{II} , но этот приём не даёт хороших результатов для твёрдых тел, содержащих два или более видов различных атомов. Причины, определяющие быструю сходимость, не были исследованы каким-либо общим способом.

Окончательные волновые функции, полученные с помощью самосогласованного поля Хартри, могут заметно отличаться от решений уравнений Фока, так как в уравнении Хартри пренебрегают обменными членами. К сожалению, обменные члены обычно не могут быть учтены путём простого изменения потенциалов в одноэлектронном приближении (ср. гл. VI). Существуют, однако, особые случаи, в которых обменные члены можно учесть весьма простым способом; мы рассмотрим эти случаи в следующем параграфе.

§ 75. **Обменные члены** *. Существуют два случая, в которых обменные члены были рассмотрены строго, именно, случай вполне связанных электронов и случай совершенно свободных электронов. В первом случае атомы отстоят настолько далеко один от другого, что электронные волновые функции отдельных атомов не перекрываются заметным образом. Во втором случае потенциал поля, в котором движутся электроны, настолько близок к постоянному, что одноэлектронные функции имеют вид $e^{2\pi i k \cdot r}$. Мы рассмотрим оба эти случая подробно.

а) *Жёстко связанные электроны (узкие полосы)*. Атомы и ионы, разделённые большими расстояниями, влияют на электростатическое поле только в их окрестности. Поэтому в разбираемом случае метод Гайтлера-Лондона является наиболее точным из одноэлектронных приближённых методов, а метод Блоха является точным только тогда, когда он совпадает с методом Гайтлера-Лондона. Мы показали в главе VIII, что оба метода эквивалентны для случая замкнутых оболочек, если применяются собственные функции в виде детерминантов. Рассмотрим подробнее вопрос об эквивалентности обоих методов на примере уравнений Фока для двух систем. Для простоты рассмотрим одноатомную решётку, состоящую из атомов, валентные электроны которых образуют замкнутые оболочки типа s^2 . Пусть $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$ представляет волновую функцию Гайтлера-Лондона для электрона, принадлежащего к атому, ядро которого расположено в точке $\mathbf{r}(n)$. Уравнение Фока для $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}(n)) + \left\{ V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}(n)) + e^2 \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}(n))|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right\} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) = \varepsilon \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)), \quad (75.1)$$

где $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}(n))$ — потенциал ионного остова атома с центром в точке $\mathbf{r}(n)$, а интеграл выражает кулоновский потенциал других электронов этого атома. Обменные интегралы не возникают вследствие допущения, что электроны, принадлежащие одному и тому же атому, имеют противоположный спин, а электроны различных атомов не накладываются заметным образом. Вне данного атома кулоновское поле электронов уничтожает поле ионных остовов, таким образом кулоновские члены, относящиеся к различным атомам, в (75.1) не входят. Поскольку обменные члены отсутствуют, уравнения Хартри и Фока в этом частном случае совпадают.

Мы рассмотрим, далее, уравнения Хартри и Фока в приближении Блоха. Поскольку замкнутые оболочки не накладываются, мы можем написать функции Блоха в виде

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{2\pi i k \cdot \mathbf{r}(n)} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)), \quad (75.2)$$

где k — волновой вектор, $\psi(r - r(n))$ — нормированная одноэлектронная функция, центром которой является атом, расположенный в точке $r(n)$, N — общее число атомов в решётке. В заполненной зоне каждому значению k соответствует пара электронов, имеющих противоположный спин. В следующих разделах этого параграфа суммирование по $2k$ обозначает суммирование по обоим типам состояний, связанных с N значениями k в данной зоне.

Уравнения Хартри для ψ_k суть

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_k(r_1) + \sum'_{2k'} e^2 \int \frac{|\psi_{k'}(r_2)|^2 d\tau_2}{r_{12}} + \sum_n v_n(r_1) \psi_k(r_1) = \varepsilon \psi_k, \quad (75.3)$$

где суммирование, обозначенное символом \sum' , производится по всем парам электронов в зоне, кроме пары, имеющей волновое число k , а $v_n(r_1)$ — потенциал поля ионного остова атома, расположенного в точке $r(n)$. Потенциалом

$$e^2 \int \frac{|\psi_k|^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (75.4)$$

одного электрона можно пренебречь в любой точке решётки, поскольку кристалл содержит большое число атомов. Поэтому не существенно, распространяется сумма в (75.3) по всем электронам или по всем электронам кроме одного, и штрих у знака суммы может быть опущен. Используя (75.2), мы имеем:

$$\sum_{2k} |\psi_k(r)|^2 = \sum_{2k} \sum_{n,m} e^{2ni k \cdot [r(n) - r(m)]} \psi(r - r(n)) \psi^*(r - r(m)). \quad (75.5)$$

Члены, для которых $r(n)$ отличается от $r(m)$, равны нулю вследствие того, что функции ψ не перекрываются. Таким образом,

$$\sum_{2k} |\psi_k(r)|^2 = \sum_n 2 |\psi(r - r(n))|^2, \quad (75.6)$$

где множитель 2 появляется вследствие наличия спина. Вне m -го атома потенциал, определяемый членом $2 |\psi(r - r(m))|^2$ в (75.6), и потенциал поля ионного остова $v_n(r)$ взаимно уничтожаются. Поэтому в окрестности атома номер n должен быть принят во внимание в (75.6) только член $2 |\psi(r - r(n))|^2$, так как остальные уничтожаются членами, соответствующими ионным остовам. Таким образом, вблизи от n -го атома (75.3) сводится к

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r_1 - r(n)) + \left\{ 2e^2 \int \frac{|\psi(r_2 - r(n))|^2}{r_{12}} d\tau_2 + v_n(r_1) \right\} \psi(r_1 - r(n)) = \varepsilon \psi(r_1 - r(n)). \quad (75.7)$$

Это уравнение не совпадает с (75.1) вследствие наличия множителя 2 в кулоновском интеграле. Искажающий член, соответствующий экранированию, легко приписать тому обстоятельству, что корреляция между электронами в волновых функциях, на которых основаны уравнения Хартри, полностью отсутствует (ср. гл. VI). В приближении Хартри в методе Блоха вероятность нахождения какого-либо электрона возле заданного атома определяется только средним распределением заряда $2|\psi|^2$ других электронов этого атома. В действительности другие электроны стремятся находиться вдали от атома, в котором уже имеется данный электрон, как вследствие отталкивания, так и вследствие обмена.

Рассмотрим теперь приближение Фока. В этом случае мы имеем в дополнение к членам левой части (75.3) обменные члены

$$-\sum_{\substack{k' \\ \text{|| спины}}} e^2 \left[\int \frac{\psi_{k'}^*(r_2) \psi_k(r_2)}{r_{12}} dt_2 \right] \psi_{k'}(r_1), \quad (75.8)$$

где сумма распространяется только по электронам с одинаковым направлением спина. Эту сумму нет надобности отмечать штрихом, если штрих опущен в (75.3), так как соответствующие члены взаимно уничтожаются. Применяя ещё раз (75.2), мы найдём, что (75.8) равносильно

$$-\frac{e^2}{N^2} \sum_{k'} \left\{ \sum_n e^{2\pi i k' \cdot r(n)} \psi(r_1 - r(n)) \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_m \int \frac{e^{2\pi i (k - k') \cdot r(m)} |\psi(r_2 - r(m))|^2 dt_2}{r_{12}} \right\}. \quad (75.9)$$

Недиагональные члены во втором множителе, стоящем под знаком суммы, опущены вследствие того, что волновые функции различных атомов не перекрываются. Это равенство в свою очередь может быть записано в виде

$$-\frac{e^2}{N^2} \sum_{n,m} \sum_{k'} e^{2\pi i k' \cdot [r(n) - r(m)]} \cdot e^{2\pi i k \cdot r(m)} \psi(r_1 - r(n)) \times \\ \times \int \frac{|\psi(r_2 - r(m))|^2}{r_{12}} dt_2. \quad (75.10)$$

Сумма $\sum_{k'} e^{ik' \cdot [r(n) - r(m)]}$ равна $N\delta_{n,m}$, так как суммирование по k' производится по точкам зоны. Выражение (75.8) сводится поэтому к

$$-\frac{e^2}{VN} \sum_n \left\{ e^{ik \cdot r(n)} \psi(r_1 - r(n)) \int \frac{|\psi(r_2 - r(n))|^2}{r_{12}} dt_2 \right\}. \quad (75.11)$$

Таким образом, уравнение Фока для $\psi(r_1 - r(n))$ будет

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r_1 - r(n)) + \left\{ e^2 \int \frac{|\psi(r_2 - r(n))|^2}{r_{12}} d\tau_2 + v_n(r_1) \right\} \psi(r_1 - r(n)) = \varepsilon \psi(r_1 - r(n)),$$

что совпадает с (76.1). Таким образом, обменные интегралы уничтожают часть ложного экранирования, которое возникает в уравнении Хартри (75.7). Это обстоятельство показывает, однако, что мы не можем ожидать, что обменные члены скомпенсируют все неточности метода Хартри даже в применении к приведённому выше простому примеру. Обменная корреляция влияет только на электроны с параллельными спинами и не изменяет эффекта ложного экранирования электронов с антипараллельными спинами. Остающаяся ошибка может быть исправлена только путём решения задачи многих тел методом более точным, чем одноэлектронное приближение.

Рассмотрим пример системы, в которой атомы имеют незаполненные оболочки и зоны заполнены не целиком. Мы не можем ожидать, что методы Гайтлера-Лондона и Блоха дадут одинаковые результаты в этом случае, но мы можем исследовать сравнительные преимущества обоих методов. Допустим, что атомы имеют по одному валентному электрону вне замкнутых оболочек, и обозначим потенциал поля ионного остова для этого электрона через $V(r)$. Уравнение для гайтлер-лондоновских функций, относящихся к атому, расположенному в точке $r(n)$, будет

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r - r(n)) + V(r - r(n)) \psi(r - r(n)) = \varepsilon \psi(r - r(n)), \quad (75.12)$$

если считать, что атомы не накладываются один на другой. При этом условии полная энергия решётки, представляющей систему N ионизованных атомов, будет $N\varepsilon$ независимо от направлений спинов электронов. Точность этого решения, очевидно, соответствует точности поля ионных остовов.

В приближении Блоха волновые функции имеют вид (75.2), причём направления спина могут быть связаны со значениями k многими различными способами. Если, например, все спины параллельны, то значения k распределены по всей зоне; однако возможны многие другие распределения. Волновая функция кристалла сводится к одному детерминанту в двух случаях; именно, в состоянии максимальной мультиплетности, когда все спины параллельны, и в состоянии нулевой мультиплетности, когда все спины образуют антипараллельные пары. В обоих

случаях уравнение Хартри имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r_1 - r(n)) + \left\{ V(r_1 - r(n)) + e^2 \int \frac{|\psi(r_2 - r(n))|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi(r_1 - r(n)) = \varepsilon \psi(r_1 - r(n)), \quad (75.13)$$

который отличается от (75.12) членами, соответствующими ложному экранированию. Обменные члены в уравнении Фока уничтожают эти члены в случае, когда все спины параллельны, так как в этом случае область изменения k охватывает всю зону и обменные члены совпадают с (75.8). С другой стороны, если все спины образуют антипараллельные пары и заполнена только нижняя половина зоны, обменные члены для ψ_k будут [ср. (75.9)]

$$-\frac{e^2}{N^2} \sum_{k'} \left\{ \sum_n e^{2\pi i k' \cdot r(n)} \psi(r_1 - r(n)) \right\} \times \left\{ \sum_m \int \frac{e^{2\pi i (k - k') \cdot r(m)} |\psi(r_2 - r(m))|^2 d\tau_2}{r_{12}} \right\},$$

где суммирование по k' производится по половине зоны. Это выражение может быть записано в виде

$$-\frac{e^2}{N^2} \sum_{n,m} \sum_{k'} e^{2\pi i k' \cdot [r(n) - r(m)]} e^{2\pi i k \cdot r(m)} \psi(r_1 - r(n)) \times \int \frac{|\psi(r_2 - r(m))|^2}{r_{12}} d\tau_2$$

[ср. (75.10)]. Сумма

$$\sum_{k'} e^{2\pi i k' \cdot [r(n) - r(m)]}$$

не равна $N\delta_{n,m}$, так как область изменения k' не охватывает всю зону. Однако, если мы допустим, что атомы отстоят настолько далеко один от другого, что можно пренебречь членами, для которых $r(n) \neq r(m)$, суммирование даёт $\frac{N}{2} \delta_{n,m}$. В этом случае, следовательно, уравнение Фока для ψ в методе Блоха будет:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r_1 - r(n)) + \left\{ V + \frac{e^2}{2} \int \frac{|\psi(r_2 - r(n))|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi(r_1 - r(n)) = \varepsilon \psi(r_1 - r(n)). \quad (75.14)$$

Обменный член уничтожает только половину членов, соответствующих ложному экранированию. Это обстоятельство показывает, что метод

Блоха может быть весьма неточным¹⁾ для некоторых состояний, когда полосы очень узки. Таким образом, энергия решётки в приближении Блоха для случая, когда все спины образуют антипараллельные пары, равна

$$N \frac{e^2}{4} \int \frac{|\psi(r_1)|^2 |\psi(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_{12} \quad (75.15)$$

и больше чем энергия в приближении Гайтлера-Лондона, когда спины электронов образуют параллельные пары. Интеграл в (75.15) равен

$$\frac{3}{32} \frac{e^2}{a_h},$$

т. е. около 2,9 eV для водородных функций 1s.

Если расстояние между атомами уменьшается, члены в уравнении (75.13), для которых $r(n) \neq r(m)$, перестают быть пренебрежимыми, и обменные члены уменьшают часть эффекта экранирования, зависящую от электронов различных атомов. Корреляционные эффекты этого типа не возникают в методе Гайтлера-Лондона. Таким образом, часть преимуществ метода Гайтлера-Лондона по сравнению с методом Блоха исчезает, когда соседние атомы частично перекрывают друг друга. Это обстоятельство наряду с другими позволяет методу Блоха конкурировать с методом Гайтлера-Лондона при вычислении энергии связи реальных твёрдых тел.

б) *Совершенно свободные электроны.* Как рабочую модель при обсуждении случая совершенно свободных электронов мы рассмотрим систему N электронов в ящике, в котором равномерно распределён положительный заряд, равный Ne . Положительный заряд компенсирует взаимное отталкивание электронов и делает систему устойчивой. Обменные члены для этой системы не рассматривались методом Гайтлера-Лондона. Несмотря на то, что это решение должно быть кинематически несовершенным, так как металлические свойства модели не проявляются в приближении Гайтлера-Лондона (ср. § 66), энергия сцепления должна получиться, повидимому, близкой к тому, что даёт метод Блоха.

Так как положительный заряд в нашей модели распределён равномерно, блоховские функции имеют вид

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i k \cdot r}, \quad (75.16)$$

где V — объём кристалла. Предположим, что все нижние уровни заполнены парами электронов. Значение k для уровней на верхней границе

¹⁾ Необходима осторожность в применении функций Блоха к вопросам, касающимся ферромагнетизма, поскольку (как мы видели) приближение Блоха даёт ложный ферромагнетизм в случае, когда состояния с любым спином имеют одинаковую энергию.

заполненной области k_0 будет¹⁾:

$$k_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (75.17)$$

Обменный член в уравнении для ϕ_k будет

$$-\frac{e^2}{V^{\frac{2}{3}}} \sum_{k'} e^{2\pi i k' \cdot r_1} \int \frac{e^{2\pi i (k - k') \cdot r_2}}{r_{12}} d\tau_2, \quad (75.18)$$

что равносильно

$$-\frac{e^2}{V^{\frac{2}{3}}} e^{2\pi i k \cdot r_1} \sum_{k'} \int \frac{e^{2\pi i (k' - k) \cdot (r_1 - r_2)}}{r_{12}} d\tau_2. \quad (75.19)$$

Этот интеграл не зависит от r_1 и может быть непосредственно вычислен²⁾. В результате (75.19) сводится к

$$-C_k \frac{e^{2\pi i k \cdot r_1}}{\sqrt{V}},$$

где

$$\begin{aligned} C_k &= e^2 k_0 \left(2 + \frac{k_0^2 - k^2}{k_0 k} \lg \left| \frac{k + k_0}{k - k_0} \right| \right) = \\ &= 0,306 \frac{e^2}{r_s} \left[2 + \frac{1}{\alpha} (1 - \alpha^2) \lg \left| \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right| \right]. \end{aligned} \quad (75.20)$$

Здесь $\alpha = \frac{k}{k_0}$, а r_s определяется уравнением

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{V}{N}.$$

Таким образом, выражение (75.19) с точностью до постоянной равно ϕ_k , откуда для совершенно свободных электронов

$$A\phi_k = -C_k \phi_k, \quad (75.21)$$

где A — оператор обмена, введенный Дираком. Значения $\frac{C_k r_s}{e^2}$ даны на рис. 167.

Среднее значение от $-C_k$ для всех электронов равно удвоенной обменной энергии, приходящейся на один электрон. Мы вычислим эту энергию³⁾. Полная обменная энергия равна

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{V^2} \sum_{k, k'} e^2 \int \frac{e^{2\pi i (k' - k) \cdot (r_1 - r_2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \cong \\ &\cong -\frac{e^2}{V^2} \int e^{2\pi i (k' - k) \cdot (r_1 - r_2)} \rho_k \rho_{k'} dk' dk d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (75.22)$$

¹⁾ Ср. (26.20), а также § 49.

²⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930); J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936).

³⁾ E. Wigner a. F. Seitz, цит. выше.

где $\rho_k = V$ — плотность точек в k -пространстве; суммирование заменено интегрированием. Эта замена допустима для кристаллов обычных размеров, так как их уровни расположены очень близко один к дру-

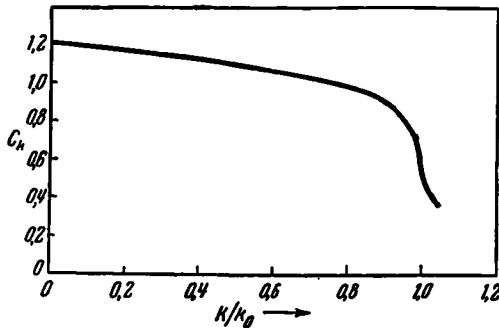


Рис. 167. Взятая с обратным знаком обменная энергия совершенно свободных электронов как функция k/k_0 . За единицу энергии взято $\frac{e^2}{r_s}$.

гому. Произведя интегрирование по k и k' , мы найдём, что (75.22) сводится к

$$-4\pi e^2 \int \frac{(2\pi k_0 r_{12} \cos 2\pi k_0 r_{12} - \sin 2\pi k_0 r_{12})^2}{r_{12}^5} d\tau_1 d\tau_2 = -4\pi e^2 V k_0^4. \quad (75.23)$$

Заменяя k_0 его значением (75.17), мы для средней обменной энергии, приходящейся на один электрон, найдём

$$-\frac{e^2}{4\pi^{\frac{1}{3}}} n_0^{\frac{1}{3}} 3^{\frac{4}{3}}, \quad (75.24)$$

где n_0 — число электронов в единице объёма. Выражая (75.24) через r_s , мы найдём:

$$-0,458 \frac{e^2}{r_s}. \quad (75.24a)$$

Роль обменных членов в случае совершенно свободных электронов обсуждалась в § 49. Мы видели, что обменные силы стремятся увеличить расстояние между электронами, имеющими антипараллельные спины (рис. 121). Отсутствие такого эффекта корреляции для электронов с антипараллельными спинами в приближении Фока-Блоха представляет существенный источник ошибок. Приближение Гайтлера-Лондона даёт некоторую корреляцию между электронами и различными направле-

ниями спина, которая выражается в том, что электроны рассматриваются как принадлежащие различным атомам. Однако, как мы видели при обсуждении вопросов строения молекул типа молекулы H_2 , этот метод введения корреляции не является достаточно точным. Таким образом, можно считать, что оба одноэлектронных метода имеют сравнимые ошибки в случае заметного взаимодействия электронов. В следующем параграфе мы рассмотрим члены, соответствующие корреляции между электронами в методе Блоха.

§ 76. Корреляционная поправка для совершенно свободных электронов. Общая корреляционная поправка для модели свободных электронов с равномерным распределением положительного заряда была исследована наиболее полно Вигнером¹⁾. Частью этой поправки является обменная энергия

$$-0,458 \frac{e^2}{r_s}, \quad (76.1)$$

которая была вычислена в § 75 [ср. (75.24a)]. Мы займёмся здесь дополнительными членами, которые обусловлены наличием электронов с антипараллельными спинами.

Простейший случай, в котором может быть полностью определена корреляция, — это случай столь малой плотности электронов, что кинетическая энергия электронов становится пренебрежимой. Малая плотность электронов соответствует очень большому r_s . В этом случае электроны должны образовать наиболее устойчивую пространственную решётку. Вычисления (типа вычислений Маделунга) показывают, что наиболее устойчивой является пространственно-центрированная кубическая решётка. Энергия такой решётки, сравнительно с энергией совершенно однородного распределения отрицательного заряда, будет:

$$-0,746 \frac{e^2}{r_s}. \quad (76.2)$$

Таким образом, корреляционная поправка к результату, полученному по методу Блоха-Фока, равная разности между (76.1) и (76.2), будет для малых плотностей электронов

$$-0,288 \frac{e^2}{r_s}. \quad (76.3)$$

Выражение для поправки, справедливое для малых r_s , должно асимптотически приближаться к этому значению.

Детали вычислений Вигнера, проведённых для больших плотностей электронов, слишком сложны для того, чтобы их можно было обсуждать здесь. Мы приводим только краткое резюме хода вычислений и результатов.

В исходном приближении, в котором корреляционный член (76.3) равен нулю, полная электронная волновая функция может быть взята

¹⁾ E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).

в виде

$$\frac{1}{\left(\frac{N}{2}\right)!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) \dots \psi_1(x_{\frac{N}{2}}) \\ \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(x_1) \dots \psi_{\frac{N}{2}}(x_{\frac{N}{2}}) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1(y_1) \dots \psi_1(y_{\frac{N}{2}}) \\ \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(y_1) \dots \psi_{\frac{N}{2}}(y_{\frac{N}{2}}) \end{vmatrix}, \quad (76.4)$$

где x относится к электронам с одним направлением спина, y — к электронам с другим направлением спина, ψ — волновые функции свободных электронов, N — общее число электронов. Эта функция не удовлетворяет принципу Паули, но ей соответствует такая энергия, какая была бы, если бы она ему удовлетворяла. Эффекты обмена, которые представляют основное следствие принципа Паули в одноэлектронном приближении, правильно передаются функцией (76.4), так как все члены, относящиеся к заданному направлению спина, входят в один и тот же детерминант.

Вигнер рассматривает следующую видоизменённую форму (76.4):

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x_1; y_1, \dots, y_{\frac{N}{2}}) \dots \psi_1(x_{\frac{N}{2}}; y_1, \dots, y_{\frac{N}{2}}) \\ \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(x_1; y_1, \dots, y_{\frac{N}{2}}) \dots \psi_{\frac{N}{2}}(x_{\frac{N}{2}}; y_1, \dots, y_{\frac{N}{2}}) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1(y_1), \dots, \psi_1(y_{\frac{N}{2}}) \\ \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(y_1), \dots, \psi_{\frac{N}{2}}(y_{\frac{N}{2}}) \end{vmatrix}, \quad (76.5)$$

с целью получить функции, из которых можно построить более точную полную волновую функцию. Здесь $\psi(y_i)$ — волновые функции свободных электронов; $\psi(x_i; y_1, \dots, y_n)$ определяются из условия минимума энергии, соответствующей волновой функции (76.5). Найденные $\psi(x_i; y_1, \dots, y_n)$ используются затем в новой полной волновой функции, с помощью которой вычисляется новое значение энергии. Эта новая полная волновая функция, очевидно, не будет точным решением полного уравнения Шрёдингера, но она представляет лучшее приближение, чем функция, полученная из (76.4).

Корреляционная энергия, найденная этим путём Вигнером, является хорошим приближением только для высоких плотностей электронов вследствие особенностей его приближённых методов вычисления. Вигнер нашёл, что его результаты и формула (76.3) могут быть объединены выражением

$$-\frac{0,288 e^2}{r_s + 5,1a_h}, \quad (76.6)$$

погрешность которого, по его оценке, лежит в пределах 20%.

Выражение, аналогичное формуле (75.20), дающей корреляционную энергию как функцию k , не было получено. Можно, однако, подсчитать корреляционную энергию электронов, соответствующих верхнему краю заполненной зоны. Предположим, что некоторое число электронов удалено из зоны, так что общее число электронов будет N_e вместо N электронов нейтральной решётки. В результате корреляционная энергия должна измениться. Новое её значение можно найти, если принять во внимание изменение плотности электронов, которому соответствует замена прежнего значения r_s значением $(N/N_e)^{\frac{1}{3}} r_s$. Таким образом, если полная корреляционная энергия представлена в виде

$$E_c = N_e g \left(\left(\frac{N}{N_e} \right)^{\frac{1}{3}} r_s \right), \quad (76.7)$$

где в соответствии с (76.6)

$$g(r) = -e^2 \frac{0,288}{r + 5,1 a_h}, \quad (76.8)$$

корреляционная энергия верхних электронов полосы будет:

$$\left(\frac{\partial E_c}{\partial N_e} \right)_{N_e=N} = g(r_s) - \frac{1}{3} g'(r_s) r_s. \quad (76.9)$$

Это выражение может быть использовано для определения изменений энергии в процессах, в которых электрон удаляется из системы или вводится в неё, как в случае термоионной эмиссии или фотоэлектрического эффекта, а также в процессах, связанных с переходом электрона из полосы проводимости на свободный уровень во внутренней оболочке при испускании рентгеновского излучения.

ГЛАВА X

ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ

§ 77. Введение*. Степень совпадения вычисленных значений энергии системы с достаточно точными экспериментальными значениями является мерой точности волновых функций, применённых в теоретических вычислениях. Это является непосредственным следствием вариационного принципа. По этой причине вычисление энергии сцепления имеет большое значение для развития теории твёрдых тел. Имеющиеся вычисления относятся к простым случаям, таким, как одновалентные металлы, их галоидные соли и гидриды, благородные газы в твёрдом состоянии. Все эти случаи рассматриваются в этой главе в разделах, посвящённых металлам, ионным кристаллам и молекулярным кристаллам. Не существует точных вычислений для валентных кристаллов, таких, как алмаз.

Прежде чем приступить к обсуждению конкретных случаев, мы выведем некоторые полезные соотношения. Энергия сцепления твёрдых тел определяется как разность между энергией кристалла в нормальном состоянии при абсолютном нуле и энергией изолированных атомов или молекул, из которых он составлен. Если пренебречь поверхностной энергией, энергия сцепления пропорциональна общему числу атомов или молекул в решётке и может быть удобно выражена в электрон-вольтах на молекулу или в термохимических единицах в килограмм-калориях на моль. Эта энергия совпадает с теплотой сублимации только в том случае, если вещество после испарения состоит из тех же атомов или молекул, из которых построено рассматриваемое тело.

Мы выведем приближённое выражение для энергии сцепления в общем случае, когда молекулы содержат ν атомов каждая и в элементарную ячейку кристалла входят m таких молекул. Если E_A^β ($\beta = 1, \dots, \nu$) есть энергия нейтрального атома номера β и Ψ есть полная электронная волновая функция для N элементарных ячеек кристалла, энергия сцепления E_c , отнесённая к энергии разобшённых атомов, равна

$$E_c = mN \sum_{\beta=1}^{\nu} E_A^\beta - \frac{1}{Nm} \int \Psi^* H \Psi d\tau (x_1, \dots, z_n, \zeta_1, \dots, \zeta_n), \quad (77.1)$$

где H — полный гамильтониан кристалла, n — общее число электронов.

Мы займёмся этим выражением для важного случая, когда Ψ выражается через решения уравнений Фока или Хартри.

Обозначим одноэлектронную функцию атома номера β через $\varphi_k^\beta(x, y, z)$, где индекс k принимает значения, соответствующие n_β электронам атома; полную волновую функцию атома обозначим через $\Psi_A^\beta(x_1, \dots, z_n, \zeta_1, \dots, \zeta_n)$. Тогда энергия атома будет:

$$E_A^\beta = \sum_{k=1}^{n_\beta} \int \varphi_k^{*\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Z_\beta e^2}{r_{\beta k}} \right) \varphi_k^\beta d\tau(x, y, z, \zeta) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \Psi_A^{*\beta} \frac{e^2}{r_{kl}} \Psi_A^\beta d\tau(x_1, \dots, \zeta_{n_\beta}). \quad (77.2)$$

Обозначения, применённые в этом уравнении, совпадают с обозначениями, введёнными в главе VI. $-\frac{Z_\beta e^2}{r_{\beta k}}$ есть потенциальная энергия электрона в поле ядра с зарядом $Z_\beta e$, а $\frac{e^2}{r_{kl}}$ — энергия взаимодействия k -го и l -го электронов. Последний член в выражении (77.2) может быть представлен как сумма кулоновского и обменного интегралов вида

$$I_{kl}^\beta = e^2 \int \frac{|\varphi_k(r_1)|^2 |\varphi_l(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1' d\tau_2' \quad (77.3a)$$

и

$$K_{kl}^\beta = e^2 \int \frac{\varphi_k^*(r_1) \varphi_l^*(r_2) \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1)}{r_{12}} d\tau_1' d\tau_2'. \quad (77.3b)$$

Коэффициенты при этих интегралах будут зависеть от мультиплетности функций Ψ_A^β . Мы не будем сейчас останавливаться на определении численных значений этих коэффициентов, а запишем соответствующие суммы в виде

$$\frac{1}{2} \sum_{k,l} a_{k,l}^\beta I_{kl}^\beta \text{ и } -\frac{1}{2} \sum_{k,l} \beta_{kl}^\beta K_{kl}^\beta. \quad (77.4)$$

Волновые функции тех g_β электронов атома номер β , которые принадлежат к замкнутым оболочкам, практически не изменяются при переходе атомов из свободного состояния в связанное. Мы будем обозначать члены выражений (77.2) и (77.4), относящиеся только к этим электронам, символом \sum_g^β . Аналогичным образом, члены, относящиеся к этим электронам и остальным $n_\beta - g_\beta$ электронам атома, мы будем обозначать через $\sum_{g, n-g}^\beta$; члены, относящиеся только к $n_\beta - g_\beta$ электронам, находящимся вне замкнутых оболочек, будем обозначать через

\sum_{n-g}^{β} . Члены, которые мы обозначили символом \sum_g^{β} , уничтожаются аналогичными членами в выражении для полной энергии в уравнении (77.1) и могут быть опущены в дальнейшем. Две другие группы членов будут

$$\sum_{g, n-g}^{\beta} = \sum_{k=1}^g \sum_{l=g_2}^{n_g} (\alpha_{kl}^{\beta} I_{kl}^{\beta} - \beta_{kl}^{\beta} K_{kl}^{\beta}), \quad (77.5)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n-g}^{\beta} = \sum_{k=g}^{n_v} \int \varphi_k^{\beta*} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Z_3 e^2}{r_{\beta k}} \right) \varphi_k^{\beta} d\tau(x, y, z) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k, l=g}^{n_v} (\alpha_{kl}^{\beta} I_{kl}^{\beta} - \beta_{kl}^{\beta} K_{kl}^{\beta}). \end{aligned} \quad (77.6)$$

Первое из этих выражений представляет энергию взаимодействия между валентными электронами и электронами замкнутых оболочек; второе — полную энергию валентных электронов за вычетом энергии взаимодействия с электронами замкнутых оболочек. В двух случаях, когда одноэлектронные функции являются решениями либо уравнений Хартри, либо уравнений Фока, а именно,

$$H^H \varphi_i^{\beta} = \varepsilon^{\beta}(H) \varphi_i^{\beta} \quad (77.7)$$

или

$$H^F \varphi_i^{\beta} = \varepsilon^{\beta}(F) \varphi_i^{\beta}$$

соответственно, легко проверить, что суммы (77.5) и (77.6) сводятся к

$$\left. \begin{aligned} E_A^{\beta}(H) &= \sum_{k=g}^{n_v} \varepsilon_k^{\beta}(H) - \frac{1}{2} \sum_{k, l=g}^{n_{\beta}} (\alpha_{kl}^{\beta} I_{kl}^{\beta} - \beta_{kl}^{\beta} K_{kl}^{\beta}), \\ E_A^{\beta}(F) &= \sum_{k=g}^{n_v} \varepsilon_k^{\beta}(F) - \frac{1}{2} \sum_{k, l=g}^{n_{\beta}} (\alpha_{kl}^{\beta} I_{kl}^{\beta} - \beta_{kl}^{\beta} K_{kl}^{\beta}). \end{aligned} \right\} \quad (77.8)$$

Обозначим теперь одноэлектронные функции валентных электронов кристалла через φ_i ; индекс i изменяется от единицы до n' , где n' — общее число валентных электронов. Мы допустим, что полная волновая функция соответствует синглетному уровню. Полная энергия

кристалла будет в этом случае (ср. гл. VI)

$$\begin{aligned}
 E = \int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(r_1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r_1) \right] \varphi_i(r_1) d\tau_1 + \\
 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n e^2 \int \frac{|\varphi_i(r_1)|^2 |\varphi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_{12} - \\
 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n e^2 \int \frac{\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau_{12} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \\
 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, i} \varepsilon_{\alpha i}, \quad (77.9)
 \end{aligned}$$

где V соответствует кулоновскому полю ионных остовов, $V_{\alpha\beta}$ — обменному взаимодействию ионов α и β , $\varepsilon_{\alpha i}$ — обменному взаимодействию иона α и валентного электрона с одноэлектронной функцией φ_i . Собственной энергией жёстких ионных остовов здесь пренебрегаем. Точно так же, как в (77.8), первый член в (77.9) может быть выражен в параметрах энергии, входящих в уравнения Хартри или Фока, и обменных и кулоновских интегралах. Энергия, приходящаяся в кристалле на одну молекулу, может быть получена делением (77.9) на Nm ; приближённое значение энергии сцепления в кристалле можно получить вычитанием (77.9) из выражения для полной энергии свободных атомов, которое получается добавлением членов типа (77.8).

Таким образом, энергия сцепления кристаллов в приближении Хартри или Фока может быть выражена в параметрах энергии, входящих в уравнения, и в кулоновских и обменных интегралах. При вычислении этих величин возникают весьма значительные практические трудности, поэтому существенные результаты получены только для тех случаев, к которым применимы простые приближённые методы, подобные изложенным в предыдущей главе. Можно отметить тенденцию ко взаимной компенсации ошибок, вносимых применением одноэлектронных методов к расчётам как атомарного, так и кристаллического состояний. Значения энергии сцепления могут получиться больше или меньше истинных в зависимости от того, будет ли корреляционная ошибка для атомарного состояния больше или меньше, чем для кристаллического.

Если метод Гайтлера-Лондона применим и к кристаллическому и к атомарному состояниям, как в случае ионных и молекулярных кристаллов, корреляционная ошибка получается приблизительно одинаковой при расчёте обоих состояний, и можно надеяться получить энергию сцепления с хорошим приближением. С другой стороны, корреляционная энергия валентных электронов свободных атомов щелочных металлов меньше, чем та же энергия для металлического состояния. Вследствие этого нельзя ожидать, что одноэлектронное приближение даст в этом случае хорошие результаты при вычислении энергии сцепления.

А. МЕТАЛЛЫ

§ 78. Щелочные металлы. Для трёх щелочных металлов — лития, натрия и калия — энергии сцепления были вычислены¹⁾ с одинаковой степенью точности приближёнными методами, изложенными в предыдущей главе. Мы будем одновременно излагать результаты, относящиеся ко всем трём щелочным металлам.

а) *Поле ионных остовов.* Первым шагом при вычислении энергии сцепления для любого вещества должно быть определение поля ионных остовов с учётом взаимодействия электронов замкнутых оболочек с валентными электронами. Для лития и натрия оказалось возможным построить радиальное поле с потенциалом $v_c(r)$, обладающим тем свойством, что собственные значения уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + v_c(r) \psi = E \psi \quad (78.1)$$

с большой степенью точности совпадают с наблюдаемыми значениями термов атома. С точки зрения уравнений Фока можно сказать, что в этом случае обменное взаимодействие между валентными электронами и электронами остова может быть заменено обычным потенциальным членом. В случае лития лучшее выражение для поля ионного остова, которое можно получить путём применения метода проб и ошибок, даёт значения термов, совпадающие с экспериментальными значениями в пределах нескольких десятых процента. В случае натрия поле ионного остова, которое было получено для другой цели Прокофьевым²⁾, приводит к значениям термов, совпадающим с наблюдаемыми в пределах одного процента. Так, вычисленной атомной функции для состояния $3s$ соответствует энергия 0,381 единицы Ридберга; экспериментальное значение этого терма составляет 0,378 единицы Ридберга. Горин пытался построить аналогичным образом поле ионного остова для калия, однако он нашёл, что этого нельзя выполнить с достаточной степенью точности. Повидимому, в этом случае обменные члены нельзя заменить даже приближённо обычными потенциальными членами. Вследствие этого Горин использовал поле Хартри, соответствующее ионному остову, и вычислил обменные интегралы для взаимодействия валентных электронов с электронами остова прямыми методами. Ионизационный потенциал, который он получил таким путём, равен 0,2934 единицы Ридберга; соответствующее экспериментальное значение составляет 0,3190 единицы Ридберга.

1) Li: F. Seitz, Phys. Rev. 47, 400 (1935); J. Bardeen, Journ. Chem. Phys. 6, 367 (1938);

Na: E. Wigner a. F. Seitz, Phys. Rev. 43, 894 (1933); 46, 509 (1934); E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934); J. Bardeen, *цит. выше.*

K: Е. Горин, Physik. Z. Sowj. 9, 328 (1936).

2) В. Прокофьев, Z. Physik, 58, 255 (1929).

б) *Применение метода ячеек.* Все щелочные металлы образуют объёмноцентрированную кубическую решётку, для которой многогранник (полиэдр), используемый в приближённом методе ячеек, является усечённым октаэдром, показанным на рис. 164. Можно допустить для простоты, что каждый такой многогранник может быть заменён сферой равного объёма. Ошибкой, которая вносится такой заменой, можно пренебречь, как это будет показано ниже. Так как каждая сфера электростатически нейтральна, кулоновский потенциал в одной такой ячейке, зависящий от всех других ячеек, равен нулю, и при вычислении достаточно учесть кулоновское поле зарядов, находящихся в данной ячейке; вся задача считается сферически симметричной. Вследствие этого дальнейшее изложение будет относиться к одной выделенной сферической ячейке.

При выводе электронных волновых функций для такой сферической ячейки можно в первом приближении пренебречь потенциалом, зависящим от валентного электрона. Такое пренебрежение можно считать допустимым, так как распределение заряда, соответствующее валентному электрону, получается очень близким к однородному; соответствующий потенциал представляет медленно меняющуюся функцию и легко может быть учтён методом возмущений в дальнейших приближениях.

Таким образом, при вычислении электронных волновых функций прежде всего необходимо найти решения уравнения (78.1), удовлетворяющие граничным условиям Блоха:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (78.2)$$

(ср. гл. VIII). Можно ожидать, что для собственной функции, соответствующей низшему уровню, \mathbf{k} равно нулю и что функция имеет кубическую симметрию относительно любого ядра. Шаровыми функциями Лапласа низшего порядка, имеющими такую симметрию, являются s - и g -функции вида

$$s = 1, \\ g = \frac{1}{r^4} \left[(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) - \frac{1}{3} (x^4 + y^4 + z^4) \right]. \quad (78.3)$$

Вследствие этого ψ_0 должно приближённо иметь вид

$$\psi_0 = f_s(r) + g f_g(r), \quad (78.4)$$

где f_s и f_g — радиальные функции. Условия непрерывности нормальной производной ψ в точках (100) и (111) сферы радиуса r_s будут

$$\left. \begin{aligned} f'_s(r_s) - \frac{1}{3} f'_g(r_s) &= 0, \\ f'_s(r_s) + \frac{2}{9} f'_g(r_s) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (78.5)$$

где r_s — радиус сферы; штрихом обозначено дифференцирование по r . Решения уравнения (78.5) будут:

$$\psi_0 = f_s(r) \text{ при } f'_s(r_s) = 0 \quad (78.6)$$

и

$$\psi_0 = g f_g(r_s) \text{ при } f'_g(r_s) = 0. \quad (78.7)$$

Так как s -функции должно соответствовать более низкое значение энергии, чем g -функции, удовлетворяющей тем же граничным условиям, следует использовать первое из полученных решений при нахождении низшего состояния. Если бы вместо сферы использовался указанный выше многогранник, в уравнение (78.5) входили бы различные значения r_s , одно из которых соответствует расстоянию от центра многогранника до его поверхности в направлении [100], другое, соответственно, — расстоянию в направлении [111]. В результате мы получили бы два решения, каждое из которых содержало бы и s - и g -функции. Следует заметить, однако, что одно из этих решений было бы очень близко к s -функции, другое — к g -функции.

Мы можем заключить, что внутри сферы ψ_0 совпадает с s -функцией, которая переходит в атомную функцию, соответствующую низшему s -состоянию атома при увеличении расстояний между узлами решётки, и удовлетворяет условию $\psi'_s(r_s) = 0$. График этой функции для натрия в условиях единицах дан на рис. 168 для значения r_s , соответствующего экспериментальному значению постоянной решётки. Энергия, соответствующая функции ψ_0 , дана графически на рис. 169 для трёх щелочных металлов. Сплошная кривая для калия соответствует результатам расчёта, проведённого с учётом обменного взаимодействия между валентными электронами и электронами замкнутых оболочек. Кривые на рис. 169 сходны с кривыми, изображающими зависимость энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами, и показывают, что устойчивость решётки металла связана с тем, что пространственное распределение потенциала в этой решётке позволяет части электронов занять энергетически более низкое состояние, чем в свободном атоме. Уменьшение энергии возникает

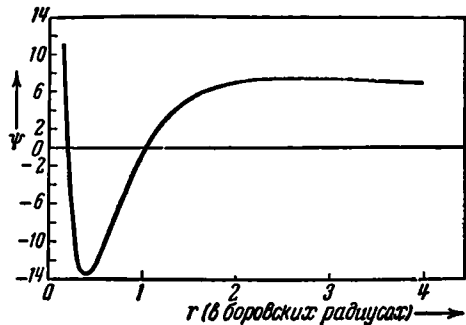


Рис. 168. Волновая функция основного состояния металлического натрия. Эта функция практически постоянна в объёме, составляющем более 90% атомного объёма.

частично в результате уменьшения кинетической энергии вследствие более плавного хода волновых функций; с другой стороны, центр тяжести электронного заряда в каждой ячейке решётки металла ближе к ядру, чем в свободном атоме.

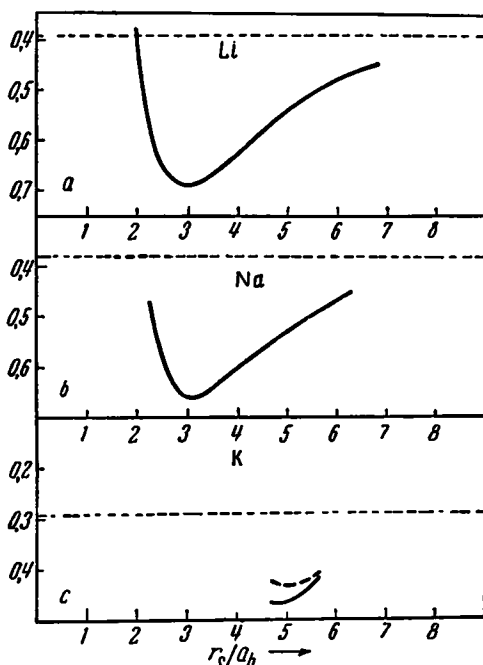


Рис. 169. Графики зависимости $\epsilon(r_s)$ для лития (а), натрия (б) и калия (с). Шкала энергии дана в единицах Ридберга (единица Ридберга равна 13,54 eV). Горизонтальные пунктирные линии соответствуют энергии нормального состояния атома. Пунктирная кривая для калия соответствует вычислениям, выполненным в пренебрежении энергией обмена валентных электронов и электронов, принадлежащих к заполненным оболочкам. Сплошная кривая вычислена с учётом этой энергии.

ём, что функция χ_k должна удовлетворять уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \chi_k + v_c \chi_k - \frac{\hbar^2}{m} 2\pi i k \cdot \text{grad} \chi_k = \epsilon'(k) \chi_k, \quad (78.8)$$

1) Как можно видеть на рис. 146, занятые состояния ближе всего подходят к границе зоны в направлении [110] в пространстве волновых чисел. Так как отношение k_0 к значению k на границе зоны равно только 0,88 для этого направления, можно считать вероятным, что кривые $\epsilon(k)$ отличаются от соответствующих кривых для свободных электронов малыми поправками.

Только два электрона находятся в состоянии, которому соответствует $k=0$. Для того чтобы найти другие волновые функции первого приближения, необходимо найти решения уравнения (78.1) для k , отличных от нуля. Так как в нормальном состоянии у щелочных металлов заполнена только половина первой зоны, нет необходимости при вычислении энергии искать точный вид кривых $\epsilon(k)$ для значений k , близких к границе зоны¹⁾. Имея в виду это обстоятельство, мы будем пользоваться при вычислении ψ_k и $\epsilon(k)$ методом, который является точным для k , близких к центру, но при приближении к границе зоны теряет свою силу.

Если мы подставим (78.2) в (78.1), то пой-

где

$$\varepsilon'(k) = \varepsilon_0(k) - \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (78.9)$$

Решение уравнения (78.8), полученное методом возмущений Рэлея-Шрёдингера¹⁾, будет

$$\begin{aligned} \varepsilon'(k) = \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{m} 2\pi i \int \psi_0^* k \cdot \text{grad} \psi_0 d\tau + \\ + \frac{\hbar^4}{m^2} 4\pi^2 \sum_{\nu} \frac{\left| \int \psi_{\nu}^* k \cdot \text{grad} \psi_0 d\tau \right|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}} + \dots, \end{aligned} \quad (78.10)$$

$$\chi_k = \psi_0 - \frac{\hbar^2}{m} 2\pi i \sum_{\nu} \psi_{\nu} \frac{\int \psi_{\nu} k \cdot \text{grad} \psi_0 d\tau}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}} + \dots, \quad (78.11)$$

где ψ_{ν} — решения уравнения (78.8) для $k=0$, а ψ_0 — соответствующая низшему состоянию s -функция. Первый из интегралов в (78.10) равен нулю, второй член можно упростить следующим путём: единственная из функций ψ_{ν} , для которой $\int \psi_{\nu} k \cdot \text{grad} \psi_0 d\tau$ не равен нулю, — это функция, имеющая симметрию p -состояния, т. е. функция, имеющая одну из следующих форм:

$$x\varphi_{\nu}(r), \quad y\varphi_{\nu}(r), \quad z\varphi_{\nu}(r), \quad (78.12)$$

где $\varphi_{\nu}(r)$ — радиальная функция. Матричные элементы для этих трёх случаев будут соответственно:

$$k_x \int \frac{x^2}{r^2} \varphi_{\nu}(r) \psi_0'(r) d\tau, \quad k_y \int \frac{y^2}{r^2} \varphi_{\nu} \psi_0' d\tau, \quad k_z \int \frac{z^2}{r^2} \varphi_{\nu} \psi_0' d\tau. \quad (78.13)$$

Так как интегралы в этих трёх выражениях тождественны, уравнения (78.9) и (78.10) можно записать в виде

$$\varepsilon'(k) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^4}{m^2} k^2 \sum_{\nu} \frac{64\pi^4 \left| \int \varphi_{\nu} \psi_0' r^2 dr \right|^2}{9(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu})}, \quad (78.14)$$

$$\chi_k = \psi_0 - \frac{\hbar^2}{m} 2\pi i \sum_{\nu} k \cdot r \varphi_{\nu} \frac{4\pi \int \varphi_{\nu} \psi_0' r^2 dr}{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu})}. \quad (78.15)$$

¹⁾ Бардин (*цит. выше*) развил другой метод решения уравнения (78.7), который содержит предположение, что решение можно представить в виде

$$\chi_k = f(r) + k \cdot r g(r),$$

где $f(r)$ и $g(r)$ — радиальные функции для каждой сферической ячейки. Очевидно, $f(r)$ совпадает с ψ_0 , а $g(r)$ совпадает с $f_p(r)$ уравнения (78.18).

p -функции, являющиеся достаточно точными решениями уравнения (78.1) для случая, когда ячейка-многогранник заменена сферой, должны удовлетворять граничному условию $\varphi_\nu(r_s) = 0$. Это утверждение можно проверить путём составления уравнений, подобных уравнениям (78.5). Когда эти p -функции вычислены, $\varepsilon'(\mathbf{k})$ и $\phi_{\mathbf{k}}$ можно получить вычислением интегралов, входящих в выражения (78.14) и (78.15). Из предыдущего изложения отнюдь не следует, что члены, соответствующие высшим приближениям теории возмущений, пренебрежимы, однако контрольные вычисления, проделанные для всех трёх металлов, показывают, что высшими приближениями действительно можно пренебречь для значений \mathbf{k} в пределах первой зоны, не слишком близких к границе зоны.

Следует заметить, что в том приближении, в котором справедливо уравнение (78.14), $\varepsilon(\mathbf{k})$ можно записать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon'(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \mathbf{k}^2, \quad (78.16)$$

где ¹⁾

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} \left(1 + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\nu} \frac{32\pi^2}{9} \frac{\left| \int \varphi_{\nu} \phi'_{\nu} r^2 dr \right|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}} \right). \quad (78.17)$$

Подобным образом $\phi_{\mathbf{k}}$ можно записать в виде

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (f_s(r) + 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} f_p(r)), \quad (78.18)$$

где f_s — функция, соответствующая низшему s -состоянию, а

$$f_p(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\nu} \varphi_{\nu}(r) \frac{4\pi}{3} \frac{\int \varphi_{\nu} \phi'_{\nu} r^2 dr}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}}. \quad (78.19)$$

Радиальные интегралы, которые входят в (78.19), были определены для нескольких значений r_s для каждого из трёх металлов. Значения m/m^* , которые были вычислены ²⁾ отсюда [ср. (78.17)], приведены в таблице LII. В случае натрия суммирование в (78.17) даёт нуль для значения r_s , близкого к наблюдаемому; таким образом, отношение масс оказывается равным единице. Для лития это отношение меньше единицы, для калия — больше единицы. В случае калия был принят во внимание малый член, учитывающий изменение взаимодействия между валентными электронами и электронами, принадлежащими замкнутым оболочкам, в зависимости от \mathbf{k} .

¹⁾ Мы увидим в гл. XVII, что члены в уравнении (78.17), содержащие множителем $1/m$, соответствуют f -множителям теории излучения.

²⁾ Значения для Na и Li были вычислены Бардином методом, указанным в ссылке на стр. 371.

Таблица II. Значения m/m^* для щелочных металлов.
(Жирным шрифтом даны значения, соответствующие экспериментальным значениям r_s .)

Li		Na		K	
r_s/a_h	m/m^*	r_s/a_h	m/m^*	r_s/a_h	m/m^*
3,00	0,584	3,80	1,079	4,82	1,72
3,21	0,653	3,96	1,069	5,06	1,59
3,32	0,684	4,12	1,059	5,34	1,48
				5,47	1,44

Выражение (78.16) для $\epsilon(k)$ аналогично выражению для энергии свободных электронов, которое использовалось в теории металлов, изложенной в главе IV, с тем различием, что вместо $-W_a$ в (78.16) входит ϵ_0 . Величина m^* , как и ранее, представляет эффективную массу электрона. Так как в случае натрия эффективная масса электрона близка к его обычной массе, натрий должен быть ближе по свойствам к идеальному металлу, чем литий или калий. На это же указывает вид функции ϕ_0 для натрия (ср. рис. 168). ϕ_0 практически постоянна в объеме, составляющем 90% объема сферы, вследствие чего волновые функции почти точно равны $Ae^{2\pi i k \cdot r}$, где A — постоянная.

Поскольку справедливо выражение (78.16), электроны в нормальном состоянии полностью занимают в k -пространстве сферу, центр которой лежит в начале координат, так же как в теории Зоммерфельда. Радиус k_0 этой сферы в k -пространстве дается соотношением

$$\frac{4\pi}{3} k_0^3 V = \frac{N}{2}, \quad (78.20)$$

где V — объем кристалла, N — полное число электронов. Двойка в знаменателе в правой части появляется вследствие спинового вырождения. Среднее значение от

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (78.21)$$

для этих электронов называется в дальнейшем средней энергией Ферми, так как оно равно средней кинетической энергии ϵ , которой обладали бы электроны, подчиняющиеся статистике Ферми-Дирака. В действительности (78.21) содержит и кинетическую и потенциальную энергии, и, таким образом, среднее от этой величины не равно среднему от $-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}$. Средняя фермиевская энергия равна, как легко показать,

$$\epsilon_F = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m^*} k_0^2 = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m^*} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (78.22)$$

где $n_0 = N/V$ — число электронов в единице объёма. Это выражение совпадает с выражением для $\bar{\epsilon}$, полученным в § 26 главы IV. Так как $n_0 = 1/(4\pi r_s^3/3)$, (78.22) даёт:

$$\epsilon_F = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m^*} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2} = \frac{1,105 e^2}{r_s^2} \frac{e^2}{a_R} \left(\frac{m}{m^*} \right). \quad (78.23)$$

Значения этой величины приведены в таблице LIII.

Таблица LIII. Значения $\epsilon_0 + \epsilon_I$ и ϵ_F для щелочных металлов. (Для энергии ионизации ϵ_I даны теоретические значения.)

r_s	$\epsilon_0 + \epsilon_I$	ϵ_F	$-(\epsilon_0 + \epsilon_I + \epsilon_F)$	Экспериментальные значения энергии сцепления
Li ($\epsilon_I = 5,365 \text{ eV} = 123,4 \text{ ккал/моль}$)				
3,00	— 84,6 <i>ккал/моль</i>	44,7	39,9	39 <i>ккал/моль</i>
3,21	— 82,6	43,6	39,0	
3,32	— 81,5	42,7	38,8	
Na ($\epsilon_I = 5,159 \text{ eV} = 118,7 \text{ ккал/моль}$)				
3,80	— 75,3	51,4	23,9	26
3,96	— 71,3	46,9	24,4	
4,12	— 67,2	42,9	24,3	
K ($\epsilon_I = 3,973 \text{ eV} = 91,4 \text{ ккал/моль}$)				
4,82	22,6
5,06	— 41,0	42,7	— 1,7	
5,34	— 40,6	35,7	4,9	
5,47	— 39,7	33,1	6,6	

Интересно отметить, что величина

$$-(\epsilon_0 + \epsilon_F + \epsilon_I), \quad (78.24)$$

где ϵ_I — энергия атома с обратным знаком (энергия ионизации) — близка к энергии сил сцепления в случае лития и натрия. В первом случае (78.24) равно 39 *ккал/моль*, а наблюдаемое значение энергии сцепления также равно 39 *ккал/моль*; во втором случае (78.24) даёт 24,4 *ккал/моль*, а наблюдаемое значение — 26 *ккал/моль*. Вы-

численные таким образом значения даны для экспериментальных значений r_s , для которых (78.24) действительно имеет минимальное значение. Совпадение не получается столь удовлетворительным в случае калия. К этому обстоятельству мы ещё вернёмся в дальнейшем.

Принимая (78.24) в качестве выражения для энергии сцепления, приходящейся на один атом, мы делаем по существу допущение, что поле, действующее на электрон, близко к полю ионного остова в многограннике, в котором находится в данный момент электрон. Таким образом, допускается, что в каждой заданной ячейке не может находиться одновременно более чем один электрон. Согласно между значениями выражения (78.24) и экспериментальными значениями энергий сцепления для лития и натрия указывает на то, что в среднем такое распределение электронов осуществляется в действительности.

Энергия сцепления для калия, вычисленная из (78.24), равна 6 ккал/моль , в то время как наблюденное значение равно $22,6 \text{ ккал/моль}$. Это расхождение кажется на первый взгляд удивительным, так как можно ожидать, что свойства щелочных металлов будут непрерывно изменяться от лития к цезию. Горин считает, что ошибочный результат в случае калия получается вследствие неточности поля Хартри, на котором основаны вычисления, так как это поле не даёт уровни атома калия с той же точностью, как для лития и натрия, даже при учёте обменных членов [ср. раздел а) настоящего параграфа]. Ошибка в определении основного состояния атома получается равной $0,735$ и $0,347 \text{ eV}$ без учёта и с учётом обмена соответственно.

Можно ожидать, что суммарный эффект корреляции между валентными электронами и электронами замкнутых оболочек увеличивается при переходе от свободного атома к твёрдому телу вследствие того, что обменные члены более существенны в случае твёрдого тела, чем в случае свободного атома. Изменение величины обменных эффектов связано с более близким к ядрам положением центров тяжести электронных распределений в случае твёрдого тела. Обменная энергия и энергия корреляционного взаимодействия валентных электронов с электронами замкнутых оболочек равны соответственно $0,388$ и $0,347 \text{ eV}$. Горин пытается исправить ошибку в определении абсолютного значения низшего состояния твёрдого тела путём умножения обменной энергии взаимодействия валентных электронов и электронов замкнутых оболочек на множитель

$$\frac{(0,388 + 0,347)}{0,388} = 1,89.$$

Полученная таким путём поправка приведена в таблице LIV. Она увеличивает энергию сцепления, вычисленную из (78.24), до $14,5 \text{ ккал/моль}$ для значения $r_s = 5,4$, соответствующего минимуму полной энергии. После введения этой поправки соотношение между наблюденными и вычисленными значениями энергии становится сравнимым с полученными выше результатами для лития и натрия. Значение параметра решётки,

соответствующее минимуму энергии, получается, однако, слишком большим, что указывает на недостаточную точность принятых в таблице LIV поправок в области малых межуатомных расстояний.

Таблица LIV. Исправленные значения $\epsilon_0 + \epsilon_I$ для калия, полученные путём умножения энергии обмена валентных электронов и электронов заполненных оболочек на 1,89

$$(\epsilon_I = 4,333 \text{ eV} = 99,7 \text{ ккал/моль})$$

	$\epsilon_0 + \epsilon_I$	ϵ_F	$-(\epsilon_0 + \epsilon_I + \epsilon_F)$	Экспериментальные значения энергии сцепления
4,82	22,6
5,06	— 51,5	42,5	9,0	
5,34	— 48,1	34,5	13,6	
5,47	— 46,2	31,9	14,3	

в) Влияние кулоновских членов. Уточним теперь уравнения раздела б) учётом кулоновского члена

$$\sum_k e^2 \int \frac{|\psi_k(r_2)|^2 d\tau_2}{r_{12}}. \quad (78.25)$$

Мы можем вычислить это выражение, пользуясь волновыми функциями (78.9), и после этого определить новую совокупность функций

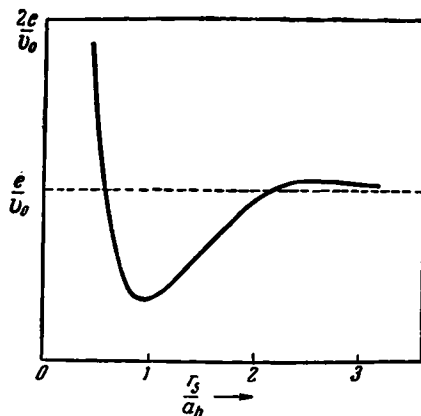


Рис. 170. Распределение заряда в элементарной сферической ячейке для лития. Плотность заряда выражена в единицах e/v_0 , где v_0 — атомный объём.

большей части ячеечной сферы. Этот результат с ещё большей степенью приближения получается для натрия. Для калия распределение

вместо (78.9) путём подстановки результата в (78.1). Новые решения могут быть затем использованы для повторения этого процесса до тех пор, пока не будет получена самосогласованная совокупность функций. В действительности изменения волновых функций пренебрежимо малы после первого шага такого вычисления. Распределение заряда

$$\sum_k |\psi_k|^2 = \sum_k |\chi_k|^2, \quad (78.26)$$

которое получается из функций (78.10), показано для лития на рис. 170 при $r_s = r_0$. Следует заметить, что распределение заряда практически равномерно в

заряда менее равномерно. Как мы увидим, потенциал равномерно распределённого заряда пренебрежимо мало влияет на волновые функции (78.10); есть основания полагать, что влиянием можно будет пренебречь и в случае, когда принимается распределение (78.26). Электронный потенциал заряда, распределённого равномерно в сфере объёма v_0 с плотностью $-e/v_0$, на расстоянии r_0 от центра равен:

$$V(r) = \frac{3}{2} \frac{e^2}{r_s} - \frac{1}{2} \frac{e^2 r^2}{r_s^3} \quad (r \leq r_s). \quad (78.27)$$

Постоянный член не влияет на вид волновых функций, и мы должны принять во внимание только член, содержащий r^2 . Поправка к волновой функции ψ_0 , вносимая этим членом, будет

$$-\frac{e^2}{2r_s^3} \sum_k' \psi_k \frac{\int \psi_k^* r^2 \psi_0 d\tau}{\epsilon_0 - \epsilon_k}, \quad (78.28)$$

где ψ_k , очевидно, образуют совокупность функций, соответствующих s -состоянию и удовлетворяющих условию $\psi'(r_s) = 0$. Верхний предел значения интеграла $\int \psi_k^* r^2 \psi_0 d\tau$ можно определить путём оценки величины

$$\sum_k' \left| \int \psi_0^* r^2 \psi_k d\tau \right|^2 = \int \psi_0 r^4 \psi_0 d\tau - \left| \int \psi_0 r^2 \psi_0 d\tau \right|^2.$$

Так как функция ψ_0 практически постоянна, это выражение даёт:

$$\left(\frac{3}{7} - \frac{9}{25} \right) r_s^4 = \frac{12}{175} r_s^4.$$

Таким образом, значения каждого из интегралов в (78.28) не превышают $0,13 e^2/r_s$. Разность между двумя нижними s -уровнями щелочных металлов равна по порядку величины $e^2/2a_k$. Вследствие этого отношение коэффициентов при ψ_k к коэффициенту при ψ_0 не превышает $0,26/r_s$, что даёт от 0,08 до 0,05 для трёх щелочных металлов. В действительности только коэффициент при первой из функций ψ_k имеет указанный порядок величины; остальные имеют меньшее значение вследствие увеличения разностей энергии в знаменателях и уменьшения значений интегралов $\int \psi_k^* r^2 \psi_0 d\tau$ с увеличением k . Помимо этого, возможно, что приведённая оценка является завышенной, так как она была определена путём суммирования абсолютных величин. Таким образом, можно заключить, что поправочный член к ψ_0 изменит значения функции лишь на несколько процентов. Этот же вывод остаётся справедливым и для остальных функций, так как они равны практически $\psi_0 \cdot e^{2\pi i k \cdot r}$. Можно показать, что общая ошибка, которая получается при пренебрежении изменениями в значениях волновых функций, не

превышает 1 ккал/моль и, таким образом, не превышает вычислительных ошибок излагаемой работы.

Резюмируя, можно сказать, что решения (78.11) уравнения (78.1), полученные путём замены элементарных ячеек равновеликими по объёму сферами, являются также решениями уравнений Хартри для решётки.

г) *Влияние обменных членов.* В § 75 было показано, что оператор обмена A является диагональным в том частном случае, когда собственные функции суть плоские волны $e^{2\pi i k \cdot r}$, соответствующие свободным электронам. В этом случае решения уравнений Хартри и уравнений Фока совпадают. В разделе в) мы видели, что решения уравнений Хартри очень близки к решениям для свободных электронов для всех трёх рассматриваемых щелочных металлов. Вследствие этого оператор обмена должен быть почти в точности диагональным для этих металлов, и можно думать, что решения уравнений Фока будут совпадать с (78.10). Это обстоятельство является очень полезным, так как в противном случае рассмотрение щелочных металлов представляло бы значительно большие трудности.

Влияние обменной энергии, соответствующей малым членам в (78.18), содержащим функции p -состояния, может быть оценено следующим путём: для простоты допустим, что ϕ_k имеет вид

$$\phi_k = e^{2\pi i k \cdot r} (a + i\gamma k \cdot r), \quad (78.29)$$

где a и γ — постоянные. Такой вид функции ϕ_k эквивалентен допущению постоянства f_s и f_p . В этом случае величина $A \cdot \phi_k$, где A — оператор обмена, равна

$$-e^2 \sum_{k'} \int \frac{(a - i\gamma k' \cdot r_2)(a + i\gamma k' \cdot r_1)(a + i\gamma k \cdot r_2)}{|r_1 - r_2|} e^{2\pi i [(k - k') \cdot r_2 + k' \cdot r_1]} d\tau_2.$$

Если мы сделаем преобразование $r_3 = r_2 - r_1$, мы можем¹⁾, с точностью до членов, содержащих γ^2 , заменить полученное выражение следующим:

$$-e^2 (a + i\gamma k \cdot r_1) e^{2\pi i k \cdot r_1} \sum_{k'} \int \frac{(a + i\gamma k' \cdot r_3)(a - i\gamma k' \cdot r_3)}{|r_3|} e^{2\pi i (k - k') \cdot r_3} d\tau_3.$$

Функции (78.18) являются, таким образом, собственными функциями оператора A с точностью до членов, содержащих γ^2 . В разделе д) при рассмотрении обменной энергии мы покажем, что эти члены очень малы.

¹⁾ Это приближение эквивалентно допущению, что волновые функции имеют вид

$$\phi_k = a e^{i \frac{\gamma}{a} k \cdot r}.$$

д) Энергия в одноэлектронном приближении. Мы можем теперь вычислить энергию кристалла в одноэлектронном приближении. Эта энергия равна

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau,$$

где Ψ — собственная функция в виде детерминанта, образованного из функций (78.2), а

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}' \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (78.30)$$

есть полный гамильтониан решётки. В (78.30)

$$V_i = \sum_r v_c(|r_i - r(n)|), \quad (78.31)$$

где $v_c(|r_i - r(n)|)$ — потенциал в точке r_i , обусловленный ионом, находящимся в точке $r(n)$; последний член представляет потенциальную энергию взаимодействия ионов. Этот член имеет такой же вид, как и для точечных зарядов, так как ионные остовы разделены столь большими расстояниями, что не накладываются заметным образом¹⁾.

Среднее значение оператора (78.30) равно

$$2 \sum_k \int \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi_k d\tau + 4 \sum_{k,k'}' \frac{e^2}{2} \int \frac{|\psi_k(r_1)|^2 |\psi_{k'}(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau - \\ - 2 \sum_{k,k'}' \frac{e^2}{2} \int \frac{\psi_k^*(r_1) \psi_{k'}^*(r_2) \psi_k(r_2) \psi_{k'}(r_1)}{r_{12}} d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}' \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad (78.32)$$

где суммы по k и k' распространены по заполненным значениям k и не включают спиновое вырождение; множители 2, 4 и 2 в первых трёх членах представляют результат суммирования по различным значениям спина. Первый интеграл можно разбить на интегралы по каждой из N ячеек решётки. Так как эти интегралы должны иметь одинаковые значения для всех ячеек, их сумма равна

$$N2 \sum_k \int_v \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi_k d\tau, \quad (78.33)$$

где интегрирование распространено на одну ячейку. Из (78.31) мы можем получить соотношение

$$\sum_k 2 \int_{v_n} \psi_k^* V \psi_k d\tau = \sum_k 2 \int |\psi_k|^2 v_c(|r - r(n)|) d\tau + \\ + \sum_{n' \neq n} \sum_k 2 \int |\psi_k|^2 v_c(|r - r(n')|) d\tau, \quad (78.34)$$

¹⁾ Обменные и ван-дер-ваальсовы члены в энергии не превышают 0,2 ккал/моль, так что они не существенны при вычислении энергии сцепления. Они существенны, однако, при определении упругих постоянных.

где интегрирование распространено по n -й ячейке. Во втором члене $v_c(|r - r(n')|)$ можно заменить на $-e^2/|r - r(n')|$, так как поле вне n' -й ячейки совпадает с кулоновским. Таким образом, если учесть, что распределение $\sum_k 2|\psi_k|^2$ сферически симметрично внутри заданной ячейки, то (78.34) сведётся к

$$\sum_k 2 \int_{v_n} |\psi_k(r)|^2 v_c(|r - r(n)|) d\tau = \sum_{n'}' \frac{e^2}{|r(n) - r(n')|}, \quad (78.35)$$

так что (78.33) можно заменить выражением

$$N \sum_k 2 \int_{v_n} \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_c(|r - r(n)|) \right) \psi_k d\tau = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}' \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad (78.36)$$

поскольку

$$N \sum_{n'}' \frac{e^2}{|r(n) - r(n')|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}' \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (78.37)$$

Кулоновские члены в (78.32) можно разбить на две части: члены, соответствующие r_1 и r_2 , лежащим в пределах одной ячейки, и члены, соответствующие r_1 и r_2 , лежащим в различных ячейках. В приближении, в котором ячейки заменяются сферами, второй член равен взаимной потенциальной энергии совокупности точечных зарядов, т. е.

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}' \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (78.38)$$

Это выражение сокращается с последним членом в (78.36).

После объединения полученных результатов мы найдём, что (78.32) примет вид

$$\begin{aligned} 2 \sum_k \varepsilon(k) + 4N \sum_{k, k'} \frac{e^2}{2} \int_0 \frac{|\psi_k(r_1)|^2 |\psi_{k'}(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_{12} - \\ - 2 \sum_{k, k'} \frac{e^2}{2} \int \frac{\psi_k^*(r_1) \psi_{k'}^*(r_2) \psi_k(r_2) \psi_{k'}(r_1)}{r_{12}} d\tau_{12}. \end{aligned} \quad (78.39)$$

Таким образом, полная энергия отличается от суммы собственных значений энергии для всех состояний, заполненных парами электронов, на собственную потенциальную энергию распределения зарядов в пределах каждого многогранника и обменную энергию всех электронов. То, что собственная потенциальная энергия и обменная энергия войдут именно таким образом в результат, могло быть предсказано на основе изложенного в разделах в) и г).

Собственная потенциальная энергия распределения зарядов в пределах каждой элементарной ячейки была вычислена для каждого из трёх рассматриваемых металлов при нескольких значениях r_s . Резуль-

таты приведены в таблице LV. Следует заметить, что реальные значения энергии для лития и натрия, определённые для экспериментальных значений постоянной решётки, близки к $0,6e^2/r_s$, т. е. к собственной энергии равномерно распределённого заряда. В случае калия получается существенное расхождение, которое, повидимому, следует приписать неточностям в определении поля для калия, как это указывалось выше, в разделе б).

Таблица LV. Сравнение значений кулоновской и обменной энергий электронов решётки с соответствующей энергией свободных электронов для частных значений r_s .

(В ккал/моль.)

	Кулоновская энергия		Обменная энергия	
	Значение, вычисленное для электронов решётки	$0,6 \frac{e^2}{r_s}$	Значение, вычисленное для электронов решётки	$-0,458 \frac{e^2}{r_s}$
Li ($r_s = 3,21 a_h$)	114,8	116,3	— 90,2	— 88,9
Na ($r_s = 3,96 a_h$)	93,8	94,4	— 72,0	— 72,0
K ($r_s = 5,06 a_h$)	82,2	74,3	— 57,5	— 56,6

Вычисление обменных членов осложняется тем обстоятельством, что входящие в эти члены интегралы нельзя разбить на интегралы по отдельным многогранникам каким-либо простым образом. Они могут быть вычислены, однако, после замены функций (78.18) более простыми функциями (78.29). Эта замена даёт хорошее приближение для щелочных металлов, так как в этом случае функция f_s близка к постоянному значению, а f_p мала. Обменная энергия была вычислена в этом приближении и оказалась равной

$$N \left(-0,458 \frac{e^2}{r_s} - 1,05\eta \frac{e^2}{r_s} - 1,09\eta^2 \frac{a_h^4 e^2}{r_s^5} \right), \quad (78.40)$$

где η — постоянная, входящая в выражение для функций

$$\psi_k = \frac{e^{2nk \cdot r}}{\sqrt{v}} \left(1 + i \frac{\sqrt{5}\eta}{r_s} k \cdot r \right). \quad (78.41)$$

В случае, когда η равно нулю, (78.41) представляет волновую функцию для свободных электронов, и выражение (78.40) сводится к

$$-0,458 N \frac{e^2}{r_s}.$$

Последнее выражение, как мы видели в § 75, представляет обменную энергию свободных электронов. Численные значения величины (78.40) даны в таблице LV. Члены, содержащие η^2 , очень малы, что указы-

вает на то, что оператор обмена почти в точности сводится к постоянной [ср. раздел г)].

е) *Обоснование замены многогранных ячеек сферическими.* Прежде чем перейти к обсуждению энергии сцепления, мы должны обосновать возможность замены многогранных ячеек, окружающих каждый атом, сферическими. Мы покажем, что выражение для полной энергии, полученное в разделе д), не изменится существенным образом, если при вычислении значения волновых функций относить их к внутренности многогранника, а не к внутренности сферы.

Обменные члены можно определить непосредственно, заметив, что основной член в (78.40), именно $-0,458 e^2/r_s$, был выведен с применением волновых функций, отнесенных ко всему объему, занимаемому решёткой. Члены, содержащие η , могут слегка измениться при замене многогранника сферами, однако эти члены вообще настолько малы, что указанное изменение не может быть существенным.

Перейдём к рассмотрению выражения (78.32). Потенциальную энергию V можно строго представить в виде (73.31); таким образом, мы должны исследовать сумму

$$\sum_k 2 \int_v \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_c(|r - r(n)|) \right) \psi_k d\tau, \quad (78.42)$$

где интегрирование распространено по внутренности многогранника.

Несмотря на то, что ψ_k удовлетворяет уравнению (78.1), мы не можем положить сумму (78.42) равной $2 \sum \epsilon_k$, так как нормальная производная ψ_k не является непрерывной на границе многогранника. Другими словами, так как $\Delta \psi_k$ имеет особенность на границе, необходимо определить изменение в значении интеграла, которое связано с существованием этой особенности. Можно показать (ср. работы, посвящённые решётке натрия, сноски¹) на стр. 367), что соответствующий поправочный член в выражении для энергии будет

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \sum_{\tau} \int_{v_{\tau}} \psi_k^* \text{grad} \psi_k \cdot d\sigma, \quad (78.43)$$

где интегралы распространены на поверхность многогранника и вторая сумма распространена по всем ячейкам решётки. Интеграл для ψ_0 не превышает 0,005 eV; им можно пренебречь. Так как значения f_p в (78.13) возле границы малы, то и остальные интегралы также пренебрежимо малы.

Оставшиеся члены в выражении для полной энергии, именно

$$N \sum_k \sum_{n' \neq n} 2 \int_{v_n} |\psi_k|^2 v_c(|r - r(n')|) d\tau + \\ + \frac{e^2}{2} \int \frac{\left[2 \sum_k |\psi_k(r_1)|^2 \right] \left[2 \sum_{k'} |\psi_{k'}(r_2)|^2 \right]}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad (78.44)$$

могут быть представлены в виде суммы двух выражений, одно из которых соответствует собственной энергии распределения зарядов в пределах многогранника, а другое — энергии взаимодействия между многогранниками. Для этого нужно только записать второй член в (78.44) в виде

$$N \sum_n \frac{e^2}{2} \int_{v_n} \frac{\left[2 \sum_k |\psi_k(r_1)|^2 \right] \left[2 \sum_{k'} |\psi_{k'}(r_2)|^2 \right]}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \sum'_{n,n'} \frac{e^2}{2} \int_{v_n} \int_{v_{n'}} \frac{\left[2 \sum_k |\psi_k(r_1)|^2 \right] \left[2 \sum_{k'} |\psi_{k'}(r_2)|^2 \right]}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (78.45)$$

Здесь первый член представляет собственную энергию распределения электронного заряда в каждой ячейке, второй член представляет энергию взаимодействия электронных зарядов различных ячеек. Сумма второго члена в (78.45) и первого и последнего членов в (78.44) равна полной энергии электростатического взаимодействия между ячейками. При замене многогранников сферами эта сумма равна нулю, и в выражении (78.44) учтена только собственная энергия распределения зарядов внутри сферы.

Плотность электронного заряда в решётке лития, натрия и калия очень близка к e/v во всех областях многогранника, включая область S , близкую к ядру, где собственные функции имеют узлы. Так как распределение заряда в этой области сферически симметрично, потенциал вне области S имеет такой вид, как если бы распределение заряда в ячейке сводилось к точечному положительному заряду в центре и равномерно распределённому с плотностью e/v отрицательному заряду. Вследствие этого (78.44) даёт ту же энергию, какую имела бы решётка точечных положительных зарядов, погружённых в равномерно распределённый отрицательный заряд, если отвлечься от членов, соответствующих собственной энергии распределения зарядов в S . Собственная энергия такой решётки может быть вычислена методами, изложенными в главе II, и оказывается равной

$$- 0,8958 \frac{e^2}{r_s}$$

на один ион. Энергия взаимодействия положительных и отрицательных зарядов в пределах одного многогранника, определённая непосредственным вычислением, равна:

$$- 1,4939 \frac{e^2}{r_s}.$$

Если через $\Delta\epsilon$ обозначить разность между собственной энергией реального распределения электронного заряда в области S и собственной

энергией равномерного распределения заряда в той же области, (78.44) сведётся к

$$N \left(0,598 \frac{e^2}{r_s} + \Delta\varepsilon \right), \quad (78.46)$$

где N — число атомов. Соответствующий результат при замене многогранников сферами будет

$$N \left(0,6 \frac{e^2}{r_s} + \Delta\varepsilon \right), \quad (78.47)$$

где $0,6 e^2/r_s$ — собственная энергия сферы, заполненной равномерно распределённым зарядом. Разность между двумя последними выражениями, равная $-N \cdot 0,002 e^2/r_s$, не превышает $0,2$ ккал/моль и может не учитываться.

Близость выражений для энергии (78.46) и (78.47) не является случайным совпадением, а отражает тот факт, что поле вне многогранника практически равно нулю, что и предполагается в аппроксимации сферами.

ж) *Энергия в приближении Фока.* Полное выражение для энергии сцепления щелочных металлов в одноэлектронном приближении имеет вид

$$N \left(\varepsilon_0 + \frac{1,105 e^2}{r_s^2 a_k} + \frac{0,598 e^2}{r_s} + \Delta\varepsilon - \frac{0,458 e^2}{r_s} + \varepsilon \right). \quad (78.48)$$

В него входит только основной член выражения для обменной энергии (78.4). Соответствующие численные значения даны в таблице LVI в столбце, озаглавленном «Энергия сцепления в приближении Фока». Минимальные значения энергии и соответствующие значения постоянной решётки даны в таблице LVII. Энергия сцепления, определённая с помощью одноэлектронного приближения, получается меньше наблюдаемых значений на величину, близкую к той, которую можно было бы ожидать из рассмотрения соответствующих атомов и молекул, где получены решения с той же степенью точности. Повидимому, разумно приписать большую часть ошибки, которая составляет около 1 eV на электрон, пренебрежению корреляцией между электронами и противоположными направлениями спина¹⁾.

Вследствие близости электронных волновых функций к волновым функциям свободных электронов можно использовать данное Вигнером выражение для корреляционной энергии, которое было указано в § 76:

$$-\frac{0,288}{r_s + 5,1 a_k} e^2. \quad (78.49)$$

¹⁾ Таблицы LVI и LVII содержат сводку значений, которые автор считает лучшими из результатов работ, приведённых в списке ¹⁾ на стр. 367.

Таблица LVI. Значения величин, входящих в выражение для энергии сцепления щелочных металлов.

(Значения для К содержат значения $\varepsilon_0 + \varepsilon_I$, исправленные согласно табл. LIV.)

	r_s	$\varepsilon_0 + \varepsilon_I + \varepsilon_F$	Кулонов- ский член	Обменная энергия (78.40)	Энергия сил сцепления в приближе- нии Фока	Корреляци- онная энер- гия	Оконча- тельное выражение для энергии сцепления	Экспери- ментальные значения
Li	3,00	-39,9	124,6	-95,1	10,4	-22,3	32,7	39,0
	3,21	-39,0	114,8	-90,2	14,4	-21,7	36,1	
	3,32	-38,8	110,9	-87,1	14,0	-21,5	35,5	
Na	3,80	-23,9	98,3	-75,1	0,7	-20,3	21,0	26,0
	3,96	-24,4	93,8	-72,0	2,6	-19,9	23,5	
	4,12	-24,3	89,6	-69,2	3,9	-19,6	24,5	
K	4,82	22,6
	5,06	-9,0	81,7	-57,3	-15,4	-17,8	2,4	
	5,34	-13,6	69,7	-54,1	-2,0	-17,3	15,3	
	5,47	-14,3	67,6	-52,5	-0,8	-17,1	16,3	

Таблица LVII. Сравнение экспериментальных значений энергии сцепления и постоянной решетки со значениями, вычисленными в приближении Фока, и с окончательными теоретическими значениями

	Ребро элементарного куба, Å			Энергия сцепления, ккал/моль		
	Экспери- менталь- ные зна- чения	Прибли- жение Фока	Окончатель- ные теорети- ческие зна- чения	Экспери- менталь- ные зна- чения	Приближе- ние Фока	Окончатель- ные теорети- ческие зна- чения
Li	3,46	3,50	3,50	39	14,6	36,2
Na	4,25	4,56	4,51	26	4,1	24,5
K	5,20	5,86	5,82	23	-0,7	16,5

Окончательные значения энергии даны в предпоследнем столбце таблицы LVI и в таблице LVII.

Наиболее существенны результаты вычислений для лития, которые выполнены с наибольшей точностью. Выяснить источник ошибки этих вычислений, составляющей 3 ккал/моль , не легко; можно думать, что ошибка связана с недостаточной точностью выражения (78.49) для корреляци-

онной энергии¹⁾. Возможно, однако, что эффективное поле ионных остовов служит источником ошибки, поскольку оно может и не передавать с достаточной точностью взаимодействие между валентными электронами заполненных оболочек в решётке твёрдого тела. Для натрия источники ошибок, повидимому, те же, что и для лития; в случае калия, как было указано в разделе в), значительная доля погрешности, несомненно, связана с неточностью вычисленных методом Хартри волновых функций заполненных электронных оболочек.

§ 79. Металлический водород. Несмотря на то, что металлическая модификация водорода не известна, Вигнер и Хантингтон²⁾ определили свойства этого гипотетического

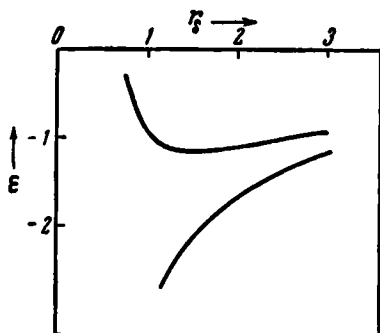


Рис. 171. Нижняя кривая даёт зависимость $\epsilon_0(r_s)$ для водорода в металлическом состоянии. Верхняя кривая даёт полную энергию, приходящуюся на один электрон. За начало отсчёта энергий принимается энергия ионизованного атома водорода; таким образом, энергия сцепления определяется только верхней кривой относительно прямой, проходящей на высоте $\epsilon = -1$ (по оси ординат откладывается энергия в единицах Ридберга).

вещества для того, чтобы выяснить условия, в которых оно может быть устойчивым. Эти расчёты были выполнены в предположении, что решётка металлической модификации водорода — объёмноцентрированная кубическая, вследствие чего вычисления близки к тем выкладкам, которые относятся к щелочным металлам. Основное различие заключается в том, что в случае водорода ионным остовом является протон, поле которого точно кулоновское. Это упрощение позволяет сделать аналитические вычисления волновых функций и энергии при введении сферических ячеек. Кулоновская, обменная и корреляционная энергии оцениваются теми же методами, которые были использованы для щелочных металлов. Рис. 171 даёт зависимость

¹⁾ Герринг указал автору, что в соотношение $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ в случае лития можно ввести две поправки. Прежде всего, для направления [110] возможно небольшое отклонение кривой $\epsilon(k)$ вниз вследствие близости границы зоны. Этот эффект, возможно, имеет место и в случае натрия, но, по всей вероятности, он мал. Помимо этого, так как кривая $\epsilon(k)$ для лития вблизи от $k=0$ идёт значительно ниже соответствующей кривой для свободных электронов и так как можно ожидать более крутого её роста в области, соответствующей высшим зонам, то более точное выражение для зависимости ϵ от k должно содержать член, пропорциональный k^4 , с положительным коэффициентом. Этот член не должен заметно изменить фермиевскую энергию, но должен обуславливать уменьшение плотности уровней на краю заполненной области, что является существенным для таких свойств, как проводимость и парамагнитная восприимчивость (см. гл. XV и XVI).

²⁾ E. Wigner a. H. B. Huntington, Journ. Chem. Phys. 3, 764 (1935).

электронной энергии, приходящейся на один электрон, от r_s . Энергия сцепления, которая содержит небольшую поправку на нулевую колебательную энергию, оказывается равной $10,6 \text{ ккал/моль}$ при плотности $0,59$. Соответствующие значения для молекулярной модификации — энергия связи $52,4 \text{ ккал/грамм-атом}$ и плотность $0,087$. Различие в значениях энергии ясно показывает причину, вследствие которой неметаллическая форма является обычной.

Если допустить, что наблюдаемое значение сжимаемости молекулярной формы твёрдого водорода, равное $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{дин}$, не меняется при изменениях объёма в широких пределах, то вычисление показывает, что энергия молекулярной формы должна возрасти всего на $0,92 \text{ ккал/моль}$ при изменении плотности с $0,087$ до $0,59$, так что в этих условиях не должно быть никакого стремления к переходу в металлическую форму. В действительности сжимаемость уменьшается с уменьшением объёма. Если бы даже сжимаемость оказалась достаточно большой для того, чтобы сделать переход из молекулярной в металлическую форму возможным, необходимое для этого давление составляло бы по крайней мере $400\,000 \text{ атм}$, что в настоящее время является недостижимым.

§ 80. Одновалентные благородные металлы. Фукс¹⁾ рассмотрел силы сцепления меди методами, изложенными в предыдущих параграфах, и нашёл, что взаимодействие между замкнутыми оболочками и обменное и корреляционное взаимодействие между валентными электронами и электронами заполненных оболочек имеет в данном случае значительно большее значение, чем в случае щелочных металлов. Причину этого различия можно найти, анализируя вид хартриевских волновых функций атомов меди. С помощью этих функций можно показать, что из заряда $10e$ последней заполненной $3d$ -оболочки приблизительно $0,4e$ лежит вне сферы, объём которой равен объёму элементарной ячейки. Это означает, что d -электроны имеют для сил сцепления значение, сравнимое с силами сцепления валентных электронов, и что дискретные d -уровни атома превращаются в твёрдом теле в полосы. Вследствие того, что было бы трудной задачей при определении сил сцепления провести вычисления для всех одиннадцати электронов методом Блоха, Фукс допускает, что d -оболочка является почти жёсткой.

Одноэлектронные функции для замкнутых оболочек могут быть представлены в виде

$$\psi_{nl,m} = f_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta, \varphi), \quad (80.1)$$

где $f_{nl}(r)$ — радиальные функции, соответствующие главному квантовому числу n и орбитальному квантовому числу l ; Θ_l^m — гармонические функции угловых переменных. Для каждой замкнутой оболочки квантовое число m , определяющее z -компоненту момента импульса, прини-

¹⁾ K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. 151, 585 (1935); 153, 622 (1936); 157, 444 (1936).

мает все целые значения между $-l$ и l . Каждая ψ -функция входит дважды, соответственно двум возможным направлениям спина. Если допустить, что корреляция валентных электронов в металле столь велика, что в каждой ячейке одновременно не может быть больше одного электрона, то уравнение Фока для волновых функций валентных электронов $\psi(r_1)$ будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r_1) + v_c \psi(r_1) - e^2 \sum_{n,l} \sum_{m=-l}^l \int \frac{\psi_{nl,m}^*(r_2) \psi_{nl,m}(r_1) \varphi(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 = \epsilon \psi(r_1). \quad (80.2)$$

Здесь v_c — кулоновский потенциал ионного остова; суммирование распространяется на все волновые функции замкнутой оболочки ψ , которым соответствует то же направление спина, что и для функции ψ .

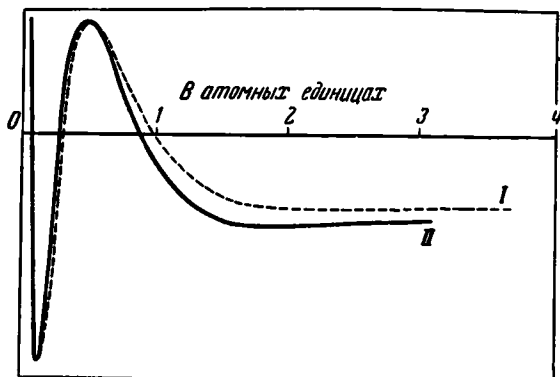


Рис. 172. Волновая функция основного состояния металлической меди. Пунктирная кривая соответствует значениям, вычисленным в пренебрежении обменом, сплошная кривая получена с учётом обмена. (По Фуксу.)

Фукс решил уравнение (80.2) для радиальных функций типа $4s$, удовлетворяющих граничному условию $\psi'(r_s) = 0$. По ходу вычислений он определял кулоновские и обменные члены с помощью хартриевских одноэлектронных функций атомной меди. На рис. 172 показаны волновые функции, полученные с учётом и без учёта обменных членов. На рис. 173 дана зависимость $\epsilon_0(r_s)$ для обоих приближений. Для значения r_s , соответствующего экспериментальному значению постоянной решётки, обменная энергия составляет 2,5 eV. Вследствие того, что эта величина составляет значительную долю энергии сцепления, равной 3,1 eV, следует заключить, что в точных вычислениях нельзя пренебречь корреляционным взаимодействием между валентными электронами

и электронами замкнутых оболочек. Это взаимодействие можно было бы грубо учесть по способу, предложенному Гориным для калия, однако, поскольку сделано слишком много приближений, вряд ли такая попытка имеет смысл в данном случае.

Фермиевская энергия была вычислена методом, отличным от метода возмущений, использованного в § 78. Вместо этого она определялась более грубо: всё периодическое потенциальное поле ионных остовов $V(r)$ рассматривалось как возмущение. Волновые функции исходного приближения в этом случае сводятся к плоским волнам; энергия, соответствующая возмущённым функциям $\chi_k \cdot e^{2\pi i k \cdot r}$, равна:

$$\epsilon'(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_{000} + \frac{1}{v^2} \sum_{k'} \frac{|\int e^{-2\pi i(k-k') \cdot r} V(r) d\tau|^2}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \quad (80.3)$$

(ср. § 61). Здесь V_{000} — интеграл от $V(r)$ по элементарной ячейке, $k' = k + K$,

где K — любой вектор обратной решётки, а v — объём элементарной ячейки. Фукс сохраняет в сумме, входящей в (80.3), только член, соответствующий нижней зоне, и получает для средней фермиевской энергии выражение

$$\frac{1}{r_s^2} (2,21 - 0,10075 V_g^2 r_s^2). \quad (80.4)$$

Этот результат выражен в единицах Ридберга, если r_s задано в боровских радиусах. V_g определяется равенством

$$V_g = \left| \int e^{-2\pi i g \cdot r} V(r) d\tau \right|,$$

где g — вектор, соединяющий начало координат в k -пространстве с ближайшей точкой границы первой зоны гранецентрированной решётки. Фукс предполагает, что величина V_g , которая приблизительно равна половине энергетического скачка на границе первой зоны, по порядку величины равна 2 eV. Вторым членом (80.4) можно при этом пренебречь, и фермиевская энергия оказывается равной фермиевской энергии свободных электронов. Этот результат нельзя считать вполне обоснованным, так как те же рассуждения, проведённые для калия, дают значение фермиевской энергии, меньшее фермиевской энергии свободных электронов, в то время как работа

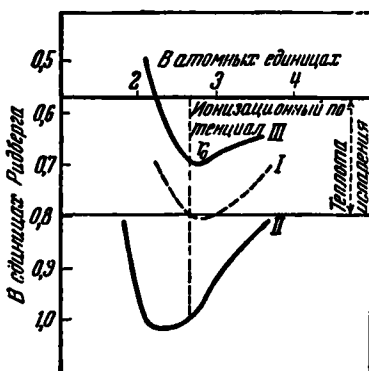


Рис. 173. Кривая зависимости $\epsilon_0(r_s)$ для металлической меди без учёта обмена (I) и с учётом обмена (II). Кривая III выражает среднюю энергию, приходящуюся на один электрон после добавления фермиевской энергии. (По Фуксу.)

Горина показывает, что верно обратное соотношение. Можно думать, что опущенные в (80.3) члены не являются всегда пренебрежимо малыми¹⁾ и что формула (80.4) недостаточно надёжна. Сумма $\varepsilon_0(r_s)$ и фермиевской энергии свободных электронов дана на рис. 173.

Фукс предполагает, что собственная энергия валентных электронов в точности компенсируется обменной и корреляционной энергиями, как

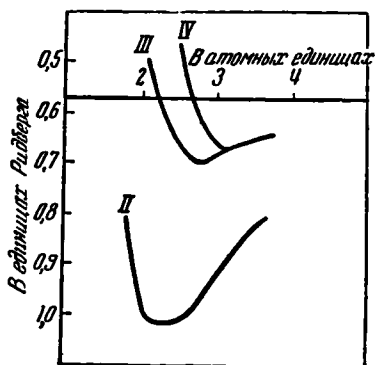


Рис. 174. Кривые II и III совпадают с соответствующими кривыми рис. 173. Кривая IV получена с учётом обменных сил отталкивания между ионами. (По Фуксу.)

благородных металлов меньше, чем сжимаемость щелочных металлов, может быть объяснён взаимодействием этого типа.

Энергия сил сцепления и вычисленная постоянная решётки меди даны в таблице LVIII. Приведённое в таблице значение энергии полу-

в случае щелочных металлов. Ошибка, которая получается в результате этого предположения, несомненно, меньше чем указанная выше ошибка в оценке фермиевской энергии (80.4).

Весьма существенные члены, соответствующие взаимному отталкиванию ионов, были оценены видоизменённым методом Томаса-Ферми²⁾. На рис. 174 показан результат сложения этих членов с полученными ранее выражениями для энергии. Поправка на взаимодействие заполненных оболочек равна 0,5 eV для r_s , равного r_0 , и очень быстро растёт с уменьшением постоянной решётки. Как мы увидим в § 82, тот факт, что сжимаемость одновалентных

Таблица LVIII. Экспериментальные и вычисленные значения энергии сцепления и постоянной решётки для меди

	Ребро элементарного куба, Å	Энергия сцепления, ккал/моль
Вычислено	4,2	33
Наблюдено	3,6	81

¹⁾ Исключая случай лития, реальные зоны свободных электронов не соответствуют нижней зоне, так что в выражении (80.3) должны содержаться члены как с отрицательными, так и с положительными разностями энергий в знаменателе.

²⁾ В более поздних работах, посвящённых вычислению упругих постоянных, также вводится этот вид взаимодействия. Эти работы рассматриваются в § 82.

чено вычитанием эмпирического значения энергии ионизации атомов меди из эмпирической кривой рис. 174. Значительное расхождение вычисленного и наблюдаемого значений энергии нельзя, как в случае лития, приписать ошибке в каком-либо одном члене в выражении для энергии. Несмотря на это, вычисления всё же дают представление об относительной значимости различных членов для энергии сцепления в случае одновалентных благородных металлов.

§ 81. Металлический бериллий. Герринг и Хилл дали детальную теорию металлического бериллия, используя методы, изложенные в предыдущих параграфах. В случае бериллия возникают по сравнению с теорией одновалентных металлов две новые трудности. Решётка бериллия — гексагональная решётка плотной упаковки вместо кубической решётки одновалентных металлов. В решётке бериллия приходится два атома на ячейку; кроме того, у бериллия две зоны почти полностью заполнены, так что приближение свободных электронов не может быть использовано без известной осторожности. Элементарная ячейка бериллия показана на рис. 166, а первые две зоны — на рис. 147. Сложность вычислений не допускает их изложения здесь; мы ограничимся только общим представлением о работе Герринга и Хилла и сравнением их результатов с экспериментальными данными.

Авторы начинают с определения самоспряжённого поля Хартри для валентных электронов в металле, пользуясь хартриевским полем атома для $(1s)^2$ -оболочки. Следует отметить, что все вычисления были проделаны для значений r_s , т. е. радиуса атомной сферы, большего, меньшего и равного экспериментальному значению $(2,37a_R)$. После этого были вычислены волновые функции для некоторых точек в k -пространстве. Для точек, близких к середине зоны, волновые функции были вычислены методом, использованным при вычислении ϕ_0 в случае щелочных металлов; для точек, близких к границам зон, — методом возмущений, исходящим из метода свободных электронов (§ 73). Из значений энергии, соответствующих полученным функциям, были найдены кривая плотности уровней и средняя фермиевская энергия. Вычисления осложнялись необходимостью учёта обменного взаимодействия валентных электронов с электронами остова, как в случае калия. На рис. 175 кривая распределения сравнивается с распределением для совершенно свободных электронов и для свободных электронов с эффективной массой m^* , определённой из кривизны графика $\epsilon(k)$ вблизи точки $k=0$ ¹⁾. Вертикальные линии обозначают границу области заполненных уровней для каждого из трёх случаев. Из рис. 175 можно видеть, что действительное распределение плотности уровней имеет резкий минимум для значения ϵ , близкого к верхнему краю заполнен-

¹⁾ Кривая рис. 175 не совпадает с окончательной кривой плотности уровней, полученной Геррингом и Хиллом, но очень близка к последней.

ной области. Последнее обстоятельство является, повидимому, общим для щёлочно-земельных металлов. Значения m/m^* для нескольких зна-

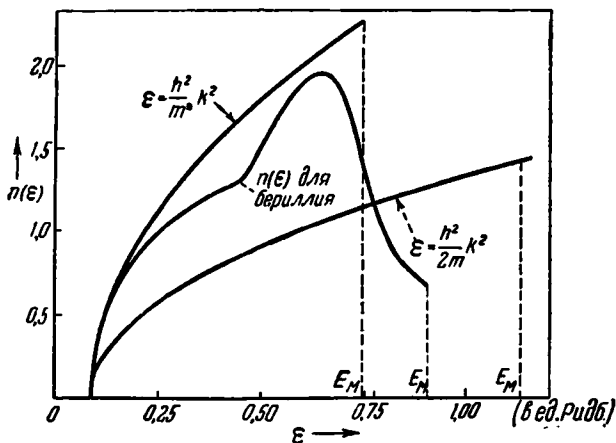


Рис. 175. Кривая зависимости $n(\epsilon)$ для бериллия. Кривая дана в сравнении с соответствующими кривыми для свободных электронов при $m/m^* = 1$ и $0,62$.

чений r_s даны в таблице LIX. Следует заметить, что это отношение для бериллия меньше единицы, как и в случае лития.

Таблица LIX. Значения m/m^* для валентных электронов бериллия, определённые по кривизне кривой $\epsilon(k)$ в области, соответствующей нижней части заполненной полосы

r_s (в атомных единицах)	m/m^*
2,07	0,422
2,37	0,616
2,67	0,697

Герринг и Хилл пытались, далее, получить оценку обменной энергии более точную, чем та, которая получается в приближении свободных электронов. Это оказалось очень трудным, однако авторы пришли к заключению, что истинное значение обменной энергии, по-видимому, не отличается от приближения свободных электронов больше чем на 60%.

За отсутствием лучшего, авторы пользовались корреляционной энергией, вычисленной в приближении свободных электронов. Можно думать, что таким образом не вносится существенной дополнительной ошибки, так как значение корреляционной энергии немногим больше неточности в определении обменной энергии.

Результаты вычислений сравниваются с экспериментальными данными в таблице LX. Теоретические значения указаны в виде верхнего

Таблица LX. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений энергии сцепления, постоянной решётки и сжимаемости бериллия

	Вычислено	Наблюдено
Энергия сцепления (ккал/моль)	от 53 до 36	75
Равновесное значение r_s (в атомных единицах)	от 2,23 до 2,57	2,37
$1/\beta \cdot 10^{-12}$ (CGS)	от 0,87 до 1,32	1,25

и нижнего пределов значений, получающихся в результате применения различных приближённых методов.

Для объяснения расхождения в значениях энергии сцепления Герринг и Хилл предполагают, что истинные значения для электронов, близких к верхнему краю заполненной области, могут быть значительно выше вычисленных, поскольку несомненно, что в этой области приближение свободных электронов наименее применимо. В связи с этим они замечают, что работа выхода, вычисленная на основании их результатов методами, которые будут изложены в следующей главе, плохо согласуется с надёжными экспериментальными результатами. Это расхождение можно уменьшить, если увеличить значения обменной и корреляционной энергии электронов, близких к верхнему краю заполненной области.

§ 82. Упругие постоянные металлов. Как было указано в ссылке на стр. 108, модули упругости, которые вводятся с помощью соотношений

$$X_i = \sum_j c_{ij} x_j \quad (i, j = 1, \dots, 6)$$

между шестью независимыми компонентами X_i тензора напряжений и шестью независимыми компонентами x_j симметричного тензора деформаций, определяются выражением

$$c_{ij} = \frac{\partial^2 E(x_1, \dots, x_6)}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (82.1)$$

где E — энергия деформации единицы объёма кристалла. Таким образом, упругие постоянные можно вычислить, если известна энергия кристалла как функция однородной деформации решётки.

а) *Сжимаемость*. Наиболее простым для вычисления является изменение энергии, связанное со всесторонним сжатием. В этом случае

$$\begin{aligned}x_1 = x_2 = x_3 &\equiv \xi, \\ x_4 = x_5 = x_6 &= 0,\end{aligned}\quad (82.2)$$

так что изменение энергии на единицу объема равно

$$\delta E = \frac{1}{2} (c_{11} + c_{22} + c_{33}) \xi^2 + (c_{12} + c_{23} + c_{31}) \xi^2. \quad (82.3)$$

Вследствие того, что относительное изменение объема $\frac{\delta V}{V}$ равно для малых деформаций 3ξ , уравнение (82.3) можно записать в виде

$$\delta E = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2, \quad (82.4)$$

где *сжимаемость* β связана с модулями упругости соотношением

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{9} [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})]. \quad (82.5)$$

Для кубических кристаллов

$$\begin{aligned}c_{11} &= c_{22} = c_{33}, \\ c_{12} &= c_{23} = c_{31},\end{aligned}$$

так что

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}); \quad (82.6)$$

для гексагональных кристаллов

$$\begin{aligned}c_{11} &= c_{22}, \\ c_{23} &= c_{31},\end{aligned}$$

откуда

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{9} (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{31}). \quad (82.7)$$

Величина относительного сжатия $\delta V/V$ простым образом связана с относительным изменением радиуса атома $\delta r_s/r_s$:

$$\frac{\delta V}{V} = 3 \frac{\delta r_s}{r_s}.$$

Таким образом, если $E(r_s)$ есть энергия единицы объема кристалла как функция r_s , то для сжимаемости мы имеем:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{r_s^2}{9} \frac{\partial^2 E}{\partial r_s^2};$$

или, если $\varepsilon(r_s)$ — энергия, приходящаяся на один атом,

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{12\pi r_s} \frac{\partial^2 \varepsilon(r_s)}{\partial r_s^2}. \quad (82.8)$$

Эту величину можно вычислить из кривых $\varepsilon(r_s)$, приведённых в предыдущих параграфах. Полученные таким образом значения приведены в таблице LXII (стр. 398).

Бардин¹⁾ использовал полученные ранее кривые $\varepsilon(r_s)$ для лития и натрия для вычисления значений сжимаемости в некотором интервале значений r_s и сравнил полученные значения со значениями, полученными путём экстраполяции к абсолютному нулю результатов опытов Бриджмена²⁾, сделанных при комнатной температуре. Теоретические и экспериментальные результаты даны на рис. 176. Давление, которому соответствовали максимальные изменения объёма, было в этих случаях порядка 40 000 кг/см². Бардин приписывает расхождение, которое получается в случае лития, пренебрежению разрывом кривой $\varepsilon(k)$ в точке, соответствующей границе первой зоны (ср. сноску¹⁾ на стр. 386).

б) Дальнейшие соотношения для модулей упругости.

Для вычисления всех упругих постоянных необходимо определить изменения энергии кристалла, соответствующие более общим деформациям, чем всестороннее сжатие. Большая работа в этом направлении была проделана Фуксом³⁾ для щелочных металлов. Он определил изменение энергии для последующих двух видов деформации:

1. Одновременное растяжение вдоль одного ребра куба и сжатие на ту же величину вдоль другого без изменения объёма. Эта деформация может быть выражена через относительные удлинения вдоль трёх осей, которые мы обозначим через a_x , a_y и a_z . Если ось z

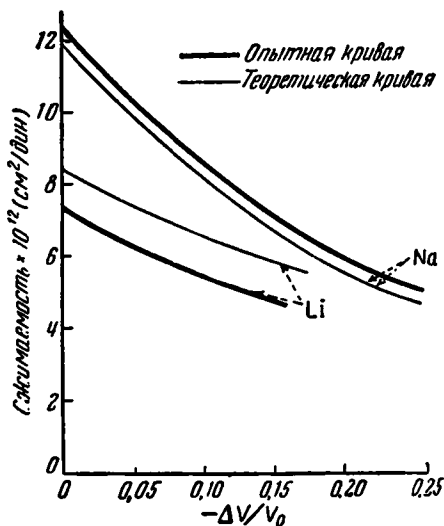


Рис. 176. Сравнение наблюдаемых и вычисленных значений сжимаемости лития и натрия в функции относительного изменения объёма $-\Delta V/V_0$. (По Бардину.)

1) Bardeen, *цит. выше*.

2) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci. 72, 207 (1938).

3) Fuchs, *цит. выше*.

совпадает с направлением, вдоль которого расстояния остаются неизменными, мы имеем:

$$\begin{aligned} a_z &= x_3 = 0, \\ a_x &= x_1 = \xi, \\ a_y &= x_2 = -\xi, \\ x_4 &= x_5 = x_6 = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, в этом случае

$$\left. \begin{aligned} \delta E &= (c_{11} - c_{12}) \xi^2, \\ c_{11} - c_{12} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2}. \end{aligned} \right\} \quad (82.9)$$

II. Простой сдвиг в плоскости, параллельной двум рёбрам куба.
В этом случае компоненты тензора деформаций, соответствующие сжатию, равны нулю, отлична от нуля одна компонента, соответствующая сдвигу:

$$x_1 = x_2 = x_3 = 0; \quad x_4 = \xi; \quad x_5 = x_6 = 0,$$

откуда

$$\delta E = \frac{1}{2} c_{44} \xi^2.$$

Очевидно, что эти деформации, в противоположность деформации всестороннего сжатия, нарушают кубическую форму элементарной ячейки кристалла; введённые выше сферы, заменяющие многогранники, должны превратиться в эллипсоиды. Фукс следующим образом вводит изменения в отдельные члены приведённого выше выражения для полной энергии:

1. Вследствие того, что волновая функция, соответствующая основному состоянию ψ_0 вблизи от границы многогранника, практически сводится к постоянной, Фукс предполагает, что ψ_0 не изменяется заметным образом в результате деформации, происходящей без изменения объёма. Таким образом, ϵ_0 рассматривается как величина, зависящая только от r_s .

2. Фермиевская энергия. Так как фермиевская энергия газа свободных электронов зависит только от объёма, это предположение сохраняется также и при рассмотрении щелочных металлов.

3. Кулоновская энергия. Мы видели в § 78 [раздел e)], что кулоновское взаимодействие электронов и ионов равно собственной энергии решётки точечных положительных зарядов, погружённых в облако равномерно распределённого отрицательного заряда, если исключить области вблизи ядер. Вследствие того, что вид волновых функций в этих областях не изменяется в результате деформации, происходящей с сохранением объёма, изменение кулоновской энергии кристалла, соответствующее деформациям I и II, равно изменению электростатической собственной энергии указанной выше простой модели решётки. Методы

вычисления этой энергии для атомов, расположенных в виде решётки, были изложены в главе II. Изменения энергии, соответствующие деформациям I и II, могут быть простым образом получены из вторых производных энергии соответствующим образом выбранных решёток.

4. Относительно обменной и корреляционной энергий предполагается, что они зависят только от объёма, как для совершенно свободных электронов.

5. Некулоновское взаимодействие ионов с ионами. Энергия взаимодействия замкнутых оболочек очень чувствительна к изменениям межатомных расстояний и вследствие этого существенным образом входит при определении упругих постоянных даже в таких случаях, как щелочные металлы, для которых соответствующий вклад в энергию сцепления невелик. Фукс определяет эффект этого взаимодействия для щелочных металлов с помощью членов типа борн-майеровских

$$C_{12} b e^{\frac{r_1 + r_2 - r}{\rho}},$$

которым соответствует отталкивание (эти члены рассматривались в гл. II), и ван-дер-ваальсового члена вида

$$\frac{A}{r^6},$$

введённого в главе VII. Методы, применённые для определения постоянных C_{12} и A , нет необходимости обсуждать заново в этом параграфе. В случае меди для взаимодействия замкнутых оболочек были использованы результаты работы, изложенной в § 80. Это взаимодействие приводит к небольшому расширению решётки.

Резюмируя, мы можем сказать, что упругие постоянные определяются членами 3 и 5.

В щелочных металлах члены, возникающие вследствие кулоновского взаимодействия, в два или три раза больше членов, зависящих от взаимодействия ионов; в случае благородных металлов, как можно видеть из таблицы LXI, имеет место обратное соотношение. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений упругих констант даётся в таблице LXII. Из данных таблицы LXI можно видеть, что относительно большая жёсткость решётки благородных металлов зависит от взаимодействия замкнутых оболочек.

Интересно выяснить, в какой мере значения упругих констант удовлетворяют условию изотропии¹⁾

$$2c_{44} = c_{11} - c_{12}$$

и условию Коши-Пуассона

$$c_{12} = c_{44}.$$

¹⁾ Ср. сноску на стр. 108 и сноску на стр. 120.

Таблица LXI. Величины, входящие в выражение для модулей упругости одноатомных металлов (по Фуксу). (В единицах 10^{11} дин/см².)

		Кулоновское взаимодействие	Взаимодействие ион-ион
Li	$c_{11} - c_{12}$	0,339	-0,02
	c_{44}	1,263	0,086
Na	$c_{11} - c_{12}$	0,143	-0,02
	c_{44}	0,532	0,048
K	$c_{11} - c_{12}$	0,0644	0,02
	c_{44}	0,240	0,020
Cu	$c_{11} - c_{12}$	0,573	4,53
	c_{44}	2,57	6,4

Таблица LXII. Сравнение наблюдаемых и вычисленных значений модулей упругости одноатомных металлов. (В единицах 10^{11} дин/см².)

		$1/\beta$	$c_{11} - c_{12}$	c_{44}	c_{11}	c_{12}
Li	Вычислено	1,30	0 341	1,349	1,53	1,19
Na	Вычислено	0,88	0,141	0,580	0,97	0,83
	Наблюдено	~ 0,85	0,145	0,59	~ 0,95	~ 0,80
K	Вычислено	0,41	0,062	0,260	0,45	0,39
Cu	Вычислено	14,1	5,1	8,9	17,5	12,4
	Наблюдено	13,9	5,1	8,2	18,6	13,5

Из данных таблицы LXII легко видеть, что ни то, ни другое условия не выполняются в точности и что щелочные металлы¹⁾ очень далеки от изотропии. Как было указано в § 19, это обстоятельство в значительной мере ответственно за нормальный ход кривых теплоёмкости этих металлов.

§ 83. Силы сцепления в сплавах. В § 3 мы видели, что сплавы обычно имеют небольшую теплоту образования. Вычисления этих теп-

¹⁾ Экспериментальные данные для натрия были получены Квимби и Сигелем (ср. § 19).

лот почти не производились. Мотт¹⁾ пытался оценить разность энергий для вполне упорядоченной и вполне неупорядоченной β -латуни, которая представляет собой металл, имеющий объёмноцентрированную кубическую решётку, содержащую одинаковое число атомов меди и цинка (ср. § 3). Он предполагал, что избыточные валентные электроны цинка находятся главным образом около ионов цинка и что потенциал вблизи иона цинка больше, чем потенциал вблизи иона меди, на величину

$$\varphi(r) = \frac{e}{r} e^{-qr}, \quad (83.1)$$

где q — постоянная. Так как этот потенциал убывает на больших расстояниях как e^{-qr} , применение его эквивалентно допущению нейтральности атомов цинка. Постоянная экранирования q была определена путём сравнения экспериментальных значений сопротивления сплава со значениями, вычисленными на основании допущения, что разность потенциалов между двумя ионами определяется формулой (83.1) (ср. § 130), и оказалась равной $2,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, откуда

$$\frac{1}{q} = 0,37 \text{ \AA},$$

что составляет только около одной четверти радиуса атома цинка. Если использовать это значение q , заряды, содержащиеся в многогранниках, окружающих атомы цинка и меди, равны соответственно $0,075e$ и $-0,075e$, чему соответствует приходящаяся на один атом энергия электростатического взаимодействия, равная

$$- \frac{1,017}{a} (0,075)^2 e^2, \quad (83.2)$$

где a — параметр решётки (длина ребра кубической ячейки) и $1,017$ — постоянная Маделунга. Это выражение даёт для β -латуни энергию, равную $0,027 \text{ eV}$. Так как во вполне неупорядоченной решётке среднее значение потенциала полей, действующих на каждый ион со стороны соседних ионов, должно быть равным нулю, выражение (83.2) представляет электростатическую энергию упорядочения. Помимо этого, Мотт оценил уменьшение обменной энергии, соответствующей силам отталкивания при переходе из неупорядоченного в упорядоченное состояние, в $0,013 \text{ eV}$ на атом. Таким образом, общая энергия упорядочения составляет $0,04 \text{ eV}$ на атом. Общее изменение энергии при переходе из упорядоченного в неупорядоченное состояние, полученное путём интегрирования кривой теплоёмкости рис. 43, составляет $0,043 \text{ eV}$ на атом; по порядку величины это соответствует вычисленному значению. Эти вычисления выполнены в предположении, что основным источником энергии упорядочения являются маделунговские члены, как и в случае ионных кристаллов.

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 47, 258 (1937).

§ 84. Упрощённое рассмотрение сил сцепления¹⁾. Помимо изложенных в предыдущих параграфах работ, в которых вычисление сил сцепления полностью основывается на применении уравнения Шрёдингера, имеются рассмотрения сил сцепления, исходящие из других предпосылок. Из них наиболее существенны два, исходящие из полуэмпирического уравнения состояния, связывающего экспериментальные данные с величинами, входящими в статистическое уравнение Томаса-Ферми. Мы кратко изложим эти работы.

а) *Полуэмпирический метод*. Повидимому, наиболее законченная работа в этом направлении проделана Грюнайzenом²⁾, который, следуя предположению Ми, считал, что взаимодействие атомов одноатомных веществ характеризуется потенциальной энергией вида

$$\varepsilon(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (84.1)$$

где r — междуатомное состояние, a , b , m и n — положительные постоянные, причём n больше m . Это предположение близко к предположениям теории ионных кристаллов Борна, в которой $m=1$ и $a=e_1e_2$. Согласно (84.1) полная энергия кристалла при абсолютном нуле равна

$$E = -\frac{a}{2} N \sum_i \frac{1}{r_i^m} + \frac{b}{2} N \sum_i \frac{1}{r_i^n}, \quad (84.2)$$

где суммирование распространяется по всем значениям расстояния r_i между данным атомом и остальными атомами металла. Три соотношения для определения четырёх входящих в (84.2) параметров получаются из следующих условий: значения атомного объёма, энергии сил сцепления и сжимаемости твёрдого тела, полученные из (84.2), должны совпадать с экспериментальными значениями этих величин, экстраполированными к абсолютному нулю температуры.

Температурная зависимость свободной энергии решётки была получена путём добавления к (84.2) свободной энергии, соответствующей дебаевскому закону теплоёмкости. Таким образом, было получено соотношение

$$\frac{n+2}{6} = -\frac{d \ln \Theta_D}{dV}, \quad (84.3)$$

где Θ_D — характеристическая температура, а V — молярный объём. Можно показать, что правая часть (84.3) равна:

$$-\frac{V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \quad (84.4)$$

¹⁾ Содержание работ, изложенных в настоящем параграфе, детально обсуждается в книге J. C. Slater, Introduction to Chemical Physics, New York, 1939.

²⁾ G. Grüneisen, Handbuch der Physik, т. X.

Сравнением выражения $\frac{n+2}{6}$ с экспериментальными значениями величины (84.4) было получено четвертое соотношение для определения входящих в теорию постоянных.

Используя полученное таким образом выражение для свободной энергии, Грюнайзен объяснил ряд свойств металлов и одноатомных диэлектриков, таких, как алмаз. Таблица LXIII даёт, например, сравнение

Т а б л и ц а LXIII. Сравнение наблюдаемых значений коэффициента теплового расширения со значениями, вычисленными по теории Грюнайзена. (Значения α_1 даны в единицах CGS.)

Алмаз			Медь		
Температурный интервал, °К	$\alpha_1 \cdot 10^6$		Температурный интервал, °К	$\alpha_1 \cdot 10^6$	
	Вычислено	Наблюдено		Вычислено	Наблюдено
84,8—194,1	0,16	0,18	20,4—80,5	4	3,8
194,1—273,2	0,61	0,58	82—289	14,0	14,2
273,2—296,2	0,97	0,97	289—523	17,4	17,2
296,2—328	1,17	1,17	523—648	18,7	18,6
328—351	1,37	1,45	648—773	19,5	19,6

экспериментальных средних значений коэффициента расширения алмаза и меди, определённых для некоторого интервала температур ΔT , со средними значениями, вычисленными с помощью уравнения состояния Грюнайзена.

Очевидно, что выражение энергии (84.2) не может дать правильные значения упругих постоянных, так как оно приводит к соотношениям Коши-Пуассона, которые для металлов обычно не удовлетворяются (ср. § 82).

Рядом исследователей, главным образом Райсом¹⁾ и Бардином²⁾, были рассмотрены видоизменения метода Грюнайзена, основанные на более точных данных о силах сцепления в металлах. Общим для этих методов является представление энергии металла при абсолютном нуле в виде суммы членов, содержащих в различных отрицательных степенях объём кристалла; для определения входящих в это выражение постоянных использовались различные эмпирические и полуэмпирические данные. Наиболее полная работа по применению полуэмпирических методов была проделана Бардином, который использовал эти методы при рассмотрении свойств щелочных металлов при высоких давлениях и сопоставил их с экспериментальными результатами Бриджмена.

¹⁾ O. K. Rice, Journ. Chem. Phys. 1, 649 (1933).

²⁾ Vardeen, *цит. выше*, стр. 372.

В § 78 было показано, что для щелочных металлов энергия сцепления хорошо передаётся выражением $-(\epsilon_0 + \epsilon_I + \epsilon_F)$, где $\epsilon_0 + \epsilon_I$ — энергия электрона с волновым числом, равным нулю, отнесённая к энергии свободного атома и вычисленная с помощью приближённого метода замены многогранников сферами, ϵ_F — фермиевская энергия. Этот результат обусловлен тем, что сочетание обменного и корреляционного взаимодействия приводит к тому, что в каждой ячейке в среднем может находиться только один электрон. Интегрируя (78.1) при соответствующих упрощающих предположениях, можно показать, что $\epsilon_0(r_s)$ можно приближённо представить в виде

$$\epsilon_0(r_s) = \frac{a}{r_s^3} - \frac{3}{r_s}, \quad (84.5)$$

где a — характерная для данного твёрдого тела постоянная. Для того чтобы получить несколько более общий результат, Бардин предполагает, что ϵ_0 можно выразить более точно в виде

$$\epsilon_0(r_s) = \frac{a}{r_s^3} - \frac{c}{r_s}. \quad (84.6)$$

Мы не будем рассматривать вывод формулы (84.5), так как более общая формула (84.6) даёт такое же приближение, как и формула Грюнайзена (84.1). В § 78, раздел е), мы видели, что выражение для фермиевской энергии имеет вид

$$2,21a \frac{e^2}{r_s^2}, \quad (84.7)$$

где $a = \frac{m}{m^*}$. Так как r_s пропорционально $v^{\frac{1}{3}}$, где v — атомный объём, то полную энергию кристалла в приближении сферических ячеек можно выразить в виде

$$E(v) = A \left(\frac{v_0}{v} \right) + B \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{2}{3}} - C \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (84.8)$$

где A , B и C — постоянные, характерные для данного металла, а v_0 — экспериментальное значение атомного объёма.

Бардин подбирал значения A , B и C так, чтобы получить совпадение с экспериментальными значениями $E(v_0)$, v_0 и сжимаемости. Так, выражение для энергии должно иметь минимум для $v = v_0$, откуда

$$\frac{C}{3} = A + \frac{2}{3} B. \quad (84.9)$$

Далее, если E_0 есть значение E при абсолютном нуле и если сжимаемость равна β_0 , мы получаем:

$$\left. \begin{aligned} -E_0 &= 2A + B, \\ \frac{3}{\beta_0} &= 2A + \frac{2}{3} B. \end{aligned} \right\} \quad (84.10)$$

Значения постоянных A , B и C для всех щелочных металлов, определённые этими уравнениями с помощью экспериментальных данных, приведены в таблице LXIV. B и C сравниваются со значениями этих

Таблица LXIV. Сравнение эмпирических и теоретических значений постоянных, входящих в эмпирическое уравнение состояния Бардина. (Постоянные даны в единицах 10^{-12} эрг на атом.)

	Li	Na	K	Rb	Cs
A (эмпирически)	1,4	4,3	5,1	4,2	3,7
B (эмпирически)	8,4	1,2	-2,1	-0,6	0,0
B (из теории)	4,5	3,0	2,3	1,7	1,5
C (эмпирически)	20,8	15,4	11,2	11,4	11,2
C (из теории)	20,9	16,2	13,2	12,3	11,4

же постоянных, определёнными для $c=3$ в соответствии с формулой (84.5) и для a в (84.7), определённой с помощью модели свободных электронов. Можно видеть, что формула (84.5) даёт хорошее приближение, чего нельзя сказать о (84.7), если рассматривать a как постоянную. Мы видели, что в случае лития и калия a в самом деле существенным образом изменяется с изменением v [ср. (78.17) и табл. LI]. Расхождение в значениях постоянной B не является, таким образом, удивительным. Бардин предполагает, что в действительности выражение для фермиевской энергии должно иметь вид

$$B \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{2}{3}} + B' \left(\frac{v_0}{v} \right), \quad (84.11)$$

где введением второго члена учитывается зависимость a от v .

Для проверки справедливости выражения (84.8) Бардин сравнивает кривые зависимости объёма от давления, полученные из (84.8), с результатами экстраполяции измерений Бриджмена на абсолютный нуль температуры. Теоретическое значение объёма при давлении p определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_p = -p, \quad (84.12)$$

которое приводит к соотношению

$$pv_0 = y^4 (y-1) \left[2A + \frac{2}{3}B + A(y-1) \right], \quad (84.13)$$

где

$$y = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Результаты этого сравнения даются на рис. 177. Можно видеть, что согласие является весьма хорошим для всех щелочных металлов. Наибольшие расхождения получаются для рубидия; помимо этого, на экспериментальной кривой для цезия имеется разрыв, указывающий на наличие фазового перехода.

В выражении для энергии (84.8) мы пренебрегли обменным взаимодействием ионов с ионами. Оно имеет вид

$$Ae^{-\frac{r}{\rho}} \quad (84.14)$$

и должно привести к появлению в выражении (84.8) членов, содержащих высшие степени. Влияния этих членов можно ожидать, прежде всего, в случае цезия, так как он имеет наибольшую сжимаемость.

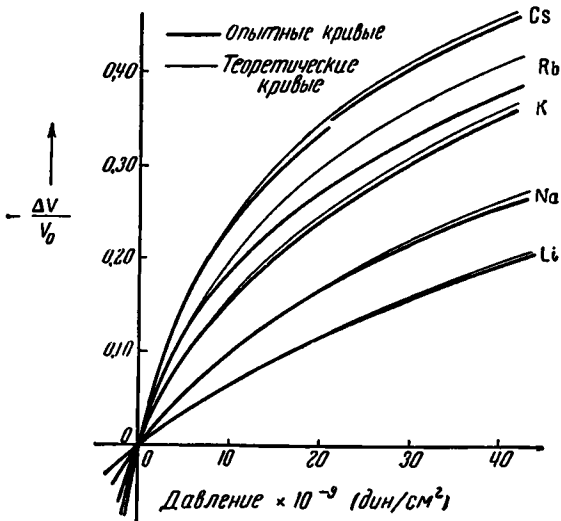


Рис. 177. Сравнение наблюдаемых и вычисленных относительных изменений объема в зависимости от давления для щелочных металлов. Разрыв в ходе экспериментальной кривой для цезия объяснен в тексте. (По Бардину.)

Бардин предположил, что выражение (84.8) при заданных значениях постоянных справедливо как для гранцентрированной, так и для объёмноцентрированной решётки, и что в двух случаях должны быть введены дополнительные члены, учитывающие взаимодействие ионов с ионами. Он определил входящую в (84.14) величину ρ из результатов вычислений обменного взаимодействия атомов неона, проделанных Майером и Блейком, и постоянную A — методом, применяющимся в теории Борна-Майера (ср. § 11). Он нашёл, что полиморфное превращение из

объёмноцентрированной в гранецентрированную решётку должно произойти при давлении, приблизительно соответствующем показанному на рис. 177 экспериментально наблюдаемому превращению, вследствие чего можно предположить, что это превращение действительно является превращением указанного типа.

б) *Метод Томаса-Ферми*. В статистическом методе рассмотрения многоэлектронных задач Томаса-Ферми¹⁾ предполагается, что электроны в каждой точке можно рассматривать как свободные, т. е. что средняя кинетическая энергия электронов в точке r связана с плотностью $n(r)$ соотношением, справедливым для вполне свободных электронов,

$$\varepsilon_k(r) = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{3n(r)}{8\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (84.15)$$

[ср. (26.20)]. Это допущение является, очевидно, строгим только в том случае, если потенциал мало изменяется на расстоянии, соизмеримом с длиной волны, характеризующей электрон. Последнее условие не выполняется на малых расстояниях от ядер. В своих оригинальных работах, рассматривающих теорию нейтральных атомов, Ферми и Томас предполагали, что кинетическая энергия наиболее быстрых электронов

$$\varepsilon_m(r) = \frac{5}{3} \varepsilon_k(r) \quad (84.16)$$

равна с обратным знаком потенциальной энергии $-e\varphi(r)$ в данной точке. Таким образом, $n(r)$ и $\varphi(r)$ оказываются связанными соотношением

$$e\varphi(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{3n(r)}{8\pi} \right]^{\frac{2}{3}}$$

или

$$n(r) = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2me}{\hbar^2} \varphi(r) \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (84.17)$$

Потенциал φ должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = 4\pi en(r) \quad (84.18)$$

или, если исключить $n(r)$ из (84.18) с помощью (84.17), уравнению

$$\Delta\varphi = \frac{32\pi^2}{3} e \left(\frac{2me}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varphi^{\frac{3}{2}}. \quad (84.19)$$

¹⁾ В качестве обзора ранних работ по теории Томаса-Ферми см., например, Л. Бриллюэн, Кваптовая статистика, ОНТИ, 1934.

Это уравнение решается для нейтральных атомов со следующими граничными условиями: φ стремится к нулю на бесконечности и имеет вид $\frac{Ze}{r}$ в окрестности начала координат. Оно даёт сравнительно хорошие результаты при определении качественного вида функций распределения электронов для тяжёлых атомов.

Дираком ¹⁾ и Ленцом и Йенсенем ²⁾ были указаны модификации уравнения (84.19), которые применимы к системам более общего вида, чем нейтральные атомы. Теория Ленца-Йенсена, которая пользуется вариационными методами, формально эквивалентна первоначальной теории Томаса-Ферми, так как соответствующие их вариационному принципу уравнения Эйлера сводятся для нейтрального атома к уравнению (84.19). Теория Дирака является более общей, так как её уравнения содержат дополнительный член, уменьшающий энергию электрона в точке r на величину, равную обменной энергии одного из электронов системы в области, в которой электронная плотность равна n , именно

$$-0,916e^2 \left[\frac{4\pi n(r)}{3} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (84.20)$$

Таким образом, метод Ленца и Йенсена, если его применить к свободным электронам, эквивалентен методу Хартри, в то время как метод Дирака эквивалентен в тех же условиях методу Фока.

Слэйтер и Круттер ³⁾ применили метод Дирака к системе электронов, находящихся в решётке точечных положительных зарядов, но не получили минимума на кривой энергии в функции междоатомного расстояния. Этот результат не является неожиданным, так как корреляционная энергия, которой пренебрегают в данном методе, составляет значительную долю энергии, соответствующей силам сцепления в случае щелочных металлов, которые ближе всего соответствуют модели Слэйтера и Круттера.

Гомбас ⁴⁾ применил метод Ленца и Йенсена к решётке, соответствующей структуре щелочных и щёлочно-земельных металлов. Решётка металла является в этом приближении ещё менее устойчивой, чем в методе Дирака; однако Гомбас ввёл целый ряд поправочных членов для того, чтобы компенсировать ошибки метода. Так, он ввёл обменную энергию свободных электронов и корреляционную энергию, что оказывается достаточным для того, чтобы сделать решётку устойчивой. Помимо этого, он ввёл поправочные члены, соответствующие взаимодействию ионов с ионами и обменному взаимодействию валентных

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 123, 714 (1929).

²⁾ H. Jensen u. W. Lenz, Z. Physik 77, 722 (1932).

³⁾ J. C. Slater a. H. Krutter, Phys. Rev. 47, 559 (1935).

⁴⁾ P. Gombas, Z. Physik 95, 687 (1936); 99, 729 (1936); 100, 599 (1936); 104, 592 (1937); 108, 509 (1938).

электронов с ионными остовами. Таким образом, им были получены значения энергии, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Хорошие результаты применения этого метода к щелочным металлам, несомненно, связаны с тем обстоятельством, что валентные электроны в этом случае очень близки к свободным электронам, так что результаты, полученные методом Томаса-Ферми, очень близки к результатам метода Хартри.

Б. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 85. Хлористый натрий. Наиболее достоверные, полностью основанные на применении квантовой механики вычисления энергии сцепления ионных кристаллов были выполнены для хлористого натрия и гидрида лития соответственно Ландсгофом¹⁾ и Гиллераасом²⁾. В настоящем параграфе излагаются результаты Ландсгофа. Автор основывает свою работу на применении метода Гайтлера-Лондона, в котором он использует решения уравнения Фока для Na^+ , полученные Фоком и Петрашень, и для Cl^- , полученные Д. Хартри и В. Хартри. Для упрощения автор не делал попытки вычислить абсолютное значение энергии решётки. Вместо этого он определяет разность энергии кристалла и теоретического значения энергии свободных ионов, вычисленного с помощью одноэлектронных функций. Преимущество этого способа вычисления заключается в том, что он не требует вычисления внутренней энергии ионов, которая не входит в окончательное выражение для энергии сцепления. Вследствие того, что точность абсолютных значений для решений уравнений Фока для ионов не была определена, результаты Ландсгофа не дают оценки точности абсолютных значений, полученных методом Гайтлера-Лондона для твёрдого тела. Значения энергии сцепления, вычисленные методом Ландсгофа, могут оказаться выше экспериментальных значений энергии, как мы видели в § 77.

Следует напомнить, что методы Гайтлера-Лондона и Блоха эквивалентны в случаях, подобных разбираемому, когда методом Гайтлера-Лондона рассматриваются только замкнутые оболочки. Метод Блоха в этом случае должен дать сравнимые по точности результаты.

Для решётки с междуатомными расстояниями, соответствующими экспериментальным, одноэлектронные волновые функции соседних ионов не являются ортогональными, так как области, в которых значения этих функций заметным образом отличаются от нуля, накладываются одна на другую. Так как в применениях удобно иметь набор ортогональных одноэлектронных функций, Ландсгоф ортогонализовал волновые функции свободных ионов следующим приближённым способом: пусть ψ_μ — волновые функции свободных ионов, центры которых

¹⁾ R. Landshoff, Z. Physik 102, 201 (1936); Phys. Rev. 52, 246 (1937); автор обязан Ландсгофу данными, приведёнными в табл. LVIII.

²⁾ E. A. Hylleraas, Z. Physik 63, 771 (1930).

совпадают с ядрами решётки кристалла. Ландсгоф показал, что линейная комбинация этих функций

$$\chi_{\mu} = \psi_{\mu} \left(1 + \frac{3}{8} S_{\mu\mu}^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} S'_{\gamma\mu} \psi_{\gamma}, \quad (85.1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} S_{\nu\mu} &= \int \psi_{\nu}^* \psi_{\mu} d\tau, \\ S_{\mu\mu} &= 0, \\ S_{\mu\mu}^2 &= \sum_{\nu} S_{\nu\mu}^* S_{\mu\nu}, \end{aligned} \right\} \quad (85.2)$$

удовлетворяет условиям

$$\left. \begin{aligned} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau &= -\frac{3}{4} \sum_{\eta} S_{\mu\eta} S_{\eta\nu} + O(S^3), \\ \int |\chi_{\mu}|^2 d\tau &= 1 + O(S^3), \end{aligned} \right\} \quad (85.3)$$

где $O(S^3)$ обозначает члены, которые содержат интегралы, возникающие вследствие неортогональности функций в третьей и четвёртой степенях. Таким образом, функции χ ортогональны в приближении, в котором члены $-\frac{3}{4} \sum_{\lambda} S_{\mu\lambda} S_{\lambda\mu}$ и члены высших порядков пренебре-

жимы. Ландсгоф исходил из предположения пренебрежимости этих членов и проводил дальнейшие вычисления с функциями ψ , как с ортогональными. Из его результатов нельзя выяснить, в какой мере эти допущения являются обоснованными.

При указанных предположениях среднее значение энергии для оператора Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (85.4)$$

будет:

$$\begin{aligned} E = \sum_{\mu} 2 \int \chi_{\mu}^*(r_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) \chi_{\mu}(r_1) d\tau + \\ + \sum_{\mu,\nu} 2e^2 \int \frac{|\chi_{\mu}(r_1)|^2 |\chi_{\nu}(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_{12} - \\ - \sum_{\mu,\nu} e^2 \int \frac{\chi_{\mu}^*(r_1) \chi_{\nu}^*(r_2) \chi_{\mu}(r_2) \chi_{\nu}(r_1)}{r_{12}} d\tau_{12} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}. \end{aligned} \quad (85.5)$$

Множитель 2 в двух первых членах входит вследствие наличия спина.

Если функции χ выразить через ψ с помощью (85.1), то (85.5) переходит в

$$E = \sum_{\mu} 2(\mu|h|\mu) + \sum'_{\mu,\nu} [2(\mu\nu|g|\mu\nu) - (\mu\nu|g|\nu\mu)] + \\ + \sum_{\mu} S_{\mu\mu}^2 \{2(\mu|h|\mu) + 2 \sum_{\nu} [2(\mu\nu|g|\mu\nu) - (\mu\nu|g|\nu\mu)]\} - \\ - \sum_{\mu,\eta} S_{\mu\eta} \{2(\eta|h|\mu) + \sum_{\nu} [2(\eta\nu|g|\mu\nu) - (\eta\nu|g|\nu\mu)]\} + \\ + \sum'_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}, \quad (85.6)$$

где

$$\left. \begin{aligned} (\eta|h|\mu) &= \int \psi_{\eta}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) \psi_{\mu} d\tau, \\ (\eta\nu|g|\mu\lambda) &= e^2 \int \frac{\psi_{\eta}^*(r_1) \psi_{\nu}^*(r_2) \psi_{\mu}(r_1) \psi_{\lambda}(r_2)}{r_{12}} d\tau_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (85.7)$$

Всеми членами второго порядка типа

$$\sum_{\tau,\lambda} S_{\mu\nu} S_{\nu\lambda} (\eta\lambda|g|\mu\nu)$$

при выводе (85.6) пренебрегают.

Выражение для энергии (85.6) можно существенно упростить, если учесть, что функции ψ являются решениями уравнения Фока, так как интегралы, содержащие результаты применения к этим функциям оператора Δ ; можно выразить через собственные значения уравнения Фока и кулоновские и обменные интегралы. Многие из этих членов исчезают, когда полученное выражение вычитается из выражения для энергии системы свободных ионов. Окончательное выражение для энергии сцепления будет:

$$E_c = \sum_{\mu} \left[\int |\psi_{\mu}(r_1)|^2 \left(-\sum_{\alpha \neq \mu} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha 1}} \right) d\tau_1 + \right. \\ + \sum'_{\nu} 2(\mu\nu|g|\mu\nu) + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \left. \right] + \\ + \sum_{\mu} \left\{ \sum'_{\nu} (\mu\nu|g|\nu\mu) + \sum_{\eta} S_{\mu\eta} \left[\int \psi_{\mu}^* \psi_{\mu} \left(\sum_{\beta \neq \mu} -\frac{Z_{\beta} e^2}{r_{1\beta}} \right) d\tau_1 + \right. \right. \\ \left. \left. + 4 \sum'_{\nu \neq \eta} (\mu\nu|g|\mu\nu) \right] \right\}. \quad (85.8)$$

Первый, кулоновский, член представляет электростатическую энергию решётки ионов, распределение электронного заряда которых даётся выражением $|\psi_{\mu}|^2$. Этот член отличается от значения $-1,748 \frac{Ne^2}{r_0}$, соот-

ветствующего энергии, вычисленной по Маделунгу (ср. гл. II), вследствие наложения соседних ионов. Ландсгоф нашёл, что существенно только наложение соседних ионов Na^+ и Cl^- . Поправка к значению энергии, вычисленному по Маделунгу, содержит два члена, именно положительный член I_1 , который возникает вследствие отталкивания между электронами, и отрицательный член $-I_2$, соответствующий взаимному притяжению электронов и ядер. Несмотря на то, что значения I_1 и I_2 для соответствующего эксперименту значения расстояния между разноимёнными ионами r_0 оказываются равными по порядку величины нескольким электрон-вольтам на пару ионов, Ландсгоф нашёл, что поправочные члены почти точно взаимно уничтожаются, так что общая кулоновская поправка невелика.

Обменные члены были определены прямым вычислением. Существенны только обменные члены, соответствующие ближайшим соседям. Для соседних ионов, помимо обычных обменных членов

$$C = \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mu\nu | g | \nu\mu),$$

очень велики члены, включающие множитель $S_{\mu\nu}$, которые мы обозначим через B . Так, например, $C = -0,348 \text{ eV}$, $B = 0,645 \text{ eV}$ на пару ионов для $r_0 = 5a_h$. Эти два члена, однако, частично взаимно компенсируются, и сумма их, таким образом, сравнительно невелика.

Таблица LXV. Величины, входящие в выражение для энергии сцепления хлористого натрия. (r_0 — расстояние до ближайшего соседнего атома, энергия дана в ккал/моль.)

r_0/a_h	Маделунговская энергия	Кулоновская поправка	Обменное взаимодействие	Энергия сил сцепления	I в. д. в.	Окончательное выражение для энергии сцепления
5,0	-217,7	0,3	41,1	176,3	-4,2	180,5
5,1	-213,5	0,1	35,5	177,9	-3,7	181,6
5,2	-209,4	-0,1	30,6	178,9	-3,3	182,2
5,3	-205,4	-0,2	26,4	179,2	-3,0	182,2
5,4	-201,6	-0,3	22,8	179,1	-2,7	181,8
6,0	-181,5	-0,3	9,5	172,3	-1,5	173,8

Окончательные значения		
	Вычислено	Наблюдено
r_0/a_h	5,25	5,4
E_c	183	183

Значения кулоновских и обменных членов приведены в таблице LXV вместе со значениями энергии, вычисленными по Мадетунгу. Энергия сцепления имеет максимальное значение $179,3$ ккал/моль для $r = 5,34a_h$, что следует сравнить с экспериментальными значениями $183 \pm \pm 10$ ккал/моль при $r_0 = 5,4a_h$.

Представляется затруднительным оценить абсолютную точность одноэлектронного приближения, так как, с одной стороны, не известна абсолютная точность результатов применения метода Фока к свободным ионам, а, с другой стороны, Ландсгоф не приводит численных оценок значений членов, опущенных в выражении для E_c . Если введённые Ландсгофом пренебрежения оправданы, согласие его вычислений с данными эксперимента показывает, что метод Гайтлера-Лондона при использовании в качестве исходного приближения решений уравнений Фока для изолированных ионов даёт хорошие результаты. При повышении точности выражений для одноэлектронных функций центры тяжести электронного заряда приближаются к ядрам, и значения волновых функций, соответствующих различным ионам, перекрываются в меньшей степени. Это в свою очередь приводит к уменьшению членов, соответствующих отталкиванию, и к увеличению значений E_c . Так как результаты Ландсгофа оставляют мало возможностей для их дальнейшего улучшения, точность использованных им одноэлектронных функций является, повидимому, весьма хорошей.

При вычислении высших приближений к приведённым выше выражениям должны быть добавлены ван-дер-ваальсовский и поляризационный члены. Ландсгоф вычислил ван-дер-ваальсовский член с помощью выражений, приведённых в главе II, и получил следующий результат:

$$E_{\text{в. д. в.}} = \frac{17,6}{\left(\frac{r_0}{a_h}\right)^6} \frac{e^2}{a_h}.$$

Эта поправка добавляет к значению энергии, приведённому в таблице LXV, приблизительно 3 ккал/моль и уменьшает значение r_0 до $5,25a_h$.

§ 86. Гидрид лития. Гиллераас ¹⁾ рассмотрел гидрид лития методом, близким в основных чертах к методу, которым Ландсгоф рассмотрел хлористый натрий. Он воспользовался одноэлектронными волновыми функциями типа водородных функций с учётом экранирования ядра, для того чтобы обеспечить возможность выполнения всех вычислений в аналитической форме. Основное возражение, которое можно сделать по поводу такого выбора одноэлектронных волновых функций, заключается в том, что эти функции не приводят к достаточно точным значениям энергии связи для свободных ионов H^- и Li^+ . Одноэлектрон-

1) E. A. Hylleraas, Z. Physik 63, 771 (1930).

ные волновые функции имеют следующий вид:

$$\psi = e^{-\left(z - \frac{15}{16}\right) \frac{r}{a_h}}, \quad (86.1)$$

где $Z=1$ для водорода и 3 для лития. Энергии ионов, полученные из этих функций, равны:

	Наблюдено (eV)	Вычислено (eV)
H ⁻	-0,718	0,745
Li ⁺	75,28	73,72

Другими словами, ион H⁻ неустойчив, если пользоваться приближением, даваемым функцией (86.1). Соответственно этому и распределение электронного заряда не является точным. Эта неточность не была бы очень существенной, если бы вычисления Гиллерааса не дали высоких значений для взаимодействия ионов H⁻ между собой, притом такого знака, который соответствует притяжению. Роль взаимодействия этих ионов оказалась бы, повидимому, значительно меньшей, если бы в исходном приближении были использованы более точные функции.

Мы не будем останавливаться на подробностях вычислений Гиллерааса, так как они содержат те же приближения, что и вычисления Ландстофа. Несмотря на то, что результаты Гиллерааса представлены в аналитической форме, мы приводим численные значения. В таблице LXVI

Таблица LXVI. Величины, входящие в выражение для энергии сцепления для гидрида лития. (В ккал/моль.)

r_0/a_h	Маделунговская энергия	Взаимодействие H—Li		H—H кулоновское плюс обменное	Общая величина энергии сцепления
		Кулоновское	Обменное		
3,84	-283,1	33,8	67,4	-34,0	215,9
4,16	-261,3	21,9	46,9	-26,0	218,5
4,56	-238,5	15,0	26,0	-14,0	211,5

	Окончательные значения	
	Вычислено	Наблюдено
r_0/a_h	4,08	3,84
E_c	218	218,5

даны значения величин, которые рассматривались в предыдущем параграфе. Отдельно приводятся значения энергий, характеризующие взаимодействие $H - Li$ и $H - H$.

Взаимодействие водородных ионов сводится главным образом к кулоновскому, так как обменными членами практически можно пренебречь. Как мы отметили выше, эти поправки, несомненно, уменьшатся, если использовать более точные волновые функции.

§ 87. Упругие постоянные ионных кристаллов. Методы, указанные в § 82, можно, очевидно, применить к вычислению упругих постоянных хлористого натрия и гидрида лития. Эти вычисления были проделаны только для сжимаемости хлористого натрия. Результаты приводятся в таблице LXVII.

Таблица LXVII. Обратная величина сжимаемости для каменной соли (по Ландсгофу). (В единицах 10^{12} дин/см².)

	Вычислено	Наблюдено
$1/\beta$	4,35	4,16

В. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 88. Вычисления энергии сцепления. Основным источником межмолекулярных сил сцепления в неполярных молекулярных кристаллах и во многих полярных молекулярных кристаллах являются силы Ван-дер-Ваальса. Квантовомеханические методы вычисления этих сил указывались в главе VII. Мы видели, что члены первого приближения в выражении для энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия двух молекул зависят от их взаимного расстояния, как A/r^6 , следующие члены имеют вид B/r^8 . Члены, соответствующие этому взаимодействию, не являются, однако, единственными; как и в случае ионных кристаллов (ср. гл. II), имеются другие виды взаимодействия. В простейших случаях, которые рассматриваются ниже, наиболее существенны следующие виды взаимодействия: а) электростатическое взаимодействие, которое определяется «статическим» распределением зарядов в молекулах. Несмотря на то, что молекулы, которые здесь рассматриваются, нейтральны, они не являются сферически симметричными, что и приводит к некоторому дополнительному электростатическому взаимодействию; б) отталкивание, которое определяется в теории Борна-Майера членами вида $be^{-\frac{r}{\rho}}$, где b и ρ — постоянные. Силы, которые определяются этими членами, быстрее изменяются с расстоянием, чем силы Ван-дер-Ваальса, вследствие чего энергия, соответствующая силам Ван-дер-Ваальса, превышает энергию, соответствующую

отталкивательным силам данного типа для наблюдаемых значений межмолекулярных расстояний.

Существует непрерывная градация при переходе от молекул, которые при внедрении в твёрдое тело сохраняют электронную структуру, соответствующую свободной молекуле, к молекулам, которые сильно деформируются, когда входят в состав кристалла типа валентных кристаллов. Вследствие этого, как мы видели в § 8, не существует резкой границы между валентными и молекулярными кристаллами. Так как силы сцепления валентных образований сводятся к обменным силам, которые определяют в основном силы сцепления в модели Гайтлера-Лондона, отталкивательные члены должны изменить знак и дать притяжение при переходе от идеальных молекулярных кристаллов к кристаллам валентного типа. В настоящее время более или менее детально рассмотрены молекулярные кристаллы, наиболее близкие к идеальным, которые характеризуются очень низкими значениями теплоты сублимации.

а) *Вычисления Лондона.* В первых работах по данному вопросу Лондон ¹⁾ предположил, что члены, соответствующие электростатическому взаимодействию, и отталкивательные члены очень малы по сравнению с ван-дер-ваальсовскими членами, и определил энергию, соответствующую силам сцепления, просто путём вычисления значения ван-дер-ваальсовских членов для экспериментальных междуатомных расстояний. Как мы увидим при изложении результатов более точных вычислений в разделах б) и в), эта гипотеза иногда является справедливой в пределах сравнительно невысокой точности вычисления ван-дер-ваальсовских энергий, но часто приводит к значительным погрешностям. Помимо этого, Лондон рассматривал двухатомные и трёхатомные молекулы как сферически симметричные, чтобы иметь возможность воспользоваться уравнениями, полученными в § 58. В разделе в) мы увидим, что этот приём также можно рассматривать только как некоторое приближение.

Согласно (58.19) энергия, соответствующая ван-дер-ваальсовскому взаимодействию двух молекул, в первом приближении имеет вид

$$\varepsilon_v = -\frac{A}{r^6}, \quad (88.1)$$

где

$$A = \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha^2; \quad (88.2)$$

α — поляризуемость, ν_0 — среднее значение частоты, характеризующей возбуждение. Сумма членов вида (88.1) для гранецентрированной кубической решётки, содержащей N молекул, равна

$$E = -N \frac{59}{d^6} A, \quad (88.3)$$

¹⁾ F. London, Z. physik. Chem. 11B, 222 (1930).

где d — ребро элементарного куба. При определении постоянной A Лондон предположил, что частота ν_0 должна быть близкой к основным частотам осцилляторов, которые входят в эмпирические выражения для показателя преломления газа, состоящего из соответствующих молекул (ср. § 148 гл. XVII). Он воспользовался значениями этих частот в тех случаях, для которых они известны, а в остальных случаях принимал в качестве ν_0 частоты, соответствующие спектроскопически определённым границам серий. Помимо этого, он пользовался экспериментальными данными о поляризуемости молекул.

Вычисленные на основании этих данных значения энергии для некоторых молекулярных кристаллов приведены в таблице LXVIII. Из числа кристаллов, приведённых в таблице, не все относятся к гранецентрированным кубическим, однако Лондон предположил, что и в этом случае ошибка при данном рассмотрении невелика.

Таблица LXVIII. Ван-дер-ваальсовская энергия некоторых молекулярных кристаллов, вычисленная по приближённой формуле Лондона

Молекула	Решётка	Вычисленное значение E , ккал/моль		Измеренное значение E
		ν_0 из преломления	ν_0 спектроскопически	
Ne	гранецентр. куб.	0,47	0,40	0,52
Ar	гранецентр. куб.	2,08	1,83	1,77
N ₂	гекс. плотн. упак.	1,64	1,61	1,50
O ₂	гекс. плотн. упак.	1,69	1,48	1,74
CO			1,86	
CH ₄	гранецентр. куб.	2,42	2,47	2,40
NO		2,89	2,04	
HCl	гранецентр. куб.		4,04	4,34
HBr	гранецентр. куб.		4,53	4,79
HI			6,50	
Cl ₂	Рис. 78, гл. I		7,18	6,0

б) *Более точные вычисления для благородных газов.* В § 58 было отмечено, что члены в выражении для энергии, соответствующие силам отталкивания; были вычислены для гелия и неона. Используя выполненные для неона Майером и Блейком вычисления сил отталкивания и предполагая, что эти силы действуют только между ближайшими соседями, Дейц¹⁾ нашёл, что общая энергия, соответствующая силам отталкивания, равна 0,35 ккал/моль, что по порядку величины близко

1) V. Deitz, Journ. Franklin Inst. 219, 459 (1935).

к вычисленному Лондоном значению ван-дер-ваальсовской энергии 0,47 ккал/моль. Этот результат показывает, что вычисленное Лондоном значение по крайней мере в полтора раза превышает истинное и что совпадения приведённых в таблице LXVIII значений с экспериментом являются по большей части случайными. Расхождение, повидимому, следует отнести за счёт пренебрежения указанным Маргенау членом высшего порядка, который может оказаться равным половине члена, вычисленного Лондоном.

в) *Углекислота*. Спонер и Брух-Вилльштетер ¹⁾ вычислили энергию сцепления для твёрдой углекислоты, принимая во внимание все три члена, указанных во вводных параграфах. Следует напомнить из данных § 7, что структура твёрдой углекислоты, которая является типичным молекулярным кристаллом, представляет образованную молекулами CO₂ гранецентрированную кубическую решётку, подобную решётке FeS₂ (ср. рис. 64). Энергия сцепления твёрдой CO₂ равна 8,24 ккал/моль.

В первом приближении молекулы углекислоты рассматривались как сферически симметричные образования. Ван-дер-ваальсовская энергия, которая была вычислена для экспериментального значения параметра решётки с помощью уравнений Лондона-Маргенау с применением экспериментальных данных о поляризуемости и энергии ионизации, получилась равной 6,0 ккал/моль, где 3,6 ккал/моль приходятся на долю члена Лондона и 2,4 ккал/моль — на долю члена Маргенау.

В следующем приближении молекула CO₂ рассматривалась как имеющая два центра, которые практически считались совпадающими с эффективными центрами заряда двух кислородных ионов. Так как электронные распределения этих ионов должны быть деформированы с нарушением сферической симметрии, предполагалось, что каждый из двух центров заряда лежит между ионом углерода и одним из ионов кислорода. Делая различные разумные предположения относительно положения центров заряда, Спонер и Брух-Вилльштетер получили значения ван-дер-ваальсовской энергии, лежащие между 9,6 и 7,6 ккал/моль.

Электростатическая энергия была вычислена с помощью предположения, что два избыточных электрона кислородных ионов находятся в указанных выше центрах заряда и что ион углерода, который лежит посредине между центрами, имеет положительный заряд 4e. Этим путём были получены значения электростатической энергии, лежащие между —0,1 и —0,5 ккал/моль.

Постоянные в отталкивательных членах были определены из экспериментальных значений сжимаемости и коэффициента теплового расширения

¹⁾ H. Sponer a. M. Bruch-Willestäter, Journ. Chem. Phys. 5, 745 (1937).

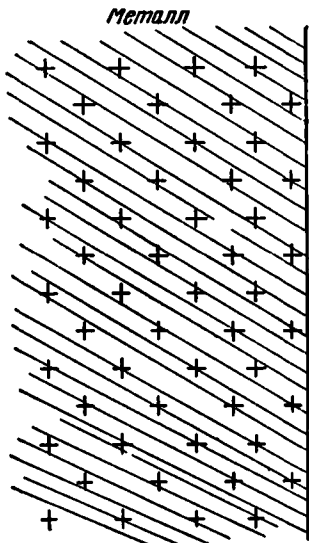
методом, указанным в § 9 главы II. Значение энергии, соответствующей этим членам, было найдено равным $-1,1$ ккал/моль. В таблице LXIX даётся сводка численных результатов вычислений.

Таблица LXIX. Составляющие в выражении для энергии сцепления.
ккал/моль

Ван-дер-ваальсовская энергия (один центр)	6,0
Ван-дер-ваальсовская энергия (два центра)	от 9,6 до 7,6
Электростатическая энергия	от $-0,1$ до $-0,5$
Отталкивательный член	$-1,1$
Суммарное значение энергии (два центра)	~ 7
Наблюденное значение	8,24

РАБОТА ВЫХОДА И ПОВЕРХНОСТНЫЙ БАРЬЕР

§ 89. Принципы расчёта работы выхода. Существует непосредственная связь между работой выхода для чистой металлической поверхности и объёмными свойствами металла.



В общем случае работа выхода велика¹⁾, если энергия сцепления велика, и наоборот. С другой стороны, на работе выхода может существенно сказываться изменение качества поверхности вследствие окисления или нанесения на поверхность нескольких атомных слоёв другого металла. Эти факты говорят о том, что работа выхода определяется как силами связи, так и структурой поверхности. Правильное соотношение между этими факторами было впервые установлено Вигнером и Бардином²⁾. Мы рассмотрим сначала принципы, положенные в основу их работы, а затем дадим подробные вычисления.

Рассмотрим кристалл, занимающий полупространство, ограниченное плоскостью, как это показано на рис. 178. Расположение ионов во внутренних областях кристалла не зависит от наличия поверхности и может быть вычислено в предположении, что решётка идеально периодическая. С другой стороны, распределение ионов в ячейках вблизи поверхности должно отличаться от расположения ионов внутренних ячеек, так

Рис. 178. Полубесконечный кристалл. Расположение ионов во внутренних областях именно такое, какое обнаруживается с помощью рентгеновских лучей; однако расположение ионов вблизи поверхности может отличаться от него.

¹⁾ Эта связь впервые была указана Зоммерфельдом, *Naturwissenschaften* 15, 825 (1927); 16, 374 (1928). См. также Я. И. Френкель, *Z. Physik* 49, 31 (1928).

²⁾ E. Wigner a. J. Bardeen, *Phys. Rev.* 48, 84 (1935); J. Bardeen, *Phys. Rev.* 49, 653 (1936).

как вблизи поверхности потенциал резко изменяется. Характер этого различия зависит от рода кристалла, ориентации поверхности и сорта адсорбированных атомов или ионов; по этой причине следует исследовать каждый случай в отдельности. К счастью, однако, эта поверхностная область практически не влияет на объёмные свойства твёрдого тела, поскольку её объём — величина порядка $1/N$ от объёма кристалла, если в решётке имеется N^3 ячеек, а N — величина порядка 10^7 для монокристалла средних размеров.

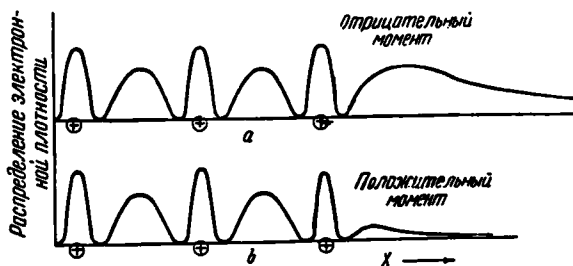


Рис. 179. Схематическая диаграмма, изображающая случай, когда электронное распределение может привести к образованию отрицательных и положительных слоёв. В случае a электронное распределение простирается далеко за пределы поверхности, в случае b — недалеко.

В данный момент нас интересует только влияние поверхностных ячеек на дипольный момент поверхности. В моноатомном кубическом кристалле типа натрия дипольный момент внутренних ячеек равен нулю. Дипольный момент ячеек, прилегающих к поверхности, обычно не равен нулю, поскольку потенциальное поле в этой области не обладает кубической симметрией. Эти ячейки и создают на поверхности дипольный момент (рис. 179). В полярных кристаллах, подобных хлористому натрию, в которых элементарные ячейки можно выбрать так, что они будут обладать дипольным моментом, дипольный момент поверхности зависит как от ориентации поверхности относительно ячеек в решётке, так и от искажения поверхностных ячеек (рис. 180).

В любом случае мы обозначим компоненту дипольного момента на единицу площади в направлении, нормальном к поверхности, через P_n . Наиболее существенным для наших целей свойством этого момента будет являться то, что этот момент увеличивает кулоновский потенциал внутри решётки на величину — $4\pi P_n$.

Рассмотрим влияние поверхности на работу выхода с точки зрения теоремы Куипэнса (см. § 67, гл. VIII). Эта теорема утверждает, что энергия, требуемая для того, чтобы удалить электрон из кристалла, находящегося в состоянии ψ_k , равна отрицательному значению пара-

метра $\varepsilon(\mathbf{k})$ в уравнении Фока

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) + \left[V(\mathbf{r}_1) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 + A(\mathbf{r}_1) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1). \quad (89.1)$$

Здесь $V(\mathbf{r}_1)$ есть полный потенциал ионного остоза, $\rho(\mathbf{r}_2)$ — функция распределения валентных электронов и A — обменный оператор. Величина

$$V(\mathbf{r}_1) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2$$

есть потенциал Хартри для кристалла; внутри решётки он на величину $e4\pi P_n$ отличается от потенциала для кристалла без поверхностного дипольного момента. $A(\mathbf{r}_1)$ возникает благодаря введению обменной корреляционной области, заключающей данный электрон; этот член не зависит от поверхности, пока электрон находится внутри кристалла. $\psi_{\mathbf{k}}$ имеет вид $\chi_{\mathbf{k}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ внутри решётки, если мы воспользуемся приближением Блоха; и, несмотря на то, что волновая функция вблизи поверхности отличается от этого выражения, общий объём поверхностных чистек так мал, что ими можно пренебречь при вычислении интеграла от ψ , распространённого на всю решётку.

Умножая (89.1) на $\psi_{\mathbf{k}}^*$ и интегрируя, мы найдём:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_{\mathbf{k}}^* \Delta \psi_{\mathbf{k}} d\tau_1 + \int |\psi_{\mathbf{k}}|^2 \left[V(\mathbf{r}_1) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] d\tau_1 + \int \psi_{\mathbf{k}}^* A \psi_{\mathbf{k}} d\tau_1 + 4\pi e P_n. \quad (89.2)$$

Здесь выражение

$$V(\mathbf{r}_1) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2$$

есть потенциал Хартри для решётки, не имеющей диполей на поверхности. Таким образом, за исключением члена $4\pi e P_n$, работа выхода — $\varepsilon(\mathbf{k})$ определяется объёмными интегралами. Учёт корреляционных эф-

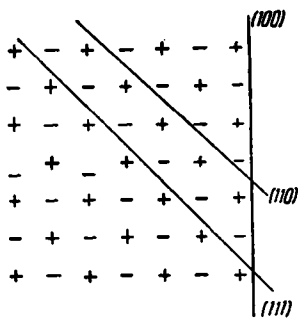


Рис. 180. Пересечение различных плоскостей плоскостью (010). Если ионы не смещены относительно положений в идеальной решётке, то плоскость (100) имеет нулевой дипольный момент, поскольку она содержит взаимно компенсирующиеся положительные и отрицательные заряды. В случае ограничения плоскостью (110) поверхностные заряды, как это указано на рисунке, положительны; однако соответствующие заряды в плоскостях (010) выше и ниже изображённой отрицательны, так что в этом случае не образуется поверхностного диполя. С другой стороны, при ограничении плоскостью (111) все поверхностные заряды либо положительные, либо отрицательны; следовательно, в этом случае поверхность обладает дипольным моментом.

фектов не меняет этого утверждения, ибо корреляционные члены, аналогично обменным членам, возникают благодаря выделению области вокруг электрона.

Когда электрон удаляется из металла, остающиеся электроны концентрируются так, чтобы обеспечить внутри твёрдого тела электростатическую нейтральность. На первый взгляд кажется, что это обстоятельство опровергает предыдущие выводы. Однако это не так, ибо изменение энергии, сопровождающее процесс концентрации, равно разности между электростатической энергией объёма и энергией поверхностного распределения 1 электронной единицы. Эта разность — величина порядка e^2/L , где L — диаметр кристалла, и для обычных образцов равна примерно 10^{-8} eV.

§ 90. Вычисление объёмных членов выражения для работы выхода. Вигнер и Бардин оценили объёмную часть выражения (89.2) для самых верхних электронов в заполненных уровнях металлов, рассмотренных в главе X. Можно предположить, не делая существенной ошибки, что металл в целом не заряжен; во-первых, дополнительный заряд будет собираться на поверхности, оставляя внутреннюю часть металла нейтральной, а во-вторых, этот поверхностный заряд никогда не бывает настолько большим, чтобы существенно изменить поверхностный дипольный слой. Обычный образец металла содержит примерно 10^{16} поверхностных ячеек, которые обладают зарядом порядка 10^6 CGSE. Если удалить один процент этого заряда, то поле вблизи металла должно увеличиться примерно до одного миллиона вольт, что соответствует обычно достигаемым полям; дипольный момент при этом изменится не больше, чем на несколько процентов.

Согласно аппроксимации сферами, которая пригодна для щелочных металлов (см. гл. X), потенциал Хартри внутри любой ячейки определяется только зарядом внутри этой ячейки, так как электронные и ионные заряды других ячеек компенсируют друг друга. Таким образом, первые два члена уравнения (89.2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_k^* \Delta \psi_k d\tau_1 + \int |\psi_k|^2 \left[V'(r_1) + e^2 \int \frac{\rho_s(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] d\tau_1$$

равны

$$\frac{V}{v} \int \int \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_c \right) \psi_k d\tau_1 + \frac{V}{v} e^2 \int |\psi_k|^2 \left(\int \frac{\rho_s(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) d\tau_1 \quad (90.1)$$

Здесь интегрирование ведётся в пределах одной элементарной ячейки; V/v — отношение объёма кристалла к объёму ячейки, v_c — поле ионного остова внутри ячейки, а ρ_s — функция электронного распределения в ячейке. Первый член этого уравнения равен

$$\epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2, \quad (90.2)$$

где ϵ_0 — параметр энергии в уравнении

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_0(r) + v_c(r) \phi_0(r) = \epsilon_0 \phi_0(r)$$

(см. § 78 гл. X), а $\left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right) k^2$ — дополнительная энергия для ϕ_k . Если мы заменим многогранную ячейку сферой и предположим, что как $e\rho_s$, так и $eV|\phi_k|^2/v$ постоянны и равны e/v , то второй интеграл будет равен просто удвоенной собственной энергии сферически распределённого заряда, именно $1,2 e^2/r_s$, где r_s — радиус сферы.

Обменный интеграл в (90.2) был рассмотрен в § 75 главы IX и для плоских волн равен

$$-0,306 \frac{e^2}{r_s} f\left(\frac{k}{k_0}\right),$$

где

$$f\left(\frac{k}{k_0}\right) = 2 + \frac{k_0}{k} \left[1 - \left(\frac{k_0}{k}\right)^2 \right] \ln \left| \frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right|.$$

Точное уравнение для энергии корреляции для произвольно расположенного электрона ещё не выведено, однако энергия корреляции электронов на верхнем крае зоны равна (см. § 76 гл. IX)

$$g(r_s) = \frac{1}{3} g'(r_s) r_s,$$

где

$$g(r_s) = -e^2 \frac{0,288}{r_s + 5,1a_h}.$$

Если мы сложим эти результаты, то найдём, что энергия ϵ_w , требуемая для удаления верхних электронов, определяется уравнением

$$-\epsilon_w = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_0^2 + 1,2 \frac{e^2}{r_s} - 0,612 \frac{e^2}{r_s} + \\ + g(r_s) - r_s \frac{g'(r_s)}{3} + 4\pi e P_n, \quad (90.3)$$

где $4\pi e P_n$ — член, соответствующий поверхностным диполям.

В этом случае $\left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right) k_0^2$ равно пяти третям средней энергии Ферми ϵ_F кристалла и может быть заменено этой величиной. Если мы, кроме того, заменим ϵ_0 значением, полученным из выражения для энергии сцепления на атом ϵ_c , а именно,

$$-\epsilon_c = Z \left[\epsilon_0 + \epsilon_F + \frac{0,6e^2}{r_s} - \frac{0,458e^2}{r_s} + g(r_s) \right] + J(Z), \quad (90.4)$$

где Z — число валентных электронов на атом, а $J(Z)$ — ноннзационный потенциал свободного атома, то мы найдём, что

$$\epsilon_w = \frac{1}{Z} [\epsilon_c + J(Z)] + \left[-\frac{2}{3} \epsilon_F - 0,6 \frac{e^2}{r_s} + \frac{0,458e^2}{3r_s} + \frac{r_s g'(r_s)}{3} - 4\pi e P_n \right]. \quad (90.5)$$

Вигнер и Бардин вывели это уравнение другим методом, а именно путём вычисления энергии кристалла как функции числа электронов и ионов, N_e и N_i , соответственно. Работа выхода равна тогда производной от этой энергии по N_e . Преимущество этого метода заключается в том, что работа, требуемая как для удаления иона, так и для удаления нейтрального атома, может быть вычислена из одного и того же выражения ¹⁾.

Все величины в уравнении (90.5), за исключением P_n , уже были вычислены в главе X для лития, натрия и калия, так что для этих металлов можно найти $\epsilon_w + 4\pi e P_n$. Эти значения даны в таблице LXX.

Таблица LXX

	r_s, a_h	$\epsilon_w + 4\pi e P_n$ (в eV)	Экспериментальные значения
Li	3,28	2,19	2,28
Na	4,00	2,15	2,25
K	4,97	1,87	2,24

Хорошее согласие между экспериментальными значениями ϵ_w и вычисленными значениями величины $\epsilon_w + 4\pi e P_n$ для лития и натрия даёт основание предполагать, что поверхностный дипольный момент очень мал для чистых металлических поверхностей. Это предположение подтверждается точным вычислением P_n , которое Бардин провёл для натрия ²⁾.

На основе работы, рассмотренной в § 81, и на основе уравнения (90.5) Герринг и Хилл нашли, что работа выхода для бериллия отрицательна и равна примерно 1,7 eV, если предположить, что дипольный момент равен нулю. Этот результат расходится с наиболее достоверным наблюдаемым значением, которое равно примерно 4 eV. Это расхождение указывает на то, что либо ширина занятой области уровней значительно меньше, чем значения, найденные этими исследователями, либо

¹⁾ Выражение для энергии удаления иона содержит величину момента поверхностного диполя с противоположным знаком. Следовательно, работа, требуемая для удаления нейтрального атома, не зависит от дипольного момента.

²⁾ Вагдеев, *цит. выше*.

бериллий, как правило, обладает прочно связанным поверхностным слоем, состоящим из электроотрицательных атомов.

§ 91. Работа выхода в неметаллических кристаллах. Все основные принципы, использованные в предыдущем параграфе при рассмотрении работы выхода металлов, могут быть применены также к неметаллам. В общем случае энергия, требуемая для удаления электрона из твёрдого тела или введения его, зависит как от объёмных характеристик вещества, так и от поверхностного дипольного момента. В виде

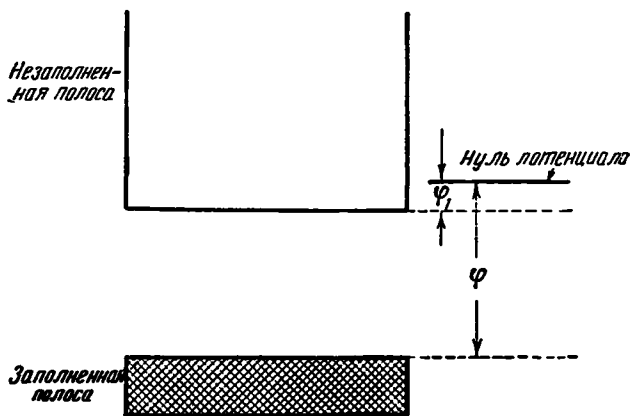


Рис. 181. Схематическое изображение энергетических уровней в изоляторе. Предполагается, что нуль потенциала немного выше нижнего края незаполненной полосы. Работа выхода φ_1 , необходимая для введения электрона, меньше, чем та, которая требуется для удаления электрона из заполненной полосы (на рис. обозначена через φ), на величину, равную разности между энергиями заполненной и незаполненной полос.

примера рассмотрим энергию, необходимую для введения электрона в нейтральный кристалл хлористого натрия. Эта энергия меньше, чем энергия, необходимая для удаления электрона из самых верхних уровней заполненной полосы, на величину, равную энергетическому скачку между заполненными и незаполненными полосами (рис. 181).

Рассмотрим идеализированный случай, когда поверхность является плоскость (100) и когда ионы вблизи поверхности сохраняют те же относительные положения, как внутри тела. При этих условиях обычный потенциал решётки на пунктирной линии рис. 182 равен нулю, вследствие того, что точки на этой линии равноудалены от положительных и отрицательных ионов. Это утверждение строго справедливо внутри кристалла, если предположить, что ионы взаимодействуют как точечные заряды. Мы увидим в главе XIII, что вводимый электрон располагается преимущественно около ионов натрия, так же как в металлическом натрии. По этой причине мы можем предположить, что

энергия электрона равна энергии иона натрия в поле Маделунга в точках, где находятся ионы натрия, плюс дополнительная энергия, на которую этот уровень понижается при расширении зон. Потенциал Маделунга для иона натрия равен $1,74 e^2/r_0$; ионизационный потенциал атома натрия равен $-0,19 e^2/a_h$. Исходя из того, что расстояние натрий—натрий в соли примерно такое же, как и в металле, мы предположим, что понижение уровня, обусловленное образованием зон, также одинаково. Согласно рисунку 169, b оно равно $0,11 e^2/a_h$. Следовательно, работа выхода ¹⁾ есть

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\cong 1,74 \frac{e^2}{r_0} - 0,19 \frac{e^2}{a_h} - 0,11 \frac{e^2}{a_h} = \\ &= 0,03 \frac{e^2}{a_h} \cong 0,8 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Это выражение представляет собой сумму внутренних и поверхностных членов; однако в данном случае не имеется поверхностного дипольного слоя вследствие того, что поверхностью является плоскость (100), которая содержит равные числа положительных и отрицательных зарядов. Если бы мы имели дело с другой плоскостью, например плоскостью (111), или если бы изменялись межуатомные расстояния вблизи поверхности, то мы могли бы вычислить дипольный член на поверхности с помощью потенциала Маделунга у иона натрия. Разность между этой величиной и $1,74 e^2/r_0$ была бы тогда $-4\pi e P_n$.

Сомнительно, будет ли энергия, приобретённая электроном при внедрении в изолятор, всегда так мала, как величина, вычисленная выше для типичных галогидно-щелочных соединений. Работа выхода при фотоэлектрическом эффекте для таких диэлектриков, как окись меди, которые поглощают свет в видимой области спектра, оказывается ²⁾ порядка 5 eV, что указывает на то, что ширина запрещённой области равна примерно 2 eV, а рассмотренная выше работа выхода φ_1 — примерно 3 eV.

§ 92. Термоионная эмиссия и температурная зависимость работы выхода*. В § 30 главы IV мы получили формулу Ричардсона-Дэшмена для термоионной электронной эмиссии с единицы площади металла

$$I = A(1 - r) T^2 e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (92.1)$$

¹⁾ Подобное значение было получено N. F. Mott'ом, Trans. Faraday Soc. 34, 500 (1938), при несколько других рассуждениях.

²⁾ См., например, A. L. Hughes a. L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena, New York, 1932; R. Fleischmann, Ann. Physik 5, 73 (1930); R. J. Gashman (paper 179 program Washington Meeting American Physical Society, 1940).

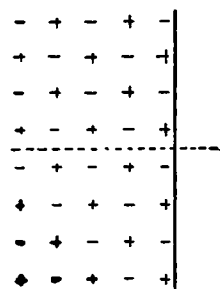


Рис. 182. Потенциал на пунктирной линии равен нулю, поскольку точки, лежащие на этой линии, равноудалены от положительных и отрицательных зарядов.

Здесь W — работа выхода, которая, по предположению, постоянна для всей поверхности, A — универсальная константа, равная $120 \text{ ампер/см}^2 \text{ град}^2$, а r — коэффициент отражения электронов. В этом параграфе мы пересмотрим соотношение величин, входящих в (92.1), с точки зрения предыдущих параграфов этой главы.

Предположим, что металл находится в тепловом равновесии с внешней электронной атмосферой. Если мы можем предполагать, что электронное облако ведёт себя как идеальный газ, что возможно, пока его плотность мала, то число электронов, проходящих через единицу площади в единицу времени снаружи металла вовнутрь, будет равно

$$\frac{p(1-r)}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}, \quad (92.2)$$

где p — внешнее давление, m — масса электрона, а k — постоянная Больцмана. Оно должно быть равно числу электронов, испаряющихся с единицы поверхности, поскольку система находится в равновесии. Следовательно, термоионный ток равен:

$$I = \frac{ep(1-r)}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}. \quad (92.3)$$

Равновесное давление $p(T, V)$, которое является функцией температуры T и объёма V кристалла, можно связать с теплом ΔH , необходимым для сублимации 1 моля электронов из металла при постоянном давлении, с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (92.4)$$

где R — газовая постоянная. Если пренебречь удельной теплоёмкостью электронов внутри металла, то

$$\Delta H = N_A W(V, T) + \frac{5}{2} RT, \quad (92.5)$$

где $W(V, T)$ есть работа выхода при объёме металла V и температуре T , а $5R/2$ — молярная теплоёмкость при постоянном давлении электронного газа. Интеграл от выражения (92.4) равен

$$\begin{aligned} \ln p &= \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + C \equiv -\frac{\Delta H}{RT} + \int \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_V \frac{dT}{RT} + C' = \\ &= -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \end{aligned} \quad (92.6)$$

где

$$\Delta S = \int \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_V \frac{dT}{T} + C'R$$

есть изменение энтропии, соответствующее испарению одного моля электронов. Мы можем подставить сюда ΔH из (92.5). Согласно третьему закону термодинамики¹⁾ константу в выражении для ΔS следует выбрать так, чтобы изменение энтропии, связанное с $W(V, T)$, было

$$\int_0^T \left[\frac{dW(V, T)}{dT} \right]_V \frac{dT}{T},$$

а изменение энтропии газа —

$$R \left(\frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + j \right),$$

где

$$j = \ln \frac{2(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} k^{\frac{5}{2}}$$

есть химическая постоянная. Таким образом, (92.6) можно записать в виде

$$\ln p = -\frac{W(V, T)}{kT} + \frac{1}{k} \int_0^T \left[\frac{dW(V, T)}{dT} \right]_V \frac{dT}{T} + \frac{5}{2} \ln T + j. \quad (92.7)$$

Подставляя получаемое отсюда значение P в уравнение (92.3), мы получим

$$I = A(1-r) T^2 e^{-\frac{W(V, T)}{kT} + \frac{1}{k} \int_0^T \left[\frac{dW(V, T)}{dT} \right]_V \frac{dT}{T}}, \quad (92.8)$$

где A — коэффициент, входящий в (92.1).

Следует отметить, что (92.8) отличается от (92.1) множителем

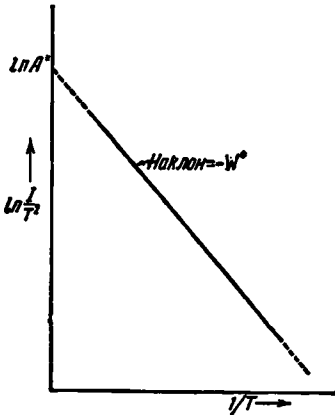
$$e^{\frac{1}{k} \int_0^T \left(\frac{dW}{dT} \right)_V \frac{dT}{T}} \quad (92.9)$$

который равен единице при всех температурах только тогда, когда $\left(\frac{dW}{dT} \right)_V = 0$. Появление этого члена указывает на то, что метод, использованный при выводе (92.1), ошибочен в том случае, если работа выхода зависит от температуры. Поскольку поправочный член (92.9) обусловлен энтропией электронов в твердом теле, ясно, что простая модель, использованная при выводе (92.1), ошибочна, так как мы в этом случае пренебрегаем взаимодействием между электронами и решеткой; это взаимодействие не может быть адекватно описано про-

¹⁾ П. Эпштейн, Термодинамика, ГТТИ, 1948.

стым потенциальным барьером. Уравнение (92.8) можно получить на основе статистической механики, рассматривая твёрдое тело как единое целое.

Прежде чем исследовать значение температурной зависимости W , мы введём удобные определения работы выхода и термоионного коэффициента, которые были предложены Беккером и Бреттэном ¹⁾. Обычно в термоионных экспериментах эмиссионный ток I измеряется в некоторой температурной области, а затем величину $\ln(I/T^2)$ представляют как функцию $1/T$. Экспериментальные значения работы выхода и термоионного коэффициента, $W^*(T)$ и $A^*(T)$, определяются, соответственно, наклоном этой кривой и пересечением касательной с осью $\ln(I/T^2)$ (рис. 183), т. е.



$$W^* = kT^2 \left[\frac{d \ln \left(\frac{I}{T^2} \right)}{dT} \right]_p,$$

$$\ln A^* = \ln \frac{I}{T^2} + T \left[\frac{d \ln \left(\frac{I}{T^2} \right)}{dT} \right]_p =$$

$$= \ln \frac{I}{T^2} + \frac{W^*}{kT}. \quad (92.10)$$

Рис. 183. Схематическое изображение метода определения A^* и W^* .

Производные берутся при постоянном давлении, поскольку во время эксперимента образец находится в вакууме.

Если подставить (92.8) в эти уравнения и воспользоваться соотношением

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V + \alpha V \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T, \quad (92.11)$$

где $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \cdot \frac{1}{V}$ — коэффициент объёмного расширения, то мы найдём, что

$$\begin{aligned} W^* &= T^2 \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V + \alpha V \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \right] \left[-\frac{W(V, T)}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} \right] = \\ &= W(V, T) + \alpha T^2 V \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left[-\frac{W(V, T)}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} \right]; \quad (92.12) \end{aligned}$$

¹⁾ J. A. Becker and W. H. Brattain, Phys. Rev. 45, 694 (1934).

$$\ln \frac{A^*}{(1-r)A} = \frac{1}{k} \int_0^T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \frac{\alpha V}{k} \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left[-\frac{W(V, T)}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} \right]. \quad (92.13)$$

Вигнер¹⁾ пытался оценить некоторые члены (92.13), используя выражение для работы выхода, полученное в § 90. Его не вполне строгое рассмотрение показывает, что членами, стоящими в правой части (92.13), нельзя пренебречь даже для простых металлов и что величина

$\ln \frac{A^*}{A(1-r)}$ порядка единицы, т. е. лежит между $+5$ и -5 . $W(V, T)$ можно связать с $W(V, 0)$, вычисленной в предыдущем параграфе, следующим путём: $W(V, T)$ определяется как энергия, необходимая для удаления электрона из металла при температуре T . Полная энергия кристалла, когда ни один электрон не удалён, равна

$$E = E_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + E_e,$$

где E_D — энергия колебаний решётки, которую мы выразим через дебаевскую характеристическую температуру θ_D , а E_e — электронная энергия, которая не зависит от температуры, если пренебречь малой удельной теплоёмкостью электронов. Если n электронов удалены при температуре T , то новая энергия E' есть

$$E' = E_D + E_e + nW(V, T). \quad (92.14)$$

Предположим теперь, что n электронов удалены при абсолютном нуле, а затем температура металла повышена до T . Результирующая энергия, которая снова равна E' , есть

$$E_D \left(\frac{\theta_D + \Delta\theta_n}{T} \right) + E_e + nW(V, 0), \quad (92.15)$$

где $\Delta\theta_n$ — изменение характеристической температуры в результате удаления n электронов. Приравняв выражения (92.14) и (92.15), мы получим:

$$W(V, T) = \frac{1}{n} \frac{\Delta\theta_n}{T} E_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + W(V, 0). \quad (92.16)$$

Вигнер нашёл, что та часть (92.13), которая зависит от последнего

¹⁾ E. Wigner, Phys. Rev. **49**, 696 (1936); см. также K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **35**, 248 (1930).

члена¹⁾ (92.16), равна примерно — 3,6 для натрия. Оказывается, что этот результат до некоторой степени компенсируется влиянием первого члена в (92.16). Однако нет основания ожидать, что эти члены полностью компенсируют друг друга.

Прямые измерения температурного коэффициента $W(V, T)$ в уравнении (92.5) были проведены Крюгером и Стабеновым²⁾ для молибдена, вольфрама и тантала. Эти исследователи измерили потери тепла в проволоке при термоионной эмиссии. Эти потери лежат в пределах экспериментальной ошибки в случае молибдена и равны величине $0,6 \cdot 10^{-4}$ eV/град на электрон в случае вольфрама и тантала. Если интеграл в выражении (92.9) оценить с помощью этих значений в предположении, что $\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)$ стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, так что членом, получающимся при подстановке нижнего предела интегрирования, можно пренебречь, а также, что температурные коэффициенты при постоянном объеме и постоянном давлении практически одинаковы, то найдём, что $\ln \frac{A^*}{A(1-r)} \sim -5,1$. Следовательно, A^* было бы равно $0,66$ ампер/град·см², если бы r было равно нулю. К сожалению, авторы не измерили A^* для образцов, на которых производились исследования. Значения A^* , измеренные другими авторами, примерно в сто раз больше.

1) Вследствие того, что последний член не зависит от температуры, эта величина является работой выхода, рассмотренной в предыдущих параграфах этой главы.

2) F. Krüger u. G. Stabelow, Ann. Physik 22, 713 (1935).

ВОЗБУЖДЁННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ТВЁРДОГО ТЕЛА

§ 93. Введение. Для описания возбуждённых состояний твёрдого тела применяются как блоховское приближение, так и приближение Гайтлера-Лондона. Хотя совершенно строго эти методы не были доказаны для тех или иных частных случаев, тем не менее могут быть приведены качественные и полуквантитативные аргументы, показывающие, что в данном случае более удобно одно приближение, а не другое. Например, мы можем ожидать, что для рассмотрения возбуждённых состояний металлов более пригодна ¹⁾ блоховская аппроксимация вследствие того, что только она приводит ²⁾ к низко лежащим непрерывным уровням проводимости, что характерно для этих твёрдых тел (см. § 66). Точно так же мы увидим, что к нижним уровням молекулярных и ионных кристаллов более применимо приближение Гайтлера-Лондона.

В этой главе мы рассмотрим общие принципы, на которых основываются в настоящее время расчёты возбуждённых состояний, и приведём также наиболее простые результаты. Это рассмотрение начинается обзором применения метода Блоха, а затем переходит к аналогичному рассмотрению приближения Гайтлера-Лондона. Проблемы, для которых пригодны промежуточные приближения, будут рассмотрены в последующих параграфах.

§ 94. Возбуждённые состояния в зонной модели. Зонная модель основывается на одноэлектронном приближении, в котором ψ имеет вид

$$\psi_k = \chi_k e^{2\pi i k \cdot r} \quad (94.1)$$

и удовлетворяет уравнениям Фока

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_k + (V + A) \psi_k = \varepsilon(k) \psi_k, \quad (94.2)$$

¹⁾ Непосредственное доказательство качественной правильности приближения Блоха также получено из изучения мягких рентгеновских эмиссионных спектров металлов (см. § 104).

²⁾ Следует указать, что схема Гайтлера-Лондона должна содержать также блоховские состояния, если рассматривать наряду с локализованными волновыми функциями, связанными с дискретными атомными уровнями, также атомные волновые функции, соответствующие непрерывному спектру. Мы будем, однако, избегать введения второго типа волновых функций.

где V — кулоновский или Хартри-потенциал, A — обменный оператор. Полную волновую функцию твёрдого тела можно представить в виде детерминантов, составленных из волновых функций типа (94.1). V и A изменяются незначительно, если одна ψ_k из совокупности функций заменяется другой, благодаря тому, что ψ простирается на всю решётку и имеет малую амплитуду в любой данной ячейке. Следовательно, V и A можно считать одинаковыми как для нормальных, так и для возбуждённых состояний. Из теоремы Купмэнса следует, что разность $\epsilon(k) - \epsilon(k')$ определяет энергию, необходимую для возбуждения кристалла, находящегося в данном состоянии и переходящего в состояние, для которого ψ_k заменяется на $\psi_{k'}$. Таким образом, возможные возбуждённые уровни можно получить из одноэлектронной энергетической диаграммы в зонной схеме. Наивысшая занимаемая зона в металлах заполнена неполностью, тогда как наинизшие состояния твёрдого тела как целого имеют квазинепрерывную систему энергетических уровней. Вследствие того, что для описания свойств проводимости металлов требуется наличие континуума именно такого типа, естественно, что зонная аппроксимация пригодна для полуколичественного описания этих твёрдых тел. Как было показано в главе X, уточнение зонной аппроксимации для металлов не есть просто компромисс между приближениями Блоха и Гайтлера-Лондона, а заключается в более точном рассмотрении корреляции. Это не означает, что все свойства свободных атомов в твёрдом теле теряются, ибо функции χ_k в уравнении (94.1) обладают многими свойствами атомных волновых функций.

Зонную схему можно применить как к металлам, так и к изоляторам. В последнем случае наивысшая занимаемая зона в нормальном состоянии полностью заполнена, так что первый возбуждённый уровень находится на конечном расстоянии от наинизшего уровня. В § 64 мы видели, что наинизшее состояние ионных или молекулярных кристаллов описывается с одинаковой степенью точности как в приближении Блоха, так и в приближении Гайтлера-Лондона. В следующем параграфе мы увидим, однако, что метод Гайтлера-Лондона приводит к возбуждённым уровням, не имеющим места в методе Блоха. По этой причине зонная схема не всегда вполне пригодна для качественного описания изоляторов.

§ 95. Возбуждённые состояния в методе Гайтлера-Лондона. Применим метод Гайтлера-Лондона к хлористому натрию, являющемуся типичным изолятором. Мы попытаемся рассмотреть поведение наинизших атомных и ионных энергетических уровней в то время, когда ионы сближаются друг с другом до образования нормальной решётки, причём правильное расположение ионов сохраняется во всё время этого процесса. Отвлечёмся на время от возбуждённых ионных уровней, поскольку их нельзя рассматривать без учёта непрерывного спектра.

Ионные и атомные уровни атомов натрия и хлора, раздвинутых на бесконечно большие расстояния, имеют вид, изображённый с правой стороны рис. 184; уровни галогидных ионов даны по отношению к уров-

ням нейтрального атома, а уровни нейтрального натрия даны относительно уровней Na^+ . Таким образом, нормальное состояние Cl равно $-3,8 \text{ eV}$, а наимизший уровень нейтрального натрия лежит при $-5,2 \text{ eV}$.

Другими уровнями в данном случае пренебрегаем. Минимальная энергия, необходимая для переноса электрона от галоидного иона к иону металла, равна $-1,4 \text{ eV}$ (в том случае, если ионы находятся на бесконечно больших расстояниях друг от друга). Вследствие необходимости затраты соответствующей энергии система бесконечно разделённых нейтральных атомов более стабильна, чем система соответствующих ионов. Это положение постепенно меняется при сближении ионов. Если r_0 — расстояние между ближайшими соседними ионами в решётке, то электростатический потенциал отрицательного иона равен $1,748e^2/r_0$, а положительного — $1,748e^2/r_0$. Таким образом, уровни галоидного и щелочного ионов соответственно повышаются и понижаются согласно уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \epsilon(\text{Cl}^-) &= -3,8 - \frac{47,3}{\left(\frac{r_0}{a_h}\right)}, \\ \epsilon(\text{Na}^+) &= -5,2 + \frac{47,3}{\left(\frac{r_0}{a_h}\right)}, \end{aligned} \right\} \quad (95.1)$$

где за единицу энергии принят электрон-вольт. Эти уравнения имеют силу только в том случае, если ионы существенно не перекрываются. Когда они перекрываются, к выражениям (95.1) следует добавить дополнительный энергетический член, учитывающий эффект обменного взаимодействия и корреляционных взаимодействий. Поскольку эти члены составляют всего только около $10^0/0$ от величины электростатических

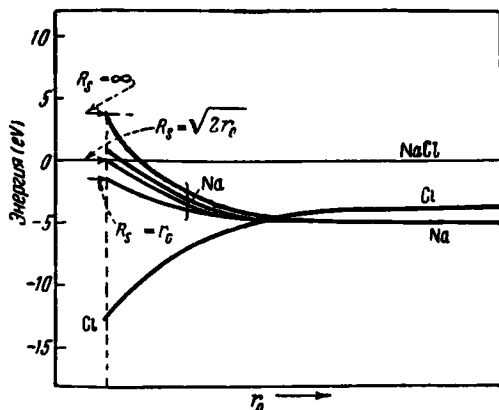


Рис. 184. Уровни твёрдого тела как целого в приближении Гайтлера-Лондона для ионной модели. Система из нейтральных атомов, находящихся на больших расстояниях друг от друга, более стабильна вследствие того, что потенциал ионизации металлических атомов, как правило, больше электронного сродства галоидных атомов. Это положение изменяется на обратное, когда атомы собраны вместе, поскольку энергия Маделунга благоприятствует ионному состоянию. Каждому уровню металлического атома соответствует бесконечное число уровней твёрдого тела, каждый из которых связан с частным значением R_s [см. (95.3)].

членов, мы пока оставим их без внимания. Энергия $\Delta\epsilon$, необходимая для переноса электрона от галоидного иона к удалённому иону ще-

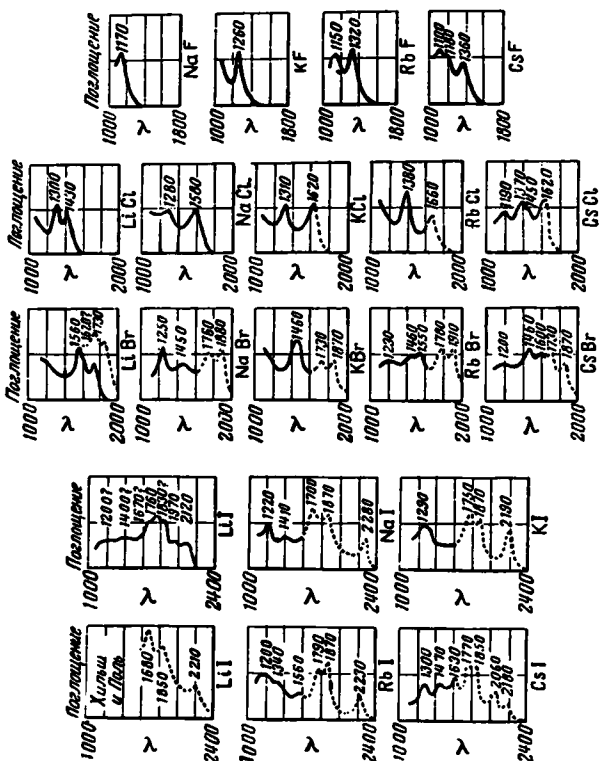


Рис. 185. Ультрафиолетовые абсорбционные полосы кристаллов галоидно-щелочных соединений. Пунктирные участки кривых соответствуют измерениям Хильша и Поля. [По Шнейдеру и О'Брайену. *Phys. Rev.* 51, 293 (1937).]

лочного металла, тогда будет равна разности между двумя членами в уравнении (95.1), именно

$$\Delta\epsilon = -1,4 + \frac{94,6}{\left(\frac{r_0}{a_h}\right)} \text{ (eV)}. \quad (95.2)$$

Эта величина равна 16,5 eV для нормального расстояния $5,29a_h$ между ионами в хлористом натрии. Имеется, однако, бесконечное число уровней, лежащих ниже этого уровня, так как для переноса возбуждённых электронов от галоидного иона к иону щелочного металла,

находящемуся на конечном расстоянии R , необходима энергия e^2/R , меньшая чем (95.2). Справедливость этого утверждения можно увидеть из того, что потенциал Маделунга вблизи данного иона щелочного металла уменьшается на e^2/R , когда электрон удалён от атома хлора на расстояние R . Таким образом, нормальные и возбуждённые уровни располагаются так, как это изображено на рис. 184, где возбуждённые уровни отстоят от уровней основного состояния на величину

$$\Delta\epsilon_s = -1,4 + \frac{94,6}{\left(\frac{r_0}{a_h}\right)} - \frac{27,03}{\left(\frac{R_s}{a_h}\right)} \text{ (eV)}. \quad (95.3)$$

Для наблюдаемых значений постоянной решётки первый возбуждённый уровень, который на 11,3 eV выше уровня основного состояния, соответствует $R_s = 5,29a_h$ — расстоянию между ближайшими соседними ионами, тогда как соседний уровень, который на 12,9 eV выше уровня основного состояния, соответствует $R_s = \sqrt{2}r_0$. Хильш и Поль ¹⁾ впервые указали, что разность квантованных энергий первых двух ультрафиолетовых абсорбционных полос хлористого натрия почти точно равна разности между этими вычисленными возбуждёнными уровнями. Первая полоса имеет максимум при 1580 Å (рис. 185), а вторая — при 1280 Å; эти значения соответствуют энергиям 7,8 и 9,6 eV, и их разность, равная 1,8 eV, хорошо согласуется с разностью, равной 1,6 eV для вычисленных абсорбционных энергий. Гиппель ²⁾ пытался исправить это простое вычисление первых возбуждённых уровней путём включения поправок на возмущение нейтральных щелочных и галоидных атомов. Вычисленные им значения сопоставлены с экспериментальными в таблице LXXI.

Таблица LXXI. Сравнение вычисленных и наблюдаемых энергетических разностей между основным состоянием и первым возбуждённым состоянием галоидно-щелочных соединений (по Гиппелю)

	Наблюдённые в eV	Вычисленные в eV
NaCl	7,8	8,3
KCl	7,6	8,0
RbCl	7,4	7,7
LiBr	6,7	8,1
NaBr	6,5	7,4
KBr	6,6	7,3
RbBr	6,4	7,1

¹⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **59**, 812 (1930).

²⁾ A. Hippel, Z. Physik, **101**, 680 (1936).

Возбуждённые дискретные уровни, изображённые на рис. 184, в действительности сильно вырождены, поскольку возбуждённый электрон может быть удалён из любого из N галоидных ионов кристалла и может быть перенесён без изменения $\Delta\varepsilon_s$ к любому из его g_s соседних ионов щелочного металла, которые находятся на расстоянии R_s . Таким образом, уровни Ng_s -кратно вырождены. Вследствие того, что сумма $\sum_s g_s$ равна общему числу N всех ионов щелочного металла, мы видим, что полное число возбуждённых уровней системы равно N^2 .

В простой модели, использованной выше, первый возбуждённый уровень шестикратно вырожден, если пренебречь спином, так как каждый ион хлора имеет шесть

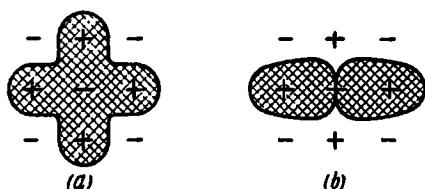


Рис. 186. Схематическое изображение волновых функций возбуждённых электронов в ионных кристаллах. Функция a аналогична атомной s -функции. Согласно этой функции распределение электронного заряда одинаково для всех соседних положительных ионов. Функция b аналогична p -функции и имеет противоположные знаки в двух «крыльях».

равноудалённых соседних ионов щелочного металла. Такое вырождение является частично случайным, поскольку эти шесть функций не обязаны обладать соответствующей симметрией, для того чтобы иметь ту же самую энергию в кубическом кристалле. Таким образом, вырожденные уровни будут расщепляться, если принять во внимание взаимодействие между атомами. В первом приближении новые функции будут линейными комбинациями шести функций ψ_i , которые соответствуют разделённым щелочным ионам. Электронное распределение новых функций должно простираться на все шесть соседних ионов. Наинизшее состояние, очевидно, выражается симметричной функцией, образованной суммированием всех шести ψ_i и аналогичной атомной s -функции. Выше этого уровня имеется трижды вырожденная серия уровней, аналогичная трём атомным p -функциям, и дважды вырожденный уровень, не имеющий атомной аналогии. Две из четырёх возможностей для двумерного случая изображены на рис. 186.

Рассмотрим теперь континуум уровней, соответствующий ионизованному галоидному иону. Континуум существенно не изменяется до тех пор, пока ионы находятся на больших расстояниях; однако свободные электроны начинают существенно изменять своё поведение, когда ионы занимают значительную часть объёма кристалла. Вследствие того, что новые уровни следует вычислять как волновые функции свободных электронов в поле всего кристалла, они будут, очевидно, не чем иным, как возбуждёнными уровнями, вычисленными на основе приближения Блоха. Мы знаем, однако, что полосы Блоха переходят в уровни возбуждённых состояний при безграничном удалении атомов. Следова-

тельно, мы можем заключить, что уровни континуума стремятся перекрыться и объединиться с возбуждёнными дискретными уровнями приближения Гайтлера-Лондона, расширяя эти уровни в полосы. Степень, до которой это расширение имеет место, зависит от расстояния между атомами. Для сильно раздвинутой решётки затрагивается только верхняя граница уровней, в то время как для сильно сжатой решётки континуум перекрывает даже наинизший уровень, что характерно для металла. В промежуточном случае наинизший уровень — дискретный, как это схематически показано на рис. 187.

Одним из важных является случай, соответствующий точке А (рис. 187), когда континуум перекрывает все возбуждённые уровни за исключением нижнего уровня. В этом случае первые возбуждённые уровни можно приближённо определить с помощью метода Гайтлера-Лондона, как это и делал Гиппель, в то время как высшие состояния следует определять с помощью приближения Блоха. Экспериментальные факты, которые будут приведены в следующем параграфе, указывают, что такая картина действительно наблюдается в простых ионных кристаллах. Следует отметить, что мы устранили некоторую степень вырождения наинизших уровней на рис. 187 до поглощения их континуумом. Происхождение этого эффекта будет рассмотрено в следующем параграфе.

Френкель¹⁾, один из первых правильно описавший возможные соотношения между нормальными и возбуждёнными состояниями в изоляторах, назвал нижние возбуждённые уровни рис. 187, которые не сливаются с континуумом в точке А, «уровнями возбуждения», поскольку они аналогичны уровням возбуждённого атомного состояния. Анало-

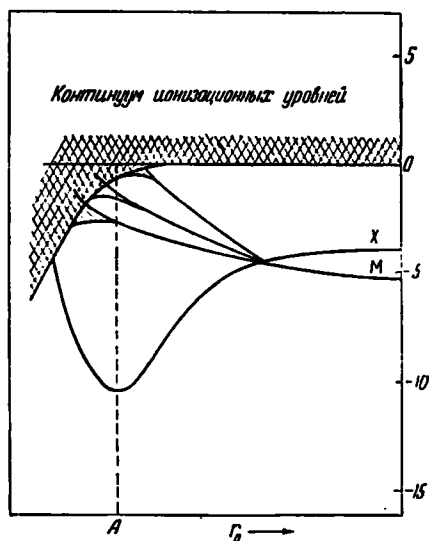


Рис. 187. Схематическое изображение поведения уровней ионного кристалла, когда атомы собраны в решётку (см. также рис. 184). На больших расстояниях стабильна нейтральная система, в то время как на промежуточных расстояниях стабильна ионная система. Полосы, соответствующие ионизационному континууму, расширяются и могут действительно перекрыть все дискретные уровни. Уширение возбуждённых непроводящих уровней в А соответствует образованию полос возбуждения, что будет рассмотрено в следующем параграфе. По оси ординат отложены значения энергии в eV для NaCl.

¹⁾ Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931); 37, 1276 (1931).

гично, он назвал более высокие уровни, которые следует рассматривать с помощью приближения зон, «уровнями ионизации», поскольку они аналогичны ионизационным уровням атомов. Состояние ионизации уже рассматривалось в главе VIII. Из этого рассмотрения мы знаем, что кристалл становится фотопроводящим, когда эти уровни возбуждены вследствие того, что в этом случае возбуждённый электрон свободно блуждает по решётке. С другой стороны, возбуждённый электрон остаётся связанным по отношению к тому атому, из которого он был вырван. Следовательно, мы не должны ожидать, что такое оптическое возбуждение будет сопровождаться фотопроводимостью. Действительно, фотопроводимость, повидимому, не появляется в результате поглощения в первой основной абсорбционной полосе щёлочно-галогидных соединений, что указывает на то, что первые возбуждённые уровни в этих твёрдых телах соответствуют возбуждённым состояниям¹⁾.

Заслуживает упоминания, что Валашек²⁾ дал убедительные доказательства того, что возбуждённые рентгеновскими лучами уровни в таких солях, как хлористый натрий и хлористый калий, скорее описываются атомной моделью или экситонной моделью (см. § 96), чем зонной схемой.

Рассмотрим другую простую систему, к которой может быть применён метод Гайтлера-Лондона, а именно кристалл изолятора, содержащий нейтральные атомы включений. Как мы увидим в следующей главе, эта система соответствует полупроводнику, такому, как ZnO, в котором имеются внедрённые в решётку атомы цинка. В данный момент мы будем интересоваться случаем, когда ионизационный потенциал нейтрального атома меньше энергии первой абсорбционной полосы чистого кристалла, а внедрённый атом занимает точку, где потенциал равен нулю, т. е. когда атом симметрично окружён положительными и отрицательными ионами. Эти условия приблизительно выполняются в окиси цинка. Можно ожидать, по аналогии со случаем хлористого натрия, что энергия, требуемая на перенос электрона от положитель-

¹⁾ Механизм возбуждения в случае окислов щелочных земель и сульфидов, таких, как окись цинка и сульфид цинка, пока остаётся неясным вследствие того, что структура абсорбционных полос этих веществ совершенно не исследована. За последние годы экспериментальное исследование этой проблемы для галогенно-щелочных соединений было проведено L. P. Smith'ом и J. N. Ferguson'ом, см. работу 177 программы Вашингтонского совещания Американского физического общества, 1940. (Program of Washington Meeting American Physical Society). Эти исследователи обнаружили фотопроводимость в длинноволновой области основной полосы, а не в средней её части. С экситонной точки зрения (см. § 96) эта проводимость возникает либо из-за непосредственной ионизации атомов включений или «диких» атомов решётки (гл. XIII), либо из-за вторичной ионизации этих атомов экситонами. В свете этих результатов следует указать, что не имеется окончательных экспериментальных доказательств того, что фотопроводимость не может иметь места, по крайней мере в некоторой области основной полосы чистого идеального кристалла.

²⁾ J. Valasek, Phys. Rev. 47, 896 (1935); 53, 274 (1938).

ного к отрицательному иону, отрицательна при бесконечном разделении, поскольку электронное сродство отрицательных ионов обычно меньше ионизационного потенциала атомов металла. Это положение изменяется, когда атомы собраны в решётку, поскольку положительные ионы имеют окружение главным образом из отрицательных ионов, и наоборот. При безграничном расширении решётки ионизационный континуум внедрённого атома лежит в той же области энергий, что и ионизационный континуум отрицательных ионов, и должен, таким образом, переходить в полосы Блоха всего тела, если атомы собраны вместе, поскольку эти полосы являются уровнями свободного электрона в решётке. Нормальное состояние внедрённого атома изображено схематически на рис. 188. В этом случае уровни остаются дискретными до тех пор, пока они не поглощаются расширяющимся ионизационным континуумом.

§ 96. Волны возбуждения.

Как мы уже видели в предыдущем параграфе, имеет смысл предположить, что ниже уровней, соответствующих состояниям проводимости и описываемых с помощью приближения Блоха, в диэлектриках типа хлористого натрия имеются непроводящие возбуждённые уровни. В данном параграфе мы попытаемся описать эти возбуждённые состояния более подробно, используя простую модель, которая впервые была рассмотрена Френкелем¹⁾, Пайерлсом²⁾ и в последние годы Слэйтером и Шокли³⁾.

Рассмотрим систему одинаковых атомов, имеющих только один электрон и образующих простую кристаллическую решётку. Ради простоты будем пренебрегать спином электрона и предположим, что как наименее возбуждённый, так и первый возбуждённый уровни не вырождены. Из дальнейшего будет очевидно, что существенные выводы, которые можно

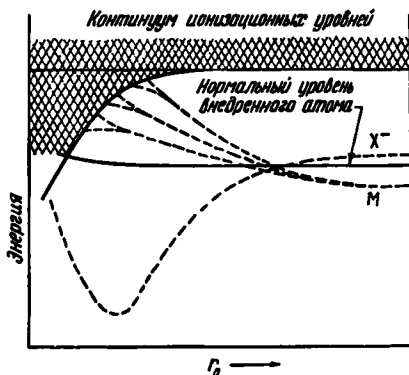


Рис. 188. Уровни для атома, внедрённого в ионный кристалл. Пунктирные линии соответствуют кривым энергетических уровней твёрдого тела как целого. В этом случае энергии возбуждения и ионизации всего тела больше энергий возбуждения и ионизации промежуточного атома в состоянии равновесия, соответствующем минимуму нижней кривой. При малых межуатомных расстояниях низший уровень атома включения может сливаться с ионизационным континуумом. Повидимому, однако, это не наблюдается в действительности.

¹⁾ Френкель, *цит. выше*, *Physik. Z. Sowj.* **9**, 158 (1936).

²⁾ R. Peierls, *Ann. Physik* **13**, 905 (1932).

³⁾ J. C. Slater and W. Shockley, *Phys. Rev.* **50**, 705 (1936).

сделать для этой простой системы, будут справедливы для подобной системы атомов любого типа в другой решётке.

Предположим, что атомы находятся в точках

$$r(n) = n_1\tau_1 + n_2\tau_2 + n_3\tau_3, \quad (96.1)$$

где τ — основные трансляции решётки, а n пробегает все целые числа. Пусть ϕ_n и ϕ'_n — нормальная и возбуждённая функции электрона, находящегося в точке $r(n)$; предположим далее, что волновые функции различных атомов так мало перекрываются¹⁾, что практически ϕ не отличаются от атомных функций. Тогда ϕ_n и ϕ'_n ортогональны друг другу и ортогональны волновым функциям электронов других атомов. Волновая функция наимизшего состояния всей системы может быть построена в виде детерминанта

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (96.2)$$

где N — общее число электронов и атомов. Средняя энергия этой волновой функции есть

$$E_0 = \int \Psi_0^* H \Psi_0 d\tau, \quad (96.3)$$

где H — гамильтониан полной системы. Этот интеграл можно выразить через собственные значения ϕ и интегралы обменного и кулоновского взаимодействия между атомами.

Рассмотрим волновые функции в том случае, когда в возбуждённом состоянии находится один атом. Волновые функции Ψ_n , полученные заменой ϕ_n в (96.2) на ϕ'_n , не являются наилучшими волновыми функциями, описывающими возбуждённое состояние, поскольку интегралы

$$E_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_n d\tau, \quad m \neq n, \quad (96.4)$$

отличны от нуля. Действительно, легко показать, что при условии ортогональности ϕ_n и ϕ'_n , как было предположено выше, (96.4) равно

$$e^2 \int \frac{\phi'_m(r_1) \phi_n(r_2) \phi_m(r_1) \phi'_n(r_2)}{r_{12}} d\tau_{12} - \\ - e^2 \int \frac{\phi'_m(r_1) \phi_n(r_2) \phi_m(r_2) \phi'_n(r_1)}{r_{12}} d\tau_{12}, \quad (96.5)$$

¹⁾ Следует отметить, что такое допущение справедливо только в том случае, когда атомы не слишком близки друг к другу. В противном случае непроводящие возбуждённые состояния могут вообще не иметь места (см. §§ 66 и 95).

если $m \neq n$. Если $m = n$, то (96.4) можно разложить на члены, зависящие от энергетических уровней нормальных и возбуждённого атомов, и интегралы кулоновского и обменного взаимодействия между нормальными и возбуждёнными атомами. Обозначим разность между E_{nn} и E_0 , которая по порядку величины равна резонансной энергии изолированного атома, через

$$\epsilon = E_{nn} - E_0. \quad (96.6)$$

Попытаемся привести N -мерную матрицу E_{mn} к диагональному виду. Этот процесс эквивалентен нахождению тех линейных комбинаций Ψ' из Ψ_n , которые имеют форму

$$\Psi' = \sum_n a_n \Psi_n, \quad (96.7)$$

где a удовлетворяют уравнениям

$$\sum_m a_m E_{mn} = E' a_n. \quad (96.8)$$

Из симметрии кристалла следует, что E_{mn} зависит только от разности между целочисленными индексами m и n . Это означает, что уравнение (96.8) не должно изменять своего вида при замене

$$a_m = a_k e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(m)}, \quad (96.9)$$

где \mathbf{k} — вектор обратной решётки кристалла. Тогда уравнение (96.8) переходит в

$$E'_k = E_{nn} + \sum_l' E_{n,n+l} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(l)}, \quad (96.10)$$

где $E_{n,n+l} = E_{m+r,m+r+l}$, если r и l — произвольные целые числа. Штрих у знака \sum означает, что член, для которого $l = 0$ и который выносится за знак суммы, исключается при суммировании. Нормированная волновая функция, соответствующая вектору \mathbf{k} , может быть найдена путём подстановки уравнения (96.9) в (96.7):

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \Psi_n; \quad (96.11)$$

независимые значения \mathbf{k} заключены в одной зоне, если имеется один атом на элементарную ячейку и если возбуждённое состояние не вырождено; если же имеется a атомов на элементарную ячейку, а возбуждённый уровень g -кратно вырожден, то эти значения простираются на ag зон.

Поскольку мы предположили, что перекрытие мало, можно считать, что все E_{mn} равны нулю для всех атомов за исключением ближайших соседей. Если l есть значение E_{mn} в этом случае, то уравнение (96.9) можно записать в виде

$$E'_k = E_{nn} + l \sum_{\mp} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (96.12)$$

где τ берётся по всем ближайшим соседям. Для простой кубической решётки с постоянной решётки a уравнение (96.12) упрощается:

$$E'_k = E_{nn} + I(\cos 2\pi k_x a + \cos 2\pi k_y a + \cos 2\pi k_z a). \quad (96.13)$$

Это уравнение, аналогичное уравнению, выведенному в § 65 для случая узких полос проводимости, показывает, что возбуждённые уровни образуют полосу шириной порядка величины I . Уравнения (96.10) и (96.11) справедливы до тех пор, пока I значительно меньше чем ϵ . В противном случае при приведении матрицы гамильтониана к диагональному виду следует рассматривать большее число атомных состояний.

Возбуждённый атом не локализуется в состояниях, описываемых (96.11), а распределяется по всему кристаллу. Построением волновых пакетов легко показать, что возбуждение движется с групповой скоростью

$$v = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E_k, \quad (96.14)$$

если E_k — энергия в состоянии ψ_k (см. § 68).

Ток, связанный с данной волновой функцией ψ_k , определяется как среднее значение интеграла

$$I_k = \frac{Ne\hbar}{2mi} \int' (\Psi_k \text{grad}_1 \Psi_k^* - \Psi_k^* \text{grad}_1 \Psi_k) d\tau', \quad (96.15)$$

что можно привести к

$$\frac{e\hbar}{2mi} \sum_{m,n} [e^{2\pi i k \cdot [r(m) - r(n)]} - e^{2\pi i k \cdot [r(n) - r(m)]}] \int' \Psi_m \text{grad}_1 \Psi_n d\tau'. \quad (96.16)$$

Если Ψ_m и Ψ_n развернуть с помощью детерминантов, то можно найти, что $\int' \Psi_m \text{grad}_1 \Psi_n d\tau'$ становится равным нулю, если $m \neq n$, поскольку в каждом члене¹⁾ оказывается один или больше интегралов типа

$$\int \psi_n \psi_m' d\tau, \quad \int \psi_n' \psi_m d\tau, \quad \int \psi_n \psi_m d\tau, \quad \int \psi_m' \psi_n' d\tau,$$

равных нулю. Следовательно, (96.15) равно нулю, что означает, что волны возбуждения не создают тока. При желании мы можем рассматривать волны возбуждения как незаряженные частицы, появившиеся в результате возбуждения кристалла и могущие двигаться в решётке. Это удобное рассмотрение впервые было введено Френкелем; он назвал эти мнимые частицы «экситонами».

1) Если эти интегралы не исчезают для ближайших соседей, то ток, хотя и будет отличаться от нуля, всё же будет очень мал, что соответствует передвижению электрона на атомное расстояние.

Правила отбора для оптических переходов от основного состояния Ψ_0 к возбуждённому состоянию Ψ_k определяются интегралом

$$\int \Psi_0^* \left(\sum_i \text{grad}_i e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \Psi_k d\tau (x_1, \dots, z_n), \quad (96.17)$$

где по i суммируют по всем N электронам, а $\boldsymbol{\eta}$ — волновой вектор светового кванта¹⁾. Подставляя Ψ_k из уравнения (96.11), мы получим новое выражение для (96.17):

$$\sqrt{N} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \int \Psi_0 \text{grad} e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}} \Psi_n d\tau (x_1, \dots, z_n), \quad (96.18)$$

где \mathbf{r} есть радиус-вектор любого электрона. Если использовать Ψ в виде детерминанта, то интеграл в этом уравнении сводится к

$$\frac{1}{N} \int \phi_n \text{grad} e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}} \phi'_n d\tau (x, y, z), \quad (96.19)$$

что определяет правила отбора оптических переходов для изолированных атомов. Обычно $\boldsymbol{\eta}$ настолько мало, что $e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}}$ не изменяется значительно в пределах одного атома, так что $e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}}$ можно заменить на $e^{-2\pi i \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r}(n)}$. Таким образом, (96.17) принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_n e^{2\pi i (\mathbf{k} - \boldsymbol{\eta}) \cdot \mathbf{r}(n)} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \int \phi_n \text{grad} \phi'_n d\tau &= \\ &= \sqrt{N} \left(\int \phi_n \text{grad} \phi'_n d\tau \right) \delta \mathbf{k}_{\boldsymbol{\eta}}. \end{aligned} \quad (96.20)$$

Отсюда можно заключить, что для того, чтобы вероятность перехода была отлична от нуля, необходимо, чтобы

$$\mathbf{k} = \boldsymbol{\eta}, \quad (96.21)$$

а возбуждённое состояние ϕ'_n было одним из тех состояний, переход к которым из ϕ_n разрешён. Поскольку $\boldsymbol{\eta}$ очень мало, (96.21) эквивалентно условию, что $\mathbf{k} = 0$.

Если вместо системы, описанной выше, мы рассматриваем такую систему, как хлористый натрий, в которой возбуждён ион хлора, находящийся в кристалле, задача практического построения возбуждённых состояний усложняется благодаря тому, что ионы, образующие решётку, содержат более одного электрона. Это всё же не должно влиять на качественные результаты предыдущего рассмотрения: увеличение ширины возбуждённой полосы при увеличении взаимодействия между ионами и отсутствие тока, обусловленного волнами возбуждения.

Наинижешие состояния отрицательных ионов в простых ионных кристаллах s -подобны вследствие того, что эти ионы имеют заполненные

1) Оптические свойства, связанные с полосами возбуждения, рассматриваются в гл. XVII.

оболочки, в то время как первые возбуждённые состояния имеют p -подобную симметрию, как это было показано в предыдущем параграфе. Поскольку оптические переходы между этими типами уровней разрешены, условие (96.21) определяет правила отбора.

Ванниер¹⁾ предложил очень простой полуколичественный метод рассмотрения полос возбуждения в диэлектриках. Если удалить электрон с наивысшей заполненной полосы диэлектрика, то появится положительный заряд, который будет в состоянии двигаться почти свободно в неискажённой решётке. По схеме Блоха возбуждённый электрон не связан с положительной «дыркой» и также может двигаться почти свободно. «Дырка» и электрон будут притягиваться друг к другу на больших расстояниях с силой, подобной кулоновской. Ванниер показал, что полосы возбуждения аналогичны дискретным уровням атома водорода в том смысле, что в этих состояниях электрон и дырка движутся друг относительно друга по замкнутым орбитам. Различные уровни в данной полосе соответствуют различным смещённым уровням возбуждённого атома водорода. На основе этого представления Ванниер получил систему простых приближённых уравнений, из которых можно определить волновые функции и энергетические уровни экситона.

¹⁾ G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЯТИ ТИПОВ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

§ 97. Введение. Настоящая глава, в которой рассматривается электронная структура нормальных и возбуждённых состояний пяти типов твёрдых тел, является центральной главой этой книги; все предыдущие главы являются вводными. Большая часть этого рассмотрения является, по необходимости, качественной, и, повидимому, такое положение сохранится до тех пор, пока вычислительная техника не продвигается значительно вперёд. Таким образом, мы будем пользоваться одноэлектронным приближением во всех случаях, когда это не ведёт к качественно неправильным результатам. В других случаях мы будем применять метод, в котором используются энергетические уровни твёрдого тела в целом.

А. МЕТАЛЛЫ

§ 98. Общие замечания. Несмотря на то, что корреляционные члены, рассмотренные в главах IX и X, повидимому, важны для количественного определения некоторых свойств металлов, мало вероятно, чтобы они часто приводили к существенному изменению свойств. Возможные исключения появляются в связи с такими низкотемпературными эффектами, как, например, сверхпроводимость, которые в настоящее время не поняты полностью. По этой причине мы будем рассматривать валентные электроны простых металлов на основе зонного приближения. Многие свойства электронов d -оболочки также можно с качественной стороны рассматривать на основе этого приближения. Этот метод, однако, не вполне удовлетворителен, так как многие другие свойства электронов d -оболочки могут быть объяснены лучше на основе приближения Гайтлера-Лондона. Отсюда видно, что в этом случае ни одна из этих одноэлектронных схем не является вполне удовлетворительной и что следует рассматривать всю d -оболочку в целом. Такое более точное рассмотрение проведено только для немногих случаев, как, например, в теории ферромагнетизма с учётом спинов, развитой в главе XVI. В настоящее время обычно предполагается, что точное решение даёт тот же результат, что и одноэлектронные схемы, в тех

случаях, когда одноэлектронное рассмотрение даёт достаточно удовлетворительное описание явления.

§ 99. Простые металлы.

а) *Щелочные металлы.* В главе X мы уже рассмотрели большинство известных фактов, относящихся к электронным уровням щелочных металлов. Здесь мы приведём некоторые дополнительные данные.

Зонная структура натрия¹⁾ исследовалась различными авторами. Все результаты показывают, что запретные области очень узки и что эффективная масса электрона близка к единице. Согласно Шокли, исследовавшему решётку методом разбиения её на ячейки (см. § 73), в пределах точности этого метода можно считать электроны натрия свободными. Зонная структура, определённая Слэйтером, показана на рис. 189. Зависимость уровней энергии от межатомных расстояний изображена на рис. 190. Следует отметить, что полосы *s*- и *p*-уровней при действительных межатомных расстояниях большей частью перекрываются. Такое перекрытие *s*- и *p*-уровней характерно для всех металлов.

Рис. 189. Кривая $\epsilon(k)$ для направления [110] в натрия (сплошная линия). Пунктирная линия — парабола — изображает энергию свободных электронов. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Слэйтеру.)

Бардиен²⁾ указал, что обменные члены очень сильно влияют на плотность электронных уровней вблизи края заполненной области, если электроны почти свободны. В этом случае обменная энергия

$$\epsilon_{обм} = -0,306 \left(2 + \frac{1 - \frac{k^2}{k_0^2}}{\frac{k}{k_0}} \ln \left| \frac{k_0 + k}{k_0 - k} \right| \right) \frac{e^2}{r_s}, \quad (99.1)$$

так что общая зависимость энергии электрона от k выражается соотношением

$$\epsilon(k) = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \epsilon_{обм}. \quad (99.2)$$

¹⁾ E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934); J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794 (1934); Rev. Modern Phys. **6**, 209 (1934).

²⁾ I. Bardeen, Phys. Rev. **50**, 1098 (1936).

Число уровней, имеющих значение k в пределах от k до $k + dk$,

$$dn = 8\pi k^2 V dk = 8\pi k^2 V \frac{1}{d\varepsilon} d\varepsilon. \quad (99.3)$$

Из рис. 167 можно видеть, что производная $\frac{d\varepsilon_{обм}}{dk}$ бесконечна при k , равном k_0 . Таким образом, плотность уровней при $k = k_0$ много меньше

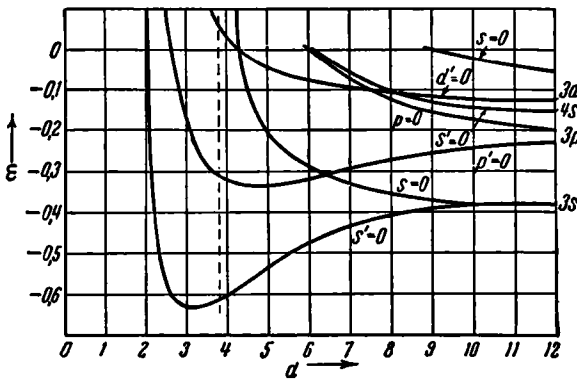


Рис. 190. Зависимость уровней энергии натрия от межуатомного расстояния d . Следует отметить, что s - и p -полосы сильно перекрываются точно при тех значениях d , которые наблюдаются на опыте. Такое поведение характерно для простых металлов. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Слэйтеру.)

той, которая была бы в случае простой параболической зависимости ε от k . Из того, что электронная удельная теплоёмкость должна быть пропорциональна плотности уровней в этой области, следует, что удельная теплоёмкость электронного газа, при учёте обменного взаимодействия, должна быть меньше значения

$$k \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_0},$$

выведенного в § 27. Действительно, Бардин показал, что удельная теплоёмкость должна изменяться как $-(\ln T)/T$ при низких температурах, если $\varepsilon(k)$ имеет вид (99.2). Удельная теплоёмкость щелочных металлов при низких температурах не измерена настолько точно, чтобы проверить это соотношение. Возможно, что корреляционный член сможет компенсировать обменный эффект¹⁾.

¹⁾ Эта возможность была указана Е. Wigner'ом, Trans. Faraday Soc. 34, 678 (1938).

Это бесконечное значение первой производной обменной энергии сопровождается особенностью второй производной. Действительно, среднее значение второй производной (99.1) стремится к бесконечности как $\ln |k_0 - k|$ при $k \rightarrow k_0$; это указывает на то, что при абсолютном нуле электронная масса самых верхних электронов в полосах Ферми стремится к нулю. Эту особенность обычно игнорируют при вычислении таких эффектов, как проводимость и диамагнетизм (см. гл. XV и XVI), вследствие неопределённости влияния корреляции. Такое игнорирование, повидимому, оправдывается при комнатной температуре, так как полученные результаты обычно находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Зонная структура лития¹⁾ исследована Мильмаином при помощи метода ячеек. Его результаты показывают, что в этом случае эффективная масса электрона больше единицы, как мы это уже видели в § 78. Во всех других отношениях зонная схема лития подобна зонной схеме натрия.

Матричные элементы, определяющие вероятность переходов при оптической абсорбции, равны нулю для полностью свободных электронов и, несомненно, малы для почти свободных электронов в щелочных металлах. Если бы это было не так, щелочные металлы были бы, вероятно, окрашены, так как первый дозволенный переход типа $k \rightarrow k + K$ должен появляться при 1,5 eV в натрии и примерно при 2 eV в литии согласно зонным диаграммам для этих металлов.

б) *Благородные металлы: медь, серебро и золото.* Одновалентные благородные металлы отличаются от щелочных металлов тем, что в атомной конфигурации, соответствующей каждому из них, валентный электрон следует непосредственно за полностью заполненной d -оболочкой. Эти d -уровни лежат так близко к s -уровням, что такие конфигурации, как $3d^{10}4s$ и $3d^9 5s^2$, для свободных атомов разнятся примерно на 1,5 eV. Если атомы собраны в решётку, s - и p -уровни расщепляются на перекрывающиеся полосы. Естественно, что d -электронная полоса уже, чем s - p -полоса вследствие того, что d -электроны частично экранируются другими.

Первое исследование d -полосы было проведено Круттером²⁾, который применил к меди метод ячеек. При вычислении s - p -полос он предполагал, что поле внутри каждой ячейки определяется свободным ионом Cu^+ ; при вычислении d -полосы он использовал поле, полученное из $3d^9 4s$ -конфигурации атомных волновых функций Хартри для меди. Принимая во внимание изложенное в главе X, мы можем сказать, что эти упрощения имеют смысл для полуколичественного исследования. Рис. 191 и 192 показывают зависимость полос от межуатомных расстояний и структуру приведённых зон в направлении [110] при на-

¹⁾ J. Millman, Phys. Rev. 47, 286 (1935).

²⁾ H. M. Krutter, Phys. Rev. 49, 664 (1935).

блюдаемом периоде решётки. Второй рисунок показывает, что граница заполненной области лежит много выше наивысших уровней d -полосы, так что эта полоса полностью заполнена. Сомнительно, однако, будет ли d -полоса в действительности так же широкая, как это следует из работы Круттера. Хартри пренебрёг для меди обменным и корреляционным членами при выводе выражения для поля, которое используется при вычислении

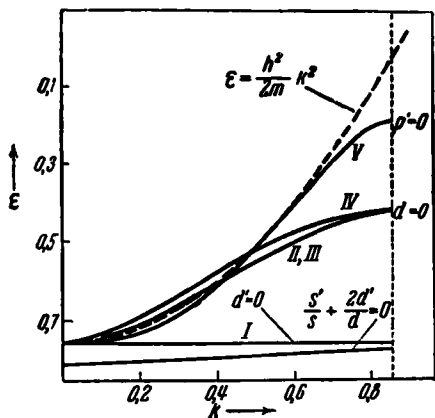


Рис. 191. Кривые $\epsilon(k)$ для направления [110] в меди. Пять ветвей I—V встречаются при $k=0$, давая пятикратно вырожденную точку. Кривая V соответствует s - p -полосе в простых металлах и близка к соответствующей кривой для свободных электронов. В действительности все уровни являются смесью s -, p - и d -состояний. Кривые от I до IV и нижняя кривая соответствуют d -полосе. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Круттеру.)

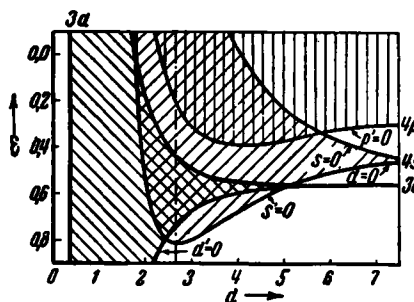


Рис. 192. Зависимость полос энергии меди от межатомного расстояния a . Видно, что s -, p - и d -полосы существенно перекрываются при действительном межатомном расстоянии. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Круттеру.)

этих волновых функций, вследствие чего они простирались на большее расстояние от ядер и перекрывались больше, чем им следовало. Согласно результатам Круттера, пять $\epsilon(k)$ кривых d -полос сходятся при $k=0$. Это вырождение возникает вследствие применения Круттером приближённого метода ячеек, тогда как при более точном решении уровни расщепляются на двукратно и трёхкратно вырожденные уровни¹⁾.

Красноватый цвет меди связан с оптически возбуждаемым электронным переходом от d -полосы к s - p -полосе. Согласно результатам Круттера, минимальная разность между уровнями, для которых переход

1) Это можно получить из рассмотрения волновых функций кристалла с помощью теории групп. Кубический кристалл не может иметь волновые функции для $k \rightarrow 0$ более чем троекратно вырожденные. Таким образом, пятикратно вырожденная атомная d -функция расщепляется на двукратно и трёхкратно вырожденные уровни.

разрешён, является величиной порядка 3eV в направлении $[100]$, что должно вызвать сильное поглощение в голубой части видимого спектра. Из того, что серебро значительно слабее окрашено по сравнению с медью, мы можем заключить, что разность между d - и s -полосами

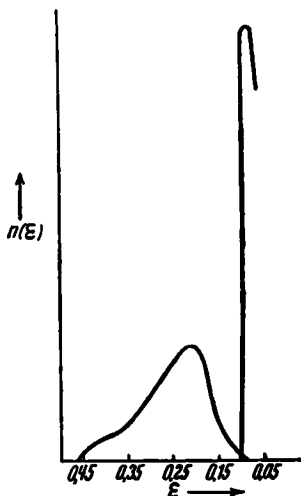


Рис. 193. Плотность энергетических уровней в кальции. Значения для первой и второй зон изображены отдельно. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Круттеру и Маннингу.)

кристаллографических направлениях, но появляется в направлении $[021]$. Рис. 193 показывает зависимость плотности уровней от энергии для первой полосы и частично для второй. Согласно этим результатам величина перекрытия действительно очень мала, и это указывает на то, что кальций, подобно бериллию, по своим свойствам весьма близок к изолятору.

§ 100. Металлы с неправильной структурой. Мотт и Джонс³⁾ провели детальное исследование зонной структуры ртути, белого олова и висмута, которые имеют необычные структуры валентного типа. Обнаружено, что во всех этих металлах граница заполненных энергетических уровней очень близка к границе основной зоны, т. е. к

для этого металла больше. Повидимому, эта разность снова уменьшается для золота, так как золото тоже окрашено.

Тиббс¹⁾ провёл аналогичные вычисления для меди и для серебра с более детальным учётом электронов проводимости.

в) *Кальций.* За исключением бериллия, который был рассмотрен в § 81, единственное подробное исследование зонной структуры щёлочно-земельных металлов проведено только для кальция Круттером и Маннингом²⁾. Этот металл обладает графцентрированной кубической решёткой, и все методы и приближения, использованные для получения энергетических данных, аналогичны методам и приближениям Круттера для меди.

Щёлочно-земельные металлы должны быть диэлектриками при больших междоатомных расстояниях, так как их атомы в нормальном состоянии имеют заполненные оболочки. При наблюдаемом междоатомном расстоянии проводимость возникает благодаря перекрытию s -, p - и d -полос. Маннинг и Круттер нашли, что такое перекрытие не имеет места в трёх главных

1) S. R. Tibbs, Proc. Camb. Phil. Soc. **34**, 89 (1938).

2) M. F. Manning a. H. M. Krutter, Phys. Rev. **51**, 761 (1937).

3) N. F. Mott a. H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, стр. 162 и далее.

границе, соответствующей плоскости, сильно отражающей рентгеновские лучи. Вследствие того, что разрывы между энергетическими уровнями, повидимому, больше в металлах данного типа (см. § 62), в этих металлах имеет место только малое перекрытие заполненных и незаполненных зон. Кальций, рассмотренный в разделе в) предыдущего параграфа, является одним из простых представителей этого типа. Рис. 194 показывает контуры основной зоны для решётки висмута, имеющей пять электронов на атом.

Таким образом, наличие у «нерегулярных» металлов почти заполненных полос даёт весьма удовлетворительное феноменологическое объяснение тому, что их свойства лежат между свойствами идеальных металлов и кристаллов валентного типа. Разрывы между уровнями в идеальных валентных кристаллах достаточно велики, чтобы предотвратить слияние занятых и незанятых зон, поскольку эти кристаллы являются изоляторами. С другой стороны, у идеальных металлов эти разрывы очень малы. Вследствие того, что расстояния между уровнями в нерегулярных металлах являются средними по отношению к этим двум случаям, можно ожидать, что и другие свойства будут промежуточными.

Почему нерегулярные металлы образуют структуры, которые обладают почти заполненными полосами, а не структуры с более металлическими свойствами, можно точно выяснить только путём вычисления энергии решёток с неметаллической и типично металлической структурами, как это было проделано в случае водорода (см. § 79). Вследствие того, что такие вычисления до сих пор не проведены, мы должны удовлетвориться в настоящее время ответом химического характера. Атомы, образующие решётку нерегулярных металлов, похожи на атомы водорода, которые предпочитают образовывать структуру, аналогичную валентным кристаллам *).

§ 101. Переходные металлы. Мотт¹⁾ и Слэйтер²⁾ использовали зонную модель как основу для качественного рассмотрения переходных металлов в целом. В этой модели используются два типа полос — широкая с малой плотностью полоса валентных состояний, которая возни-

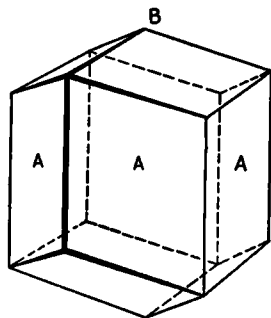


Рис. 194. Границы главной зоны для висмута. Зона содержит 10 n состояний, так что она почти заполнена. Предполагается, что перекрытие уровней этой зоны и соседней имеет место в точках А. (По Джонсу.)

*) Структура кристаллического водорода — молекулярная. Уклонение от идеально-металлической структуры сказывается в образовании молекул H_2 . (Прим. ред.)

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).

²⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537 (1936); Journ. Applied Phys. 8, 385 (1937).

кает благодаря s - и p -атомным состояниям, и узкая полоса с высокой плотностью d -электронов (рис. 195). Эта схема уровней имеет место для меди, как мы видели в § 99. Существенное различие между медью и переходными металлами заключается в том, что в последних d -полоса заполнена неполностью.

Одно из важных свойств переходных ферромагнитных металлов, заключающееся в том, что для них гиромангнитное отношение равно примерно 2, легко объясняется зонной теорией. В ферромагнетиках

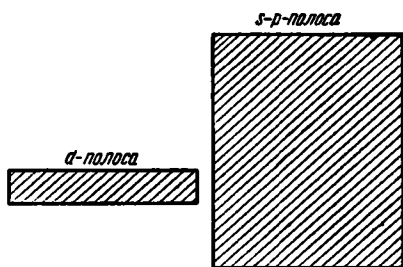


Рис. 195. Схематическое изображение относительного положения и ширины d -полосы и s - p -полосы (ср. рис. 192 для меди). Узкая d -полоса соответствует десяти электронам на атом, тогда как s - p -полоса — только двум.

при намагничивании может быть индуцирован механический момент; отношение магнитного момента, выраженного в магнетонах Бора, к механическому моменту, выраженному в \hbar , и называется гиромангнитным отношением¹⁾. Это отношение должно равняться единице, если магнитный момент возникает только благодаря орбитальному движению (см. гл. V); если же магнитный момент возникает благодаря спине электрона, то отношение должно быть равно 2; если же он возникает благодаря комбинации спинового и орбитального моментов, то отношение должно лежать между 0 и 2. Тот факт, что величина этого отношения обычно бывает близка к 2 (например, для железа она составляет 1,93), показывает, что большинство орбитальных моментов, которыми обладают d -электроны в свободных атомах, «гасятся» при переходе от газа к твёрдому телу, так что остаётся преимущественно спиновый магнитный момент. В зонной схеме²⁾ орбитальным моментом пренебрегают, так как в этом случае зоны симметрично заполнены таким образом, что электроны могут быть отнесены к двум группам, движущимся в противоположных направлениях с равными скоростями. Точные измерения, аналогично приведённым выше данным для железа, показывают, что орбитальный момент гасится неполностью; это указывает на то, что зонная аппроксимация не вполне точна.

Метод ячеек применён детально только к одному переходному металлу — вольфраму; этот случай будет рассмотрен позднее в разделе б). Слэйтер, однако, использовал систему уровней, вычисленных Крутте-

¹⁾ См. E. G. Stoner, *Magnetism and Matter*, London, 1934; см. также S. J. Barnett, *Rev. Mod. Phys.* 7, 129 (1935).

²⁾ Это детально рассмотрено в статье Н. Вроок, *Phys. Rev.* 58, 570 (1940).

ром для меди, для того, чтобы рассмотреть некоторые подробности для сплавов металлов группы железа, предполагая, что относительные положения d - и s - p -полос изменяются незначительно для металлов этой группы (см. § 103). Плотность уровней в s -, p - и d -полосах показана на рис. 196; вертикальные линии указывают степень заполнения этих уровней в переходных металлах с различными числами электронов на атом.

а) *Переходные металлы группы железа.* Рассмотрим теперь отдельные свойства переходных металлов группы железа на основе зонной картины.

1. Сцепление. Одно из наиболее замечательных свойств энергии сцепления переходных металлов, непосредственно предшествующих меди, серебру и золоту, заключается в том, что для них эта энергия, как правило, больше энергии сцепления одновалентных металлов. Эта особенность иллюстрируется следующей табличкой:

Ni	85	ккал/моль	Cu	81	ккал/моль
Pd	110	ккал/моль	Ag	68	ккал/моль
Pt	127	ккал/моль	Au	92	ккал/моль

Мотт предложил следующую качественную интерпретацию этого факта. Для всех этих металлов сцепление в основном определяется электронами s - p -полос, так как d -оболочки почти заполнены. Фукс оценил взаимодействие, обусловленное d -оболочкой для меди (см. § 80), и нашёл, что оно должно быть порядка 0,5 eV на атом. Если предположить, что электронные уровни для группы переходных металлов примерно те же, что для простых металлов, непосредственно следующих за ними (например, в случае железо — медь), то следует ожидать, что различие в свойствах связи происходит благодаря различию способов заполнения уровней. Рассмотрим железо, кобальт, никель и медь. В первых трёх случаях d -полоса заполнена неполностью, а s - p -полоса, повидимому, заполнена в такой же степени, как и d -полоса. Так как плотность d -уровней очень высока, то это означает, что и s - p -полоса

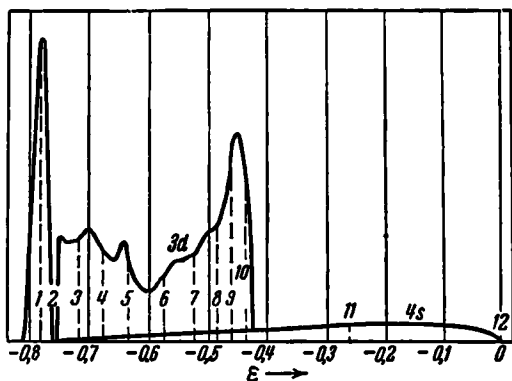


Рис. 196. Плотность уровней в металлах группы железа. Вертикальными линиями изображена степень заполнения уровней для элементов, имеющих указанное число электронов на атом. Таким образом, d -полоса полностью заполнена в меди (11 электронов) и неполностью в никеле (10 электронов). Эта кривая построена на основе работы Круттера для меди. По абсциссе отложены единицы Ридберга. (По Слэйтеру.)

заполнена в каждом случае примерно до той же самой точки, если предположить, что относительные положения двух полос не меняются. С другой стороны, d -полоса меди заполнена целиком, так что дополнительные электроны заполняют s - p -полосу до точки, лежащей выше вершины d -полосы. Мотт указал, что нижний край s - p -полосы, вершина заполненной области и средняя энергия на атом в меди связаны так, как это показано на рис. 197, где кривая I — нижняя граница s - p -полосы, кривая II — вершина заполненной области, кривая III —

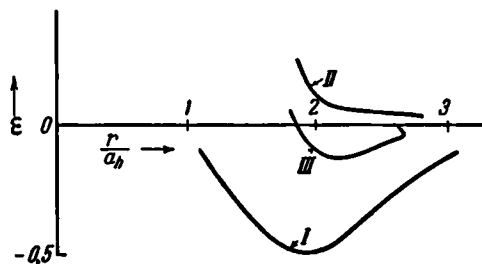


Рис. 197. Схематическое изображение энергии электронов в меди. Кривая I — нижняя граница s - p -полосы; кривая II — вершина заполненной полосы; кривая III — средняя энергия. Мотт указал, что кривая III понижается, если число электронов в s - p -полосе уменьшится.

средняя энергия; нуль энергии относится к состоянию, когда все атомы находятся друг от друга на бесконечных расстояниях. Вследствие того, что электроны, лежащие в области между кривыми II и III, имеют энергию выше средней, можно ожидать, что кривая III должна понизиться, если электроны в верхней части заполненной области удаляются или переходят на более низкие уровни. Согласно зонной модели эти электроны для переходных

металлов в основном удалены, следовательно, можно ожидать, что в этих случаях кривые II и III проходят ниже, чем у меди. Следует отметить, что этот аргумент можно использовать только при качественном рассмотрении, так как изменение в заполнении одноэлектронных уровней связано с изменением в энергии обмена и энергии корреляции, которое не может быть включено в простую диаграмму энергии.

Другими авторами¹⁾ было предположено, что по крайней мере часть сил сцепления переходных металлов обусловлена понижением центра тяжести занятых d -уровней при переходе от свободного атома к твердому телу. Недавняя работа по вольфраму, которая будет рассмотрена ниже, указывает на то, что этот эффект является, повидимому, наиболее важным источником энергии сцепления в платиновой группе переходных металлов. Насколько это важно для группы железа, покажет будущее.

Кроме того, Паулинг²⁾, основываясь на эмпирических данных о свойствах переходных металлов, предположил, что отдельные волновые функции d -электронов комбинируются с s - p -функциями и образуют

¹⁾ F. Seitz and R. P. Jonson, Journ. Applied Phys. 8, 84, 186, 246 (1937).

²⁾ L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938).

схему уровней, в которой имеется большее число валентных электронов на атом, чем в случае одной $s-p$ -функции на атом, как в предложенной Круттером зонной схеме для меди. Принципиально допущение Паулинга эквивалентно тому, что в переходных металлах предполагается наличие двух типов полос d -электронов — широкой полосы (рис. 198), которая подобна $s-p$ -полосе, но содержит 2,6 из пяти d -электронов с данным направлением спина на атом, и узкой полосы, которая содержит оставшиеся 2,4 электрона на атом. Функции (типа А), соответствующие первому классу электронов, аналогичные $s-p$ -функциям, ответственны за большую энергию сцепления переходных металлов вследствие того, что их существование предполагает увеличение числа электронов связи в металле, в то время как второй класс функций (типа В) ответственен за магнитные свойства, как это будет описано в разделе 2. В § 99 в связи с работой Круттера по меди было указано, что пять d -зон должны расщепиться на две отдельные системы, содержащие две и три

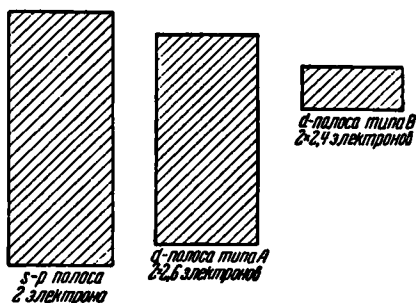


Рис. 198. Полосы энергии металлов группы железа согласно Паулингу. $s-p$ -функции в комбинации с отдельными d -функциями образуют две широкие полосы, именно левую полосу, которая обозначена как $s-p$ -полоса, но которая содержит смесь d -функций, и d -полосу типа А, которая имеет 2,6 электрона данного спина на атом. Полоса d -электронов типа В — узкая и имеет 2,4 электрона на данного спина на атом.

зоны соответственно (см. сноску, стр. 449), и что приближение Круттера не даёт такого расщепления. Возможно, что схема уровней Паулинга может быть получена из схемы Круттера, если применить зонную аппроксимацию с большей степенью точности. Однако, как мы увидим в § 104, уровни, определённые экспериментально, не согласуются, повидимому, с предположениями Паулинга.

2. Заполнение уровней у ферромагнитных элементов. Этот вопрос ранее был рассмотрен в § 27 главы IV, где мы использовали зонную теорию для объяснения низкотемпературных удельных теплоёмкостей переходных металлов. Там было принято, что в ферромагнитных элементах половина d -полосы, связанная с одним направлением электронных спинов, полностью заполнена и что интенсивность магнитного насыщения, выраженная в магнетонах Бора на атом, равна числу Δn_d незанятых уровней на атом в другой половине d -полосы. Из этой гипотезы можно также вычислить число электронов на атом n_v в $s-p$ -полосе. Если m — полное число d - и $s-p$ -электронов в атоме, то числа Δn_d , n_v и m должны удовлетворять соотношению

$$10 - \Delta n_d + n_v = m$$

или

$$n_v = m + \Delta n_d - 10.$$

Мы нашли, используя измерения моментов насыщения, что n_v соответственно равно 0,2, 0,7 и 0,6 для железа, кобальта и никеля. Пер-

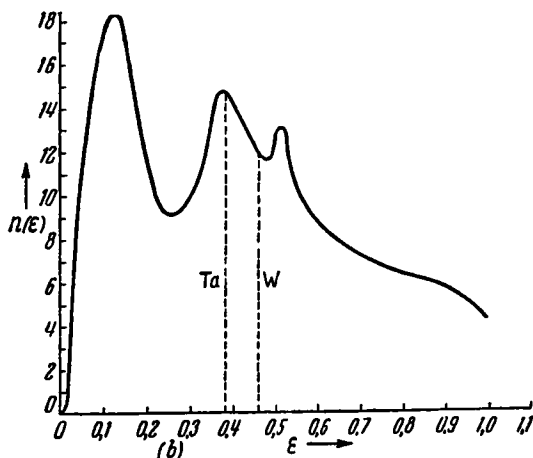
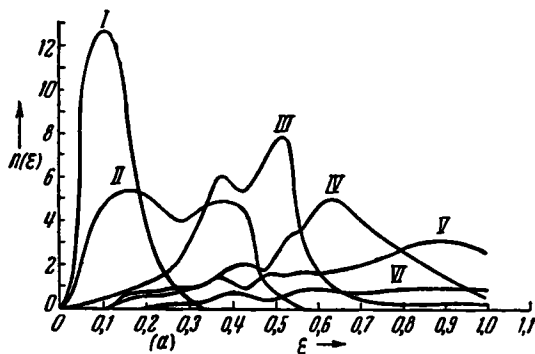


Рис. 199. Кривые $n(\varepsilon)$ для пяти d -зон и одной s - p -зоны вольфрама. Энергетическая шкала дана в единицах Ридберга. (По Маннингу и Ходорову.)

вое значение, несомненно, слишком мало, если объяснять энергию сцепления железа энергией s - p -электронов, в то время как другие два значения разумны. Такое малое значение n_v заставляет думать, что в этом случае либо половина d -полосы не заполнена, либо d -полоса в железе лежит ниже, чем для металлов, следующих за ним, и энергия сцепления связана с этим понижением. Вторая возможность не лишена смысла, ибо, как мы упомянули выше, энергия сцепления вольфрама [см. раздел б) этого параграфа], по-видимому, полностью связана с поведением d -полосы. Первая возможность легко объясняется на основе предположения Паулинга, так как в железе полоса В-типа должна полностью израсходовать 2,4 электрона на атом, имеющих одно направление спина, а 0,2 электрона на атом с другим направлением спина должны быть удалены, в то время как в никеле и кобальте только часть электронов в половине этой полосы должна быть удалена. Мы не в состоянии разрешить эту альтернативу на основе наших знаний об энергетических уровнях, однако в последующем рассмотрении мы предположим, что справедливо первое допущение.

Такое малое значение n_v заставляет думать, что в этом случае либо половина d -полосы не заполнена, либо d -полоса в железе лежит ниже, чем для металлов, следующих за ним, и энергия сцепления связана с этим понижением. Вторая возможность не лишена смысла, ибо, как мы упомянули выше, энергия сцепления вольфрама [см. раздел б) этого параграфа], по-видимому, полностью связана с поведением d -полосы. Первая возможность легко объясняется на основе предположения Паулинга, так как в железе полоса В-типа должна полностью израсходовать

Как мы увидим в главе XVI, схема Гайтлера-Лондона была довольно успешно применена для рассмотрения сил, обусловленных спинами в ферромагнетиках. Поскольку это приближение не даёт удовлетворительного объяснения низкотемпературных электронных теплоёмкостей для переходных металлов, оно не может заменить полностью зонную теорию.

3. Парамагнитные переходные металлы. Мы уже видели в § 29, что зонная теория не может объяснить даже полуколичественно ни удельную теплоёмкость, ни магнитную восприимчивость парамагнитных переходных металлов. Это ещё раз подтверждает высказанное выше утверждение относительно ограниченной применимости зонной аппроксимации в случае электронов *d*-оболочки.

б) *Вольфрам*. Зонная структура металлического вольфрама была исследована Маннингом и Ходоровым¹⁾. Вольфрам, обладающий объёмноцентрированной решёткой, имеет шесть валентных электронов и только что заполненную *d*-оболочку, окружающую остов с конфигурацией благородного газа. Эти авторы предположили, что *f*-оболочка не изменяется при образовании связей в твёрдом теле, и получили волновые функции и уровни энергии для остающихся шести электронов на атом. В первом приближении эффективное поле для этих электронов было найдено из распределения заряда, полученного при вторичной нормализации тех частей волновых функций свободных атомов, которые лежат внутри атомных сфер в решётке. Затем с помощью этого поля вычислялись волновые функции валентных электронов и контуры поверхности $\epsilon(\mathbf{k})$. Второе приближение для плотности заряда, полученное из результатов первого приближения, использовалось для вычисления нового поля. Это второе приближение было уже почти самосогласованно.

n(ϵ)-кривые для шести нижних зон изображены на рис. 199, *a*. Серия кривых, помеченных римскими цифрами I—V, соответствует пяти *d*-полосам, а кривая VI соответствует *s*-*p*-полосе. Полная *n*(ϵ)-кривая для всех шести полос дана на рис. 199, *b*. Границы заполненной области для вольфрама и соседнего элемента тантала отмечены вертикальными линиями. Согласно этим результатам, число электронов в *s*-*p*-полосе есть величина порядка 0,1 электрона на атом в обоих этих металлах. Маннинг и Ходоров получили, что центр заполненной области примерно на 8 eV ниже средней энергии занятых уровней свободных атомов. Эти результаты указывают на то, что большая энергия сцепления вольфрама (210 ккал/моль) обусловлена тем, что практически все шесть валентных электронов могут занимать низкоэнергетическую часть *d*-полосы. Затем они предполагают, что доля энергии сцепления, происходящая от *s*-*p*-электронов, которые ответственны в основном за сцепление в простых металлах, в этом случае незначительна.

1) M. F. Mapping and M. I. Chodorow, Phys. Rev. **56**, 787 (1939).

Используя вычисленные кривые $n(\epsilon)$, Маннинг и Ходоров оценили электронную теплоёмкость вольфрама и тантала с помощью уравнений, выведенных в главе IV. Наблюдённые и вычисленные значения даны в таблице LXXII.

Таблица LXXII. Сравнение вычисленных и наблюдённых электронных теплоёмкостей вольфрама и тантала
(в единицах 10^{-4} кал/град·моль)

	Теоретические значения	Экспериментальные значения	
		Низкая температура	Высокая температура
W	4,8 T	5,1 T
Ta	6,2 T	27 T	7 T

Низкотемпературное значение для тантала получено косвенно из измерения проводимости при температуре вблизи абсолютного нуля, а высокотемпературные значения получены путём вычитания теплоёмкости колебаний решётки ($3R$) и сомнительной поправки ($C_p - C_v$) из наблюдённых молярных теплоёмкостей. Рассмотрение этого вопроса можно найти в оригинальной статье Маннинга и Ходорова. Трудно сказать, указывает ли расхождение между низкотемпературными и высокотемпературными значениями на ошибку в простой теории теплоёмкости электронов, развитой в главе IV, или же оно обусловлено обработкой экспериментальных результатов. Во всяком случае, согласие между теоретическими и экспериментальными значениями теплоёмкостей при высоких температурах превосходно.

§ 102. Простые твёрдые растворы замещения. В экспериментальном обзоре главы I было показано, что правило Юм-Розери относительно электронной концентрации в сплавах связывает ширину областей фаз на диаграммах состояний различных систем в случае твёрдых растворов замещения. Это правило утверждает, что для ряда различных систем сплавов данная фаза появляется в пределах определённой электронной концентрации, рассчитанной на атом. В результате обширного исследования Джонс¹⁾ нашёл, что если правило Юм-Розери удовлетворено, то граница заполненной области уровней располагается вблизи границы главной зоны. Эти данные позволяют заменить правило Юм-Розери утверждением, что стабильные фазы сплавов имеют почти полностью заполненные системы зон*).

¹⁾ H. Jones, Proc. Roy. Soc. 144, 225 (1934); 147, 396 (1934); Mott a. Jones, *цит. выше*, гл. V.

*) См. С. Т. Конобеевский, Учёные Записки МГУ 24, 13 (1943). (Прим. ред.)

Как мы уже упомянули в § 100, отнюдь не ясно, почему системы с почти полностью заполненными зонами более стабильны, чем другие; этот факт ещё не получил вполне удовлетворительного объяснения.

Рис. 200 показывает поведение функции плотности состояний в зависимости от энергии вблизи границы зоны, где разрывы между полосами велики. С приближением к границе зоны плотность уровней в нижней зоне сначала возрастает вследствие того, что кривая $\epsilon(k)$ обращена выпуклостью вниз; после этого подъёма плотность начинает уменьшаться и падает резко

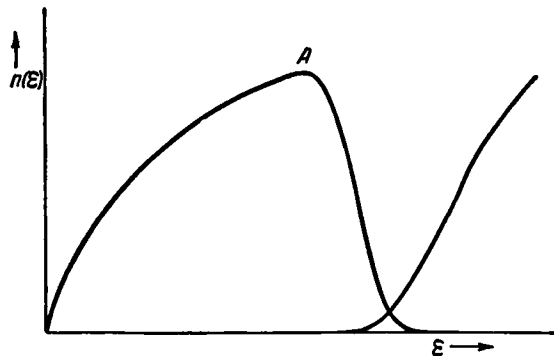


Рис. 200. Схематическое изображение плотности уровней в металлах вблизи границы главной зоны (ср. рис. 193 для кальция и рис. 175 для бериллия).

до нуля с тем, чтобы снова резко возрасти в следующей зоне, как это видно из рис. 200. Вследствие того, что твёрдые растворы замещения являются проводниками, можно заключить, что в этих сплавах соседние зоны перекрываются. Джонс предполагает, что максимум

A нижней зоны соответствует тому значению энергии, при котором граница области в пространстве волновых чисел касается границы зоны. Это предположение оправдывается подробным рассмотрением поведения кривых $\epsilon(k)$ для ряда зон при использовании упрощённой модели (см. § 65). Кроме того, Джонс постулирует, что стабильность фазы увеличивается, когда уровни заполняются до точки A, а затем быстро уменьшается вследствие того, что средняя величина дополнительной энергии много больше средней энергии всех электронов. Если это предположение справедливо, то значение электронной концентрации для точки A соответствует наиболее стабильному состоянию фазы.

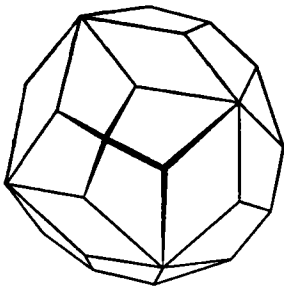


Рис. 201. Границы главной зоны для γ -фазы латуни. Эта зона содержит 90 электронов на кубическую элементарную ячейку. (По Джонсу.)

Обычно в простых системах твёрдых растворов замещения встречаются четыре типа фаз: α -фаза имеет гранецентрированную кубическую решётку, β -фаза — объёмноцентрированную, γ -фаза — более сложную кубическую структуру, а η -фаза имеет плотно упакованную гексагональную решётку. Первые зоны для α -, β - и γ -фаз изображены в главе VIII. Для γ -фазы

главная зона изображена на рис. 201. Эта зона содержит 90 состояний на кубическую ячейку, состоящую из 52 атомов, или 1,731 состояния на атом. Электронная концентрация по Юм-Розери в этом случае равна $\frac{21}{13}$, или примерно 1,615. Джонс вычислил для каждой из этих четырёх фаз электронные концентрации, соответствующие точке А рис. 200, предполагая, что граничные поверхности энергии являются сферами. Полученные им значения приведены в таблице LXXIII параллельно со значениями Юм-Розери. Эти значения слегка различаются, но одинаково хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Т а б л и ц а LXXIII

Фазы	Данные Юм-Розери	Данные Джонса
α		1,362
β	$\frac{3}{2} = 1,5$	1,480
γ	$\frac{21}{13} = 1,615$	1,538
η	$\frac{7}{4} = 1,75$	1,7

§ 103. Сплавы, содержащие переходные металлы. Зонной теорией легко объясняются следующие свойства переходных металлов: 1) исчезновение ферромагнетизма при добавлении непереходных металлов с образованием твёрдого раствора и 2) зависимость магнитного момента насыщения ферромагнитных сплавов от атомного состава. Рассмотрим эти два вопроса совместно.

Если подобные фазы элементов группы железа, а также меди и цинка, имеют практически те же самые зонные структуры, то можно ожидать, что магнитные свойства этих сплавов будут зависеть главным образом от степени заполнения зон, т. е. от электронной концентрации. Для нахождения связи между электронной концентрацией и магнитным моментом насыщения мы воспользуемся следующими двумя положениями:

1. Число валентных электронов на атом в *s-p*-полосе у всех ферромагнитных металлов равно примерно 0,7. Если, кроме того, мы примем постулат Паулинга, то следует также допустить, что *d*-полоса типа А рис. 198, которая содержит 2,6 электрона на атом, заполнена или почти заполнена и что электроны удалены из полосы типа В или добавлены к ней.

2. Намагниченность насыщения (или магнитный момент насыщения), выраженный в единицах Бора на атом, приближённо равно числу «дырок»

на атом в *d*-полосе. Слово «приближённо» употреблено потому, что намагничение насыщения в железе, повидимому, меньше, как мы уже видели в § 101. В последующих параграфах мы попытаемся дать более детальное рассмотрение этого вопроса.

Прежде чем привести общую сводку результатов, рассмотрим два типичных случая. Предположим, что некоторые атомы никеля в никелевом образце заменены атомами меди. Вследствие того, что атом меди

имеет на один электрон больше чем никель, мы должны ожидать, что каждый добавленный атом меди будет производить такой же эффект, как если бы в зоны чистого никеля был добавлен один электрон. Эти дополнительные электроны входят в *d*-оболочку и должны уменьшить число «дырок» в пропорции: одна дырка на один атом меди. В чистом никеле имеется 0,6 дырок на атом, поэтому мы должны ожидать, что намагничение насыщения будет линейно уменьшаться с увеличением концентрации меди и обратится в нуль, когда доля атомов меди будет равна 0,6. Измерения Садрона показывают, что это действительно имеет место (см. рис. 54). Следует ожидать, что атомы цинка произведут удвоенный эффект по сравнению с атомами меди, так как цинк имеет два валентных электрона. Это также подтверждается.

Рассмотрим теперь сплав никеля и кобальта. Никель имеет 0,6 «дырок» на атом в *d*-полосе, а кобальт — приблизительно 1,7. Согласно зонной модели число «дырок» на атом в сплаве с атомной концентрацией никеля, равной *x*, будет

$$n_x = 0,6x + 1,7(1 - x), \tag{103.1}$$

так что магнитный момент насыщения должен быть равен n_x магнетонов Бора на атом. Как мы увидим ниже, в системе кобальт — никель это правило хорошо выполняется.

Рис. 202 показывает¹⁾ связь между намагничением насыщения на атом и числом дырок на атом для ряда твёрдых растворов замещения элементов группы железа. Число «дырок» на атом в *d*-полосе вычисляется с помощью уравнения типа (103.1) в предположении, что имеется 0,7 *s-p*-электронов на атом во всех переходных металлах, за исключе-

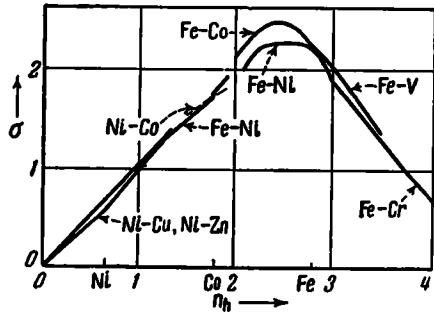


Рис. 202. Соотношение между намагничением насыщения, выраженным в магнетонах на атом, и числом дырок на атом. (По Слейтеру.)

¹⁾ J. C. Slater, Journ. Applied Phys. 18, 385 (1937).

нем никеля, который имеет 0,6. Предполагается, что непереходные элементы имеют отрицательные значения числа дырок, а именно 0,7 минус валентность соответствующего элемента (т. е. — 0,3 для меди и — 1,3 для цинка). Если α_a и α_b — числа «дырок» на атом в чистых металлах A и B , то число «дырок» на атом в сплаве, который содержит долю f_a A -атомов и f_b B -атомов:

$$n_h = \alpha_a f_a + \alpha_b f_b \quad (103.2)$$

аналогично (103.1). По оси абсцисс рис. 202 откладывается значение n_h , вычисленное из (103.2), а по оси ординат — магнитный момент насыщения на атом σ . Прямая линия соответствует строгой пропорциональности между этими двумя величинами. Следует отметить, что такое соотношение точно выполняется до значения n_h , равного 2,2. Затем экспериментальная кривая плавно загибается и снова приближается к оси абсцисс в виде почти прямой линии. Малое значение намагничения насыщения железа, о котором упоминалось в § 101, находится в согласии с этим перегибом. Предположение Паулинга о существовании A -типа и B -типа d -полос первоначально основывалось на этом факте, так как в его схеме полосы типа B соответствуют случаю полного удаления электронов с одним направлением спина при составе сплава, соответствующем пику кривой рис. 202, т. е. когда n_h равно примерно 2,4. Если двигаться дальше по направлению к железу, марганцу и хрому, то остающиеся электроны удаляются из полосы типа B , и σ линейно уменьшается.

Мотт и Джоис¹⁾ использовали эти же принципы для определения числа «дырок» в отдельных парамагнитных переходных металлах. Например, парамагнетизм палладия уменьшается при сплавлении его с золотом. Из того факта, что парамагнетизм исчезает, когда 0,55 атома палладия замещается атомами золота, эти авторы заключили, что палладий содержит 0,55 «дырок» на атом.

§ 104. Плотности уровней, определённые из мягких рентгеновских эмиссионных спектров. Экспериментальные значения плотности уровней валентных электронов в металлах могут быть получены из мягких рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров металлов²⁾. Такие кривые имеют важное значение для решения вопроса, может ли картина полос возбуждения быть применима как к металлам, так и к изоляторам, или же зонная аппроксимация пригодна только для качественного рассмотрения.

Допустим, что во внутренней оболочке иона металла недостаёт одного электрона. Мы можем описать уровни в этой внутренней оболочке в приближении Гайтлера-Лондона; обозначим через $\psi_l(r)$ волновую функцию отсутствующего электрона при локализации его около отдельного

¹⁾ Mott & Jones, *цит. выше*, стр. 199—200.

²⁾ См. статью H. W. Skinner, Reports on Progress in Physics, V (Cambridge University Press, 1939). Такая возможность впервые была указана Хаустоном, Phys. Rev. 38, 1797 (1931).

иона. Если представление Гайтлера-Лондона или экситонная схема пригодны для описания возбужденных состояний этого электрона, то должен появиться ряд дискретных уровней или серия непроводящих возбужденных состояний ниже границы ионизации; последняя соответствует началу уровней Блоха

(рис. 203). Таким образом, эмиссионные и абсорбционные спектры будут состоять из фона, соответствующего переходу между полосами Блоха и наименьшими уровнями, и дискретных линий, соответствующих переходу между возбужденными

уровнями и наименьшими уровнями. С другой стороны, если не существует полос возбуждения¹⁾ вследствие того, что полоса ионизации расширяется настолько, что поглощает их, то имеет место только ионизационный континуум. При переходе от одного из этих случаев к другому можно ожидать, что интенсивность дискретных линий сначала будет преобладать над интенсивностью ионизационной полосы, а затем их интенсивность уменьшится, и, наконец, линии исчезнут.

Мягкие рентгеновские эмиссионные спектры лития, натрия, бериллия, магния и алюминия, полученные экспериментально О'Брайеном и Скиннером²⁾ и Фарино³⁾, приведены на рис. 204. Полосы лития и бериллия возникают вследствие переходов на уровень $1s$ (K -полоса), а обе полосы магния и алюминия возникают, соответственно, от переходов к $1s$ -уровню и $2p$ -уровню (L_{III} полоса). В противоположность абсорбционным спектрам галогенно-щелочных соединений (см. § 95) эти спектры не содержат сильных дискретных линий; это свидетельствует о том, что уровни возбуждения

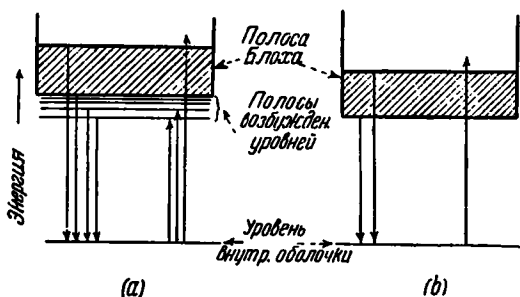


Рис. 203. В случае (а) имеют место полосы возбуждения для электронов внутренней оболочки, и можно ожидать появления как непрерывных полос, так и дискретных линий в эмиссионном спектре. В случае (б) полосы возбуждения поглощаются континуумом. Заштрихованная область изображает заполненную часть полос. Следует отметить, что занятые валентные уровни проявляют себя в эмиссионных спектрах, незанятые — в абсорбционных.

¹⁾ Отсутствие возбужденных уровней должно означать, что свободные электроны настолько сильно экранируют «дырку» в ионном остове, что потенциал недостаточно велик для разделения уровней. Количественное описание этого эффекта требует строгого рассмотрения многоэлектронной проблемы.

²⁾ Н. М. О'Брайан и Н. В. Б. Скиппер, Phys. Rev. **45**, 370 (1934).

³⁾ J. Farineau, Compt. rend. **203**, 540 (1936); **204**, 1108 (1937); **204**, 1242 (1937); **205**, 365 (1937); Nature **140**, 508 (1937). См. также список на стр. 467.

не выявляются. Чтобы определить, в какой мере низкоэнергетические части этих полос могут рассматриваться как следствие переходов из возбуждённых состояний, мы должны более подробно рассмотреть эмиссионную теорию.

Предположим ¹⁾, что периодические волновые функции могут быть выражены в виде

$$\psi_k = \chi_0(r) e^{2\pi i k \cdot r},$$

где χ_0 — некоторая s -функция в окрестности ядра. Тогда интенсивность

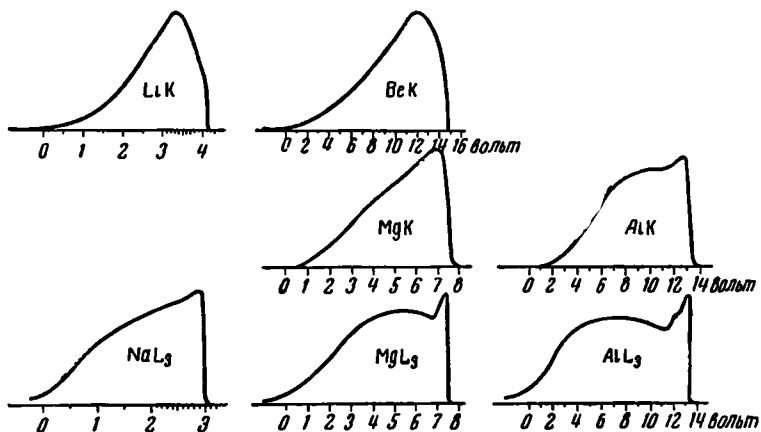


Рис. 204. Мягкие рентгеновские эмиссионные спектры различных металлов. (По Скиннеру.)

линии, испускаемой при переходе от ψ_k к ψ_f , пропорциональна

$$\left| \int \psi_k^* \text{grad } \psi_f \, d\tau \right|^2 \quad (104.1)$$

(см. § 43). Для малых значений k или r можем разложить экспоненту по степеням $k \cdot r$ и ограничиться только первыми двумя членами. Таким образом, (104.1) переходит в

$$\left| \int \chi_0 (1 - 2\pi i k \cdot r) \text{grad } \psi_f \, d\tau \right|^2. \quad (104.2)$$

Если ψ_f является p -функцией, то интеграл от члена с k равен нулю, и (104.2) переходит в не зависящее от k выражение

$$\left| \int \chi_0 \text{grad } \psi_f \, d\tau \right|^2. \quad (104.3)$$

Этот результат должен быть справедлив для достаточно больших значений k , поскольку ψ_f простирается на очень малую область вблизи

¹⁾ Houston, *цит. выше*; H. Jones, N. F. Mott а. H. W. Skinner, Phys. Rev. 45, 379 (1934).

ядра. Таким образом, интенсивность эмиссионной полосы как функция энергии должна зависеть только от плотности уровней и вследствие этого должна изменяться как $\sqrt{\epsilon}$ вблизи границы полосы со стороны малых энергий. С другой стороны, если ψ_f является s -функцией, член, соответствующий (104.3), равен нулю, а остающийся член может быть приведен к виду

$$k^2 \left| \int \chi_0 x \frac{\partial^2 \psi_f}{\partial x^2} \right|^2, \quad (104.4)$$

и это выражение изменяется как k^2 или как ϵ вблизи низкоэнергетической границы полосы. Вследствие того, что плотность уровней изменяется как $\sqrt{\epsilon}$ в этой области энергии, интенсивность полосы будет изменяться, как $\epsilon^{\frac{3}{2}}$.

L_{III} -эмиссионная кривая для натрия, алюминия и магния соответствует первому из этих двух случаев. Из рис. 204 ясно, что начальный подъем кривой интенсивности значительно меньше, чем для $\sqrt{\epsilon}$. Сравнение кривой $\sqrt{\epsilon}$ с действительной кривой для натрия¹⁾, которая ближе

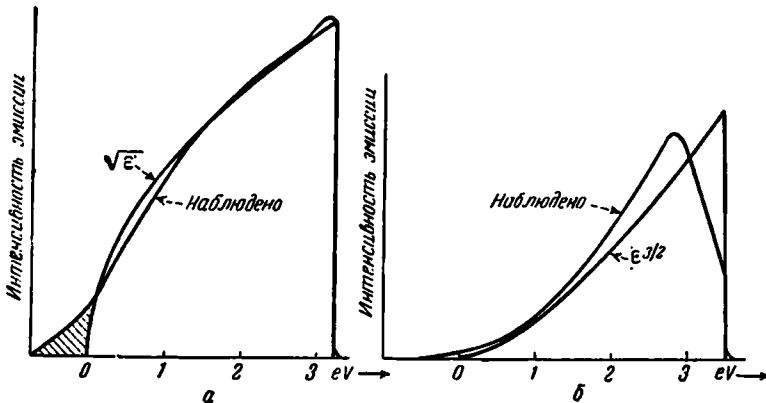


Рис. 205. *а* — сравнение распределения интенсивности в действительной эмиссионной полосе натрия с распределением, вычисленным из простой зонной теории. Предполагается, что заштрихованная область обусловлена наличием следов полос возбуждения. Энергетическая шкала дана в электрон-вольтах; *б* — сравнение действительной эмиссионной полосы лития и предсказанной по зонной теории.

других к этой кривой, дано на рис. 205, *а*. Очевидно, что это соответствует наличию следов полос возбуждения. Однако также возможно, хотя и мало вероятно, что эта область появляется благодаря фону, обу-

¹⁾ При этих сравнениях пренебрегают влиянием как обменного эффекта, так и эффекта корреляции на вычисленную ширину полосы, поскольку второй эффект, имеющий тенденцию компенсировать расширяющий эффект первого (см. сноску на стр. 447), известен не вполне точно.

словленному атомами включения. Вследствие того, что K -эмиссионные кривые рис. 204 соответствуют второму из этих двух случаев, они должны возрасти, как $\epsilon^{\frac{3}{2}}$. Рис. 205, б даёт для лития сравнение кривой $\epsilon^{\frac{3}{2}}$ и наблюдаемой кривой. Обрыв теоретической кривой в области больших энергий производится таким образом, чтобы ширина полосы была равна вычисленной в § 78. Расхождение кривых в области малых энергий можно объяснить, исходя из тех же предположений, что и в случае 205, а для натрия. Расхождение в области больших энергий означает, что действительная плотность уровней в литии не изменяется, как $\sqrt{\epsilon}$. Наличие пика, лежащего в области несколько меньших энергий на кривой лития, не получило удовлетворительного объяснения. Возможно, что это связано с резким изменением энергии обмена и энергии корреляции у вершины заполненной области; однако если это так, то не понятно, почему подобный пик не наблюдается у натрия. Если различие в характере кривых для лития и натрия реально, то можно ожидать, что для натрия электронная удельная теплоёмкость будет ближе к нормальной, чем для лития, так как плотность уровней в натрии ближе соответствует случаю полностью свободных электронов.

Интересно отметить, что кривая для бериллия на рис. 204 ведёт себя так, как если бы уровни отдельной зоны были полностью заняты; это указывает на то, что этот металл весьма близок к диэлектрику. Однако для магния и алюминия кривые ведут себя так, как если бы две зоны значительно перекрывались.

Таблица LXXIV. Наблюдённая и вычисленная ширина мягких рентгеновских эмиссионных полос (по Скиннеру).
(Теоретические значения соответствуют вычисленным в главе X. В скобках даны соответствующие значения для случая свободных электронов.)

	Наблюдённые значения в eV	Вычисленные значения в eV
Li	$4,1 \pm 0,3$	3,4
Na	$3,4 \pm 0,2$	3,2
Be	$14,8 \pm 0,5$	(13,8)
Mg	$7,6 \pm 0,3$	(7,2)
Al	$13,2 \pm 0,5$	(12,0)

Ширина некоторых эмиссионных полос, определённая О'Брайеном и Скиннером и другими, дана в таблице LXXIV. Там же дано сравнение с теоретическими значениями в тех случаях, когда они имеются. В остальных случаях в скобках даны значения

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

для совершенно свободных электронов.

Эмиссионные полосы металлов, имеющих заполненные или частично заполненные d -полосы, исследованы целым рядом авторов¹⁾, в том числе Бирденом, Шоу, Биманом, Зеуром, Гвиннером и Фарино. Кривые Фарино для никеля, меди и цинка изображены на рис. 206. Из того, что плотность уровней в d -полосе, повидимому, значительно выше, чем в s - p -полосе, можно заключить, что практически все эти структуры происходят из d -полосы. Характерной особенностью этих кривых является наличие одного пика для меди и никеля, а не двух, как это можно было ожидать из работы Круттера. Кривая Круттера дана на диаграмме меди пунктиром. Если бы этот пик был связан с d -полосой В-типа Пауллинга (см. рис. 198), то он должен был бы находиться ближе к обрыву кривых со стороны высоких энергий, по крайней мере в случае никеля. Предполагая, что эти кривые плотностей заслуживают доверия, мы должны заключить, что, во-первых, d -полоса несколько смещается при переходе от меди к никелю и, во-вторых, что одноэлектронное приближение, рассмотренное в предыдущих параграфах, недостаточно точно в применении к d -электронам. Кривые для меди и цинка значительно различаются; однако этого и следовало ожидать, поскольку симметрия кристаллов в этих двух случаях различна.

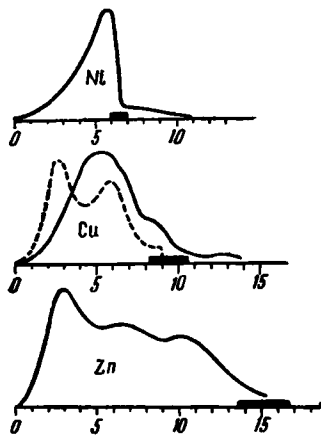


Рис. 206. Эмиссионные кривые для никеля, меди и цинка. Повидимому, эта эмиссия возникает главным образом благодаря d -полосе. Различие между медью и никелем заключается в основном в том, что медь имеет на один валентный электрон больше, чем никель. Цинк же имеет совсем иную кристаллическую структуру, так что и структура полос должна быть различной.

Б. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 105. Предварительный обзор. В предыдущей главе мы видели: во-первых, что наименьшее состояние идеального ионного кристалла приближенно можно описывать или по схеме Гайтлера-Лоидона или по зонной схеме; во-вторых, что нижние, непроводящие, возбужденные состояния можно рассматривать методом волн возбуждения, по крайней мере в случае галоидно-щелочных соединений; и, в-третьих, что более высокие возбужденные состояния можно рассматривать с помощью зонной схемы. В следующих параграфах мы применим эти приближения к кристаллам различных галоидно-щелочных соединений, оксидов

¹⁾ J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, 18 (1935); W. W. Veeman a. H. Friedman, Phys. Rev. **56**, 392 (1939); E. Saur, Z. Physik **103**, 421 (1936); E. Gwinner, Z. Physik **106**, 523 (1938).

щелочных земель и кристаллам сульфидов, экспериментальные свойства которых исследованы с достаточной полнотой. Первые два параграфа посвящены кристаллам с идеальной неискажённой решёткой; следующие относятся к идеальным кристаллам, имеющим искажения решётки, о которых в своё время будет сказано подробнее.

§ 106. Галоидно-щелочные соединения. Вычисления зонных структур проведены для двух галоидно-щелочных соединений — фтористого лития и хлористого натрия. Кроме того, были проведены

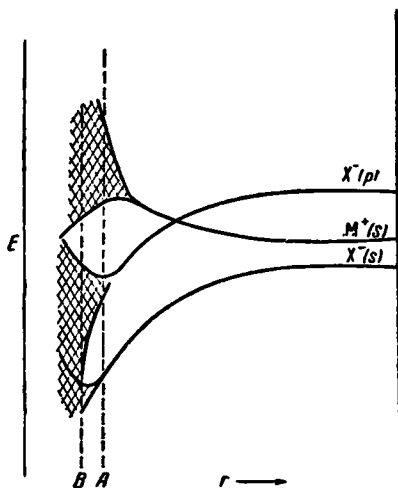


Рис. 207. Схематическое изображение превращения ионных уровней в полосы в ионных кристаллах в соответствии с зонной аппроксимацией. В точке *A* *s*- и *p*-полосы отрицательного иона ещё разделены, тогда как в точке *B* они перекрываются.

решётки *s*- и *p*-полосы разделены как друг от друга, так и от более высокой незаполненной полосы, которая связана с наименьшим уровнем иона металла. В приближении Гайтлера-Лондона ионные уровни не сливаются в полосы, а остаются дискретными, располагаясь приблизительно в центрах тяжести полос (см. § 64 относительно связи между энергетическими параметрами Гайтлера-Лондона и Блоха). Если квадраты *2s*-волновой функции атома лития и радиальной части *p*-функции иона фтора изобразить таким образом, чтобы центры распределений находились на расстоянии, равном расстоянию между ионами лития и фтора в кристалле, то оказывается, что электронные плотности, изображаемые кривыми распределения, перекрываются и что центр тяжести заряда нормального атома лития должен находиться в оболочке, окружающей ион галоида (см. рис. 83 для гидрида лития).

вычисления для гидрида лития, который очень близок к галоидно-щелочным соединениям, так как отрицательные ионы водорода ведут себя аналогично ионам галоида. В галоидно-щелочных соединениях восемь валентных электронов на элементарную ячейку полностью занимают внешние *s*- и *p*-оболочки отрицательных ионов. В зонной схеме те же электроны занимают четыре зоны, одна из которых связана адиабатически с ионными *s*-уровнями, а три другие — с ионными *p*-уровнями. Рис. 207 иллюстрирует расширение ионных уровней в полосы, когда ионы собраны в решётку. Уровни отрицательных ионов понижены, а уровни положительных ионов повышены вследствие поля Маделунга. Кроме того, уровни переходят в полосы, когда ионы начинают перекрываться. При наблюдаемых значениях постоянной

При рассмотрении хлористого натрия Шокли¹⁾ выбрал в качестве эффективного распределения заряда хлора распределение, описываемое нормированными волновыми функциями Хартри для иона хлора внутри сферы с объёмом, равным объёму элементарной ячейки хлористого натрия. Он предположил, что в любой момент вследствие корреляционных эффектов в этой ячейке находятся только восемь электронов, и вычислил эффективное поле внутри сферы для данного электрона, принимая в расчёт заряд остальных семи электронов. За эффективное поле электрона, находящегося недалеко от иона натрия, принималось

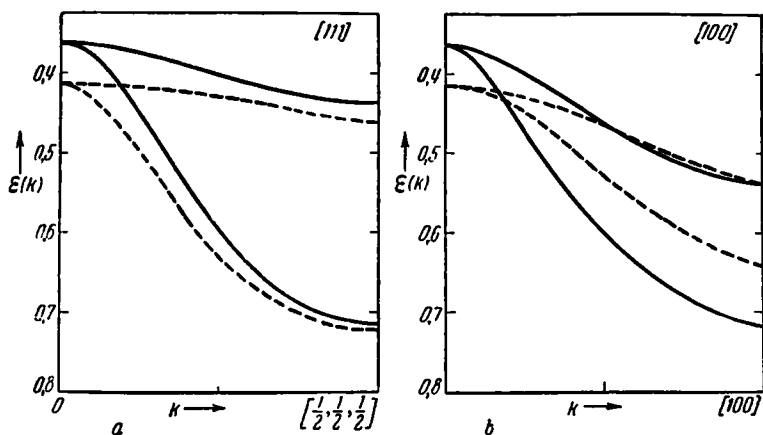


Рис. 208. *a* — кривая $\epsilon(k)$ для направления $[111]$ в хлористом натрии. Даны только кривые для p -полосы. Сплошные кривые соответствуют результатам, полученным при пренебрежении волновыми функциями натрия; пунктирные кривые соответствуют наиболее точному расчёту, приведённому в тексте. *b* — аналогичные кривые для направления $[100]$. (По Шокли.)

поле ионного остова, используемое при вычислениях для случая металлического натрия. К этим эффективным полям ионов Шокли добавил поле Маделунга окружающих ионов. Кроме того, из поля ионного остова натрия он вычел поле, создаваемое одним электроном, который равномерно «размазан» по шести окружающим галоидным ионам. Предполагается, что недостающий электрон принадлежит иону натрия. Граничные условия для волновых функций задавались тремя различными способами: 1) пренебрегая волновыми функциями натрия и рассматривая решётку как состоящую только из ионов хлора, 2) удовлетворяя граничным условиям только хлор-натрий и 3) удовлетворяя как граничным условиям натрий-хлор, так и хлор-хлор. В первом случае применялись уравнения, выведенные Круттером для меди, а для двух других случаев Шокли вывел аналогичные уравнения. Кривые $\epsilon(k)$, полученные из этих уравнений, изображены на рис. 208.

¹⁾ W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 754 (1936).

Позднее Тиббс¹⁾ исследовал подобным методом полосы проводимости хлористого натрия и показал, что эффективная масса электронов проводимости близка к единице.

При рассмотрении фтористого и водородистого лития²⁾ были сделаны попытки построить самосогласованные поля для решёток. Эта задача много труднее в случае двухатомных кристаллов по сравнению с одноатомными, так

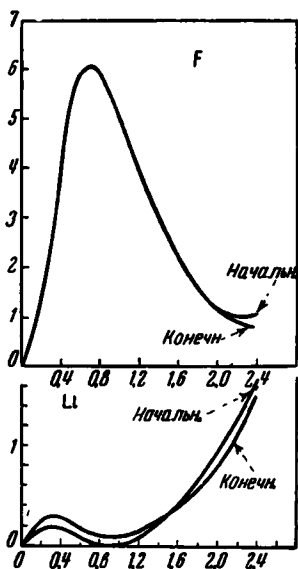


Рис. 209. Начальное и конечное распределения заряда в полиэдрах Li и F для конечного расчёта по методу самосогласования во фтористом литии. По оси абсцисс отложены единицы Бора. (По Эвингу и Зейтцу.)

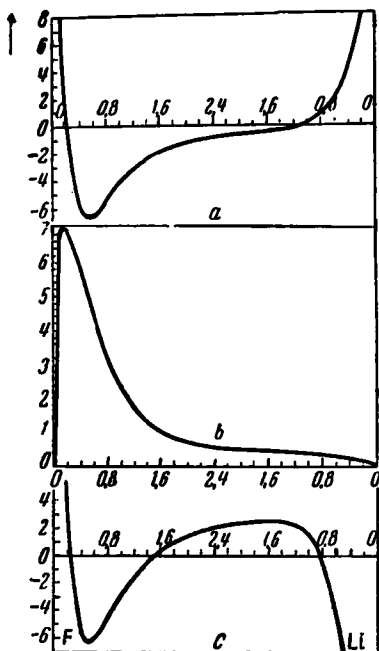


Рис. 210. Волновые функции для $k = 0$ во фтористом литии. *a* — функция для *s*-полосы; *b* — функция для *p*-полосы; *c* — функция для первой незанятой зоны. Следует отметить, что в случаях *a* и *b* волновые функции распределяются главным образом около F^- иона, а в случае *c* — у обоих ионов. По оси абсцисс отложены единицы Бора.

как и полный заряд в каждом многограннике элементарной ячейки и относительное распределение внутри данного многогранника должны быть одинаковы как для начального решения, так и для окончательного. В этих ионных кристаллах решётка разбивалась на кубы равного объёма с центром в каждом ионе, а кубы затем заменялись эквивалентными сферами. Поле ионного остова лития Li^+ было взято из

¹⁾ S. R. Tibbs, Trans. Faraday Soc. **35**, 1471 (1939).

²⁾ D. H. Ewing and F. Seitz, Phys. Rev. **50**, 760 (1936).

работы по металлическому литию, а поле $(1s)^2$ ионного остова F^- было взято из работы Хартри. Оставшиеся восемь электронов на элементарную ячейку рассматривались методом самосогласованного поля. Распределение заряда валентных электронов определялось не путём вычисления волновых функций для всех значений k и последующего усреднения, а вместо этого было предположено, что среднее значение четырёх волновых функций, связанных с $k=0$, то же, что и среднее распределение для всех электронов. Такое приближение оправдывается тем фактом, что практически среднее распределение заряда в щелочных металлах такое же, как и при $k=0$. Гранничные условия были удовлетворены для различных точек многогранника при различных значениях k ; в каждом случае для выбора соответствующей комбинации зонных гармоник применялся метод теории групп.

Рис. 209 показывает совпадение распределения заряда до и после последнего расчёта по методу самосогласованного поля для фтористого лития, а рис. 210 и 211 дают изображение функций s - и p -полос при $k=0$ для фтористого и водородистого лития.

В приближении Хартри интегрирование по распределению заряда внутри сферы лития в случае фтористого лития даёт $0,95e$. Это значение, несомненно, слишком велико, поскольку ни обменный эффект, ни эффект корреляции не учитывались. Несколько лучшее значение может быть получено при учёте этих членов согласно Шокли, а именно, исключением одной единицы электронного заряда при определении поля внутри сферы фтора. Грубая оценка показывает, что это должно, по видимому, понизить заряд в сфере лития до $0,5e$, причём примерно $0,05$ валентного электрона должно остаться в сфере с радиусом, равным классическому радиусу иона лития. Такая оценка даёт хорошее согласие с приближением Борна-Майера, согласно которому заряд в этой сфере равен нулю, так как поправка к энергии Маделунга должна составлять только около 5% , что меньше, чем поправка при учёте отталкивательных членов.

На рис. 212 и 213 изображены кривые $\varepsilon(k)$ для основных кристаллографических направлений¹⁾. Точки соответствуют вычисленным значениям, сплошные кривые получены с помощью интерполяции.

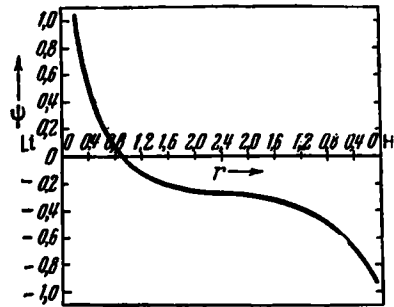


Рис. 211. Волновая функция заполненной полосы водородистого лития для $k=0$. По оси абсцисс отложены единицы Бора. (По Эвингу и Зейтцу.)

¹⁾ Интересно отметить, что s -кривые поднимаются с увеличением $|k|$, в то время как p -кривые имеют тенденцию к понижению. На это было указано в § 65 на основе зонной теории.

Верхняя кривая второй полосы для фтористого лития дважды вырождена в направлениях $[100]$ и $[111]$. Это вырождение также имеет место и по Шокли.

Одна из важных черт зонной схемы та, что наивысшая полоса имеет ширину в несколько вольт. Хотя эти значения, вероятно, слишком велики, поскольку для их получения использовались поля Хартри, порядок величины, несомненно, правилен.

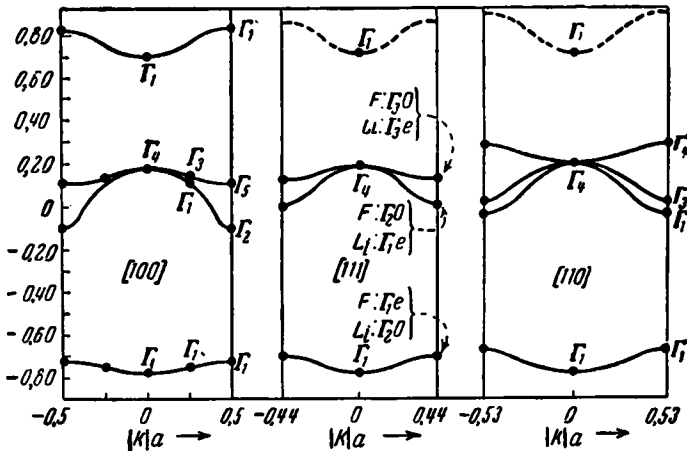


Рис. 212. Кривые $\epsilon(k)$ для фтористого лития для трёх основных кристаллографических направлений. a — расстояние между ионами. Две нижние полосы системы заполнены, верхняя полоса пуста. Энергия выражена в единицах Ридберга. (По Эвингу и Зейтцу.)

Резюмируя всё вышесказанное о нормальных состояниях галоиднощелочных соединений, можно сказать, что распределение заряда в решётке весьма близко к тому, которое наблюдалось бы, если бы кристалл был построен из свободных положительных и отрицательных ионов. Нижняя s -полоса зонной картины очень узка, откуда следует, что s -оболочка иона галоида возмущена незначительно. Ширина p -полосы порядка 1 eV; это указывает на то, что соседние ионы значительно перекрываются, и обменное взаимодействие — величина порядка 1 eV. Это значение ширины полосы означает также, что эффективная масса свободной «дырки» в p -полосе сравнима с массой электрона.

Волновые функции для $k=0$ в первой незанятой зоне фтористого лития изображены на рис. 210. В этом случае электронный заряд распределён более или менее равномерно между положительным и отрицательным ионами. Минимальное расстояние по вертикали между заполненной и незаполненной полосами на рис. 212 равно 7,5 eV для крайней точки зоны в направлении $[110]$. Эта разность должна быть

равна энергии, необходимой для возбуждения фотопроводности в чистом кристалле, и она должна быть больше, чем энергия первой абсорбционной полосы. В действительности она меньше, так как основной абсорбционный пик фтористого лития расположен несколько ниже 1000 Å, что соответствует энергии, несколько большей 12 eV. Такое расхождение может быть вызвано использованием приближения Хартри, так как обменные члены будут понижать заполненные полосы значи-

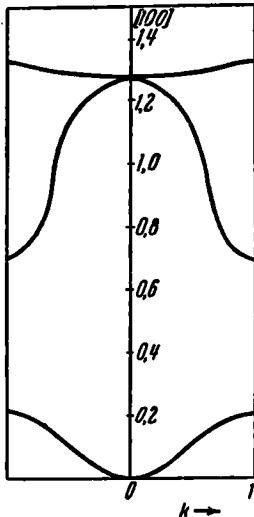


Рис. 213. То же, что и рис. 212, для водородистого лития в направлении [100].

тельно сильнее, чем незаполненные. Эта тенденция обменной энергии, быть меньше для возбужденных электронов, нежели для нормальных, отражена на рис. 167 для случая совершенно свободных электронов.

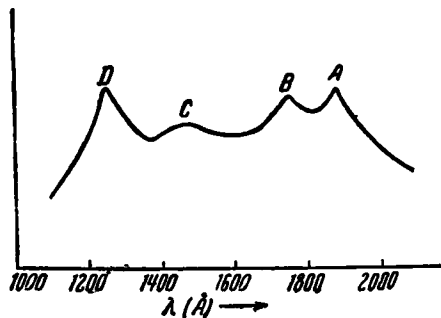


Рис. 214. Структура первой ультрафиолетовой абсорбционной полосы бромистого натрия.

В § 95 мы видели, что положение непроводящих возбужденных уровней галоидно-щелочных соединений можно оценить достаточно точно, используя атомную модель. Согласно этой работе первая возбужденная полоса для фтористого лития должна лежать примерно на 12 eV выше наинизшего состояния, что хорошо согласуется с положением границы абсорбционной полосы. Полная структура первой абсорбционной ультрафиолетовой полосы фтористого лития и хлористого натрия не определена. В типичном случае бромистого натрия, изображенном на рис. 214, повидному, естественно предположить, по аналогии с абсорбционным спектром для атомов, что пики A, B, C и D соответствуют переходам на возбужденные уровни и что край ионизации находится в коротковолновой части подножия полосы, т. е. примерно в области 1200 Å. Соответствующие точки для фтористого лития и хлористого натрия (см. рис. 185) несомненно лежат в областях энергий, больших чем 14 и 12 eV соответственно.

§ 107. Окислы и сульфиды щелочно-земельных металлов. Несмотря на то, что до сих пор метод ячеек не был применён ни к одной

из щёлочно-земельных солей, можно, однако, сделать некоторые правдоподобные заключения относительно их зонной структуры с помощью косвенных рассуждений. Члены междоатомного взаимодействия, ответственные в основном за отталкивательные силы в ионных кристаллах и возникающие главным образом благодаря взаимодействию между ионами металла и отрицательными ионами, в оксидах и сульфидах примерно в четыре раза больше, чем в галондных соединениях. Поскольку эти обменные энергии тесно связаны с шириной заполненных полос (см. § 64), можно ожидать, что в оксидах и сульфидах полосы должны быть много шире. Мы можем ожидать, что точка *B* на рис. 207, где *s*- и *p*-полосы очень близки, соответствует случаю оксидов и сульфидов щёлочно-земельных металлов, в то время как точка *A* соответствует галоидно-щелочным соединениям¹⁾.

Можно построить правдоподобные диаграммы энергетических уровней для некоторых щёлочно-земельных солей, используя данные об энергетических уровнях, полученные из борновских условий цикличности и из спектроскопических измерений для свободных ионов. В качестве примеров возьмём окись цинка и сульфид цинка, свойства которых типичны для всех других элементов этой группы солей. Окись цинка имеет кристаллическую решётку типа вюрцита, которую также имеет сульфид цинка при высоких температурах. Низкотемпературная форма сульфида цинка обладает характерной решёткой, подобной алмазу.

Мы начнём с рассмотрения энергий, необходимой для того чтобы перенести электрон от свободного отрицательного иона к свободному иону цинка. Полные энергии электронного средства O^{--} и S^{--} были определены приближённо с помощью борновского условия цикличности, они равны примерно -7 и -4 eV. Лозье²⁾ определил экспериментально средство атома кислорода к электрону и нашёл, что оно равно $2,2 \pm 0,2$ eV; это показывает, что отрицательное средство кислорода к двум электронам полностью объясняется наличием второго электрона и что энергия, необходимая для удаления одного электрона от O^{--} , равна примерно -9 eV. Энергетические уровни O^{--} относительно нормального состояния O^- изображены³⁾ на рис. 215 справа. Вследствие того, что O^{--} и S^{--} имеют примерно такие же классические радиусы, как F^- и Cl^- , соответственно, можно заключить, что электронная структура первой пары ионов весьма подобна структуре второй пары.

Средство галоидов уменьшается с увеличением номера в периодической системе элементов. На этом основании мы предположим, что средство атома серы к отдельному электрону примерно на 1 eV меньше,

1) Как это показано в § 109, такое перекрытие *s*- и *p*-полос имеет место в алмазе. Следовательно, можно ожидать, что перекрытие связано с некоторыми валентными характеристиками. Н. М. James и V. A. Johnson [Phys. Rev. 56, 119 (1939)] показали, что действительно распределение заряда в окиси цинка не является совершенно ионным.

2) W. W. Lozier, Phys. Rev. 46, 268 (1934).

3) F. Seitz, Journ. Chem. Phys. 6, 454 (1938).

чем сродство иона кислорода, что даёт для энергии S^{--} примерно 5 eV относительно энергии S^- . Это изображено в правом столбце рис. 216. Энергии уровней ионов цинка, измеренные спектроскопически, даны во втором и третьем столбцах справа на рис. 215 и 216. Вследствие того, что энергия Zn^+ относительно Zn^{++} равна 17,9 eV, энер-

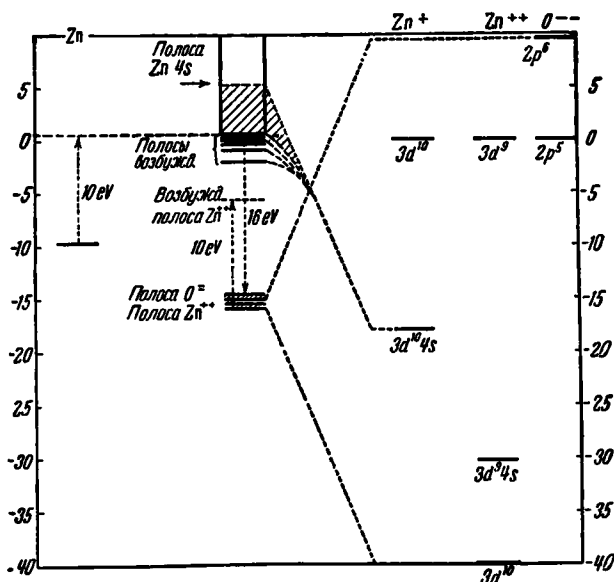


Рис. 215. Соотношение ионных энергетических уровней в окиси цинка. Справа даны уровни Zn^+ , Zn^{++} и O^{--} . Поведение их при образовании решётки показано пунктирными линиями. Слева даны относительные положения уровней атомов цинка. (См. сноску ²) на стр. 476.)

гия, требуемая на перенос электрона от свободного иона кислорода к свободному иону цинка, равна — 26,9 eV. Та же величина для S^{--} и Zn^{++} равна — 22,9 eV. Соберём теперь ионы в решётки ZnO и ZnS и будем постепенно уменьшать постоянную решётки, начиная от бесконечно больших значений. Потенциал решётки в тех точках, где находятся положительные ионы, отрицателен, и наоборот, так что во время этого процесса уровни отрицательных ионов понижаются, а уровни положительных ионов повышаются. Это изменение обозначено пунктирными линиями на рис. 215 и 216; из них виден общий сдвиг, который может быть вычислен из потенциалов Маделунга решёток окиси цинка и сульфида цинка. При наблюдаемых межуатомных расстояниях дискретные уровни свободных ионов расширяются в полосы, характерные для зонной структуры, а ниже первой незаполненной зоны, которая адиабатически связана с наинизшим уровнем свободного Zn^+ ,

появляются¹⁾ полосы возбуждения. Энергия, необходимая для перемещения электрона от отрицательного иона к иону цинка, находящемуся в бесконечности, как найдено из этих диаграмм, равна примерно 16 eV для окиси цинка и 10,5 eV для сульфида цинка. Этот переход, очевидно, соответствует ионизации. Энергия, необходимая для переноса электрона

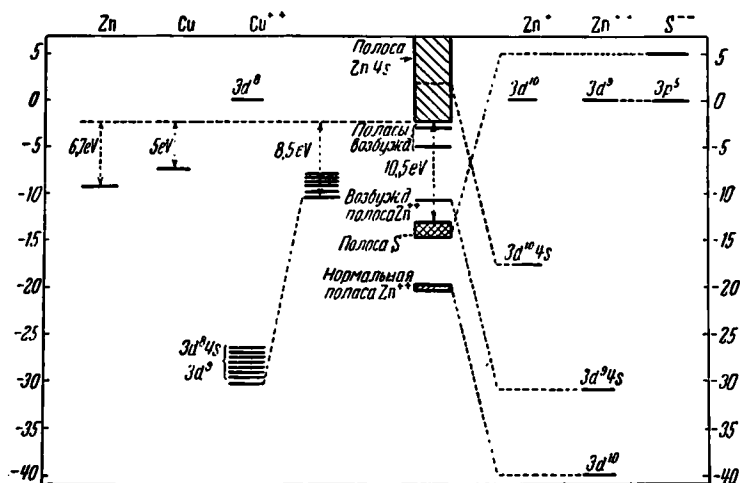
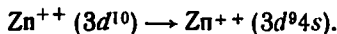


Рис. 216. То же, что и рис. 215, для сульфида цинка. Слева²⁾ даны положения уровней нейтрального цинка, меди и Cu^{++} .

от отрицательного иона к близлежащему иону цинка, конечно, меньше, как это и видно из рисунка. Первая абсорбционная полоса сульфида цинка была промерена грубо, и экспериментальные данные показывают, повидимому, что первая возбуждённая полоса должна лежать примерно на 6 eV выше основного состояния. Значение энергии абсорбции, полученное из рис. 216, несколько больше этой величины. Рис. 216 показывает, что первая абсорбционная полоса окиси цинка может соответствовать внутреннему возбуждению иона цинка, т. е. переходу



Если это справедливо, первый абсорбционный максимум окиси цинка должен лежать около 1200 Å. Повидимому, не имеется работ по абсорбции в ультрафиолетовой области для этой соли.

Диаграммы²⁾, подобные рис. 215 и 216, могут быть построены для любого ионного кристалла, для которого имеются необходимые данные.

¹⁾ Возможно, однако, что возбуждённые уровни могут поглощаться ионизационным континуумом.

²⁾ Как на рис. 215, так и на рис. 216 уровни нейтральных атомов представлены слева. Энергии ионизации этих атомов должны быть исправлены вследствие поляризационных эффектов (см. § 112).

Некоторое дополнительное использование этих диаграмм будет дано в § 113.

§ 108. Равновесная атомная конфигурация возбуждённых состояний. Упорядоченное расположение атомов в решётке кристаллов, определяемое с помощью рентгеновских лучей, является равновесным распределением для наинизшего электронного состояния. Нет никаких оснований ожидать, что подобное распределение будет стабильным для возбуждённых электронных состояний изоляторов. Наоборот, в действительности следует ожидать обратное, поскольку каждое возбуждённое электронное состояние двухатомных или многоатомных молекул имеет своё собственное равновесное атомное расположение. Вследствие того, что зависимость возбуждённых электронных уровней от расположения атомов количественно подробно не исследована, мы будем оставаться в рамках лишь качественного рассмотрения¹⁾.

Рассмотрим идеальный ионный кристалл, например кристалл галогидно-щёлочного соединения или какой-либо щёлочно-земельной соли. Если пренебречь тепловыми эффектами, то атомы в нормальном электронном состоянии занимают узлы решётки. Предположим, что с помощью электронов или световых квантов мы возбуждаем кристалл до более высокого электронного уровня. Вследствие этого образуются возбуждённый электрон и «дырка», которые должны двигаться вместе, если возбуждённое состояние не является состоянием проводимости. Согласно принципу Франка-Кондона, в первый момент после возбуждения кристалл ещё имеет равновесное атомное расположение, соответствующее наинизшему уровню энергии. Затем, как мы видели в предыдущей главе, на фоне квазинепрерывных полос появляются возбуждённые уровни, причём каждый уровень соответствует экситону, движущемуся с определённой скоростью. Если экситон возник благодаря оптической абсорбции, то он обычно движется медленно вследствие того, что правило отбора запрещает переходы, при которых волновой вектор экситона лежит очень далеко от центра зоны, и вследствие того, что групповая скорость $\text{grad } \epsilon(\mathbf{k})/\hbar$ равна нулю, когда волновое число равно нулю. Это правило отбора, конечно, недействительно, если экситон возник благодаря действию катодных лучей или альфа-частиц, которые имеют значительный импульс; следовательно, в этих случаях экситоны могут двигаться с большей скоростью. Если экситон рассматривать как возбуждённый нон, то легко видеть, что решётка вблизи экситона находится в напряжённом состоянии в случае нормального атомного расположения, так как возбуждённый и нормальный ионы обычно взаимодействуют по-разному со своими соседями. Эти напряжения должны возбудить колебания возбуждённого атома около нового равновесного положения, если экситон находится в покое. Однако если он движется хотя бы медленно, атомы вблизи экситона не смогут уда-

¹⁾ См. A. Hippel, Z. Physik **101**, 680 (1936); F. Seitz, *цит. выше*, стр. 150; Trans. Faraday Soc. **35**, 74 (1939).

литься достаточно далеко за то короткое время, в течение которого экситон находится поблизости. Например, при движении экситона со скоростью 10^6 см/сек ему понадобится 10^{-14} сек. для того, чтобы пройти расстояние 10^{-8} см, в то время как период колебания атома

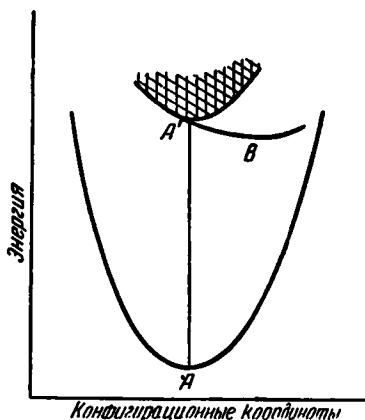


Рис. 217. Схематическое представление возможных положений нормальных и возбуждённых состояний диэлектрика как функций атомного расположения. Нижняя кривая соответствует нормальному состоянию, и её минимум определяет нормальное атомное расположение. Заштрихованная область соответствует уровням движущегося экситона. Их минимум находится в точке *A*, так как решётка не может перейти полностью в равновесное состояние, когда экситон движется. Дискретный уровень, который отходит от этой полосы, представляет состояние, когда экситон покоится. Его минимум не совпадает с точкой *A* вследствие того, что взаимодействие между нормальными и возбуждёнными атомами различное.

нормальному электронному состоянию, так что минимум *A* соответствует нормальному расположению атомов в решётке. Вторая кривая представляет наименьшее возбуждённое состояние в случае, когда экситон покоится. Минимум *B* соответствует значениям координат, для которых возбуждённый атом и его соседи находятся в равновесии. Квазинепрерывная полоса уровней представляет возбуждённые состояния, когда экситон движется. Эти уровни имеют свой минимум в той же точке, что и при.

примерно в десять раз больше этого. Можно предположить, однако, что подобные колебания около нормального положения атома всё же будут вызваны и что экситон замедлится, так как его энергия будет переходить в энергию этих колебаний. Таким образом, в конце концов экситон должен будет возвратиться к наименьшему возбуждённому энергетическому уровню, где он должен находиться в покое, поскольку $\text{grad}_k \epsilon(k)$ равен нулю в наименьшей точке экситонной полосы в простых кристаллах (см. § 96). Атом, к которому при этом перешёл экситон, должен притти в интенсивное колебательное движение вследствие напряжений, о которых упоминалось выше. Это движение сильно затухает из-за наличия сильной межуатомной связи. Таким образом, эта локализованная энергия колебаний должна быть рассеяна за время порядка 10^{-13} сек., равное периоду колебаний атома, с образованием упругих волн, которые будут расходиться от колеблющегося атома.

Возможное расположение нормального и возбуждённого уровней кристалла изображено схематически на рис. 217. По оси абсцисс откладываются координаты решётки, т. е. межуатомные расстояния, а по оси ординат — энергия кристалла. Наименьший уровень соответствует нормальному

нормальном состоянии, вследствие того, что напряжения не локализованы, когда экситон движется. При возбуждении система скачком переходит от A к A' ; как только экситон останавливается, система переходит в состояние B с одновременным излучением упругих волн.

Возможны два случая расположения нормальных и возбуждённых уровней.

В первом случае (рис. 218, *a*) возбуждённый уровень имеет минимум в B , расположенный внутри области, ограниченной нижней кривой. Во втором случае (рис. 218, *b*) минимум E располагается за

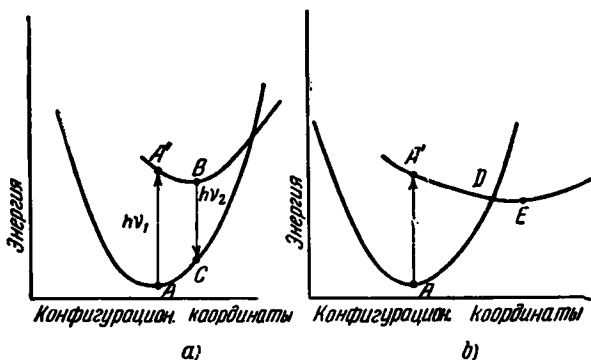


Рис. 218. Возможное расположение нормальных уровней и уровней покоящегося экситона. В случае *a*) минимум возбуждённых уровней находится внутри нижней кривой, так что вслед за поглощением кванта частоты ν_1 может последовать флуоресцентная эмиссия частоты ν_2 . В случае *b*) минимум возбуждённых уровней лежит вне нижней кривой; следовательно, флуоресценция не может появиться.

пределами нижней кривой. В первом случае система сначала переходит в B и может затем перейти в C с испусканием светового кванта. Во втором случае система перемещается к D , а затем может перейти либо в A , либо в E . В первом случае вся энергия немедленно рассеивается, переходя в колебания решётки. Во втором случае система может находиться бесконечно долго в E , удерживая часть энергии возбуждения. При температуре выше абсолютного нуля система осциллирует около E и случайно может перейти через D к A . В случае рис. 218, *a* кристалл может флуоресцировать, так как часть поглощённой энергии может быть излучена в виде света; однако во втором случае кристалл не флуоресцирует. Нет несомненных экспериментальных доказательств того, что поглощение в основной полосе идеального кристалла сопровождается флуоресценцией, и это указывает на то, что в действительности всегда имеет место второй случай.

В. ВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 109. Зонная структура алмаза. Несмотря на важность этого вопроса, работ по количественному рассмотрению ковалентных связей в кристаллах практически не имеется. Причина этого, как мы упомянули в § 97, заключается в том, что простейшие атомы, образующие валентные кристаллы, имеют так много валентных электронов, обуславливающих главным образом связь в кристалле, что вычисления становятся много сложнее, чем в случае простых металлов или солей. Имеется работа по полук количественному исследованию зонной структуры алмаза и качественному рассмотрению наиболее пригодной формы функции Гайтлера-Лондона для атома в валентном кристалле с тетраэдрическим расположением ближайших соседей. Это рассмотрение применяется главным образом к атомам углерода и кремния.

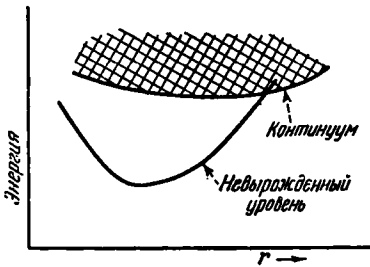


Рис. 219. Зависимость уровней алмаза от межатомного расстояния (схематически). При больших расстояниях наименьшее состояние имеет высокую степень вырождения; однако при меньших расстояниях из континуума выделяется невырожденный дискретный уровень.

То, что наименее состояние атомов углерода вырождено, и то, что алмаз является изолятором, показывает, что уровни энергии твёрдого тела как целого изменяются очень сильно, когда атомы образуют решётку. При безграничном удалении атомов наименший уровень имеет высокую степень вырождения; этот уровень должен расширяться в плотную полосу, так же как это происходит с наименьшими уровнями атомов металла. Вследствие того, что кристалл в действительности ведёт себя как изолятор, мы должны заключить, что один из уровней отделяется от этого плотного образования и образует наименший уровень при наблюдаемом межатомном расстоянии (рис. 219). Подобный случай имеет место в ионных кристаллах, поскольку сильно вырожденные состояния, соответствующие свободным нейтральным атомам, более стабильны, чем состояния свободных ионов при безграничном удалении; в этом случае, однако, два уровня перекрываются, прежде чем появляется существенное расщепление, так как энергия Маделунга благоприятствует ионному состоянию. По этой причине картина в ионных кристаллах проще для понимания.

Простое рассмотрение аналогичного типа для алмаза не проведено, хотя разделение отдельных уровней имеет место в зонной аппроксимации, как это будет показано ниже. Это разделение действительно существует у алмаза в случае настолько простого поля, как поле атома углерода; поэтому можно ожидать, что оно обусловлено главным образом структурой кристалла, т. е. связано со своеобразной дифракцией волновых функций на решётке алмаза.

а) *Зонная аппроксимация.* Кимболл¹⁾ провёл полуколичественное рассмотрение зонной структуры алмаза. Он добивался удовлетворения граничных условий в четырёх точках центров граней атомного многогранника, который изображён на рис. 165. Элементарная ячейка содержит два таких многогранника. Граничные условия (непрерывность ψ и её нормальной производной в этих точках) требуют, чтобы ψ можно было представить в виде суммы четырёх поверхностных гармоник. За таковые Кимболл принял одну s -функцию и три p -функции. В качестве поля для вычисления радиальных частей волновых функций он взял поле, вычисленное Торрансом для $2s$ - и $2p$ -функций атомного углерода.

Полосы энергии изображены²⁾ на рис. 220. Атомные $2s$ -уровни расщепляются на две зоны, поскольку имеется два атома на элементарную ячейку, тогда как атомные $2p$ -функции расщепляются на шесть зон. Эти две системы зон перекрываются при $r = 2,7a_h$ и затем расщепляются на две новые системы, каждая из которых содержит четыре зоны.

Два нижних ряда зон имеют нулевую ширину в приближении Кимболла, однако они, по видимому, будут иметь конечную ширину, если взять больше граничных точек и больше членов разложения. Вследствие того, что нижняя зона полностью заполнена восемью электронами на элементарную ячейку, кристалл является изолятором при наблюдаемых междуатомных расстояниях в приближении Кимболла. Однако при больших междуатомных расстояниях эта изолированность нижней группы из четырёх зон исчезает, так что при r , большем $2,7a_h$, кристалл должен обладать свойствами металла. Если кристалл рассматривается как целое, то это значит, что единичный уровень отделяется от континуума, когда r равно $2,7a_h$.

Кимболл нашёл, что исходное и конечное распределения заряда одинаковы; это указывает на то, что им было использовано неточное выражение для начального поля. То, что он всё же получил у алмаза необходимое для изолятора разделение полос, указывает на то (как мы упомянули выше), что это разделение определяется, главным образом, структурой кристалла. Таким образом, по видимому, углерод был бы

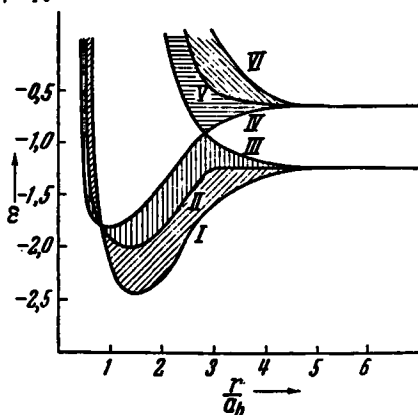


Рис. 220. Структура полос алмаза. Следует отметить, что s - p -полосы перекрываются и разделяются на две отдельные системы. С точки зрения поведения твёрдого тела как целого это соответствует изображённому на рис. 219. (По Кимболлу.)

¹⁾ G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys. 3, 560 (1935).

²⁾ Подобная картина получена на основе простых рассуждений F. Нипд'ом, Physik. Z. 36, 888 (1935).

металлом, если бы его атомы были собраны в одну из простых плотно упакованных решёток.

Расстояние между заполненными и незаполненными полосами (рис. 220) равно 7 eV, что соответствует наличию максимума поглощения около 1700 Å. Возможно, однако, что между этими полосами лежат возбуждённые уровни. Расщепление основных уровней энергии настолько велико, что метод возмущения (§ 96) не может быть использован для исследования этих возбуждённых уровней. Вместо этого их следует рассматривать более общим методом, например методом Ванниера.

б) *Приближение Гайтлера-Лондона*. Поведение четырёхвалентного углерода в насыщенных углеводородах даёт основание химикам предполагать, что углеродный атом имеет тетраэдрическую симметрию. По этой причине они приписывают углероду тетраэдрическую структуру связей и предполагают, что этот атом предпочитает соединяться с другими атомами углерода или с атомами водорода вдоль этих связей. Структура алмаза подтверждает эту точку зрения, так как каждый атом углерода окружён тетраэдрически четырьмя другими атомами углерода.

Паулинг¹⁾ и Слэйтер²⁾ независимо указали ряд принципов, которые могут быть использованы для понимания этого тетраэдрического расположения атомов. Рассмотрим сначала молекулярный водород. Как мы видели в § 56, стабильность этой молекулы определяется следующими двумя фактами: 1) поле между двумя протонами сильнее чем поле каждого протона в отдельности; 2) два электрона путём соответствующей корреляции своего движения могут свести энергию взаимного отталкивания к минимуму и так поделить эту область, что они не находятся в ней одновременно. Когда связь максимальна, атомное распределение искажается таким образом, что волновые функции вытягиваются вдоль линии центров, где поле наибольшее. Базируясь на этих результатах, Паулинг и Слэйтер предполагают, что наблюдаемое расположение атомов в валентных соединениях таково, что функции Гайтлера-Лондона имеют наибольший максимум вдоль линии этих центров. Применяя эти принципы к углероду, они предполагают, что углеродные связи настолько сильны, что $2s$ - и $2p$ -электроны следует рассматривать на равных основаниях. Результаты Кимболла согласуются с этим предположением, поскольку в его модели s -уровни переходят в полосы, которые имеют такую же ширину, как и p -полосы, и два типа состояний становятся полностью смешанными. Путём непосредственного вычисления Паулинг нашёл, что линейной комбинацией одной s -функции и трёх p -функций могут быть построены четыре ортогональные функции, имеющие максимумы в направлениях к четырём вершинам тетраэдра. Уравнение любой из них может быть записано в виде

$$f(r) \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \theta \right), \quad (109.1)$$

1) L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).

2) J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 481 (1931).

где $f(r)$ — радиальная функция, а θ — полярный угол, измеряемый от направления максимума. Часть (109.1), зависящая от угла, изображена на рис. 221.

Очевидно, что принцип Слэйдера-Паулинга не является вполне строгим, так как существует другая форма углерода — графит, в котором расположение атомов не является тетраэдрическим.

Электронное распределение, которое может быть получено из модели Кимболла, несомненно обладает направленными свойствами, аналогичными свойствам тетраэдрических функций Паулинга. Поскольку ни одна из моделей не была использована для количественного вычисления энергии сцепления в алмазе, нельзя сказать, какая модель даст лучшее значение энергии связи.

Этот же принцип может быть применён к рассмотрению других простых ковалентных связей, например между атомами кремния в твёрдом кремнии или между атомами углерода и кислорода в кварце. Второй случай, когда каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода окружён двумя атомами кремния, до некоторой степени сложнее благодаря тому, что атом кислорода, вместо того чтобы сохранить свои два электрона для связи, в действительности теряет два электрона из полностью заполненной p -оболочки. Как мы видели ранее, эти «дырки» можно трактовать как положительно заряженные электроны. Следовательно, мы можем сказать, что связь кремний — кислород в кварце осуществляется между направленными валентными электронами кремния и направленными «дырками» кислорода. Следует ожидать, что эти связи полярны, так как «дырки» ведут себя, как положительные заряды.

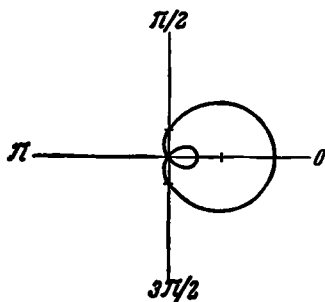


Рис. 221. Полярное изображение функции связи Паулинга (109.1) для углерода.

Г. ПОЛУПРОВОДНИКИ

§ 110. Общие основы. Существует два типа полупроводников: одни содержат примеси, а другие их не содержат. Многие полярные соли, такие как окись цинка, принадлежат к обоим классам. Нас будут интересовать главным образом чистые полупроводники, поскольку экспериментально их свойства изучены более систематически, чем свойства полупроводников с примесями.

Принципы, позволяющие определить электронную проводимость чистых солей, подвергнутых соответствующей термической обработке, впервые были поняты и развиты Шоттки и Вагнером¹⁾. Они указали,

¹⁾ W. Schottky u. C. Wagner, Z. physik. Chem. B11, 163 (1930); C. Wagner, Z. physik. Chem. B22, 181 (1933).

например, что электронная проводимость чистой окиси цинка может быть связана с внедрёнными атомами цинка, существование которых можно понять на основе общих принципов статистической механики. Мы изложим их работу, приведя её к той форме статистической механики, которая применяется в этой книге.

Чистые полупроводники¹⁾ можно разбить на два класса: в одном из них проводимость обусловлена свободными электронами, а в другом — «дырками». Различить эти два класса экспериментально можно по знаку коэффициента Холла; первый класс имеет нормальный знак, т. е. такой же, как у щелочных металлов и висмута, а второй — об-

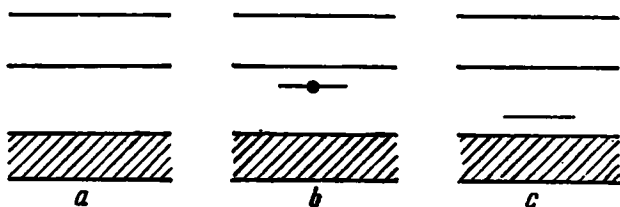


Рис. 222. *a* — заполненные и незаполненные уровни в диэлектрике; *b* — уровень, возникающий благодаря наличию атомов включений, занят электроном. Это вещество может быть электронным полупроводником, если электрон, возбуждённый термически, перейдёт в пустую полосу; *c* — уровень не занят. Это вещество может быть «дырчатым» полупроводником с «аномальным» коэффициентом Холла, если электроны, возбуждённые термическим путём, перейдут из заполненной полосы к этому уровню, оставляя свободную «дырку» в нижней полосе.

ратный знак. Нетрудно построить систему электронных энергетических уровней, с помощью которой можно качественно объяснить различие между этими двумя классами. Рассмотрим, например, типичный изолятор, имеющий систему заполненных и незаполненных уровней, изображённых на рис. 222. Если мы добавим посторонние атомы или расстроим атомы каким-либо другим путём, мы можем ожидать появления новых электронных уровней в запрещённой области. Электронный заряд, связанный с этим состоянием, локализуется вблизи дефекта решётки или атома примеси²⁾. Тонкие различия в свойствах дополнительных уровней изменяются от случая к случаю и будут рассмотрены отдельно. Если все дискретные уровни заняты, как это изображено на рис. 222, *b*, то электроны вблизи полосы проводимости могут быть

¹⁾ См., например, обзор В. Gudden'a, *Ergebnisse exakt. Naturwiss.* 13, 223 (1934); Ф. Ф. Волькенштейн, *Электропроводность полупроводников*. Гостехиздат, 1947, а также гл. I этой книги.

²⁾ Поведение модели этого типа рассмотрено А. Н. Уилсоном, *Proc. Roy. Soc.* 133, 458 (1931); 134, 277 (1931); Р. Н. Фуллером, *Proc. Roy. Soc.* 140, 505 (1933); 141, 56 (1933).

термически возбуждены до этой полосы, вследствие чего кристалл становится проводником. Мы рассмотрели свойства этого типа полупроводников в главе IV и нашли, что низкотемпературная проводимость σ должна определяться уравнением

$$\sigma = n_b \frac{1}{2} \frac{4}{3} \frac{V \sqrt{2}}{3} \frac{e^2 l_0}{h^2} (2\pi m^* kT)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\Delta \epsilon}{2kT}}, \quad (110.1)$$

где n_b — число связанных электронов на единицу объёма, l_0 — средняя длина свободного пробега, m^* — эффективная масса для свободного электрона, а $\Delta \epsilon$ — энергия активации освобождения электронов (рис. 223). Знак коэффициента Холла в этом случае нормальный. Если дискретные электронные уровни не заняты (рис. 222, *с*), электроны заполненной области могут быть термически возбуждены и смогут перейти к наименьшему незанятому уровню, оставляя свободные «дырки» в полосе. Эти «дырки» должны вести себя подобно положительно заряженным электронам и должны, таким образом, дать противоположный знак коэффициента Холла по сравнению с предыдущим случаем. Уравнение (110.1) может быть годно также в этом случае, если постоянные n_b , l_0 , m^* и $\Delta \epsilon$ относить к свободным и связанным «дыркам». Ниже мы рассмотрим электронные уровни некоторых твёрдых тел более подробно.

При температуре T равновесное состояние изолятора определяется тем условием, что его свободная энергия

$$A = E - TS$$

минимальна. Эта величина при абсолютном нуле равна E , так что условие равновесия требует, по видимому, чтобы наиболее стабильной при этой температуре являлась идеальная кристаллическая структура, так как в этом случае E , вероятно, минимально. Такая конфигурация не обязательно будет наиболее стабильной при температурах выше абсолютного нуля, так как если энтропия, связанная с искажённой конфигурацией, созданной, например, внедрением дополнительных атомов или удалением нормальных атомов, достаточно велика, то искажённое состояние решётки будет более стабильно, чем нормальное. Рассмотрим упрощённую систему — решётку, состоящую из N одинаковых атомов. Допустим, что энергия, необходимая для

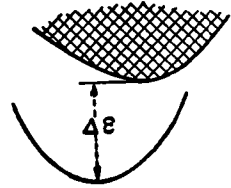


Рис. 223. Схематическое изображение возбуждённых и нормальных уровней в полупроводниках, содержащих атомы включения. Минимум нижней кривой соответствует равновесному атомному расположению, когда дискретные уровни атома включения заполнены. Минимум верхней кривой соответствует равновесному расположению, когда электрон удалён. Эти два минимума различны, поскольку ионизованный атом включения взаимодействует с решёткой иначе, чем неионизованный. По этой причине энергия $\Delta \epsilon$ термической ионизации обычно меньше, чем энергия оптической ионизации, так как второй процесс должен подчиняться принципу Франка-Кондона, что соответствует переходу по вертикали на этой диаграмме.

перенесения атома из узла решётки в нормальное положение на поверхности, равна ϵ . Предположим, что эта энергия не зависит от числа n удалённых атомов, если n мало. Если мы будем пренебрегать какими-либо изменениями энергии колебаний решётки, которые могут возникать благодаря такому перемещению, то полное изменение энтропии будет определяться числом возможных способов, с помощью которых n дырок могут быть размещены среди N узлов решётки. Очевидно, что это число равно $N!/n!(N-n)!$, так что энтропия S

$$S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx -kn \ln \frac{n}{N}. \quad (110.2)$$

Таким образом, свободная энергия

$$A = n\epsilon + kTn \ln \frac{n}{N} \quad (110.3)$$

минимальна, когда

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}};$$

этот результат показывает, что следует ожидать некоторых отклонений от идеального кристаллического расположения при любой конечной температуре. Если ϵ равно 1 eV и T равно 1000° K (значения эти вполне реальны), то мы найдём:

$$\frac{n}{N} \sim 10^{-4.3}.$$

Принципы, использованные при этом вычислении, могут быть применены к другим случаям; для теории полупроводников наиболее важен случай полярных кристаллов состава M_mX_n , где M — атом металла, а X — электроотрицательный атом. В этих кристаллах могут возникнуть четыре независимых типа искажения идеального расположения: а) в решётке имеются узлы, не занятые атомами металла; б) имеются узлы, не занятые электроотрицательными атомами; в) имеются внедрённые атомы металла; г) имеются внедрённые электроотрицательные атомы. Эти четыре типа *дефектов решётки* могут появляться в любой из различных возможных комбинаций. В следующих параграфах мы рассмотрим несколько реальных случаев.

§ 111. Кристаллы галоидно-щелочных соединений-полупроводников. Хильш и Поль¹⁾ со своими многочисленными сотрудниками провели обширные исследования полупроводимости в кристаллах галоидно-щелочных соединений: эти кристаллы становятся полупроводниками при нагревании их в атмосфере паров соответствующего щелочного металла до тех пор, пока они не приобретут окраску. Рис. 224 показывает для ряда случаев абсорбционные полосы, появляющиеся при этом в спектрах поглощения. Облучение рентгеновскими и катодными лучами может

1) См. обзорную статью R. W. Pohl, Physik. Z. 39, 36 (1938).

также вызвать подобное окрашивание кристаллов. В этих случаях окрашивание не так стойко: оно может быть уничтожено лёгким нагревом, что, однако, не влияет на окраску, полученную нагреванием кристаллов в парах щелочных металлов. По интенсивности абсорбционной полосы можно определить число абсорбционных центров, ответственных за окрашивание. Это число зависит от метода, используемого для приготовления окрашенных кристаллов, и обычно лежит в пределах от 10^{15} до 10^{19} на кубический сантиметр. Поль назвал эти абсорбционные центры «*F*-центрами» (Farbzentren). Мы будем пользоваться этим термином.

При температурах выше 200°C электронная проводимость кристаллов галоидно-щелочных соединений, содержащих *F*-центры, становится значительной и накладывается на ионную проводимость, которая также достаточно велика. Эти два вида проводимости можно разделить изме-

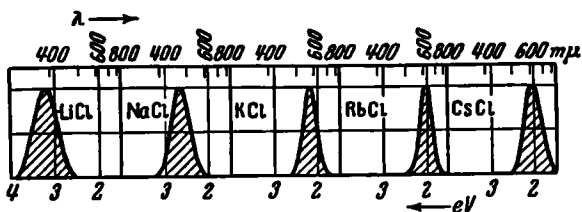


Рис. 224. *F*-центровая абсорбционная полоса при комнатной температуре у различных галоидно-щелочных соединений. Шкала длин волн дана в единицах 10^{-7} см. (По Полю.)

рением либо проводимости окрашенных и неокрашенных образцов порознь, либо измерением проводимости до и после удаления *F*-центров. Это удаление можно произвести, если поместить окрашенный кристалл в постоянное электрическое поле при температуре измерения проводимости. При этом *F*-центры движутся к аноду и уничтожаются. В течение этого процесса проводимость понижается, как это показано на рис. 225. При низких температурах электронная проводимость может быть индуцирована облучением кристалла светом с длиной волны, соответствующей абсорбционной полосе. Эту проводимость мы рассмотрим детально в главе XV.

Ионная проводимость галоидно-щелочных соединений обычно обусловливается передвижением как положительных, так и отрицательных ионов; это можно установить с помощью измерений чисел переноса, рассмотренных в главе I. Френкель¹⁾ впервые указал, что перемещающиеся положительные и отрицательные ионы, возможно, движутся не путём обмена местами, как это было бы в идеальной решётке,

1) Я. И. Френкель, Z. Physik. 35, 652 (1926).

поскольку энергия активации ¹⁾, требующаяся для этого процесса, много больше полученной из измерений температурной зависимости проводимости. Он оценил, что энергия активации в идеальной решётке должна быть примерно равна энергии сцепления. Последняя величина равна примерно 7 eV в хлористом натрии, в то время как наблюдаемая ²⁾ величина энергии активации равна только 1,9 eV. Поэтому Френкель постулирует, что, как правило, в кристаллах галоидно-щелочных соединений существуют дырки в узлах решётки, соответствующие как положительным, так и отрицательным ионам. Мы можем заключить, что в неокрашенных кристаллах эти дырки присутствуют в равном количестве, так как в противном случае эти кристаллы должны быть заряжены. Повидимому, они имеют такое же термодинамическое происхождение, как и дырки в простой одноатомной решётке, рассмотренной в конце предыдущего параграфа, и могут быть истолкованы в духе этой теории.

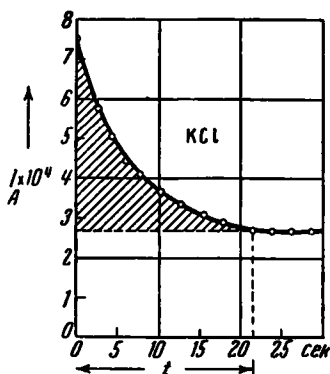


Рис. 225. Уменьшение тока, протекающего через кристалл окрашенного хлористого калия, при удалении F -центров приложением внешнего поля. Начальная проводимость обусловлена ионами и электронами; конечная — только ионами. При измерениях температура была 580°C , а напряжённость поля — 300 вольт/см. (По Глолю.)

Возможны две схемы процесса окрашивания кристаллов галоидно-щелочных соединений, производимого рентгеновскими лучами *). В обоих случаях предполагается, что первичное действие рентгеновских лучей сводится к освобождению электрона из какой-либо внутренней оболочки атома в решётке и что центр окрашивания связан с абсорбционными свойствами этого электрона, когда он в дальнейшем задерживается решёткой. Наиболее очевидными захватывающими центрами должны являться дырки отрицательных и положительных ионов. Дырки должны обладать сродством, поскольку в этих точках потенциал Маделунга положителен; положительные ионы также должны иметь сродство вследствие того, что электрон может поляризовать окружающую решётку и вызвать появление устойчивого дискретного уровня ниже полосы проводимости, рассмотренной в § 106 этой главы. Факты, полученные из исследования фотопроводимости, повидимому, подтверждают первую интерпретацию и опровергают вторую. Если бы какой-

¹⁾ Энергия активации равна наименьшей энергии, необходимой для обмена местами двух атомов. Подробнее это рассмотрено в следующей главе.

²⁾ W. Lehfeldt, Z. Physik 85, 717 (1933).

*) Теория окрашивания кристаллов рентгеновскими лучами дана Г. Ф. Друкаревым, ДАН СССР 52, 215 (194), и С. И. Пекар, ЖЭТФ 17, 868 (1947). (Прим. ред.)

либо атом щелочного металла смог связать электрон и, таким образом, создать F -центр, то средняя длина свободного пробега электронов до захвата не должна зависеть от плотности F -центров и дырок отрицательных ионов, так как число их значительно меньше числа ионов металла. Экспериментальные работы по фотопроводимости кристаллов, имеющих F -центры, показывают, что плотность захватывающих центров много меньше плотности ионов щелочного металла, но зависит от плотности F -центров. Следовательно, можно заключить, что F -центры — это электроны, захваченные дырками¹⁾ отрицательных ионов. Экспериментальных фактов, указывающих на захват электронов положительными ионами, не имеется.

При нагревании галоидно-щелочных кристаллов в атмосфере паров щелочного металла некоторые из атомов пара, повидимому, адсорбируются и теряют свои электроны. Эти электроны проникают в кристалл и занимают вакантные положения отрицательных ионов, создавая, таким образом, F -центры. Ионы, образовавшиеся из атомов металла, могут тогда диффундировать в решётку, уменьшая число дырок положительных ионов, но сохраняя неизменным объём кристалла. Предположим, что кристалл находится при температуре T и что нормально он содержит n дырок положительных и отрицательных ионов. Кроме того, предположим, что кристалл находится в сосуде, объём которого V значительно больше объёма кристалла и который содержит N_A нейтральных атомов щелочных металлов в парообразном состоянии. Если кристалл адсорбировал n_F атомов, то число дырок положительных и отрицательных атомов уменьшится от n до $n - n_F$. Энтропия смешения, связанная с дырками, равна

$$-2k(n - n_F) \ln \frac{n - n_F}{N}, \quad (111.1)$$

где N — число ионов в решётке. Кроме того, n_F электронов, которые занимают положения отрицательных ионов, имеют энтропию

$$-kn_F \ln \frac{n_F}{N}, \quad (111.2)$$

так как они могут занимать любые из N состояний. Пар обладает энтропией

$$-k(N_A - n_F) \ln \frac{(N_A - n_F)}{C}, \quad (111.3)$$

где

$$C \cong \frac{V}{h^3} (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}};$$

¹⁾ Эта интерпретация F -центров дана де Буром (de Boer), *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **56**, 301 (1937), и развита Герни и Моттом, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 506 (1938).

m — масса атома. Таким образом, полная свободная энергия как функция n_F и n

$$A(n_F, n) = n_F \varepsilon + (n - n_F) \varepsilon' + kT \left[2(n - n_F) \ln \frac{n - n_F}{N} + n_F \ln \frac{n_F}{N} + (N_A - n_F) \ln \left(\frac{N_A - n_F}{C} \right) \right], \quad (111.4)$$

где ε — энергия диссоциации атома на F -центр и ион, а ε' — энергия образования дефектов в нормальной решётке. A минимально в том случае, если

$$\frac{n_F}{N_A C} = N e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (111.5)$$

Согласно этому отношению концентрации F -центров к концентрации атомов пара должно быть постоянно. Рис. 226 показывает, что такое соотношение выполняется для KBr в широкой области концентраций¹⁾. Кроме того, температурная зависимость соответствует формуле (111.5). Рёгенер нашёл экспериментально, что $\varepsilon = -0,25$ eV для KBr и $-0,10$ eV для KCl .

Если при некоторой температуре и некотором давлении пара установилась равновесная плотность F -центров, а затем кристалл

был охлаждён, то излишек F -центров должен коагулировать в коллоидальные шарики щелочных металлов, если охлаждение было произведено не настолько быстро, что эти F -центры оказались «замороженными» с более высокой плотностью.

Следуя Герни и Мотту²⁾, мы можем получить грубое представление о расположении уровней энергии F -центра с помощью классических методов. Потенциал Маделунга в дырке отрицательного иона равен $-Ae^2/r_0$ до тех пор, пока окружающие ионы находятся в идеальном кристаллическом порядке. Здесь A — постоянная Маделунга, а r_0 — расстояние до ближайшего соседа. Для хлористого натрия этот потенциал порядка 9 eV. На больших расстояниях от дырки общий потенциал равен

$$-\frac{e^2}{r} + V_M, \quad (111.6)$$

¹⁾ Pohl, цит. выше.

²⁾ R. W. Gurney a. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (sup.) 49, 32 (1937).

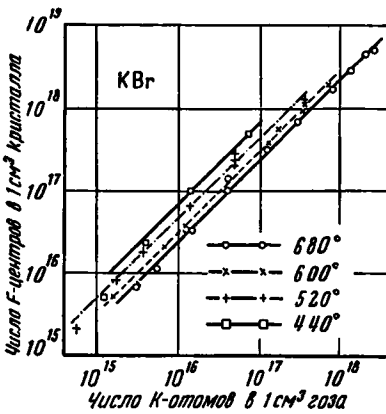


Рис. 226. Соотношение между плотностью F -центров в кристаллах бромистого калия и плотностью паров щелочного металла при различных температурах. (По Полю.)

где V_M — периодический потенциал Маделунга нормальной решётки, а e^2/r — потенциал, возникающий благодаря наличию дырки. Среднее значение V_M для электрона, находящегося внутри кристалла галоидно-щелочного соединения, весьма близко к нулю (см. § 91), так что с достаточной степенью точности в уравнении (111.6) этим членом можно пренебречь. Тогда остающийся член плавно изменяется между значением $-Ae^2/r_0$ у дырки и значением $-e^2/r$ на больших расстояниях, как это показано на рис. 227. Если бы дырка не была занята электроном,

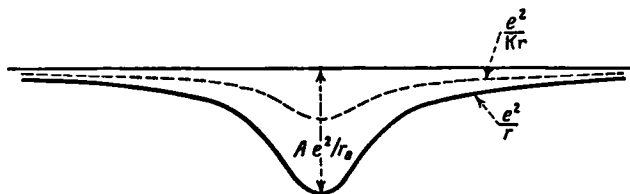


Рис. 227. Потенциальная яма для электрона, находящегося вблизи дырки галоидного иона. Сплошная кривая относится к случаю, когда поляризацией пренебрегают, пунктирная дана с учётом поляризации.

то окружающие ионы должны были бы сместиться из своих равновесных положений в нормальной решётке. Предположим, однако, что если электроны находятся в дырке, то ионы находятся примерно в своих нормальных положениях, так как этот электрон должен производить примерно тот же электростатический эффект на соседние ионы, что и ион галоида. Когда же электрон находится на большом расстоянии от этой дырки, он частично экранирован от избыточного положительного заряда поляризационным зарядом, который электрон индуцирует в кристалле. Следовательно, потенциал на больших расстояниях, грубо говоря, будет изменяться, как e^2/n^2r вместо e^2/r , где n — показатель преломления. Таким образом, потенциальная яма, в которой электрон задерживается, имеет форму второй кривой (рис. 227). Эта яма имеет бесконечное число дискретных уровней, которые в пределе сливаются с прямой нулевой энергии, так как на больших расстояниях поле является кулоновским. Наинизшее дискретное состояние есть s -состояние, а два следующих — s - и p -состояния. Оптический переход от наинизшего s -состояния к наинизшему p -состоянию должен иметь наибольшую вероятность и должен соответствовать абсорбционной полосе окрашенного кристалла. Непосредственно этот переход не может вызвать фотопроводимости, поскольку возбуждённый электрон связан с дыркой, так же как и нормальный электрон. Однако возбуждённое состояние лежит ближе к континууму, и поэтому вероятность термического перехода к континууму с этого уровня больше, чем с наинизшего уровня. Для того чтобы объяснить наблюдаемую фотопроводимость, мы должны предположить, что в действительности электрон становится свободным благодаря термическому возбуждению. Вероятность этого возбуждения

будет понижаться с уменьшением температуры и исчезнет при температуре абсолютного нуля. Это исчезновение фотопроводимости вблизи абсолютного нуля наблюдается в действительности¹⁾. Ниже, в § 134, мы рассмотрим этот эффект.

F-центры не являются единственными центрами окрашивания, которые могут появиться в кристаллах²⁾ галоидно-щелочных соединений. Так, Поль и его сотрудники нашли, что путём нагревания кристалла в атмосфере соответствующего газа можно получить стехиометрический излишек галоидных атомов. В этом случае окраска большей частью соответствует ближней ультрафиолетовой области. Хотя эти центры не исследованы так полно, как *F*-центры, представляется вероятным, что они являются нейтральными атомами галоидов в галоидных дырках. При нагревании кристаллов с *F*-центрами в атмосфере водорода абсорбционная полоса *F*-центров может исчезнуть, а в далёком ультрафиолете может появиться новая полоса. В этом случае предполагается, что атомы водорода диффундируют к *F*-центрам и образуют ионы Н⁺ в этих положениях. Далёкая ультрафиолетовая абсорбционная полоса этих «*U*-центров», повидимому, соответствует первой возбуждённой частоте поглощённого иона водорода.

§ 112. *Окись цинка*. Окись цинка, полученная при низких температурах, представляет собой чистое белое вещество, не имеющее заметной электронной проводимости. После нагревания её до высоких температур она приобретает коричневый оттенок и становится хорошим электронным проводником при комнатной температуре. Предварительное рассмотрение этих свойств полупроводников с точки зрения теории свободных электронов было дано в § 37. Мы видели, что проводимость при комнатной температуре подчиняется соотношению (110.1). В данном случае это уравнение можно переписать в виде

$$\sigma = A e^{-\frac{\epsilon'}{kT}}, \quad (112.1)$$

где ϵ' и A слабо зависят от температуры в той области температур, в которой проводятся измерения. В § 37 мы указали, что эти постоянные зависят от давления кислорода, в атмосфере которого образцы нагреваются. Так как A связана со средней длиной свободного пробега l_0 и плотностью центров n_b уравнением

$$A = 0,024 l_0 n_b \frac{1}{2} T^{\frac{1}{2}} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

и так как измерения постоянной Холла показывают, что l_0 практически постоянно для данного образца, мы можем заключить, что изменение A с изменением давления кислорода является следствием изменения n_b .

¹⁾ R. W. Gurney and N. F. Mott, *цит. выше*.

²⁾ H. Pick исследовал оптические и электрические свойства окрашенных галоидных соединений, содержащих двухвалентные соединения стронция, *Ann. Physik* 35, 73 (1939).

Это изменение было исследовано Вагнером и Баумбахом¹⁾. Мы приведём их результаты.

Рис. 228 показывает изменение высокотемпературной проводимости с изменением давления кислорода для образца при двух температурах. Практически все n_b связанных электронов при температурах измерений освобождаются, так как $\Delta\epsilon$ в этих случаях значительно меньше kT . Следовательно, кривые рис. 228 дают непосредственно зависимость n_b от давления кислорода p_{O_2} . Кривые показывают, что

$$n_b = c p_{O_2}^{-\frac{1}{n}}, \quad (112.2)$$

где $n \approx 4,2$.

Все экспериментальные результаты могут быть удовлетворительно объяснены, если предположить, что нагретая окись цинка теряет атомы кислорода с поверхности, что создаёт излишек атомов цинка, которые ионизируются и диффундируют внутрь решётки. Показав, что число переноса отрицательных ионов очень мало по сравнению с числом переноса положительных ионов, Вагнер опровергает другую возможность, а именно, что дырки образуются в узлах решётки кислорода и что электронами проводимости являются электроны, которые могут нормальным образом занимать эти дырки. Небольшой наблюдаемый ионный ток обуславливается либо наличием ионизованных внедрённых атомов цинка, либо нормальными ионами цинка. Решётка окиси цинка обладает структурой вюрцита, имеющей внутренние поры, которые могут быть заняты атомами цинка.

Смещение равновесия при изменении давления кислорода можно рассматривать следующим путём. Допустим, что ϵ'' — энергия, требуемая для того, чтобы получить внедрённый однократно заряженный ион цинка, свободный электрон в решётке и один атом газообразного кислорода, который, соединяясь с другим атомом, образует молекулу O_2 . Допустим, что n — число внедрённых Zn^+ ионов, а N_{O_2} — общее число молекул газа, причём N_{O_2} значительно больше n . Полная свободная энергия равна

$$A(n, N_{O_2}) = n\epsilon'' + kT \left[n \ln \frac{n}{N} + n \ln \frac{n}{C} + \left(N_{O_2} + \frac{n}{2} \right) \ln \left(N_{O_2} + \frac{n}{2} \right) \right]; \quad (112.3)$$

первый член в квадратных скобках представляет собой энтропию внед-

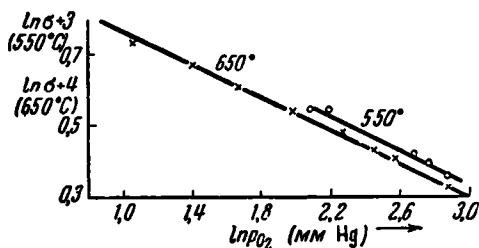


Рис. 228. Зависимость проводимости окиси цинка от давления кислорода. (По Вагнеру и Баумбаху.)

¹⁾ Н. Н. Baumbach u. C. Wagner, Z. physik. Chem. B22, 199 (1933).

рённых ионов; N — число всех положений для атомов внедрения; второй член в квадратных скобках — энтропия газа свободных электронов, а третий член — энтропия молекул O_2 . Равновесное значение n определится из

$$nN_{O_2}^{\frac{1}{4}} = Ve^{-\frac{u''}{kT}}, \quad (112.4)$$

где V — константа. Следовательно, согласно этой простой теории n должно изменяться, как $\rho_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$. Этот результат находится в хорошем согласии с наблюдаемым изменением $n \approx \rho_{O_2}^{-\frac{1}{4.3}}$.

В первом приближении мы можем рассматривать энергетические уровни внедрённых атомов цинка, как если бы они были свободными атомами в однородной поляризуемой среде. Как мы видели в предыдущем параграфе, основной эффект поляризуемости¹⁾ заключается в уменьшении расстояния между основным состоянием и континуумом. Предположим, что мы имеем атом водорода в среде, показатель преломления которой равен n . Тогда потенциал взаимодействия электрона и протона будет $-e^2/n^2r$, где r — расстояние между центрами двух частиц. Наличие n в выражении для потенциальной энергии требует замены постоянной Ридберга R величиной R/n^4 , где R есть нормальное значение для свободного атома. Показатель преломления окиси цинка примерно равен 2, так что следует ожидать уменьшения энергии ионизации примерно в десять раз (по порядку величины). Этот качественный результат может быть применен к цинку, который имеет потенциал ионизации 9,36 eV, т. е. энергия ионизации внедрённых атомов должна понизиться до 1 eV. Однако наблюдаемое значение ϵ' в уравнении (112.1) ещё ниже, чем это значение. Например, для образцов, нагревавшихся длительное время в вакууме, ϵ' обычно меньше 0,01 eV. Более того, Фрич (см. § 37) нашёл, что ϵ' в уравнении (112.1) зависит от давления кислорода, и показал, что ϵ' увеличивается, когда плотность внедрённых атомов цинка уменьшается. Этот эффект указывает на то, что промежуточные атомы цинка взаимодействуют друг с другом и в некоторой степени уменьшают расстояние между связанными и свободными уровнями. Согласно измерениям Холл-эффекта плотность внедрённых атомов — величина порядка 10^{18} , так что это взаимодействие мыслимо только в том случае, если радиус внедрённых атомов в десять раз больше, чем радиус нормального атома цинка. Кроме того, радиус атома водорода в среде с показателем преломления n должен быть в n^2 раз больше, чем радиус нормального атома. Таким образом, возможно, что электроны внедрённых атомов движутся по очень большим орбитам, поскольку окружающая среда сильно поляризована.

§ 113. Закись меди и другие соединения переходных металлов. Закись меди является очень употребительным полупроводником, но её

¹⁾ N. F. Mott a. R. W. Gurney, Proc. Phys. Soc. (sup.) 49, 32 (1937).

сложные свойства объяснены только частично. Наиболее достоверные данные, повидимому, показывают, что она имеет дырчатую проводимость, т. е. существует либо недостаток атомов металла, либо излишек атомов кислорода. Вагнер и его сотрудники ¹⁾ показали с очевидностью, что ионы меди гораздо более подвижны, чем ионы кислорода, откуда они заключили, что проводящая закись меди, вероятно, содержит дырки в решётке ионов меди. Схематически это изображено на рис. 229. Вследствие того, что уходящий ион меди уносит с собой электрон, решётка должна иметь одну электронную дырку на каждую дырку в решётке меди. Электронная дырка нормально может находиться либо на ионе меди, превращая ион Cu^+ в Cu^{++} , или на ионе кислорода, превращая ион O^{--} в O^- . Вагнер предполагает, что первый случай более вероятен, поскольку обычно медь бывает двухвалентна. Согласно этой точке зрения проводимость закиси меди должна обуславливаться движением дырки от одного иона меди к другому. Наиболее стабильное положение электронной дырки должно быть близко к дырке в решётке атомов меди, так как в этой точке имеется излишек отрицательного заряда.

Де Бур и Фервей ²⁾ пытались провести систематическую классификацию других полупроводников, содержащих металлы с частично заполненными *3d*-оболочками. Они вычислили энергию электронов вблизи дырок, используя атомные модели, подобные тем, которые мы использовали в §§ 95 и 107. Мы рассмотрим их результаты для трёх случаев: для окиси никеля (NiO), иодистой меди и иодистого калия. Хотя последний случай не относится к переходным металлам, авторы рассмотрели его с целью сравнения.

В окиси никеля, которая имеет структуру хлористого натрия и излишек атомов кислорода, некоторые положения металлических ионов вакантны. Де Бур и Фервей заключают, что электроны, уносимые из решётки вместе с положительными ионами, являются электронами от ионов никеля, соседних с дыркой, превращая их, таким образом, в два Ni^{+++} иона. Эти дырки могут быть освобождены термическим путём, и кристалл в этом случае становится проводящим.

Иодистая медь имеет структуру цинковой обманки и является полупроводником с излишком атомов галоида. Авторы заключают, что в этом случае по обе стороны дырки иона металла ионы иода превращаются в нейтральные атомы. Этот случай противоположен случаю закиси меди, рассмотренному выше, в котором предполагается, что дырки остаются

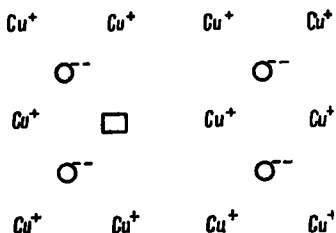


Рис. 229. Схематическое изображение дырки иона меди в закиси меди. Уходящий ион меди уносит с собой электрон.

¹⁾ C. Wagner, Physik. Z. **36**, 721 (1935).

²⁾ J. H. de Boer a. E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. (sup.) **49**, 59 (1937).

на месте положительных ионов. Де Бур и Фервей оценили, что в иодистой меди дырка будет на 1 eV менее устойчива в положениях ионов меди, чем в положениях ионов иода.

Иодистый калий является также полупроводником с излишком атомов галоида. Вычисления показывают, что точно так же, как в иодистой меди, имеются дырки положительных ионов и расположенные по соседству нейтральные атомы галоидов.

Де Бур и Фервей также указали, что зонная аппроксимация значительно менее точна для электронов *d*-оболочки, чем для электронов в *s-p*-уровнях. Повидимому, наинизший уровень твёрдого тела как целого у соли, содержащей нечётное число *d*-электронов на элементарную ячейку, отделён от более высоких уровней бóльшим промежутком даже тогда, когда наинизший уровень должен быть квазинепрерывным в приближении Блоха. CoO, который имеет решётку хлористого натрия с одним ионом кобальта на элементарную ячейку, повидимому, относится к этому типу. Вследствие того, что ион имеет семь *d*-электронов, соль должна быть согласно зонной теории металлическим проводником. В действительности этого не наблюдается, что указывает на то, что обычные правила для предсказания металлического характера не всегда могут быть применены к *d*-электронам.

Д. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 114. Обзор. Электронные энергетические уровни молекулярных кристаллов пока подробно не рассмотрены. Повидимому, можно предположить, что нижние возбуждённые состояния с достаточной степенью точности можно рассматривать методом воли возбуждения. Ширина полос возбуждения должна быть мала, поскольку межмолекулярные силы малы. Следствием этого является то, что расстояние между нижними электронными полосами примерно то же самое, что и расстояние между электронными уровнями свободных молекул. Кроме того, должны быть дополнительные полосы ниже ионизационного континуума, которые соответствуют переходу электрона от данной молекулы к одной из соседних. Принципы, определяющие положение уровней, должны быть подобны принципам, которые были успешно применены к изучению ионных кристаллов, и не требуют здесь дальнейших пояснений. Вероятно, этот вопрос можно было бы рассмотреть более подробно, если бы были проведены экспериментальные исследования абсорбционных спектров в молекулярных кристаллах в ближней ультрафиолетовой и в шумановской областях.

§ 115. Переходы между различными типами твёрдых тел. В главе I мы пытались показать связь между различными типами твёрдых тел с помощью рис. 82. Теперь мы можем снова рассмотреть эту схему, используя наши знания об электронных состояниях. Идеальные металлы, расположенные слева, при описании их с помощью зонной аппроксимации обладают широкими, неполностью заполненными полосами. Они не

могут быть удовлетворительно описаны с помощью приближения Гайтлера-Лондона вследствие того, что наинизшие энергетические уровни твёрдого тела как целого квазинепрерывны.

При смещении направо по рис. 82 энергетические полосы разделяются на серии заполненных и незаполненных уровней. Переход совершается постепенно; это разделение ярко выражено у графита и у таких металлов, как кальций и висмут, и полностью завершено у алмаза и, возможно, у бора. Разделение полос также появляется, когда мы переходим от идеальных твёрдых растворов замещения к ионным кристаллам. В этом случае такие вещества как Mg_3Sb_2 занимают промежуточные положения, которые соответствуют висмуту и т. п. в одноатомном случае. Идеальные валентные и ионные кристаллы могут быть описаны как схемой Блоха, так и схемой Гайтлера-Лондона. Однако даже для качественного рассмотрения следует комбинировать эти две схемы, поскольку ни одна из них в отдельности не даёт полностью удовлетворительных результатов. При построении наилучших функций Гайтлера-Лондона, описывающих наинизшее состояние этих твёрдых тел, атомные функции должны быть сильно возмущены. За это говорит то, что наилучшие функции в валентных кристаллах имеют направленные свойства, а наилучшие функции для ионных кристаллов весьма близки к функциям свободных ионов. Когда мы передвигаемся дальше слева направо, на диаграмме энергетических уровней твёрдого тела как целого от квазиконтинуума уровней металла отделяется обособленный уровень.

Двигаясь ещё дальше направо, мы приходим к молекулярным твёрдым телам, которые описываются более удовлетворительно приближением Гайтлера-Лондона, чем приближением Блоха, поскольку в этом случае функции Гайтлера-Лондона примерно такие же, как функции свободных молекул. Нанизший уровень твёрдого тела как целого является синглетным, а более высокие уровни, лежащие ниже границы ионизации, преимущественно группируются в узкие полосы возбуждения.

Полупроводниками являются непроводящие кристаллы, которые имеют дополнительные электронные уровни вследствие присутствия посторонних атомов или наличия дефектов решётки.

ДИНАМИКА ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 116. Адиабатическое приближение*. Во всём предыдущем изложении мы почти во всех случаях считали координаты ядер параметрами, что можно было делать, пока нас интересовали стационарные состояния электронов. Теперь мы рассмотрим пределы применимости этого подхода и изложим метод, позволяющий рассматривать одновременно движения ядер и электронов. Этот метод был применён Борном и Оппенгеймером¹⁾ для определения стационарных состояний молекул и многократно использовался впоследствии²⁾ для аналогичных задач.

Полный оператор Гамильтона для кристалла запишется в виде

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_c = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \\ & + V_{el}(x_1, \dots, z_n, \xi_1, \dots, \zeta_f) + V_{II}(\xi_1, \dots, \zeta_f) = \\ & = H - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a, \quad (116.1) \end{aligned}$$

где индексы i, j, \dots, n пробегают номера всех электронов, а индексы a, b, \dots, f — номера всех ионов. M_a — масса a -го иона, V_{el} — потенциал взаимодействия электрон — ион, V_{II} — потенциал взаимодействия жёстких ионов, H — рассмотренный в главе VI гамильтониан для электронов, в котором не учитывается кинетическая энергия движения ядер. В главе VI V_{el} было взято в виде

$$\sum_i V(r_i).$$

Поскольку ионы предполагались неподвижными, $V(r_i)$ было периодически с периодом решётки. Теперь мы должны учесть зависимость V от

¹⁾ M. Born u. J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).

²⁾ H. Pelzer u. E. Wigner, Z. physik. Chem. **15B**, 445 (1932); E. Wigner, Z. physik. Chem. **19B**, 203 (1932); H. Eyring, Journ. Chem. Phys. **3**, 107 (1935) (см. обзорную работу в Chem. Rev. **17**, 65 (1935); L. Farkas a. E. Wigner, Trans. Faraday Soc. **32**, 708 (1936). Критика применений этого метода к проблемам химических реакций дана Вигнером, Trans. Faraday Soc. **34**, 29 (1938); см. также J. O. Hirschfelder a. E. P. Wigner, Journ. Chem. Phys. **7**, 616 (1939).

координат ядер, так как последние также будут рассматриваться в качестве динамических переменных.

Хотя точные характеристические функции \mathfrak{H}_e гамильтониана сложным образом зависят от x и ξ , мы, однако, попытаемся приближённо представить их в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{r\alpha}(x_1, \dots, z_n, \xi_1, \dots, \zeta_f) = \\ = \Psi_r(x_1, \dots, z_n, \xi_1, \dots, \zeta_f) \chi_{r\alpha}(\xi_1, \dots, \zeta_f, t), \end{aligned} \quad (116.2)$$

где Ψ_r — электронная функция типа тех, которые были рассмотрены в предыдущих главах: в ней ξ рассматриваются как параметры; $\chi_{r\alpha}(\xi_1, \dots, \zeta_f)$ — функция координат ядер. Это приближение обычно называют адиабатическим, так как в каждый момент времени электронное распределение берётся таким, каким оно получалось бы при неподвижных ядрах, застывших в данный момент времени. Это приближение справедливо, естественно, только при условии, что электроны движутся значительно быстрее ионов. Ниже мы увидим, что возможность такого приближения связана с тем обстоятельством, что масса электрона мала по сравнению с массами ионов.

Подставив функцию (116.2) в уравнение

$$\mathfrak{H}_e \Phi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (116.3)$$

и вспомнив, что

$$H\Psi_r(x_1, \dots, z_n, \xi_1, \dots, \zeta_f) = E_r(\xi_1, \dots, \zeta_f) \Psi_r, \quad (116.4)$$

получаем:

$$\begin{aligned} -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \chi_{r\alpha} \Delta_a \Psi_r - \sum_a \frac{\hbar^2}{M_a} \text{grad}_a \Psi_r \cdot \text{grad}_a \chi_{r\alpha} - \\ - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Psi_r \Delta_a \chi_{r\alpha} + E_r(\xi_1, \dots, \zeta_f) \Psi_r \chi_{r\alpha} = -\frac{\hbar}{i} \Psi_r \frac{\partial \chi_{r\alpha}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (116.5)$$

Умножая это выражение на Ψ_r^* и интегрируя по координатам электронов, будем иметь:

$$\begin{aligned} \left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \int \Psi_r^* \Delta_a \Psi_r d\tau(x_1, \dots, z_n) \right] \chi_{r\alpha} - \\ - \sum_a \left[\frac{\hbar^2}{M_a} \left(\int \Psi_r^* \text{grad}_a \Psi_r d\tau \right) \cdot \text{grad}_a \chi_{r\alpha} \right] - \\ - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \chi_{r\alpha} + E_r(\xi_1, \dots, \zeta_f) \chi_{r\alpha} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \chi_{r\alpha}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (116.6)$$

Мы покажем, что при отыскании стационарных состояний первым членом в этом уравнении можно пренебречь. Рассмотрим для этого два крайних случая: первый, когда электроны совершенно свободны, и второй, когда они полностью связаны.

В первом случае волновая функция для каждого электрона будет экспонентой $e^{2\pi i k \cdot r}$, т. е. она практически не зависит от координат ядер. В результате два первых члена в (116.6) исчезающе малы.

Во втором случае волновую функцию для простоты можно считать образованной из одноэлектронных функций вида

$$f_a(x_i - \xi_a, y_i - \eta_a, z_i - \zeta_a). \quad (116.7)$$

Тогда мы имеем соотношение

$$\sum_a \text{grad}_a \Psi = - \sum_i \text{grad}_i \Psi. \quad (116.8)$$

Если к тому же ещё предположить, что имеются ионы только одного сорта, то первый член в (116.6) можно записать в виде

$$\frac{m}{M} \sum_i \int \Psi_r^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \Psi_r dt. \quad (116.9)$$

Выражение (116.9) равно средней кинетической энергии электронов, умноженной на m/M , и, следовательно, им обычно можно пренебрегать, так как отношение m/M не больше чем $\frac{1}{1840}$.

В задачах о стационарных состояниях второй член также можно опустить, ибо в этом случае Ψ можно взять в виде вещественной функции. Действительно, тогда

$$\int \Psi^* \text{grad}_a \Psi dt = \frac{1}{2} \text{grad}_a \int |\Psi|^2 dt = \text{grad}_a 1 = 0.$$

Уравнение для λ_{ra} в окончательном виде будет:

$$\sum_a -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \lambda_{ra} + E_r(\xi_1, \dots, \zeta_f) \lambda_{ra} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \lambda_{ra}}{\partial t}. \quad (116.10)$$

Оно имеет форму уравнения Шрёдингера, в котором E_r является эффективной потенциальной функцией, зависящей от координат ядер. Это уравнение имеет решения, соответствующие стационарным состояниям

$$\lambda_{ra}(\xi_1, \dots, \zeta_f, t) = \lambda_{ra}(\xi_1, \dots, \zeta_f) e^{-i \frac{\mathcal{E}_{ra} t}{\hbar}}, \quad (116.11)$$

где λ_{ra} удовлетворяет уравнению

$$-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \lambda_{ra} + E_r(\xi_1, \dots, \zeta_f) \lambda_{ra} = \mathcal{E}_{ra} \lambda_{ra}, \quad (116.12)$$

а постоянная \mathcal{E}_{ra} является полной энергией системы. Легко видеть, что \mathcal{E}_{ra} является средним значением \mathcal{H}_e в приближении, когда пренебрегаются первыми двумя членами в (116.6).

Мы видим, что с точностью до малых порядка кинетической энергии электронов, умноженной на m/M , среднее значение \mathcal{H}_e , получен-

ное с помощью функций (116.2), является точным, если Ψ и χ удовлетворяют уравнениям (116.4), (116.11) и (116.12). Однако это заключение нельзя распространять¹⁾ на средние значения других величин, так как из вариационной теоремы мы знаем, что энергия системы стационарна при малых вариациях волновых функций. В § 39 было показано, что точность средних значений других величин при этом оказывается обычно порядка $\sqrt{\frac{m}{M}}$.

§ 117. Качественная теория фазовых переходов. Уравнение (116.12) для стационарных состояний движения ядер оказывается, как правило, слишком трудным для точного решения. Это обусловлено тем, что $E_p(\xi_1, \dots, \xi_r)$ является крайне сложной, не поддающейся разделению функцией переменных, описывающих движение ядер. Это легко понять, если учесть, что это уравнение должно описывать все фазовые состояния вещества от твёрдого тела до газа.

Рассмотрим теперь функцию $E_0(\xi_1, \dots, \xi_r)$, соответствующую электронному состоянию с наименьшей энергией. Она представляет собой некоторое эффективное потенциальное поле, в котором движутся ионы. При удалении атомов друг от друга на расстояния, большие чем 10^{-6} см, E_0 стремится к постоянной величине, равной энергии изолированных атомов (рис. 230). При сближении ядер E_0 обычно сначала падает до некоторого минимума, а потом начинает возрастать. Глубина этого абсолютного минимума по отношению к энергии E_0 , соответствующей бесконечному удалению, является мерой сил сцепления в твёрдом теле. Кроме этого абсолютного минимума могут быть ещё добавочные минимумы, соответствующие возможным метастабильным состояниям систем при низких температурах. Часть следующего параграфа посвящается исследованию относительной устойчивости минимумов этого типа, реализующихся в кристаллических телах.

Если система находится в равновесии, то можно ожидать, что малое изменение координат одного атома или группы атомов поведёт к увеличению E_0 . Изменение E_0 зависит от направлений изменения координат, причём характер этой зависимости определяется видом кристаллической связи. Однако при любой перестановке атомов, при которой кристаллическая

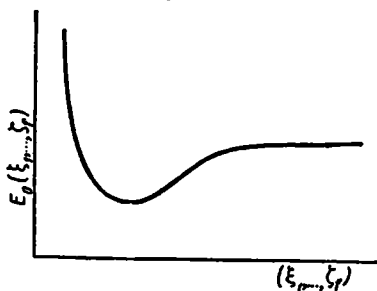


Рис. 230. Схематическая кривая зависимости энергии самого низкого уровня кристалла от межатомного расстояния. При увеличении расстояния E_0 стремится к постоянной величине. При сближении атомов энергия сначала уменьшается, затем снова увеличивается.

¹⁾ Точность адиабатического приближения для частных случаев рассмотрена в работе Пельцера и Вигнера, а также в работе Вигнера (см. сноску ²⁾ на стр. 493).

структура не меняется, начальная и конечная энергии совпадают. Поскольку E_0 возрастает при малых отклонениях системы от положения равновесия, нужно заключить, что при переходе от одного равновесного расположения атомов к другому эта функция имеет максимум. Минимальное значение величины этого максимума для всех возможных распределений атомов, т. е. высота «перевальной» точки, разделяющей два минимума, называется энергией активации перераспределений (рис. 231). Так, система переходит через точку перевала, когда перераспределения осуществляются в результате теплового движения¹⁾.

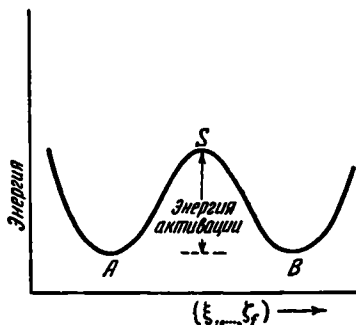


Рис. 231. Схематическая диаграмма, показывающая изменение энергии системы при обмене атомами местами без изменения структуры. A и B соответствуют расположениям с минимальной энергией. При переходе от A к B энергия сначала возрастает, потом переходит через максимум и затем уменьшается. Самый низкий максимум будет в точке «перевала» S потенциального барьера, разделяющего A от B . Высота S над уровнем A и B называется энергией активации.

Используя эти соображения, мы дадим качественное описание стационарных состояний движений ядер. В наиболее низком состоянии, описываемом волновой функцией λ_{00} , система находится вблизи абсолютного минимума величины $E_0(\xi_1, \dots, \xi_f)$. Расположение ядер в пространстве даётся функцией $|\lambda_{00}|^2$, которую мы подробно рассмотрим в следующем параграфе. Значение энергии \mathcal{E}_{00} , соответствующее наименьшему состоянию, несколько больше минимального значения E_0 , причём разность равна нулевой энергии системы. Поскольку в области, где E_0 больше \mathcal{E}_{00} , функция распределения вероятности быстро убывает, атомы будут статистически распределены вблизи своих положений равновесия, если только энергия любого атома не превышает высоты потенциального барьера, окружающего каждое положение равновесия.

Возможно, что в какой-нибудь момент времени большая часть нулевой энергии системы сконцентрируется на одном атоме, вследствие чего он получит возможность покинуть своё положение равновесия; однако, как мы увидим в следующем параграфе, вероятность таких больших флюктуаций в нормальном состоянии очень мала.

При переходе к более высоким энергетическим состояниям возрастает область пространства, в которой разность $\mathcal{E}_{0x} - E_0$ положительна, вследствие чего увеличивается вероятность нахождения системы в некотором удалении от положения равновесия. Если средняя энергия, приходящаяся на атом, станет сравнимой с высотой потенциального барьера для какого-нибудь перераспределения, последнее будет осуществляться

¹⁾ См. обзорную работу Н. Eyring, Chem. Rev. 17, 65 (1935).

самопроизвольно с заметной вероятностью. Самые низкие энергетические состояния, в которых перераспределение, однако, может осуществляться, соответствуют кристаллической системе, в которой некоторая малая часть атомов может диффундировать. Более высокие состояния соответствуют уже жидкой фазе, где кристаллическая структура отсутствует и имеется лишь корреляция между атомами — ближайшими соседями¹⁾. Таким образом, изменение картины стационарных состояний при переходе от кристаллической фазы к жидкости является непрерывным. Плавление, представляющее собой скачкообразное изменение состояния тела с поглощением тепла, не требует нарушения непрерывности разрешённых энергетических состояний, но является процессом, в котором минуются конечный интервал возможных состояний по причинам, о которых будет речь в § 121. Минуемые состояния соответствуют стёклам и переохлаждённым жидкостям.

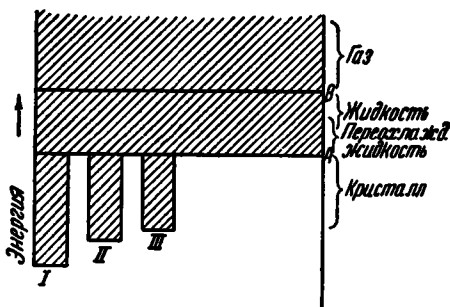


Рис. 232. Схематическая диаграмма, показывающая типы энергетических состояний системы атомов. I, II и III являются относительными минимумами функции $E_0(\xi_1, \dots, \xi_r)$, соответствующими различным аллотропическим модификациям. Энергетические состояния, расположенные ниже A, соответствуют кристаллическим фазам, в которых атомы колеблются около положений равновесия. В A исчезает дальний порядок, так что между A и B лежат стёкла, переохлаждённые жидкости и обычные жидкости. Уровни, лежащие вблизи A, при плавлении обычно минуются. Выше B лежит газообразная фаза.

Состояния, в которых полная энергия превышает энергию системы, состоящей из свободных молекул, соответствуют газовой фазе. В этом случае каждая молекула в среднем имеет достаточное количество энергии для того, чтобы одновременно преодолеть барьеры, удерживающие атомы в твёрдом теле и в жидкости.

Если имеются две (или больше) различные кристаллические модификации, соответствующие относительным минимумам функции $E_0(\xi_1, \dots, \xi_r)$, то термодинамически устойчивой при абсолютном нуле является только одна из них, и именно та, которая соответствует более низкому минимуму энергии. Однако если система была задержана в более высоком минимуме, то время, необходимое для достижения термодинамического равновесия при низких температурах, может быть очень велико. Поэтому практически могут быть устойчивыми одновременно несколько различных фаз.

¹⁾ Наличие такого рода корреляции вытекает из исследования жидкостей при помощи рентгеновских лучей. См. А. Комптон и С. Аллисон, Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент. ГТТИ, 1941.

Качественное обсуждение мы закончим рассмотрением диаграммы уровней, изображённой на рис. 232. Обычно имеется несколько типов устойчивых состояний твёрдого тела, обозначенных *I*, *II*, *III* и т. д., которые соответствуют различным полиморфным модификациям. Области состояний, ограниченные сверху прямой *A*, являются энергетическими состояниями, в которых система обладает кристаллической симметрией. Выше *A* находится область стёкол или переохлаждённых жидкостей, постепенно переходящая в область менее вязких жидких состояний. Состояния, энергии которых лежат вблизи *A*, обычно не являются термодинамически устойчивыми ни при каких температурах. Линия *B* соответствует уровню, при котором вся система переходит в газообразную фазу. Её положение зависит от объёма, в котором поддерживается система. Иногда *B* оказывается ниже *A*, что означает, что ещё до плавления твёрдое тело возгоняется.

§ 118. Состояния с малой энергией. В соответствии с предыдущим параграфом мы предположим, что относительные минимумы функции $E_0(\xi_1, \dots, \xi_f)$ соответствуют расположению ядер в узлах решётки. Предположим, что мы имеем минимум такого типа. Для описания решётки воспользуемся обозначениями § 22. Положение вершин каждой элементарной ячейки будет задаваться вектором

$$r(p) = p_1 \tau_1 + p_2 \tau_2 + p_3 \tau_3, \quad (118.1)$$

где p_i — целые числа, а τ_i — элементарные трансляции. Вместо ξ_a , η_a и ζ_a введём переменные

$$r_x(p_1, p_2, p_3) = r(p_1, p_2, p_3) + \rho_x, \quad (118.2)$$

где r_x — вектор, проведённый из начала координат к каждому из n атомов в ячейке с индексами p_1, p_2, p_3 , ρ_x — вектор, задающий положение этих атомов в элементарной ячейке. Кроме того, мы введём переменные

$$x_a^i(p_1, p_2, p_3) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (118.3)$$

являющиеся проекцией смещения α -го атома из положения равновесия.

При разложении $E_0(\xi_1, \dots, \xi_f)$ в ряд по степеням $x_a^i(p)$ в качестве первого приближения мы можем ограничиться квадратичными членами. Тогда задача о нахождении стационарных состояний сводится к проблеме нормальных координат, рассмотренной в § 22. Там было показано, что квадратичные члены в E_0 сводятся к сумме квадратов, если перейти к нормальным координатам, т. е. воспользоваться подстановкой

$$x_a^i(p) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{t, \sigma} a_t(\sigma) \xi_{\alpha, t}^i(\sigma) e^{2\pi i \sigma \cdot r_\alpha(p)}, \quad (118.4)$$

где $a_t(\sigma)$ — комплексная амплитуда t -го нормального колебания с волновым числом σ , а $\xi_{\alpha, t}^i$ — компоненты комплексного вектора, характеризующего направление смещения α -го атома. При замене $a_t(\sigma)$ веще-

ственными амплитудами по формулам

$$\left. \begin{aligned} a_t(\sigma) &= \frac{a_t(\sigma) + a_t^*(\sigma)}{\sqrt{2}}, \\ a_t(-\sigma) &= \frac{a_t(\sigma) - a_t^*(\sigma)}{\sqrt{2i}} \end{aligned} \right\} \quad (118.5)$$

нормальная форма для E_0 будет

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{t, \sigma} 4\pi^2 v_t^2(\sigma) a_t^2(\sigma), \quad (118.6)$$

где суммирование по σ распространено по объёму всей зоны. Всего имеется $3nN$ величин $a_t(\sigma)$, так как σ принимает N независимых значений, а t имеет $3n$ значений.

Поскольку в переменных a кинетическая энергия принимает вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{t, \sigma} \dot{a}_t^2(\sigma), \quad (118.7)$$

функция Гамильтона нашей системы запишется в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{t, \sigma} [p_t^2(\sigma) + 4\pi^2 v_t^2(\sigma) a_t^2(\sigma)], \quad (118.8)$$

где $p_t(\sigma)$ — импульсы, сопряжённые с $a_t(\sigma)$. Соответствующий квантовый оператор будет:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{t, \sigma} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial a_t^2(\sigma)} + 4\pi^2 v_t^2(\sigma) a_t^2(\sigma) \right]. \quad (118.9)$$

Так как он является суммой операторов, соответствующих отдельным нормальным координатам, то волновая функция для стационарного состояния будет иметь вид

$$\Lambda(\dots, a_t(\sigma), \dots) = \prod_{t, \sigma} \lambda_n(t, \sigma)(a_t(\sigma)). \quad (118.10)$$

Входящие сюда функции $\lambda_n(a_t(\sigma))$ удовлетворяют уравнению Шрёдингера для гармонического осциллятора

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \lambda_n}{\partial a_t^2(\sigma)} + 2\pi^2 v_t^2(\sigma) a_t^2(\sigma) \lambda_n = \varepsilon_n \lambda_n. \quad (118.11)$$

Полная энергия в состоянии, описываемом функцией (118.10), по отношению к минимуму E_0 будет:

$$E(\dots, n_t(\sigma), \dots) = \sum_{t, \sigma} \varepsilon_n(t, \sigma) = \sum_{t, \sigma} \left[n(t, \sigma) + \frac{1}{2} \right] \hbar v_t(\sigma). \quad (118.12)$$

Рассмотрим свойства состояния, обладающего наименьшей энергией. Нормированная собственная функция волнового уравнения (118.11)

имеет вид

$$\lambda_0(\alpha_i(\sigma)) = \left(\frac{4\pi\nu}{h}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2} \frac{4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma)}{h\nu_i(\sigma)}}, \quad (118.13)$$

так что

$$\Lambda_0 = C e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \frac{4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma)}{h\nu_i(\sigma)}} \quad (118.14)$$

Экспоненту приближённо можно заменить через

$$-\frac{1}{h\nu} \left[\sum_{i,\sigma} \frac{1}{2} 4\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma) \right] = -\frac{E_0}{h\nu}, \quad (118.15)$$

где E_0 — потенциальная энергия, а $\bar{\nu}$ — средняя частота осциллятора, по порядку величины равная $k\Theta_D/h$, Θ_D — характеристическая температура вещества. Вероятность нахождения системы в элементе объёма $\prod_{i,\sigma} da_i(\sigma)$ будет

$$\left[\prod_{i,\sigma} \left(\frac{4\pi\nu_i(\sigma)}{h}\right)^{\frac{1}{4}} da_i(\sigma) \right] e^{-2 \frac{E_0}{h\nu}}, \quad (118.16)$$

а вероятность того, что E_0 имеет значение, заключённое между E и $E+dE$, выразится

$$C' e^{-\frac{2E}{h\nu}} \frac{3N}{E^2}^{-1} dE, \quad (118.17)$$

где C' — постоянная. Эта функция имеет очень острый максимум ширины $h\bar{\nu}$ при значении E_0 , удовлетворяющем равенству

$$E = \frac{3}{4} N h \bar{\nu}.$$

Флуктуации положения и энергии отдельного атома можно оценить, выразив (118.16) через координаты атомов. Предположим, что все атомы, за исключением одного, закреплены в положениях равновесия. Тогда энергия E , выраженная через смещение x этого атома, будет kx^2 , где k связано с $\bar{\nu}$ приближённым соотношением

$$k \cong 4\pi^2 \bar{\nu}^2 M$$

(M — масса атома). Следовательно, вероятность зависит от x^2 через множитель

$$e^{-\frac{4\pi^2 \bar{\nu} M}{h} x^2}.$$

Половинная ширина этого распределения, равная $(1/2\pi) \sqrt{h/\bar{\nu}M}$, при $\bar{\nu} \cong 10^{14}$ сек.⁻¹ и $M = 2 \cdot 10^{-24}$ г (масса атома водорода) составляет 10^{-9} см. Таким образом, флуктуации обычно малы по сравнению с межатомными расстояниями.

§ 119. Полиморфизм. Если $E_0(\zeta_1, \dots, \zeta_f)$ имеет относительные минимумы для двух или более кристаллических фаз, термодинамически устойчивой при абсолютном нуле будет та, которая соответствует наименьшей энергии. Наоборот, при высоких температурах более устойчивой может оказаться другая модификация. Это обстоятельство имеет следующее простое объяснение. Согласно теореме Больцмана¹⁾ при температуре T относительная вероятность реализации α -й модификации с энергией E_α будет

$$G(E_\alpha) e^{-\frac{E_\alpha}{kT}} = e^{-\frac{E_\alpha - TS(E_\alpha)}{kT}}, \quad (119.1)$$

где $G(E_\alpha)$ — кратность энергетического уровня E_α , а $S = k \ln G(E_\alpha)$ — энтропия, связанная с этим уровнем. Функция (119.1) имеет крайне узкий максимум при значении E_α , удовлетворяющем уравнению

$$\frac{dE_\alpha}{dS_\alpha} = T, \quad (119.2)$$

что может быть легко проверено приравниванием нулю производной от (119.1). Остроту этого максимума можно оценить, заметив, что для кристалла обычных размеров E_α порядка нескольких калорий, в то время как флуктуации E_α порядка kT , что при обычных температурах составляет около 10^{-20} кал. Уравнение (119.2) позволяет трактовать положение равновесия как точку кривой $E(S)$, в которой эта кривая имеет наклон, равный T (рис. 233). Отметим, кстати, что условие максимума функции (119.1) совпадает с условием минимума функции $A(E) = E - TS(E)$. Поскольку A является свободной энергией, наше определение устойчивого состояния совпадает с обычным термодинамическим. Численное значение A при любой температуре можно определить, как показано на рис. 233, продолжением касательной до её пересечения с осью энергии.

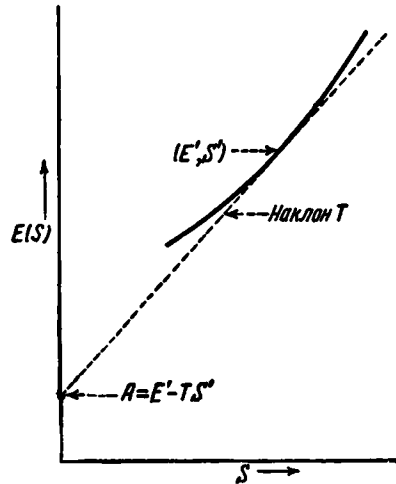


Рис. 233. Схематическая диаграмма, показывающая связь между E , S , T и A . Сплошная кривая изображает функцию $E(S)$, полученную, например, из решения уравнения Шрёдингера. Равновесным состоянием при температуре T будет состояние, соответствующее точке (E', S') , где наклон кривой $E'(S)$ равен T . Пересечение касательной к $E(S)$ в этой точке с осью энергий даёт свободную энергию. Молекулярная теплоёмкость при температуре T определяется из соотношения

$$C_V = \frac{\frac{dE'}{dS}}{\frac{d^2E'}{dS^2}}.$$

¹⁾ См. литературу по статистической механике, цитир. в гл. III и IV.

Связь между E и S можно легко получить, если предположить, что все собственные частоты одинаковы. В этом случае число квантов, которые будут распределяться среди $3N$ степеней свободы кристалла, равно

$$n = \frac{E - E'}{h\nu}, \quad (119.3)$$

где E' — энергия самого низкого уровня, а ν — частота собственных

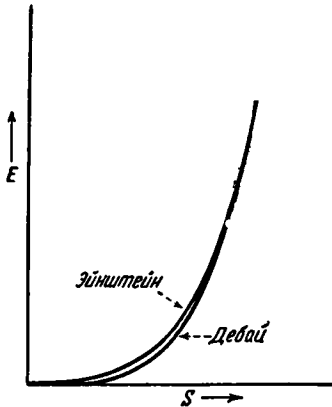


Рис. 234. Схематическое представление кривых $E(S)$ для колебаний кристаллической решетки. Эйнштейнская кривая возрастает быстрее дебаевской, так как в случае эйнштейновского распределения частот имеется меньше способов деления E на кванты.

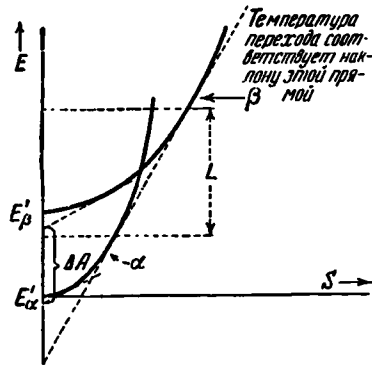


Рис. 235. Кривые $E(S)$ для двух кристаллических фаз. Обе кривые подходят на кривые рис. 234, причём быстрее возрастает кривая, соответствующая частоте (α-фаза на этом рис.). Поскольку кривые пересекаются, они имеют общую касательную. Фазовый переход будет иметь место при температуре, соответствующей этой касательной. Скрытая теплота равна разности энергий в точках касания.

колебаний. Кратность вырождения равна числу возможных распределений квантов по всем степеням свободы, т. е.

$$G = \frac{(3N + n - 1)!}{(3N - 1)! n!}. \quad (119.4)$$

Отсюда, воспользовавшись формулой Стирлинга, находим:

$$S = k \ln G \cong k [(3N + n) \ln (3N + n) - 3N \ln 3N - n \ln n]. \quad (119.5)$$

S и $\frac{dE}{dS}$ равны нулю при $n=0$, причём S при увеличении E монотонно возрастает (рис. 234). Возрастание кривой $E(S)$ при малых S

получается более медленным, если воспользоваться дебаевским распределением частот. Значения E и S при любой температуре мы можем определить, воспользовавшись значением n , получающимся из условия минимума свободной энергии $E - TS$. Воспользовавшись равенствами (119.3) и (119.5) для E и S , находим:

$$n = 3N \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Вычислив отсюда E и S , получаем:

$$A = E - TS = E' - 3NkT \ln \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (119.6)$$

Рассмотрим две различные кристаллические модификации α и β данного вещества и определим температуру перехода, предположив, что (119.5) справедливо для обеих фаз. Характеристические частоты модификаций обозначим соответственно через ν_α и ν_β . Предположим, что E'_β больше чем E'_α , т. е. α -фаза более устойчива при низких температурах, и что ν_α больше чем ν_β . Тогда две кривые $S(E)$ будут иметь вид, изображенный на рис. 235. Вследствие того, что $S_\alpha(E - E'_\alpha)$ возрастает медленнее, чем $S_\beta(E - E'_\beta)$, кривые пересекаются и имеют общую касательную.

Отношение вероятностей P_α и P_β нахождения системы в α - или β -фазе при температуре T будет

$$\begin{aligned} \frac{P_\alpha}{P_\beta} &= e^{-\frac{[E_\alpha(T) - TS_\alpha(T)] - [E_\beta(T) - TS_\beta(T)]}{kT}} = \\ &= e^{-\frac{A_\alpha(T) - A_\beta(T)}{kT}}, \end{aligned} \quad (119.7)$$

где A_α и A_β — свободные энергии обеих фаз. Отношение (119.7) или очень велико, или очень мало, за исключением очень узкого температурного интервала, в котором A_α и A_β разнятся на малую величину порядка kT . Следовательно температура перехода T' получается из термодинамического равенства

$$A_\alpha(T') = A_\beta(T'). \quad (119.8)$$

Из построения на рис. 235 можно видеть, что это условие выполняется при температуре, соответствующей наклону общей касательной к обеим кривым $E(S)$. α -фаза устойчива ниже, а β -фаза выше этой температуры; теплота перехода равна разности L энергий для точек касания.

Согласно выражению (119.6) свободные энергии обеих фаз при температуре T будут:

$$\left. \begin{aligned} A_\alpha(T) &= E'_\alpha - 3NkT \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}}}{e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}} - 1}, \\ A_\beta(T) &= E'_\beta - 3NkT \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_\beta}{kT}}}{e^{-\frac{h\nu_\beta}{kT}} - 1}. \end{aligned} \right\} \quad (119.9)$$

Их разность

$$\Delta A_{\alpha\beta} = E'_\alpha - E'_\beta - 3NkT \left[\ln e^{-\frac{h(\nu_\alpha - \nu_\beta)}{kT}} - \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}} - 1}{e^{-\frac{h\nu_\beta}{kT}} - 1} \right] \quad (119.10)$$

обращается в нуль при температуре, определяемой из уравнения

$$e^{-\frac{E'_\alpha - E'_\beta}{3NkT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}} - 1}{e^{-\frac{h\nu_\beta}{kT}} - 1}. \quad (119.11)$$

Для того чтобы это уравнение имело корень, необходимо и достаточно, чтобы ν_α было больше ν_β , если E'_β больше E'_α .

Если все $3N$ частот различны, то вместо (119.11) имеем:

$$e^{-\frac{E'_\alpha - E'_\beta}{kT}} = \frac{\prod_{\nu_\alpha} \left(e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}} - 1 \right)}{\prod_{\nu_\beta} \left(e^{-\frac{h\nu_\beta}{kT}} - 1 \right)}; \quad (119.12)$$

это получается из того, что свободная энергия системы осцилляторов равна ¹⁾:

$$E'_\alpha + kT \ln \prod_{\nu_\alpha} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_\alpha}{kT}} \right). \quad (119.13)$$

¹⁾ Это выражение получается с помощью рассмотренной в § 18 суммы состояний и равенства

$$-kT \ln f = A,$$

связывающего свободную энергию системы с полной суммой состояний [см., например, М. А. Леонитович, Статистическая физика. Гостехиздат, 1944; Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1940. (Прим. ред.)]

Уравнение (119.12) очень сложно для прямого решения даже в случае простой зависимости между частотой и волновым числом. Проще оказывается рассчитать свободные энергии фаз численно и найти температуру, при которой они делаются равными. Однако удельные теплоёмкости ни одной из тех фаз, превращения которых исследованы теоретически достаточно тщательно, не подчиняются законам Эйнштейна и Дебая, так что нет смысла рассматривать эти вычисления подробно. Вместо этого мы рассмотрим несколько важных случаев. Нужно отметить, что первый толчок для интенсивных исследований тепловых эффектов, связанных с аллотропией, был дан Нернстом, который использовал их в качестве основного подтверждения своей теплового теоремы¹⁾.

а) *Олово*. Превращение серого олова в белое и обратно хорошо изучено и имеет практический интерес, так как оно ответственно за разрушение олова, ухудшающее защитное действие оловянных покрытий лужёных металлов. Низкотемпературная (серая) модификация имеет структуру алмаза, а высокотемпературная (белая) фаза кристаллизуется в сложной тетрагональной решётке. Точка перехода наиболее точно была определена

Когеном и Ван-Эйком²⁾, измерившими температуру, при которой исчезает э. д. с. элемента, содержащего электроды из различных фаз. Эта температура оказалась 292° К. Удельные теплоёмкости обеих фаз вплоть до температур в несколько градусов выше абсолютного нуля измерял Ланге³⁾; разность этих удельных теплоёмкостей, делённая на T , изображена на рис. 236. Кривые удельной теплоёмкости не подчиняются достаточно точно дебаевскому закону, но при высоких температурах приближаются к $3R$, откуда следует, что модель осцилляторов, повидимому, верна. Теплота ΔE перехода одной фазы в другую была измерена Бронстедом⁴⁾ и оказалась равной 535 кал при температуре перехода и 399 кал при абсолютном нуле. Полная кривая теплоты перехода изображена на рис. 237. Там же изображена соответствующая кривая для свободной энергии ΔA , которая может быть получена при помощи вычисленных из экспериментальных данных $\Delta E(T)$ и $\Delta S(T)$ в предположении, что при абсолютном нуле $S(T)$ обращается в нуль. Эту кривую можно получить также

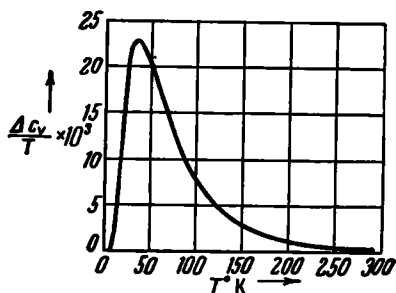


Рис. 236 Кривая $\Delta C_V/T$ для серого и белого олова. Большей является теплоёмкость белого олова. По ординате отложены кал/град².

1) W. Nernst, The New Heat Theorem, New York (1926).

2) E. Cohen u. C. van Eijk, Z. physik. Chem. 30A, 601 (1899).

3) F. Lange, Z. physik. Chem. 110A, 360 (1924).

4) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 65, 744 (1909).

и из одной кривой $\Delta E(T)$ решением уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta A = \Delta E - T \frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}.$$

При этом необходимо принять во внимание третий закон термодинамики, согласно которому $\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}$ обра-

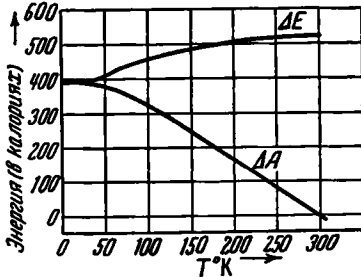


Рис. 237. Кривые ΔE и ΔA для серого и белого олова. Ниже температуры перехода A меньше для серой модификации. Температурой перехода является точка, в которой $\Delta A = 0$.

щается в нуль при абсолютном нуле. Кривая для ΔA пересекает ось ординат при 395° , что означает хорошее совпадение с данными Когена и Ван-Эйка, полученными прямыми измерениями.

б) *Серa*. Переход серы из ромбической модификации в моноклинную при $368,5^\circ\text{C}$ был исследован Нернстом¹⁾, Бронстедом²⁾ и рядом других авторов. Нужно отметить, что этот переход является первым описанным случаем аллотропии³⁾. Кривые удельной теплоёмкости значи-

тельно отклоняются от дебаевского закона; их разность изображена на рис. 238. Если вычислить температуру перехода как точку, в которой ΔA равно нулю, то получим 370°K .

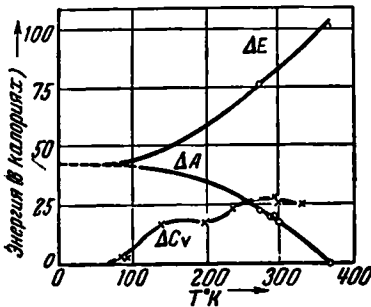


Рис. 238. Кривые ΔE , ΔA и ΔC_v для двух модификаций серы.

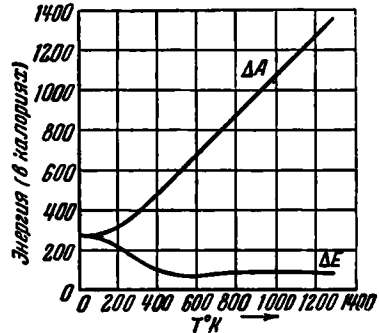


Рис. 239. Кривые ΔA и ΔE для алмаза и графита. При обычных давлениях графит имеет меньшую свободную энергию при всех температурах.

в) *Углерод*. Из тщательных измерений теплоты перехода алмаз — графит, проведённых Ротом и Валлашем⁴⁾, следует, что при обычных

1) Nernst, *цит. выше*.

2) J. N. Brønsted, *Z. physik. Chem.*, **55**, 371 (1906).

3) Mitscherlich, *Ann. Physik.*, **88**, 328 (1852).

4) Roth u. Wallasch, *Ber. deut. Chem. Ges.*, **46**, 896 (1913).

температурах и давлениях наименьшей энергией обладает графит. Однако при комнатной температуре разница составляет всего 160 ± 30 кал. Нижняя кривая на рис. 239 показывает температурный ход этой разницы. Поскольку при обычных давлениях характеристическая температура алмаза больше, чем графита, из сказанного выше следует, что при всех температурах графит является более устойчивым, чем алмаз. Изображённая на рис. 239 кривая для разности свободных энергий подтверждает это заключение, так как она непрерывно возрастает, начиная с некоторого конечного значения при абсолютном нуле.

Симон¹⁾ путём термодинамического расчёта оценил зависимость свободной энергии от давления и пришёл к выводу, что для обращения условия равновесия при высоких температурах, когда скорость перехода одной фазы в другую могла бы быть заметной, потребовалось бы давление около пятидесяти тысяч атмосфер.

§ 120. Влияние электронных возбуждений на фазовые переходы. Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$A = E + T \frac{\partial A}{\partial T} \quad (120.1)$$

после интегрирования может быть представлено в виде

$$A = -T \int_0^T \frac{E}{T'^2} dT', \quad (120.2)$$

что позволяет вычислять свободную энергию, если известна функция $E(T)$. Поскольку

$$E(T) = E(0) + \int_0^T C(T'') dT'', \quad (120.3)$$

где $C(T)$ — молекулярная теплоёмкость, то

$$A = E(0) + T \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} C(T'') dT''. \quad (120.4)$$

Таким образом, A можно рассчитывать из молекулярной теплоёмкости. Из последнего соотношения мы видим, что на A существенно влияют только те части системы, которые дают заметный вклад в удельную теплоёмкость. Так как удельная теплоёмкость простых металлов и изоляторов при температурах выше характеристической удовлетворяет закону Дюлонга и Пти, то отсюда следует, что электроны не обуславливают заметной части теплоёмкости, и, значит, обычно имеющие место электронные возбуждения не влияют на фазовые переходы в этих твёрдых телах. Этого нельзя сказать про вещества, содержащие атомы

¹⁾ F. Simon, Handbuch der Physik, т. X, стр. 376 (J. Springer, Berlin, 1926).

элементов переходной группы, поскольку при достаточно высоких температурах электронная часть удельной теплоёмкости в них обычно сравнима с $3R$.

Важный случай, когда электронные возбуждения, повидимому, играют роль, представляет собой железо. Как мы видели в § 2, объёмноцентрированная α -фаза устойчива при всех температурах от 0°K до точки плавления 1803°K , за исключением области от 1174 до 1674°K , где устойчива гранецентрированная γ -фаза. Это поведение железа можно понять, исходя из характера кривой удельной теплоёмкости, изображённой на рис. 17. Из него мы видим, что γ -фаза имеет более низкую характеристическую температуру; на основании сказанного в предыдущем параграфе можно заключить, что при высоких температурах эта фаза должна была бы быть устойчивой, если бы свободная энергия определялась только колебаниями решётки. Однако в действительности при температурах выше 580°K электронная часть удельной теплоёмкости в α -фазе больше, чем в γ -фазе, причём эта разница стремится компенсировать «преимущество» γ -фазы, получающееся из-за меньшей колебательной части удельной теплоёмкости при температурах ниже 200°C .

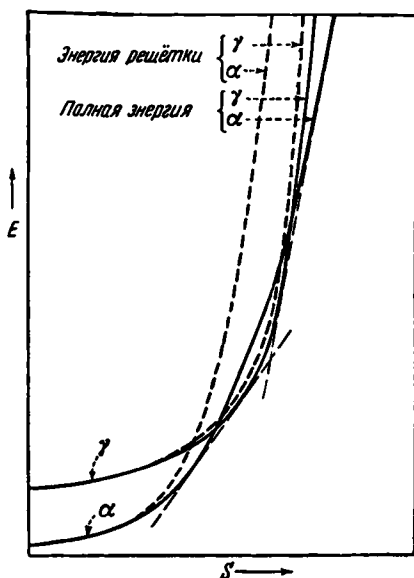


Рис. 240. Вероятное поведение кривых $E(S)$ для α - и γ -фаз железа. Кривая для α -фазы идёт вначале ниже, но затем быстро поднимается, так как характеристическая температура α -фазы выше. При больших значениях S , вследствие большой электронной теплоёмкости α -фазы, роли кривых снова меняются.

ной теплоёмкости при температурах

Существующее в действительности положение, повидимому, можно схематически изобразить так, как это сделано на рис. 240, где пунктирными линиями нанесены части кривых $E(S)$, обусловленные только колебаниями решётки. Если бы это были полные кривые, то при высоких температурах была бы устойчива γ -фаза. При добавлении электронной части удельной теплоёмкости мы получаем сплошные кривые. При этом сильнее изменяется кривая для α -фазы, так как при высоких температурах электронная часть её удельной теплоёмкости больше. Можно думать, что $E(S)$ -кривая для γ -фазы дважды пересекает аналогичную кривую для α -фазы, как это показано на рис. 240, вследствие чего будут иметься две общие касательные.

ёмноцентрированная α -фаза устойчива при всех температурах от 0°K до точки плавления 1803°K , за исключением области от 1174 до 1674°K , где устойчива гранецентрированная γ -фаза. Это поведение железа можно понять, исходя из характера кривой удельной теплоёмкости, изображённой на рис. 17. Из него мы видим, что γ -фаза имеет более низкую характеристическую температуру; на основании сказанного в предыдущем параграфе можно заключить, что при высоких температурах эта фаза должна была бы быть устойчивой, если бы свободная энергия определялась только колебаниями решётки. Однако в действительности при температурах выше 580°K электронная часть удельной теплоёмкости в α -фазе больше, чем в γ -фазе, причём эта разница стремится компенсировать «преимущество» γ -фазы, получающееся из-за меньшей колебательной части удельной теплоёмкости при температурах ниже 200°C .

Если бы электронные части удельной теплоёмкости α - и γ -фаз были точно измерены ¹⁾, можно было бы, используя выражение (120.4), проверить эту картину прямыми подсчётами соответствующих значений A .

Поскольку в кобальте наблюдается аналогичная картина расположения фаз, можно думать, что рис. 240 применим и к нему.

§ 121. Плавление. Мы не будем излагать современного состояния теории жидкостей, так как это увело бы нас далеко в сторону. Останемся лишь на кратком описании процесса плавления ²⁾.

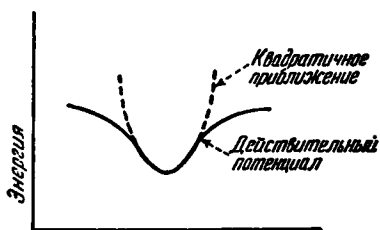


Рис. 241. Схематическое изображение атомной потенциальной ямы. Отклонения формы ямы от параболической имеют место при больших смещениях атома.

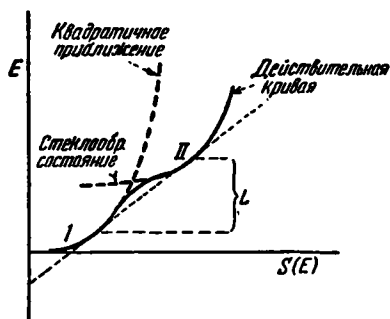


Рис. 242. Схематическое изображение кривой $E(S)$ для реального твёрдого тела (сплошная линия). Ангармонические члены увеличивают энтропию высоких энергетических состояний.

Рассмотренное в § 118 квадратичное приближение для функции $E_0(\xi_1, \dots, \xi_r)$ становится несправедливым, когда амплитуда колебаний атомов становится сравнимой с межуатомными расстояниями, ибо при значительных отклонениях от положения равновесия форма потенциальной ямы отличается от параболы (рис. 241); кривая в точке перевала, отвечающей обмену атомов местами, становится более пологой. Это обуславливает более быстрый рост плотности уровней $G(E)$ по сравнению с квадратичным приближением, в результате чего энтропия может возрастать так, как это изображено на рис. 242. Если кривая $S(E)$ имеет точки перегиба, то при температуре T , определяемой наклоном общей касательной к двум участкам этой кривой (рис. 242), система может скачком переходить из состояния I в состояние II . Ниже этой температуры система является кристаллом; выше систему нужно считать, по видимому, жидкостью, так как в этом состоянии имеет место

¹⁾ Анализ кривой для полной удельной теплоёмкости никеля, основанный на использовании данных для низких температур, дан в работе E. C. Stoner, *Phil. Mag.* **22**, 81 (1936).

²⁾ По теории жидкостей см. обзорные статьи: K. F. Herzfeld, *Journ. Appl. Phys.* **8**, 319 (1937); H. Eyring a. J. Hirschfelder, *Journ. Phys. Chem.* **41**, 249 (1937); R. H. Ewell, *Journ. Appl. Phys.* **9**, 252 (1938); J. E. Lennard-Jones, *Physica*, **4**, 491 (1937); N. F. Mott a. R. W. Gurney, *Reports on Physics Progress*, т. V (1939) [а также Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*. Изд. АН СССР, 1945. (*Прим. ред.*)].

свободное перераспределение атомов, что соответствует свойству текучести жидкости. Если через ϵ обозначить высоту потенциального барьера, препятствующего обмену атомов, то число атомов, имеющих запас энергии, достаточный для преодоления этого барьера, будет меняться с температурой по закону

$$Ae^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (121.1)$$

где A приблизительно постоянно. Следовательно, текучесть — величина, обратная вязкости, — будет меняться по закону (121.1). При фазовом переходе энергия системы скачком меняется на величину L (рис. 242), являющуюся скрытой теплотой плавления. Из рисунка можно видеть, что эта теплота связана со скачком энтропии ΔS соотношением

$$\Delta S = \frac{L}{T}.$$

Перепрыгиваемые при переходе состояния, расположенные непосредственно ниже II , соответствуют переохлаждённой жидкости, вязкость которой повышается с понижением температуры, пока она постепенно не перейдёт в стеклообразное состояние. Если перераспределение атомов прекратится, кривая $E(S)$ для такого стекла может существенно отклоняться от сплошной кривой на рис. 244 (см. пунктирную часть кривой). Следовательно, энтропия может понижаться быстрее, хотя расположение атомов не является кристаллическим и энергия системы больше энергии, соответствующей идеальному кристаллу.

Мотт¹⁾ вычислил сумму состояний для жидкости, исходя из простой модели, и, воспользовавшись этим, установил связь между некоторыми свойствами жидкой и твёрдой фаз. Он предположил, что в динамическом отношении жидкое состояние не отличается от твёрдого, т. е. в жидкости отдельные атомы также находятся в колебательном состоянии. Однако средняя частота ν_l этих колебаний в жидкости ниже, чем в твёрдом теле ν_s , поскольку жидкость менее жестка, чем твёрдое тело. Он пренебрёг той частью суммы состояний, которая соответствует взаимным перестановкам атомов, так что в этой модели соотношение между жидкой и твёрдой фазами, по существу, то же самое, что мы имели в случае аллотропических модификаций. Следовательно, суммы состояний для твёрдой и жидкой фаз будут

$$\left. \begin{aligned} f_l &= e^{-\frac{F_l}{kT}} \left(\frac{e^{\frac{h\nu_l}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_l}{kT}} - 1} \right)^{3N}, \\ f_s &= e^{-\frac{E_s}{kT}} \left(\frac{e^{\frac{h\nu_s}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_s}{kT}} - 1} \right)^{3N}, \end{aligned} \right\} \quad (121.2)$$

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 146, 465 (1934).

где E_s — наиболее низкое состояние кристалла, E_l — то же для жидкости или, другими словами, энергия переохлаждённой жидкости при абсолютном нуле; N — число атомов. Условие равновесия при температуре плавления T_M запишется в виде

$$\left(\frac{v_s}{v_l}\right)^3 = e^{\frac{F_l - E_s}{RT_M}}, \quad (121.3)$$

причём предполагается, что kT_M много больше $h\nu_s$. Разность $E_l - E_s$ приблизительно равна скрытой теплоте плавления L и, следовательно,

$$\left(\frac{v_s}{v_l}\right)^3 = e^{\frac{L}{RT_M}}, \quad (121.4)$$

что и является равенством Мотта.

Мотт проверил это равенство для металлов, вычислив из него отношение v_s/v_l и сравнил его с опытным значением, получаемым из измерений электропроводностей. В следующей главе нами будет рассмотрена связь между проводимостью σ и частотой колебаний решётки, причём будет показано, что в простейших случаях

$$\frac{\bar{v}_l}{\sigma_s} = \frac{v_l^2}{v_s^2}. \quad (121.5)$$

Таким образом, сопоставляя (121.4) и (121.5), будем иметь следующее равенство:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_l} = e^{\frac{2L}{3RT_M}}. \quad (121.6)$$

В какой степени оно выполняется, можно видеть из таблицы LXXV. Оно выполняется для металлов более простых структур и оказывается неверным для металлов с особенными структурами. Частично это объясняется тем, что соотношение (121.5) не имеет места для переходных металлов.

Соотношение (121.6) можно применять к двум аллотропическим модификациям металла при температуре перехода при условии, что характеристические температуры обеих твёрдых модификаций значительно меньше температуры перехода. Однако мы не имеем достаточного количества экспериментальных данных для того, чтобы проверить, выполняется ли это соотношение в каком-нибудь случае такого рода.

Таблица LXXV. Сравнение опытных и вычисленных из формулы Мотта (121.6) значений величины σ_s/σ_l с использованием экспериментальных значений L и T_M

	σ_s/σ_l	
	наблюдённые	вычисленные
Li	1,68	1,84
Na	1,45	1,77
K	1,55	1,75
Rb	1,61	1,76
Cs	1,66	1,75
Cu	2,07	1,97
Ag	1,9	2,0
Au	2,28	2,22
Al	1,64	2,0
Cd	2,0	2,3
Pb	2,07	1,87
Sn	2,1	3,0
Tl	2,0	2,3
Zn	2,09	2,3
Hg	~4,0	2,23
Bi	0,43	5,0
Ga	0,58	4,5
Sb	0,67	5,6

Герцфельд, Майер и Кан¹⁾ вычислили свободную энергию твёрдых благородных газов как функцию постоянной решётки по отношению к их свободной энергии в газообразном состоянии и нашли, что эти тела при перегреве претерпевают скачкообразное расширение. Если построить рисунок, аналогичный рис. 242, то это будет означать, что первая точка перегиба в кривой $E(S)$ для одного из этих твёрдых тел получается не потому, что потенциальная яма для отдельного атома является ангармоничной, а потому, что при расширении кристалла кривизна этой ямы уменьшается. В настоящее время нельзя сказать, в какой степени этот эффект меняет изложенную выше качественную картину плавления.

В дебаевском приближении свободная энергия моля твёрдого тела может быть записана в виде

$$A(r) = E_0(r) + \frac{3}{2} N_A h \nu_m + A_D(\nu_m, T, r), \quad (121.7)$$

где $E_0(r)$ — электронная энергия моля, $\frac{3}{2} N_A h \nu_m$ — энергия нулевых колебаний, $A_D(\nu_m, T, r)$ — свободная энергия, выражающаяся через дебаевскую функцию при помощи формулы

$$A_D = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} E_D(\nu_m, T), \quad (121.8)$$

и, наконец, ν_m — максимальная частота колебаний решётки. Энергию $E_0(r)$ можно выразить через ван-дер-ваальсово взаимодействие вида

$$-\frac{C}{r^6} \quad (121.9)$$

и член, соответствующий силам отталкивания, вида

$$CB e^{-\frac{r}{\rho}}. \quad (121.10)$$

Следовательно,

$$E_0(r) = C \left\{ -\frac{14.5}{r^6} + 12B e^{-\frac{r}{\rho}} \left[1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{(\sqrt{2}-1)r}{\rho}} + \dots \right] \right\}, \quad (121.11)$$

где первый член получается в результате вычисления суммы членов (121.9) для гранцентрированной решётки, а член с коэффициентом $12B$ — в результате суммирования членов (121.10). В каждом случае для ρ бралось несколько значений. Значения $0,345 \text{ \AA}$ и $0,209 \text{ \AA}$ употреблялись во всех случаях; из них первое является эмпирическим значением, найденным Борном и Майером (см. гл. II), а второе было получено Блейком для неона. Соответствующие постоянные B и C

¹⁾ K. F. Herzfeld and Maria G. Mayer, Phys. Rev. **46**, 995 (1934); V. G. Kapte, Journ. Chem. Phys. **7**, 603 (1939).

были определены из требования, чтобы выражение (121.11), сложенное с энергией нулевых колебаний, давало наблюдаемые значения постоянной решётки и энергии сцепления при низких температурах. В действительности определение этих постоянных производилось при помощи повторных операций; частота γ_m , входящая в энергию нулевых колебаний, определялась из теоретических выражений для упругих постоянных, которые в свою очередь содержат C и B .

На рис. 243 изображены вычисленные и экспериментальные значения внутреннего давления — $\frac{\partial A}{\partial V}$ для криптона при нескольких температурах вблизи наблюдаемой точки плавления 116°K . Два семейства

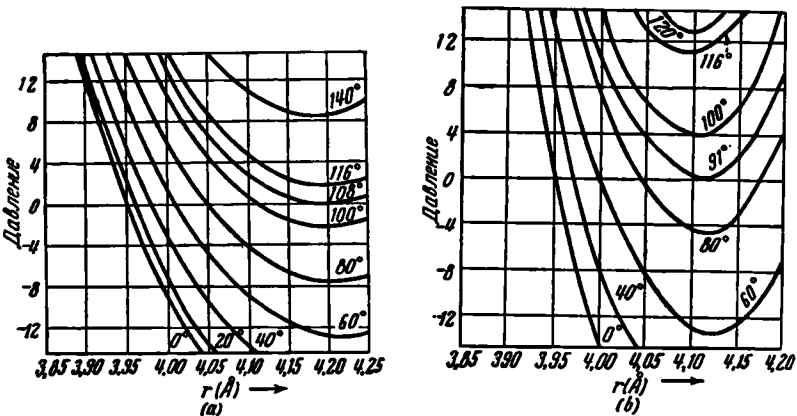


Рис. 243. Вычисленные и наблюдаемые значения внутреннего давления в твёрдом криптоне для нескольких температур. (а) — параметр сил отталкивания равен $0,345 \text{ \AA}$; (б) — он же равен $0,209 \text{ \AA}$. Минимум при высоких температурах указывает на то, что кристалл становится неустойчивым. (По Кану.)

кривых относятся соответственно к значениям $0,345$ и $0,209 \text{ \AA}$. При обычных условиях равновесный объём определяется из обращения в нуль $\frac{\partial A}{\partial V}$. Интересной особенностью этих кривых является то, что при температурах выше соответственно 108 и 91°K они дают только положительные давления, откуда вытекает неустойчивость кристалла с объёмноцентрированной решёткой. Эта особенность связана с тем фактом, что упругие постоянные уменьшаются с увеличением постоянной решётки, что ведёт к увеличению A_D . Таким образом, свободная энергия, повидимому, может быть уменьшена путём перераспределения атомов с переходом в другую фазу, скажем, в жидкость с одновременным увеличением атомного объёма. Поскольку твёрдое состояние становится неустойчивым даже по отношению к газообразной фазе, естественно предположить, что плавление вызывается распадом кристалла.

§ 122. Диффузия в твёрдых телах*. Экспериментальное исследование¹⁾ диффузии атомов*) было проведено с достаточной тщательностью для многих металлов. При этом изучалась диффузия компонент в твёрдых растворах замещения и внедрения, а также самодиффузия в одноатомных металлах, имеющих радиоактивные изотопы²⁾. Хотя диффузия атомов в изоляторах не была исследована так тщательно, как в металлах, общий характер явления в этих двух случаях, повидному, одинаков.

Обычно предполагается, что диффузия в твёрдых телах подчиняется пространственно-временному диффузионному уравнению

$$\frac{dc}{dt} = \text{div} (D \text{ grad } c), \quad (122.1)$$

где c — концентрация диффундирующих атомов, а D — коэффициент диффузии, обычно зависящий от c . Для того чтобы выразить D через атомные постоянные в простейшем случае, обозначим расстояние между атомными плоскостями в направлении диффузии через δ и предположим, что вероятность перехода атома из одной плоскости в следующую в единицу времени равна d . Если n_1 — число диффундирующих атомов, приходящееся на единицу поверхности атомной плоскости, а n_2 — это же число для соседней плоскости, то число атомов, переходящих в единицу времени из плоскости 1 в плоскость 2, отнесённое к единице поверхности, будет:

$$\frac{dN}{dt} = d(n_1 - n_2). \quad (122.2)$$

Однако разность $n_1 - n_2$ равна градиенту концентрации в направлении нормали к плоскости, умноженному на δ^2 , вследствие чего последнее уравнение переписывается так:

$$\frac{dN}{dt} = \delta^2 dr_1 \cdot \text{grad } c, \quad (122.3)$$

где r_1 — единичный вектор нормали к плоскости. Это уравнение сведётся к (122.1), если положить

$$D = d\delta^2. \quad (122.4)$$

Таким же способом можно выразить D через атомные константы в более сложных случаях.

¹⁾ См. обзорные статьи: R. F. Mehl, Journ. Appl. Phys. 8, 174 (1937); R. M. Barrer, Proc. Phys. Soc. 52, 58 (1940). [См. работы С. Герциркеи и И. Дехтяр, ЖТФ 17, 871, 881 (1947). (Прим. ред.)]

²⁾ О влиянии размеров зерна на диффузию см. А. А. Андреева, И. Е. Конторович и А. А. Совалова, ЖТФ 17, 1522 (1947). Диффузию углерода в аустените исследовал М. Е. Блантер, ЖТФ 17, 1331 (1947). (Прим. ред.)

³⁾ Метод радиоактивных изотопов впервые был применён Хевеси, Зейсом и Кейлом [см. Z. phys. Chem. 37, 528 (1931); Z. Physik, 79, 197 (1932)].

Экспериментально было обнаружено, что при данной концентрации D зависит от температуры следующим образом:

$$D = Ae^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (122.5)$$

где A и ϵ практически постоянны. Используя уравнение типа (122.4), мы можем выразить A через атомные константы. Так, для случая, когда справедливо (122.4), будем иметь

$$A = a\delta^2,$$

где a — «частота переходов» для данного атома при таких температурах, когда kT велико по сравнению с ϵ . Экспериментально было найдено¹⁾ также, что эти частоты обычно порядка 10^{13} . Рис. 244 относится к типичному случаю, когда справедливо выражение (122.5). На нём изображена зависимость $\ln D$ от $1/T$ для диффузии золота в свинце. Ряд значений величины ϵ , найденных из наклонов аналогичных кривых²⁾, дан в таблице LXXVI.

Можно представить себе три простых механизма диффузии атомов A в твёрдом теле AB^*):

1. Атомы A и B обмениваются местами друг с другом без какого-либо искажения решётки.

2. Атомы A диффундируют, просачиваясь через промежутки в решётке.

3. Диффузия может происходить также путём дырочного механизма, когда атомы переходят в соседние с ними вакантные места — «дырки» в решётке. Можно постулировать, что кристалл при наличии дырок термодинамически более устойчив, чем без них.

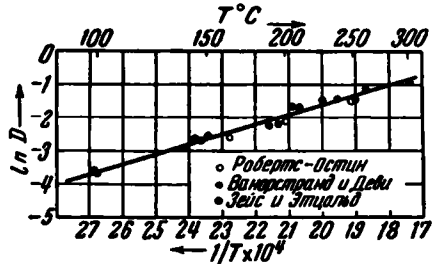


Рис. 244. Температурная зависимость коэффициента диффузии золота в свинце. (По Мелю.)

¹⁾ На это впервые было указано Дэшменом и Ленгмиором [S. Dushman and I. Langmuir, Phys. Rev. **20**, 113 (1922)], которые предположили, что приближённое значение a может быть получено из соотношения $a = \epsilon/h$. Поскольку ϵ порядка 10^{-14} эрг, a будет порядка 10^{13} .

²⁾ Большинство из этих данных взято из статьи, цит. в сноске ¹⁾ на стр. 520. Значения для самодиффузии в меди, золоте, цинке и висмуте приведены в работах: Си: J. Steigman, W. Shockley and F. C. Nix, Phys. Rev. **56**, 13 (1939);

Ау: Заглубский, Physk. Z. Sowj. **12**, 118 (1937); МсКау, Trans. Faraday Soc. **34**, 845 (1938);

Зн: F. Banks, H. Day and P. Miller (см. Program Washington Meet. Am. Phys. Soc., 1940);

Ви: W. Seith and A. Keil, Z. Electrochem. **39**, 538 (1933).

*) Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, Гостехиздат, 1948.

Первый механизм имеет тот недостаток, что энергия активации для процесса, в котором два атома обмениваются местами, должна быть очень велика, порядка энергии сцепления, в то время как величины в таблице LXXVI во всех случаях меньше энергии сцепления. Поэтому этот механизм обычно исключается. Если бы он имел место, то значение 10^{13} для a было бы понятно, так как по порядку величины оно соответствует частоте колебаний атомов.

Таблица LXXVI. Энергия активации для диффузии металлов

Растворитель	Растворённый металл	Энергия активации в eV	
Cu	Cu	2,5	
	Zn (9,58 ⁰ / ₀)	1,8	
	Zn (29,08 ⁰ / ₀)	1,8	
	Sn (10 ⁰ / ₀)	1,7	
Zn	Zn	0,75	
Pb	Pb	1,2	
	Sn	1,04	
	Tl	0,91	
	Bi	0,81	
	Cd	0,78	
	Ag	0,66	
	Au	0,57	
	Ag	Au	2,5
	Au	Ag	3,0
	Bi	Bi	1,3
Fe	C	6,1	
	N	1,6	
		1,5	

Второй механизм требует меньшей энергии активации только в кристаллах, где промежуточные пустоты достаточно велики, чтобы принять атомы А. Так как промежутки в металлах, образующих твёрдые растворы замещения, обычно малы по сравнению с размерами атомов, этот механизм может иметь место, повидному, только в твёрдых растворах внедрения,

как, например, в углеродистом или азотистом железе, а также в полупроводниках, имеющих внедрённые атомы, как, например, в окиси цинка (см. § 112). Как мы видели, доля внедрённых атомов f в окиси цинка даётся выражением

$$f = n_{O_2}^{-\frac{1}{4}} B' e^{-\frac{e'}{kT}}, \quad (122.6)$$

где n_{O_2} — плотность кислорода в окружающем паре, а B' — постоянная. Если вероятность того, что один из этих атомов переменит своё местоположение, равна

$$\tilde{\nu}_i = \tilde{\nu}^i e^{-\frac{e'}{kT}}, \quad (122.7)$$

то коэффициент атомной диффузии d будет:

$$d = \tilde{\nu}^i n_{O_2}^{-\frac{1}{4}} B' e^{-\frac{e' + e''}{kT}}. \quad (122.8)$$

В этом случае a и ϵ являются сложными величинами.

Можно ожидать, что энергия активации для твёрдых растворов замещения будет значительно меньше при третьем механизме¹⁾. По-

¹⁾ Согласно работе Хантингтона (H. Huntington), для меди энергия активации диффузии через пустоты примерно в три раза больше, чем энергия активации при третьем механизме.

сколько в этом случае число «дырок» должно быть меньше полного числа атомов, d должно быть сложной величиной, как и в выражении (122.8). Согласно изложенному в § 110, доля вакантных мест f даётся выражением

$$f = e^{-\frac{\epsilon''}{kT}},$$

где ϵ'' — энергия, необходимая для перенесения атома из его места внутри кристалла на поверхность. Следовательно,

$$d = \tilde{\gamma}_{\infty}^{\sigma} e^{-\frac{\epsilon' + \epsilon''}{kT}}, \quad (122.9)$$

где $\tilde{\gamma}_{\infty}^{\sigma} e^{-\frac{\epsilon'}{kT}}$ — вероятность того, что за единицу времени атом перейдёт в расположенную рядом с ним дырку.

Естественно предположить, что третий механизм встречается в твёрдых растворах замещения, но достаточно убедительно это ещё не было показано.

Воспользовавшись простыми принципами теории скоростей реакций, мы можем получить уравнение для «частоты перехода», т. е. величины, обратной времени пребывания диффундирующего атома в данном положении. При этом мы будем ставить задачу в достаточно общем виде так, чтобы результаты были применимы как к диффузии атомов внедрения, так и к диффузии с дырочным механизмом, хотя под диффундирующими частицами будут подразумеваться атомы внедрения.

При переходе атома из одного положения равновесия в другое энергия системы переходит через потенциальный барьер между минимумами. Согласно теории скоростей реакций мы должны предположить, что в процессе перехода система термически возбуждена до высоты потенциального барьера (перевальной точки S), который она затем и преодолевает. Вероятность $\tilde{\gamma}$ того, что этот процесс будет иметь место для данного атома в единицу времени, равна потоку частиц через S , делённому на полное число атомов внедрения. Для простоты мы предположим, что энергия системы зависит только от трёх пространственных координат атома, совершающего переход. Более того, мы будем считать, что потенциал приблизительно постоянен вдоль некоторого короткого отрезка при переходе через перевальную точку. Тогда поток атомов через S будет равен среднему числу атомов на единице длины S , умноженному на их среднюю скорость. Поскольку в каждый данный момент в перевальной точке находится только малая часть диффундирующих атомов, число атомов n_S на единицу длины в S будет равно полному числу атомов внедрения n , умноженному на отношение суммы состояний, рассчитанной на единицу длины в точке перевала, к сумме состояний атомов внедрения, находящихся в положении равновесия.

Мы будем предполагать, что в положениях равновесия атомы внедрения находятся в покое, поскольку всюду в этой книге это пред-

положение делалось при подсчёте числа внедрённых атомов. В действительности атомы, конечно, осциллируют около положений равновесия, однако допускаемые при этом ошибки компенсируются, если мы будем интересоваться произведением n на вероятность нахождения атома в S .

Кроме того, мы предположим, что силы, действующие на атом в перевальной точке в двух перпендикулярных к пути движения направлениях, являются гармоническими. Если при этом ν_s — частота колебаний, то сумма состояний для этих двух степеней свободы будет:

$$f = \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}} \right)^2. \quad (122.10)$$

Нас интересует, прежде всего, случай, когда $h\nu_s$ значительно меньше kT . Тогда f будет

$$\left(\frac{kT}{h\nu_s} \right)^2. \quad (122.11)$$

Отнесённая к единице длины в направлении движения сумма состояний равняется сумме состояний одномерного газа, частицы которого обладают потенциальной энергией ϵ_s , где ϵ_s — высота барьера S по отношению к положению равновесия. Эта сумма состояний равна

$$\frac{(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}. \quad (122.12)$$

Таким образом, полная сумма состояний в области перевальной точки, отнесённая к единице длины, будет

$$f_s = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{kT}{h\nu_s} \right)^2 \frac{(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}}{h} e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}, \quad (122.13)$$

где α — число перевальных точек высоты ϵ_s около данного положения равновесия. Последнее зависит как от вида кристаллической симметрии, так и от типа ионов в решётке. Для кубической решётки это число может доходить до сорока восьми, но обычно оно близко к единице.

Средняя скорость, с которой атомы переходят через перевальную точку, равна:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{2kT}} v dv}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{2kT}} dv} = \left(\frac{kT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (122.14)$$

Следовательно, частота перехода будет:

$$\bar{\nu} = f_s \bar{v} = \frac{1}{h^3} \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{\alpha \nu_s^2} e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}. \quad (122.15)$$

Это выражение принимает вид

$$\bar{v} = v_{\infty} e^{-\frac{e_0}{kT}},$$

если

$$v_{\infty} = \frac{(kT)^3}{ah^3 v_s^2}.$$

Теперь для коэффициента диффузии D получаем

$$D = d\bar{v}^2 = \bar{v}^2 \frac{1}{N} \frac{1}{ah^3} \frac{(kT)^3}{v_s^2} e^{-\frac{e_0}{kT}}, \quad (122.16)$$

где n — число атомов внедрения или «дырок» в единице объема, а N — полное число атомов в единице объема. Последнее выражение будет использовано в § 132.

§ 123. Границы фаз в сплавах. Воспользовавшись принципом минимума свободной энергии, можно получить уравнение, определяющее границы фаз в сплавах. Рассмотрим для этого две фазы α и β бинарного сплава металлов A и B . Необходимым условием термодинамического равновесия двух фаз, очевидно, является неизменность свободной энергии всей системы при переносе части атомов из одной фазы в другую.

Мы предположим, что в системе имеется N_a атомов A и N_b атомов B и что полное число атомов N при переходе от одного сплава к другому остаётся неизменным. Кроме того, предположим, что имеется n_a атомов A и n_b атомов B в α -фазе. Следовательно, в β -фазе будет $N_a - n_a$ атомов A и $N_b - n_b$ атомов B . Концентрация в каждой из фаз может быть тогда определена при помощи долей x_a и x_b атомов A , равных соответственно

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \quad \text{и} \quad x_b = \frac{N_a - n_a}{N - n_a - n_b}. \quad (123.1)$$

Если теперь обозначим через $A_a(x)$ свободную энергию образца, содержащего N атомов обоих типов, находящегося в α -фазе и имеющего концентрацию x , и то же самое для β -фазы, то полная энергия системы будет:

$$A = \frac{n_a + n_b}{N} A_a\left(\frac{n_a}{n_a + n_b}\right) + \frac{N - n_a - n_b}{N} A_b\left(\frac{N_a - n_a}{N - n_a - n_b}\right) \quad (123.2)$$

Условия равновесия

$$\frac{\partial A}{\partial n_a} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial n_b} = 0 \quad (123.3)$$

дают уравнения

$$\begin{aligned} A_a - A_b + (1 - x_a) A'_a(x_a) - (1 - x_b) A'_b(x_b) &= 0, \\ A_a - A_b - x_a A'_a(x_a) + x_b A'_b(x_b) &= 0, \end{aligned} \quad (123.4)$$

где $A' = \frac{\partial A}{\partial x}$. Вычитая их друг из друга, получаем

$$A'_\alpha(x_\alpha) = A'_\beta(x_\beta), \quad (123.5)$$

причём если последнее подставить в одно из первых уравнений, то получаем добавочное соотношение

$$A'_\alpha = \frac{A_\alpha - A_\beta}{x_\alpha - x_\beta}. \quad (123.6)$$

Уравнения (123.5) и (123.6) показывают, что границы α - и β -фаз соответствуют точкам, в которых наклоны кривых свободной энергии

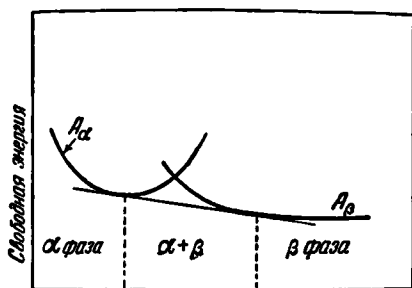


Рис. 245. Схематическое изображение условий, определяющих существование границ фаз в сплавах.

обеих фаз одинаковы, причём последние имеют общую касательную (рис. 245). Слева от точки касания к A_α -кривой устойчива только α -фаза, а справа от соответствующей точки на A_β -кривой устойчива β -фаза. Джонс¹⁾ применил соотношения (123.5) и (123.6) к фазам в твёрдых растворах замещения типа α - и β -латуни, рассмотренным в § 3. Эти фазы, обладающие соответственно гранцентрированной и объёмноцентрированной кубической решётками, являются устойчивыми, как мы видели в § 102, приблизительно при таких значениях электронной концентрации, когда зоны в двух решётках заполнены до точек с наибольшей плотностью уровней. Джонс предположил, что все виды энергии, за исключением энергии Ферми, практически одинаковы для неупорядоченных образцов обеих фаз, так что относительные энергии обеих фаз при абсолютном нуле определяются только заполнением одноэлектронных уровней. Кривые $n(\epsilon)$ для гранцентрированной и объёмноцентрированной решёток латуни (Cu—Zn), найденные при помощи изложенных в § 65 приближённых методов, изображены на рис. 246, *a* и *b*. Разность энергий, приходящихся на один атом в обеих фазах, изображена на рис. 246, *c* как функция электронной концентрации n_e . Мы видим, что кривые $n(\epsilon)$ совпадают примерно до 6 eV, что соответствует электронной концентрации, приблизительно равной 0,95. В области энергий непосредственно выше этой кривая $n(\epsilon)$ для гранцентрированной решётки имеет пик, так что эта фаза имеет более низкую энергию Ферми. Вслед за этим имеет пик β -фаза, вследствие чего кри-

¹⁾ Н. Jones, Proc. Phys. Soc. 49, 243 (1937). [С. Т. Конобеевский, Учёные Записки МГУ 24, 13 (1943). (Прим. ред.)]

вая относительной энергии меняет свой знак. Очевидно, что при концентрации, соответствующей пересечению кривой относительных энергий с осью n_e , т. е. при электронной концентрации 1,44, система будет в наиболее устойчивом состоянии, когда часть, находящаяся в α -фазе, имеет более низкое значение n , а часть в β -фазе — более высокое. С другой стороны, если n_e близко к 1,2, то нужно значительно повысить энергию α -фазы для того, чтобы образовать небольшое количество β -фазы. Следовательно, можно ожидать, что в этой точке α -фаза будет устойчивой. Действительные значения n_e в точке вблизи границ фаз, определённые из уравнений (123.5) и (123.6) для абсолютного нуля путём замены свободной энергии функцией энергии, вычисленной с помощью кривой 246, a , оказываются равными:

$$n_{e, \alpha} = 1,409, \quad n_{e, \beta} = 1,447.$$

Как легко видеть из рис. 246, c , эти значения расположены очень близко к точке пересечения кривой относительной энергии с осью абсцисс.

Джонс распространил эту работу на более широкий температурный интервал, прибавив член, соответствующий «энтропии смешения» такого же типа, какой рассматривается в теории переходов из упорядоченного в неупорядоченное состояние. Если рассматриваемая неупорядоченная фаза имеет n_a атомов A и n_b атомов B , её энтропия смешения будет

$$S = k \ln \frac{(n_a + n_b)!}{n_a! n_b!}, \quad (123.7)$$

где $(n_a + n_b)! / n_a! n_b!$ — полное число возможных способов расположения атомов A и B среди $n_a + n_b$ мест. Воспользовавшись формулой Стирлинга, получаем

$$S = -Nk [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)], \quad (123.8)$$

где $N = n_a + n_b$, а x определяется из уравнения (123.1). Следовательно, если $E(x)$ — энергия N атомов, выраженная в функции x , то

$$A(x) = E(x) + NkT [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \quad (123.9)$$

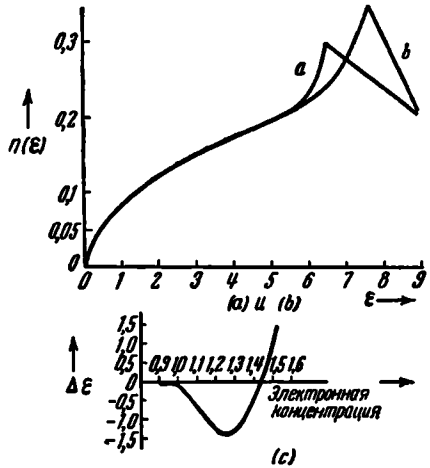


Рис. 246. (a) и (b) — кривые $n(\epsilon)$ соответственно для гранецентрированной и объёмноцентрированной структур. Кривая (c) — относительная энергия $\Delta\epsilon$ этих двух фаз в зависимости от электронной концентрации. Масштаб энергии — в электрони-вольтах. (По Джонсу.)

Воспользовавшись функцией свободной энергии такого типа и кривой $E(x)$, полученной с помощью данных рис. 246, Джонс рассчитал границы α - и β -фаз системы Cu—Zn и Cu—Al в функции от температуры. Теоретические и экспериментальные кривые изображены на рис. 247.

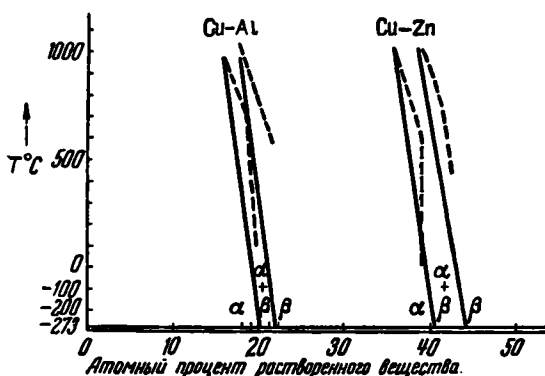


Рис. 247. Сравнение наблюдаемых и вычисленных границ фаз для α - и β -фаз CuZn и CuAl. Сплошные линии — теоретические, пунктирные — экспериментальные. (По Джонсу.)

Аналогичные вычисления Джонс проделал для кривых ликвидуса и солидуса в твёрдых растворах замещения, кратко рассмотренных в § 3, и показал, что зависимость этих кривых от концентрации может быть объяснена, если для твёрдой фазы воспользоваться функцией свободной энергии типа (123.9).

§ 124. Упорядоченное и неупорядоченное размещение атомов в сплавах.

а) *Обсуждение экспериментальных данных*¹⁾. Исследование сплавов, построенных по принципу замещения, с помощью рентгеновских лучей показывает, что во многих случаях каждый сорт атомов занимает в элементарной ячейке определённое место (как в ионных кристаллах). Повышение температуры в таких случаях уменьшает степень упорядоченности, даже если структура кристалла остаётся неизменной. Это уменьшение упорядоченности приводит к тому, что становится уже невозможным указать точно, каким сортом атомов занимается данное место. Степень упорядоченности может уменьшаться непрерывно, как, например, в β -латуни, или испытывать скачок, как в Cu_3Au . Этот, а также другие случаи рассмотрены в § 3. Сплавы, в которых упорядоченность меняется скачком, обычно имеют при этом также скачок теплосодержания. Сплавы же с непрерывным изменением порядка не имеют скачка теплосодержания, хотя они имеют разрыв в значении теплоёмкости в точке, где все места становятся равноправными²⁾. Два типа фазовых переходов, относящихся соответственно к Cu_3Au и CuZn, называются переходами первого и второго родов.

¹⁾ См. предварительный разбор в § 3.

²⁾ Скачкообразное изменение упругих постоянных Cu_3Au вблизи температуры упорядочения было исследовано Зигелем (S. Siegel, Phys. Rev. 57, 537 (1940)). [О поведении упругих модулей упорядочивающихся сплавов

Хотя больше всего исследованы бинарные сплавы, они являются отнюдь не единственными веществами, в которых может иметь место упорядоченное или неупорядоченное размещение. Так, например, Кетелар¹⁾ нашёл, что в иодидах ртутного серебра Ag_2HgJ_4 и ртутной меди Cu_2HgJ_4 наблюдаются сложные процессы упорядочения, очень похожие на процессы в Cu_3Au . Низкотемпературная модификация имеет изображённую на рисунке 248 тетрагональную структуру, в которой атомы ртути занимают восемь вершин приблизительно кубической ячейки. Атомы иода располагаются по тетраэдрам около четырёх из восьми вершин, образуя гранецентрированную решётку, а атомы меди или серебра находятся в центрах четырёх вертикальных граней. При повышении температуры атомы иода не меняют своих относительных положений. Однако расположение атомов металла претерпевает скачкообразное изменение, после чего они равномерно распределяются между восемью вершинами и шестью центрами граней куба. При этом очевидно, что два из этих четырнадцати мест должны быть в среднем свободными. Таким образом, процесс упорядочения охватывает атомы серебра, ртути и свободные места в пропорции 2:1:1. Поведение ионной проводимости Ag_2HgJ_4 изображено на рис. 249.

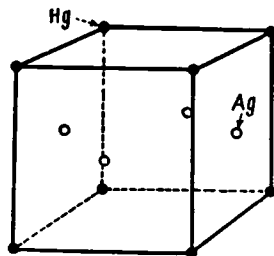


Рис. 248. Положение атомов ртути и серебра в упорядоченной низкотемпературной фазе Ag_2HgJ_4 . Не показанные здесь атомы иода располагаются по тетраэдрам около атомов Hg. В высокотемпературной фазе атомы Hg, Ag, а также свободные места в центрах верхней и нижней граней куба перемешаны. Низкотемпературная фаза слегка тетрагональна, высокотемпературная же — кубическая.

б) *Качественные соображения.* Мы не будем уделять места подробно изложению последних теорий упорядоченности в сплавах, поскольку это можно найти у других авторов²⁾, а остановимся лишь на кратком обсуждении принципов, фигурирующих во всех теориях*. Ясно, что неупорядоченный сплав имеет более высокую энтропию, чем упорядоченный. Если пренебречь разницей в той части энтропии,

вблизи точки Кюри см. А. Холоденко, ЖЭТФ 18, 812 (1948). Об упорядочении атомов в сплавах AuCu_3 , AuCu и PdCu_3 см. С. Сидоров, ЖЭТФ 16, 503, 629 (1946). Зависимость степени дальнего порядка от температуры и концентрации в сплавах Au—Cu исследовалась А. Комаром и Н. Буйновым, ЖЭТФ 17, 753 (1947) и Н. Буйновым, ЖЭТФ 17, 41 (1947). Об упорядочении в β -латуни см. П. Е. Степанов, ЖЭТФ 10, 103 (1939). (Прим. ред.)

¹⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. phys. Chem. B26, 327 (1934); B30, 53 (1935); Z. Krist. 87, 436 (1934).

²⁾ См. обзорную статью F. C. Nix a. W. Shockley, Rev. Mod. Phys. 10, 1 (1938).

* Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 617 (1937); Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 269 (1941); В. К. Семенченко, ЖФХ 21, 1461 (1947). (Прим. ред.)

которая обусловлена колебаниями атомов в упорядоченном и неупорядоченном состояниях, то максимальное изменение «энтропии смешения», которым сопровождается переход, можно оценить, подсчитав число возможных расположений атомов в этих двух состояниях. В простейшем случае, когда имеется по N атомов того и другого сорта, число расположений в упорядоченном состоянии равно единице, поскольку все атомы данного сорта эквивалентны. Число расположений в совершенно неупорядоченном состоянии равно числу способов, которыми можно распределить $2N$ атомов среди $2N$ мест, а именно $(2N)!/(N!)^2$.

Следовательно, максимальное возрастание энтропии смешения, связанное с неупорядоченным размещением, равно:

$$k \ln \frac{(2N)!}{(N!)^2} \cong 2Nk \ln 2. \quad (124.1)$$

Аналогичные вычисления можно проделать для любой системы.

При переходе от упорядоченного к неупорядоченному состоянию энергия системы, по видимому, возрастает, иначе упорядоченное состояние не было бы устойчиво при низких температурах. Следовательно, при увеличении беспорядка кривая энергии как функция энтропии должна возрастать.

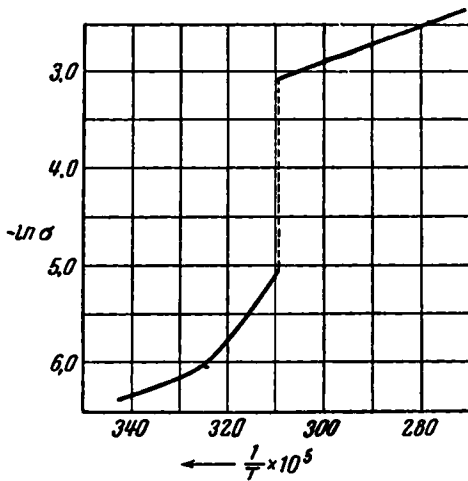


Рис. 249. Проводимость Ag_2Hg_4 вблизи температуры перехода, выражена в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. (По Кетеллау.)

На рис. 250 изображены два возможных вида этой кривой. В первом случае кривая $E(S)$ имеет точку перегиба, так что может быть проведена прямая, касательная к двум частям этой кривой. Здесь при температуре, соответствующей наклону этой касательной, будет иметь место скачкообразное изменение энтропии и, следовательно, порядка, с выделением скрытой теплоты, как при плавлении. Во втором случае кривая $E(S)$ имеет всюду положительную кривизну, так что порядок меняется непрерывно.

Действительное поведение твердого тела не обязательно будет определяться только кривой $E(S)$ для разупорядочения. Может оказаться, что при переходе от упорядоченного в неупорядоченное состояние частоты колебаний кристалла возрастут, вследствие чего неупорядоченное состояние будет иметь большую колебательную часть энтропии, чем упорядоченное состояние при этой же температуре; вследствие этого упорядоченное и неупорядоченное состояния будут вести себя аналогично двум аллотропическим модификациям, и переход будет про-

исходить скачком даже в том случае, если из кривой $E(S)$, соответствующей одному разупорядочению, вытекает непрерывное изменение порядка. Теории упорядоченности, рассмотренные в цитированной выше обзорной работе (сноска ²) на стр. 529), не дают количественного описания экспериментального материала. Причиной этого является трудность вычисления полного изменения энтропии и энергии при переходе, как это имело место и для процесса плавления. Однако результаты этих работ не оставляют сомнений, что качественная картина явления более или менее понята.

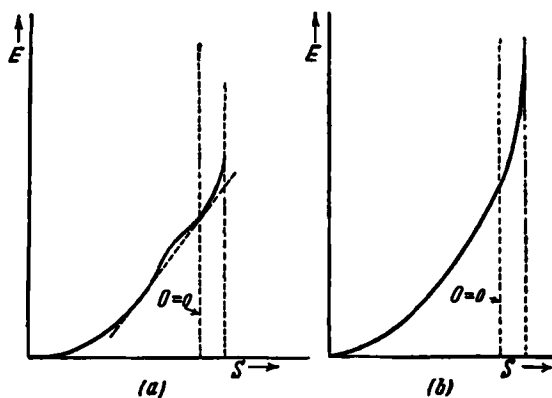


Рис. 250. Два возможных варианта поведения кривых $E(S)$ при переходе порядок — беспорядок. В случае (а) имеется точка перегиба, вследствие чего дальний порядок может возникнуть и исчезать скачком, с выделением скрытой теплоты. Во втором случае точка перегиба отсутствует, и переход является непрерывным. Кривизна меняет знак при энтропии, соответствующей нулевому дальнему порядку ($O=0$), в результате чего появляется скачок в удельной теплоёмкости. Вертикальная линия справа в каждом случае соответствует энтропии с равным нулю ближним порядком.

в) *Определение степени упорядоченности.* Имеются два различных типа порядка (упорядоченности). Дальний порядок определяется степенью корреляции положений атомов, расположенных в разных ячейках решётки. С другой стороны, ближний порядок показывает, в какой мере связаны положения соседних атомов. Первый тип порядка вызывает брэгговские отражения рентгеновских лучей от решётки; второй тип обуславливает дифракционные кольца в жидкостях и газах. Согласно Бете¹⁾, мы можем математически определить эти два типа порядка следующим образом.

При рассмотрении дальнего порядка все узлы в решётке можно разделить на несколько типов, занятых различными атомами при вполне

¹⁾ Н. Bethe, Proc. Roy. Soc. 150, 552 (1935).

упорядоченном размещении. Так, имеется два типа узлов в β -латуни и в Cu_3Au и три типа в Ag_2HgJ_4 . В кристаллах, где имеется два рода узлов в равных количествах, дальний порядок O определяется как разность вероятности для данного атома занять собственный узел в решётке и вероятности того, что этот узел будет занят атомом другого сорта. Таким образом,

$$O = P_a(A) - P_a(B), \quad (124.2)$$

где $P_a(A)$ — вероятность того, что атом A займёт свой узел, а $P_a(B)$ — вероятность, что его займёт атом B . Четыре вероятности $P_a(A)$, $P_a(B)$, $P_b(A)$, $P_b(B)$, очевидно, удовлетворяют уравнениям

$$\left. \begin{aligned} P_a(A) + P_b(A) &= 1, & P_a(A) + P_a(B) &= 1, \\ P_a(B) + P_b(B) &= 1, & P_b(A) + P_b(B) &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (124.3)$$

откуда следует, что имеется лишь одно независимое P . В случае Cu_3Au , где атомов A в три раза больше, чем атомов B , дальний порядок может быть определён уравнением

$$O = P_a(A) - 3P_a(B). \quad (124.4)$$

Различные P будут связаны уравнениями

$$\left. \begin{aligned} P_a(A) + P_a(B) &= 1, & P_b(B) + P_b(A) &= 1, \\ P_b(B) + 3P_a(B) &= 1, & P_a(A) + \frac{1}{3}P_b(A) &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (124.5)$$

так что опять будет иметься только одно независимое P . Очевидно, что определяемый уравнениями (124.2) и (124.4) параметр порядка равен единице при полном порядке и нулю, если дальний порядок отсутствует. Это является основной причиной, почему была выбрана именно эта комбинация P ; вообще говоря, любая комбинация из P могла бы служить мерой дальнего порядка.

Дальний порядок нелегко определить в таких системах, как Ag_2HgJ_4 , имеющих три типа узлов, так как в этом случае будет больше чем одно независимое P . Рассмотрим, например, Ag_2HgJ_4 , введя девять вероятностей:

$$P_{\text{Ag}}(\text{Ag}), \quad P_{\text{Ag}}(\text{Hg}), \quad P_{\text{Ag}}(\text{V}), \quad \dots, \quad P_{\text{V}}(\text{V}),$$

где индекс указывает тип узла, а символ V означает вакантное место. Эти вероятности связаны шестью следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + P_{\text{Ag}}(\text{Hg}) + P_{\text{Ag}}(\text{V}) &= 1, \\ P_{\text{Hg}}(\text{Ag}) + P_{\text{Hg}}(\text{Hg}) + P_{\text{Hg}}(\text{V}) &= 1, \\ P_{\text{V}}(\text{Ag}) + P_{\text{V}}(\text{Hg}) + P_{\text{V}}(\text{V}) &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (124.6)$$

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + \frac{1}{2}P_{\text{Hg}}(\text{Ag}) + \frac{1}{2}P_{\text{V}}(\text{Ag}) &= 1, \\ 2P_{\text{Ag}}(\text{Hg}) + P_{\text{Hg}}(\text{Hg}) + P_{\text{V}}(\text{Hg}) &= 1, \\ 2P_{\text{Ag}}(\text{V}) + P_{\text{Hg}}(\text{V}) + P_{\text{V}}(\text{V}) &= 1; \end{aligned} \right\} \quad (124.7)$$

из них только пять являются независимыми. Таким образом, для определения среднего распределения атомов в ячейке надо задать четыре P . Здесь нельзя, как это было в предыдущих случаях, выразить степень дальнего порядка через один параметр.

В двухкомпонентных сплавах нетрудно определить также и ближний порядок. При полном порядке каждый атом имеет вполне определенное расположение атомов на соседних местах. Степень ближнего порядка для любого состояния мы можем определить, рассмотрев оболочку, окружающую данный атом, и подсчитав, сколько в ней имеется узлов, занятых теми же атомами, что и при полном порядке, и сколько узлов, занятых «чужими» атомами. Параметр порядка σ при этом можно определить как разность первого и второго чисел. Размеры ячейки можно менять в зависимости от рассматриваемого случая. Величина σ , очевидно, равна единице при полном порядке и нулю при случайном расположении атомов.

Понятие дальнего порядка было введено первым, так как этот тип порядка допускает непосредственную экспериментальную проверку в опытах с дифракцией рентгеновских лучей. Однако Бете указал¹⁾, что в действительности более фундаментальным понятием является ближний порядок, поскольку энергия взаимодействия атомов определяется прежде всего им.

г) *Элементарная теория упорядоченного и неупорядоченного размещения.* Самая первая теория упорядочения была построена Горским²⁾ и применена к двухкомпонентным системам типа AB . Однако несомненно, что интерес к этой проблеме, возникший в сравнительно недавнее время, был вызван аналогичной теорией, развитой позднее Брэггом и Вильямсом³⁾. В этих ранних работах предполагалось, что существующий при температуре T дальний порядок O определяется энергией V , необходимой для переноса атома из «своего» положения (соответствующего порядку) в «чужое» положение (соответствующее беспорядку). Это предположение выражается равенством

$$O = O(V, T). \quad (124.8)$$

Предполагалось также, что V само является функцией дальнего порядка, так что имеет место второе соотношение

$$V = V(O, T). \quad (124.9)$$

Двух соотношений (124.8) и (124.9) достаточно для того, чтобы определить O как функцию только T .

Горский получил точный вид уравнений (124.8) и (124.9) для случая сплава состава AB . Вследствие наличия тепловых флуктуаций будет иметься определенная вероятность того, что любой атом покинет

¹⁾ *Цит. выше.*

²⁾ В. С. Горский, Z. Physik 50, 64 (1928).

³⁾ W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. 145, 699 (1934); 151, 540 (1935).

свое положение, продиффундирует в решётке и займёт свободное место. Горский предположил, что вероятности атомам A и B покинуть «свои» места за единицу времени одинаковы, точно так же как и вероятности покинуть «чужие» места. Мы обозначим эти вероятности соответственно через l_p и l_i . Кроме того, он предположил, что вероятности свободным атомам A и B заполнить «свои» места одинаковы, так же как и вероятности заполнить «чужие» места. Эти вероятности обозначим соответственно через f_p и f_i . Если N — полное число атомов данного сорта, n — число свободных узлов и α — доля атомов на своих местах, то уравнения равновесия между своими и чужими узлами будут:

$$\left. \begin{aligned} N\alpha l_p &= n^2 f_p, \\ N(1 - \alpha) l_i &= n^2 f_i. \end{aligned} \right\} \quad (124.10)$$

Решая эти уравнения и используя соотношение

$$O = 2\alpha - 1, \quad (124.11)$$

получаем:

$$O = \frac{1 - \left(\frac{f_i l_p}{f_p l_i}\right)}{1 + \left(\frac{f_i l_p}{f_p l_i}\right)}. \quad (124.12)$$

Горский предположил, что f_p и f_i слабо зависят от температуры и приблизительно равны друг другу, так что их отношение практически равно единице. Поскольку l_p и l_i зависят от температуры, он предположил, что

$$\frac{l_p}{l_i} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}}{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}. \quad (124.13)$$

Используя это соотношение, находим:

$$O = \text{th} \frac{\epsilon_p - \epsilon_i}{2kT}. \quad (124.14)$$

Очевидно, $\epsilon_p - \epsilon_i$ пропорционально V — энергии, необходимой для перенесения атома из «своего» положения в «чужое». Поэтому (124.14) переписывается:

$$O = \text{th} \frac{\beta V}{kT}, \quad (124.15)$$

где β — коэффициент пропорциональности. Это уравнение имеет тот же вид, что и (124.8).

Если бы V не зависело от O , с повышением температуры O медленно уменьшалось бы, приближаясь к нулю при бесконечной T . Однако ясно, что V должно зависеть от степени порядка, поскольку в со-

вершено неупорядоченном состоянии вообще нет разницы между своими и чужими узлами. Поэтому Горский предположил, что V линейно зависит от O , т. е.

$$V = V_0 O, \tag{124.16}$$

где V_0 — постоянная; это уравнение соответствует (124.9). Решение уравнений (124.15) и (124.16) даётся равенством

$$O = \text{th} \frac{\beta V_0 O}{kT}. \tag{124.17}$$

Последнее имеет два корня: именно, не зависящий от температуры корень $O = 0$ и корень, равный единице при $T = 0$ и нулю при

$$T_c = \frac{\beta V_0}{2k} \tag{124.18}$$

и плавно меняющийся в промежутке (рис. 251). Последнее решение качественно соответствует явлению, наблюдаемому в β -латунн.

Одно очевидное возражение против теории Горского состоит в том, что при выводе уравнения (124.15) он делает спорное предположение о наличии процесса диффузии.

Брэгг и Вильямс¹⁾ видоизменили рассуждения Горского и расширили область применимости метода. В своей первой работе для получения уравнений, аналогичных (124.15), они рассматривали кинетику процесса. Позднее Вильямсом²⁾ было показано, что это не необходимо и что уравнения могут быть получены на базе статистической механики. Мы рассмотрим их работу, исходя из последней точки зрения.

Рассмотрим случай, когда имеется n_a атомов A и a мест, а также n_b атомов B и b мест. Обобщая уравнения (124.2) и (124.4), мы можем так определить дальний порядок:

$$\begin{aligned} O &= P_a(A) - \frac{n_a}{n_b} P_a(B) = P_a(A) \left(1 + \frac{n_a}{n_b} \right) - \frac{n_a}{n_b} = \\ &= p \left(1 + \frac{x}{1-x} \right) - \frac{x}{1-x} = \frac{p-x}{1-x}, \end{aligned} \tag{124.19}$$

где для простоты $P_a(A)$ мы заменили через p , а через x обозначили

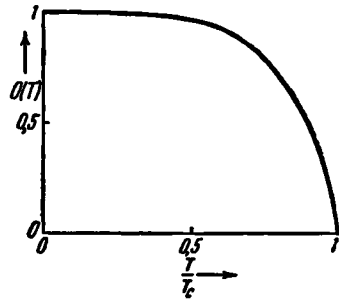


Рис. 251. Кривая $O(T)$, полученная из теории Горского.

¹⁾ Bragg and Williams, *цит. выше*.

²⁾ E. Williams, Proc. Roy. Soc. 152, 231 (1935); см. также R. H. Fowler, *цит. выше*.

$\frac{n_a}{n_a + n_b}$ — долю a -мест. Вычислим теперь энтропию, соответствующую данной степени порядка. $xN'p$ атомов A могут быть распределены среди xN' положений a ($N' = n_a + n_b$) таким числом независимых способов:

$$n_1 = \frac{(xN')!}{(xN - xN'p)! (xN'p)!}, \quad (124.20)$$

a ($xN' - xN'p$) атомов A среди $(N' - xN')$ мест b — другим числом независимых способов:

$$n_2 = \frac{(N' - xN')!}{(N' - 2xN' + xN'p)! (xN' - xN'p)!}. \quad (124.21)$$

Поскольку полное число распределений является произведением n_1 и n_2 , то энтропия¹⁾ будет

$$S = k \ln n_1 n_2 = C - N' k [x(1-p) \ln(1-p) + xp \ln p + (1-2x+xp) \ln(1-2x+xp) + (x-xp) \ln(x-xp)], \quad (124.22)$$

где C не зависит от p .

Энергия неупорядоченного состояния по отношению к упорядоченному будет

$$E = VN'x(1-p), \quad (124.23)$$

где $N'x(1-p)$ — число атомов, переведённых из своих узлов в жужне. Из условия минимальности свободной энергии $E - TS$ с помощью (124.22) и (124.23) получаем уравнение

$$\ln \frac{(1-p)^2 x}{p(1-2x+xp)} = -\frac{V}{kT}. \quad (124.24)$$

Заменив при помощи уравнения (124.19) p через O , получаем связь между O и V :

$$O = 1 - \frac{[4x(1-x)(e^{\alpha} - 1) + 1]^{\frac{1}{2}} - 1}{2x(1-x)(e^{\alpha} - 1)}, \quad (124.25)$$

где $\alpha = V/kT$. Последнее сводится к уравнению Горского (124.15), если $x = \frac{1}{2}$, откуда следует, что β должна быть равна $\frac{1}{4}$. Разложение (124.25) в ряд по степеням α имеет вид

$$O(\alpha) = x(1-x)\alpha + \frac{1}{2}x(1-x)(1-2x)^2\alpha^2 + \dots \quad (124.26)$$

¹⁾ В этих вычислениях учтена лишь энтропия «смешения». На самом деле точно так же должно быть учтено изменение энтропии, связанной с колебаниями.

Поскольку кривая для S начинается с конечным наклоном и положительной кривизной, случай $x = \frac{1}{2}$ является исключительным. Если предположить, согласно Горскому, что

$$V = V_0 O,$$

то переход будет всегда первого рода, за исключением случая $x = \frac{1}{2}$.

Это видно из рис. 252, так как при положительной кривизне кривой $O(V)$ линия $V(O)$ станет касательной к $O(V)$ в начале координат еще до того, как другое пересечение приблизится к нулю.

д) *Рассмотрение вопроса по Бете.* Бете существенно улучшил решение задачи об упорядоченности в сплавах, указав, что энергия упорядочения и энтропия определяются, прежде всего, ближним порядком, поскольку нейтральные атомы взаимодействуют только на малых расстояниях. Таким образом, уравнение состояния выразится через ближний порядок, а дальний порядок при этом получится как побочный результат.

В дополнение к этим соображениям Бете развил приближенный метод вычисления суммы состояний системы. Изложение этого вопроса, а также последующих теоретических работ можно найти в статье, указанной в списке²⁾ на стр. 529*).

§ 125. Свободное вращение в кристаллах.

а) *Экспериментальные работы.* Кривые удельной теплоемкости молекулярных кристаллов часто имеют пики, сходные с теми, какие имеют место при переходе кристалла из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Для объяснения этого были выдвинуты две гипотезы. Согласно одной из них, предложенной Паулингом¹⁾, пики связаны с наличием свободного вращения молекул. Согласно другой, высказанной Френкелем²⁾, молекулы при температурах как выше, так и ниже точки перехода имеют только крутильные колебания, но при температурах выше точки перехода они имеют меньшую относительную ориентацию, чем при температурах ниже этой точки. В дальнейшем мы увидим, что по крайней мере в случае хлористого аммония, хорошо исследованного Клаусоном³⁾, факты лучше укладываются в гипотезу Френ-

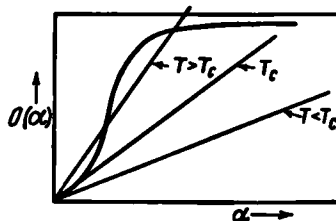


Рис. 252. Кривая $O(x)$ для $x = \frac{1}{4}$.

*) Теория электросопротивления упорядочивающихся сплавов дана А. А. Смирновым, ЖЭТФ 17, 743 (1947); им же рассмотрено влияние дальнего порядка и концентрации сплава на эффект Холла, см. ЖЭТФ 18, 153 (1948). (Прим. ред.)

1) L. Pauling, Phys. Rev. 36, 430 (1930).

2) Я. И. Френкель, Acta Physicochemica 3, 23 (1935).

3) A. W. Lawson, Phys. Rev. 57, 417 (1940).

кея. Исследованные случаи можно классифицировать следующим образом:

1. неполярные молекулярные кристаллы, как, например, CH_4 , N_2 , O_2 .
2. Соли аммония.
3. Полярные молекулярные кристаллы.

Рассмотрим их по порядку.

1. **Неполярные кристаллы.** Хотя известно, что в твёрдом метане ниже 89°K атомы углерода образуют гранецентрированную решётку, прямые указания на положения атомов водорода отсутствуют. Кривая удельной теплоёмкости, как это видно на рис. 80, имеет пик вблизи 20°K , не сопровождающийся выделением скрытой теплоты. При повышении температуры и прохождении через переходную область молекулярный объём внезапно возрастает с $30,57$ до $36,65 \text{ см}^3$. При этом отсутствуют какие-либо указания на изменение структуры кристалла. Однако предполагается, что атомы водорода локализованы только ниже температуры перехода.

Повидному, аналогичные переходы имеются в твёрдых кислороде и азоте соответственно при $23,7$ и $35,4^\circ \text{K}$. Эксперименты указывают на наличие в этих случаях большого гистерезиса, связанного с переходом, вследствие чего результаты имеют меньшую определённости, чем в случае метана.

2. **Соли аммония.** В некоторых ионных кристаллах, содержащих радикал NH_4 , как, например, в галогенидах, сульфатах и нитратах аммония, кривые удельной теплоёмкости имеют аномалии, аналогичные наблюдаемой у метана. Кривая для хлористого аммония изображена на рис. 69. В результате ряда тщательных экспериментов Лаусон показал, что в этом случае удельная теплоёмкость при постоянном объёме имеет далеко не такой высокий пик, как теплоёмкость при постоянном давлении, и что выше температуры перехода C_V равно $3R$. Последнее лучше соответствует крутильным колебаниям молекул, чем свободному вращению. Следовательно, в этом случае его результат подтверждает гипотезу Френкеля, а не Паулинга. Повидному, гипотеза Френкеля оправдывается в случае и других солей аммония а также, вероятно, в твёрдых телах с полярными молекулами, но здесь слишком мало достоверных данных.

3. **Кристаллы с полярными молекулами.** Многие кристаллы, построенные из полярных молекул, как, например, твёрдые хлористый водород, иодистый водород и сероводород, ведут себя аналогично указанным выше веществам, обладая вдобавок ещё некоторыми важными особенностями. Так, например, хлористый водород выше $98,8^\circ \text{K}$ имеет кубическую структуру, в которой атомы хлора расположены в гранецентрированной кубической решётке. Поскольку отсюда ясно следует, что молекулы в кристалле не параллельны, мы можем с уверенностью предположить, что они расположены в некоторой степени случайно. При $98,8^\circ \text{K}$ структура скачком переходит в тетрагональную гранецентрированную с выделением скрытой теплоты. Можно думать, что в низ-

котемпературной фазе молекулы имеют более высокую упорядоченную ориентацию. Повидимому, в этих двух фазах межмолекулярные силы и частоты решётки существенно разнятся друг от друга, так что кристалл как будто претерпевает переход в другую аллотропическую модификацию.

Поведение иодида и бромида водорода более похоже на случай неполярного кристалла, так как у них при переходе не выделяется скрытой теплоты, однако кривые удельной теплоёмкости имеют очень большие скачки.

б) *Теория Паулинга и развитие её Фаулером.* Гипотезе Паулинга Фаулер дал полуколичественную формулировку. Мы остановимся на этом коротко, поскольку работа Фаулера походит на рассмотренные в предыдущем параграфе работы, относящиеся к проблеме упорядоченности.

Паулинг предположил, что потенциальная энергия молекулы в решётке зависит от её угловой ориентации относительно кристаллографических осей. Рассмотрим решётку, построенную из неполярных двухатомных молекул, и зададим ориентацию молекулы относительно направления с минимумом потенциальной энергии полярным углом θ и азимутальным углом φ . Можно ожидать, что при заданном φ потенциальная энергия будет зависеть от угла θ так, как это изображено на рис. 253, причём угол $\theta = \pi$ эквивалентен углу $\theta = 0$. При достаточно большом V_0 наиболее низкие энергетические уровни молекулы E_i будут соответствовать колебаниям около равновесного направления, вследствие чего при очень низких температурах будет отсутствовать вращение молекул. Однако оно будет иметь место при достаточно высоких температурах. Паулинг представлял себе, что высота кривой потенциальной энергии зависит от вращения других молекул, без чего нельзя бы получить разрыв в кривой теплоёмкости.

Мы видим, что основные принципы, на которых построены представления Паулинга, те же самые, что и в случае переходов к упорядоченности в сплавах. Впервые на это указал Фаулер¹⁾, давший теории Паулинга для случая кристаллов, построенных из полярных двухатомных молекул, формулировку, эквивалентную той, которой пользовались Брэгг и Вильямс. Он предположил, что потенциальная энергия может быть представлена в виде

$$V = -V_0 \cos \theta \quad (125.1)$$

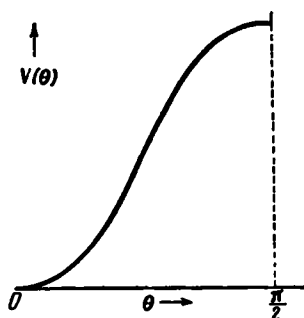


Рис. 253. $V(\theta)$ для неполярной двухатомной молекулы. Положение равновесия соответствует $\theta = 0$.

¹⁾ R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. 149, 1 (1935); см. также Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.

и что имеется достаточное количество отрицательных уровней энергии для того, чтобы при вычислении суммы состояний обеспечить применимость классической механики. Тогда сумма состояний будет:

$$\begin{aligned}
 f(T) &= \frac{1}{h^2} \int e^{-\frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}) + V_0 \cos \theta} dp_\theta dp_\varphi \sin \theta d\theta = \\
 &= \frac{2I}{h^2} \frac{k^2 T^2}{V_0} \operatorname{sh} \frac{V_0}{kT}.
 \end{aligned} \quad (125.2)$$

Следовательно, удельная теплоёмкость будет:

$$C_V = Nk \left[2 - \left(\frac{V_0}{kT \operatorname{sh} \frac{V_0}{kT}} \right)^2 \right]. \quad (125.3)$$

V_0 должно зависеть от температуры, поскольку оно частично определяется зависящей от температуры степенью вращения молекул. При рассмотрении стоящей здесь задачи, вполне аналогичной рассмотренной Брэггом и Вильямсом задаче об упорядоченности, нужно физически разумным образом определить степень вращения R . После этого нужно предположить, что V_0 зависит от этой переменной некоторым определённым образом. Это уравнение вместе со (125.2), аналогично уравнениям (124.8) и (124.9), даёт связь между степенью вращения и температурой. Различные типы переходов в этой схеме будут получаться при различных видах зависимости V_0 от степени вращения. Вместо этого Фаулер пользовался заданной зависимостью между V_0 и R , но для различных типов переходов по-разному определял R . Мы остановимся на двух его случаях.

В первом из них он считал, что молекулы не вращаются, если они удовлетворяют неравенству

$$\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) < \beta V_0, \quad (125.4)$$

где β — подходящим образом выбранный параметр. Кинетическая энергия молекул, удовлетворяющих (125.4) при любой угловой ориентации, очевидно, меньше чем βW . Доля вращающихся молекул будет даваться уравнением

$$R = \frac{f_0}{f}, \quad (125.5)$$

где f — сумма состояний (125.2) и

$$f_0 = \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi e^{\frac{V_0 \cos \theta}{kT}} \int_{p_0^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} > 2I\beta V_0} e^{-\frac{p_0^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}}{2IkT}} dp_\theta dp_\varphi =$$

$$= \frac{2IkT}{h^2} \frac{kT}{V_0} e^{-\frac{\beta V_0}{kT}} \operatorname{sh} \frac{V_0}{kT}. \quad (125.6)$$

Следовательно,

$$R = e^{-\frac{\beta V_0}{kT}}. \quad (125.7)$$

Для простоты зависимость V_0 от R берётся в виде

$$V_0 = V'_0(1 - R), \quad (125.8)$$

где V'_0 — постоянная. Уравнения (125.7) и (125.8) определяют связь между R и температурой. Легко видеть, что R равно единице при

$$T_c = \frac{\beta V_0}{k}$$

и что

$$R = 1 - \frac{2T}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

вблизи точки перехода. Удельная теплоёмкость ниже T_c будет

$$C_V = N_k \left(2 - \frac{x^2}{\operatorname{sh}^2 x}\right) + N_0 V_0 \frac{dR}{dT} \left(\frac{\operatorname{ch} x \operatorname{sh} x - x}{\operatorname{sh}^2 x}\right),$$

где

$$x = \frac{V_0(1 - R)}{kT},$$

и будет равна N_k выше T_c . Кроме того, удельная теплоёмкость при T_c будет непрерывной, имея изображённый на рис. 254 максимум ниже T_c .

Фаулер смог изменить определение порядка таким образом, чтобы получить более резкий переход. Если предположить, что невращающиеся молекулы вместо условия (125.4) удовлетворяют условию

$$\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_s^2}{\sin^2 \theta}\right) < \frac{V_0}{2} (1 + \cos \theta),$$

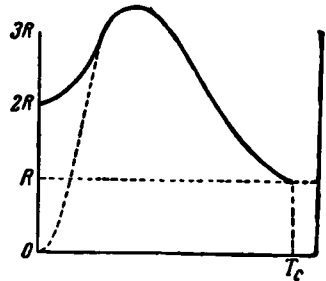


Рис. 254. Тип кривой молекулярной теплоёмкости, полученной из уравнения (125.3). Выше T_c теплоёмкость равна R , как и для двухатомных молекул. Сплошная кривая соответствует классическому случаю, рассмотренному Фаулером. Пунктирная линия соответствует квантовомеханическому расчёту.

то можно получить, что

$$1 - R = \text{th} \frac{V_0}{2kT}.$$

Последнее аналогично уравнению Горского (см. предыдущий параграф) и вместе с уравнением (125.7) приводит к разрыву в кривой удельной теплоёмкости, как и в случае сплавов. Таким же образом можно получить переход первого рода.

Примечание. В настоящей главе, строго говоря, должны были бы быть изложены вопросы образования зародышей и скорости фазовых превращений в твёрдых телах, что опущено нами из соображений экономии места. Рассмотрение этих вопросов, близкое по характеру к изложению предыдущих параграфов, дано Беккером [R. Becker, *Ann. Phys.* **32**, 123 (1938)]. Он показал, что многие относящиеся к скорости фазовых превращений факты можно объяснить полуколичественным путём, предположив, что поверхностная энергия между старой и новой фазами делает устойчивыми только относительно большие зародыши. [По теории фазовых превращений см. работы: С. Т. Конобеевский, *ЖЭТФ* **13**, 418 (1943); М. И. Захарова, Докторская диссертация, физический факультет МГУ; Л. А. Вайнштейн и М. И. Захарова, *ДАН СССР* **53**, 1621 (1947); Б. Я. Любков, *ДАН СССР* **60**, 795 (1948); Г. В. Курдюмов, *ЖТФ* **18**, 999 (1948). (*Прим. ред.*)]

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В данной главе мы рассмотрим три типа проводимости: металлическую проводимость, ионную проводимость и фотопроводимость. Первая из них была рассмотрена в главе IV на основе модели свободного электронного газа и будет вновь развита в первой части этой главы, следуя методу, который впервые был использован Хаустоном и Блохом. Два других типа проводимости будут рассмотрены в последующих частях этой главы *).

А. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

§ 126. Обзор ранних теорий проводимости. Теория металлической проводимости Лоренца-Зоммерфельда базируется на уравнении состояния Больцмана

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f + \alpha \cdot \text{grad}_v f = b - a, \quad (126.1)$$

где \mathbf{v} — скорость, α — ускорение электрона,

$$\text{grad}_r = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z},$$

$$\text{grad}_v = i \frac{\partial}{\partial v_x} + j \frac{\partial}{\partial v_y} + k \frac{\partial}{\partial v_z},$$

f — статистическая функция распределения, дающая число частиц со скоростями v_x, v_y, v_z , приходящихся на единицу объёма, а a и b — члены, описывающие соударения частиц. Это уравнение было выведено в § 31 и решено в предположении, что f имеет вид

$$f = f_0 + v_x \chi(v), \quad (126.1a)$$

где f_0 — функция распределения в отсутствии поля, а χ — некоторая неизвестная функция, малая по сравнению с f_0 . Кроме того, величина $b - a$, которая даёт разность между числом частиц, входящих в единицу объёма фазового пространства и покидающих его благодаря

*) Я. И. Френкель, Теория твёрдых тел, ГТТИ, Л.—М., 1935; Введение в теорию металлов, Гостехиздат, 1948. (Прим. ред.)

столкновениям, была вычислена в предположении, что соударения электронов с ионами решётки упругие. Было найдено, что эта величина имеет значение

$$b - a = -\frac{v_x v_{\lambda}(v)}{l_0}, \quad (126.2)$$

где l_0 — средняя длина свободного пробега, которая предполагается не зависящей от скорости. Если f_0 — функция распределения Максвелла-Больцмана

$$Ae^{-\frac{v^2}{kT}},$$

где A — константа, то проводимость

$$\sigma_M = \frac{4}{3} \frac{n_f l_0 e^2}{\sqrt{2\pi m^* kT}}, \quad (126.3)$$

где n_f — число свободных электронов на единицу объёма, и т. д. [см. уравнение (36.5)]. Так как среднее значение скорости \bar{v}_M в статистике Максвелла-Больцмана равно

$$4 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}, \quad (126.4)$$

то уравнение (126.3) можно записать в форме

$$\sigma_M = \frac{n_f l_0 e^2 \bar{v}_M}{3kT}. \quad (126.5)$$

С другой стороны, если f_0 является функцией распределения Ферми-Дирака

$$A' \frac{1}{e^{\frac{v^2 - \epsilon'_0}{kT}} + 1},$$

то

$$\sigma_F = \frac{n_0'(\epsilon'_0) e^2}{m^* v(\epsilon'_0)} \quad (126.6)$$

[см. (32.13)], где $v(\epsilon'_0)$ — скорость электронов у верхнего края заполненной полосы.

Уравнение (126.3) даёт правильный порядок величины проводимости при комнатной температуре, если за l_0 принять расстояние между атомами, а за n_f — полное число электронов в единице объёма. Однако даваемая этим уравнением зависимость от температуры не соответствует действительности, так как экспериментально наблюдаемая проводимость изменяется как $1/T$ при температурах, близких к комнатной.

Уравнение (126.6) даёт неверное значение для проводимости, если l_0 придать то же самое значение, как в предыдущем случае, ибо $v(\epsilon'_0)$

в 10—100 раз больше чем $\sqrt{\frac{kT}{m^*}}$, если m^* — масса электрона. Более того, температурная зависимость также неправильная. Для того чтобы оправдать использование этого уравнения, которое является более обоснованным, так как электроны в действительности подчиняются принципу Паули, необходимо предположить, что l зависит от температуры и при комнатной температуре в 10—100 раз больше междоатомного расстояния. Для объяснения наблюдаемого увеличения проводимости с понижением температуры следует предположить также, что l стремится к бесконечности с понижением температуры (см. рис. 257). Однако существование этого типа температурной зависимости заставило бы предположить, что при выводе уравнения (126.2) также приняты ошибочные допущения.

Хаустон¹⁾ и Блох²⁾ вновь поставили проблему металлической проводимости и рассмотрели её на основе квантовой механики с учётом того, что электроны взаимодействуют с кристаллической решёткой. В следующем параграфе мы рассмотрим эту работу и её последующие уточнения. Будет показано, что при определении сопротивления наиболее важны неупругие соударения электронов с решёткой; однако количество энергии, отдаваемое электронами решётке, мало, так что применение уравнения Зоммерфельда (126.6) не приводит к существенным ошибкам.

§ 127. Взаимодействие электронов с колебаниями решётки в одновалентных металлах*. Хаустон¹⁾ впервые указал на то, что в совершенной решётке с покоящимися атомами средняя длина свободного пробега электрона должна быть бесконечной. Это очень отчётливо видно в блоховской схеме; в этом случае одноэлектронные функции имеют вид

$$\psi_k = \chi_k e^{2\pi i k \cdot r},$$

а скорость электрона в данном состоянии

$$v = \frac{\text{grad}_k \epsilon(k)}{\hbar};$$

в случае отсутствия каких-либо возмущений электрон будет находиться в этом состоянии неопределённо долго.

Обычный металл не удовлетворяет этим идеальным условиям по двум причинам: а) его решётка подвержена тепловым колебаниям и б) как правило, она несовершенна из-за наличия включений и дефектов решётки. Вследствие этих обстоятельств электроны могут рассеиваться, и таким образом средняя длина свободного пробега становится конечной.

Тепловые колебания должны уменьшаться с уменьшением температуры и становиться очень малыми при температуре абсолютного нуля.

1) W. V. Houston, Z. Physik 48, 449 (1928); Phys. Rev. 34, 279 (1929).

2) F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928); 59, 208 (1930).

Этот факт даёт удовлетворительное качественное объяснение значительному увеличению проводимости при низких температурах. С другой стороны, несовершенства решётки не должны существенно изменяться при понижении температуры и должны быть приняты во внимание для остаточного сопротивления при низких температурах. Так как несовершенства должны зависеть от предистории образца, следует ожидать, что остаточное сопротивление изменяется от образца к образцу, что и наблюдается.

С точки зрения волновой механики атомы совершенной решётки рассеивают электроны когерентно, т. е. аналогично рассеянию рентгеновских лучей при лауэвской дифракции. Следовательно, прежде чем какой-либо электрон сможет оказаться рассеянным в совершенной решётке, он должен занимать уровень у границы зоны, а уровень, на который он сможет перескочить, должен быть свободным. Для значительной части электронов проводимости эти условия обычно не выполняются. Мы увидим ниже, что рассеяние благодаря тепловым колебаниям можно рассматривать как когерентное рассеяние решёткой, периодически деформированной тепловыми волнами; искажённый таким образом кристалл ведёт себя подобно решётке, постоянная которой равна длине волны тепловых колебаний решётки. Вследствие того, что рассеяние такого типа также ограничено лауэвскими условиями, данное колебание может отклонять данный электрон только на определённые углы. Обычно предполагается, что не зависящее от температуры рассеяние, ответственное за остаточное сопротивление, существенно некогерентно, т. е. что рассеивающие центры расположены настолько беспорядочно, что их можно рассматривать независимыми друг от друга. Мы обсудим этот вопрос более подробно в § 130.

Остальную часть этого параграфа мы посвятим количественному рассмотрению рассеяния электронов колебаниями решётки. Полное количественное рассмотрение этого вопроса упрощается вследствие предположения о том, что энергия электронов зависит только от

$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$, скалярного волнового числа. Это условие точно удовлетворяется в одновалентных металлах, и поэтому выводы данного параграфа лучше всего приложимы именно к ним.

Различие между разнообразными трактовками проблемы рассеяния электронов лежит в различии предположений относительно характера взаимодействия между электронами и решёткой. Рассмотрим металл, обладающий примитивной решёткой и содержащий N атомов, и обозначим положение равновесия атомов переменными

$$r(p) = p_1\tau_1 + p_2\tau_2 + p_3\tau_3, \quad (127.1)$$

где p — целые числа, а τ — основные трансляции. Будем обозначать смещение атома из его положения равновесия через $R(p)$. В квадратич-

ном приближении R можно выразить в форме

$$R(p) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i, \sigma} \frac{a_i(\sigma)}{\sqrt{M}} \xi_i(\sigma) e^{2\pi i \sigma \cdot r(p)} \quad (127.2)$$

[см. (118.4)], где a — комплексные амплитуды, ξ — единичные векторы поляризации нормальных колебаний, σ — волновые векторы, имеющие N значений в пределах одной зоны, а M — масса атома. Вследствие того, что каждый атом является центром симметрии в нашей простой решётке, а $R(p)$ — действительно, ξ являются действительными векторами и

$$a_i(\sigma) = a_i(-\sigma).$$

Как мы видели в § 22, удобно выразить действительные амплитуды $a_i(\sigma)$ через a с помощью уравнений

$$\left. \begin{aligned} a_i(\sigma) &= \frac{a_i(\sigma) + a_i^*(\sigma)}{\sqrt{2}}, \\ a_i(-\sigma) &= \frac{a_i(\sigma) - a_i^*(\sigma)}{\sqrt{2i}}. \end{aligned} \right\} \quad (127.3)$$

а) *Возмущающий потенциал.* В первых работах по квантовой теории проводимости Блоха¹⁾, Бриллюэна²⁾ и Бете³⁾ ради удобства принималось, что когда ионы движутся, электронный заряд деформируется таким образом, что потенциал электрона в точке r' в деформированной решётке равняется потенциалу электрона в точке r в недеформированной решётке. Здесь r и r' связаны уравнением

$$r' = r + R(r), \quad (127.4)$$

где $R(r)$ получается из уравнения (127.2) при замене $r(p)$ на r . Следовательно,

$$V_d(r + R(r)) = V_n(r), \quad (127.5)$$

где V_n — потенциал в недеформированной решётке, а V_d — потенциал в деформированной. В первом приближении возмущающий потенциал $\delta V(r)$ имеет вид

$$\delta V = V_d(r) - V_n(r) = -R \cdot \text{grad } V_n(r). \quad (127.6)$$

Нордгейм⁴⁾ возражал против такого предположения, полагая, что наиболее важной частью поля является та, которая окружает ионы и которая движется, почти не изменяясь, когда ядро колеблется. По этой причине он предположил, что возмущающий потенциал должен

1) Bloch, *цит. выше.*

2) Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, ОНТИ, Харьков, 1934.

3) Бете и Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, 1938.

4) L. Nordheim, Ann. Physik 9, 607 (1931).

быть получен при рассмотрении решётки как системы колеблющихся жёстких атомов. В этом случае

$$V(\mathbf{r}) = \sum_p v(\mathbf{r} - [\mathbf{r}(p) + \mathbf{R}(p)]),$$

где v — потенциал атома. Следовательно, возмущающий потенциал

$$\delta V(\mathbf{r}) = - \sum_p \mathbf{R}(p) \cdot \text{grad } v(\mathbf{r} - \mathbf{R}(p)). \quad (127.7)$$

Наиболее удовлетворительное рассмотрение потенциала дано Бардином¹⁾, который применил для этого метод самосогласованного поля. Его результат, пригодный для одновалентных металлов, ближе к блоховскому, чем к иордгеймовскому. Это можно объяснить тем, что объём пространства вблизи ионов, где атомный потенциал $v(\mathbf{r})$ велик, так мал, что «жёсткой» частью поля действительно можно пренебречь. Мы не будем рассматривать работу Бардина со всеми математическими деталями, а отошлём читателей к оригинальным работам. Его окончательное уравнение для матричных компонент $\delta V_{k,k'}$ возмущающего потенциала, которые связывают состояния с электронными волновыми векторами \mathbf{k} и \mathbf{k}' , есть

$$\delta V_{k,k'} = \sum_{t,\sigma,x} D_t(\sigma + \mathbf{K}_x) \alpha_t(\sigma) \cos \gamma_t(\sigma) \delta(\mathbf{k}', \mathbf{k} + \sigma + \mathbf{K}_x), \quad (127.8)$$

где \mathbf{K}_x — главные векторы в обратной решётке, $D_t(\sigma + \mathbf{K}_x)$ — функция только $|\sigma + \mathbf{K}_x|$, а $\gamma_t(\sigma)$ — угол между σ и $\hat{z}_t(\sigma)$.

Рассмотрим теперь связь сопротивления с матричными компонентами возмущающего потенциала как в общем одноэлектронном случае, так и в том случае, когда действительно уравнение (127.8).

б) *Правила отбора для электронных столкновений.* В § 43 было показано, что вероятность $P_{\alpha\beta}$ того, что возмущённая система перейдёт от состояния с энергией E_α к состоянию с энергией E_β в течение времени t , есть

$$P_{\alpha\beta} = \left(\frac{t}{\hbar}\right)^2 |V_{\alpha\beta}|^2 \frac{\sin^2 x}{x^2}, \quad (127.9)$$

где

$$x = \frac{(E_\alpha - E_\beta)t}{2\hbar}, \quad (127.10)$$

а $V_{\alpha\beta}$ — матричная компонента возмущающего потенциала, связывающая два состояния:

$$V_{\alpha\beta} = \int \Phi_\beta^* V \Phi_\alpha d\tau. \quad (127.11)$$

Для достаточно большого промежутка времени можно $\sin^2 x/x^2$ заменить на

$$\frac{2\pi\hbar}{t} \delta(E_\alpha - E_\beta),$$

¹⁾ J. Bardeen, Phys. Rev. 52, 688 (1937).

так что

$$P_{\infty} = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_{\alpha} - E_{\beta}). \quad (127.12)$$

Применим эти результаты к вопросу проводимости, рассматривая весь кристалл как отдельную систему. Волновые функции невозмущённого состояния этой системы имеют форму [см. (116.2) и (116.11)]

$$\Phi_{r,\alpha}(x_1, \dots, z_n, \xi_1, \dots, \zeta_r) = \Psi_r(x_1, \dots, z_n) \Lambda_{r,\alpha}(\xi_1, \dots, \zeta_r),$$

где Ψ_r — электронная волновая функция, а $\Lambda_{r,\alpha}$ — волновая функция, зависящая от координат ядра. В данном случае, когда используется гармоническое приближение, волновые функции $\Lambda_{r,\alpha}$ суть:

$$\Lambda(\alpha) = \prod_{i=1}^{\alpha} \lambda_{n_i(\sigma)}(\alpha_i(\sigma)); \quad (127.13)$$

α , появляющаяся в этом уравнении, определяется уравнением (127.3), а λ удовлетворяет уравнению гармонического осциллятора

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \lambda_n}{\partial \alpha_i^2(\sigma)} + 2\pi^2 \nu_i^2(\sigma) \alpha_i^2(\sigma) \lambda_n = \varepsilon_{n_i(\sigma)} \lambda_{n_i(\sigma)}, \quad (127.14)$$

где

$$\varepsilon_{n_i(\sigma)} = \left[n_i(\sigma) + \frac{1}{2} \right] \hbar \nu_i(\sigma). \quad (127.14a)$$

Предполагается, конечно, что электронная волновая функция — детерминант, составленный из блоховских функций. Следовательно, общее состояние системы может быть полностью определено волновыми векторами \mathbf{k} , квантовыми числами спина электронов и квантовыми числами колебаний решётки. Вследствие того, что возмущающий потенциал Бардина, рассмотренный в пункте а), есть сумма идентичных одноэлектронных членов, независимых от спина, исчезают те матричные компоненты, которые связывают состояния с различными квантовыми числами спина или состояния, которые различаются более чем одним волновым вектором. Отличные от нуля компоненты связывают состояния, для которых изменяющийся волновой вектор удовлетворяет условию¹⁾

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_r, \quad (127.15)$$

где \mathbf{k} — его начальное значение, а \mathbf{k}' — конечное [см. (127,8)]. Мы должны теперь найти матричные компоненты величин, находящихся в правой части уравнения (127.8) для волновых функций, зависящих от координат ядер. Эта часть содержит координаты ядер $\alpha_i(\sigma)$ в виде функции

$$\alpha_i(\sigma) \cos \gamma_i(\sigma), \quad (127.16)$$

¹⁾ Это соотношение — типично лауэвское уравнение для дифракции волн с волновым вектором \mathbf{k} на решётке, имеющей постоянную $1/|\boldsymbol{\sigma}|$.

которая появляется в уравнении (127.8) как коэффициент при $D_t(\sigma + K_x)$. Матричные компоненты (127.16) исчезают для всех состояний, кроме тех, для которых $n_t(\sigma)$ изменяется на целое число, поскольку $\Lambda(\alpha)$ — произведение одномерных функций гармонического осциллятора. Отличные от нуля компоненты (127.16) суть:

$$[\alpha_t(\sigma) \cos \gamma_t(\sigma)]_{n, n'} = \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{\hbar}{2\pi v_t(\sigma)}} \delta(n', n+1) \cos \gamma_t(\sigma) + \\ + \sqrt{\frac{n}{2} \frac{\hbar}{2\pi v_t(\sigma)}} \delta(n', n-1) \cos \gamma_t(\sigma). \quad (127.17)$$

Резюмируя, можно сказать, что при одном столкновении электрои может изменить своё квантовое число k на k' , где k' и k удовлетворяют уравнению (127.15). Этот переход должен также удовлетворять принципу Паули, т. е. состояние k' должно быть незанятым. При этом одно (и только одно) из трёх колебаний данного σ может изменить своё колебательное квантовое число на единицу. Это квантовое число может уменьшиться, если начальное значение было равно единице или было больше единицы, что имеет место, если данное колебание уже было возбуждено. Поскольку энергия должна сохраняться в течение этого столкновения согласно уравнению (127.12), k' и σ должны удовлетворять одному из уравнений

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(k') &= \varepsilon(k \pm (\sigma + K_x)) + \hbar v_t(\sigma), \\ \varepsilon(k') &= \varepsilon(k \pm (\sigma + K_x)) - \hbar v_t(\sigma). \end{aligned} \right\} \quad (127.18)$$

Следует упомянуть, что Пайерлс¹⁾ впервые указал на то, что в данных уравнениях должны рассматриваться только значения K_x , отличные от нуля. Как мы увидим ниже, эти дополнительные члены заметно изменяют величину сопротивления.

Матричный элемент для данного изменения состояния системы получается при выборе компонент (127.8) для одного из трёх колебаний данного σ и при использовании (127.17). Если этот матричный элемент подставить в уравнение (127.12), мы получим вероятность перехода

$$\left. \begin{aligned} k &\rightarrow k', \\ n_t(\sigma) &\rightarrow n_t(\sigma) \pm 1; \end{aligned} \right\} \quad (127.19)$$

все другие квантовые числа остаются неизменными. Полная вероятность того, что электрон с данным k будет рассеян в данный промежуток времени, когда начальное состояние колебательной системы определяется данной совокупностью колебательных квантовых чисел, получится суммированием вероятностей отдельных переходов по всем значениям σ , K_x и t с различными знаками.

¹⁾ R. Peierls, Ann. Physik 12, 154 (1932).

Для использования в дальнейшем мы напомним квадрат матричного элемента возмущающего потенциала, связывающий электронные состояния \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha$ и колебательные состояния решётки $n_l(\boldsymbol{\sigma})$ и $n_l(\boldsymbol{\sigma}) + 1$ или $n_l(\boldsymbol{\sigma}) - 1$, в форме

$$A_l(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) \cdot \begin{cases} n_l(\boldsymbol{\sigma}) + 1, \\ n_l(\boldsymbol{\sigma}), \end{cases} \quad (127.20)$$

где

$$A_l(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) = |D_l(\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha)|^2 \frac{\hbar}{4\pi\nu_l(\boldsymbol{\sigma})} \cos^2 \gamma_l(\boldsymbol{\sigma}). \quad (127.21)$$

в) *Вычисление $b - a$ для температур выше характеристической.* Согласно уравнению (127.9) и предыдущим результатам полная вероятность $P(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha)$ того, что какой-либо электрон перейдёт из состояния \mathbf{k} в другое состояние $\mathbf{k} + \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha$, есть

$$P(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) = \sum_l A_l(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) \{ [n_l(\boldsymbol{\sigma}) + 1] \omega(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\nu_l(\boldsymbol{\sigma})) + n_l(\boldsymbol{\sigma}) \omega(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}) + \hbar\nu_l(\boldsymbol{\sigma})) \}, \quad (127.22)$$

где

$$\omega(\varepsilon) = \frac{4 \sin^2 \frac{\varepsilon t}{2\hbar}}{\varepsilon^2} \quad (127.23)$$

и

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha.$$

При этом предполагается, что состояние \mathbf{k}' не занято. Следует отметить, что $\hbar\nu_l(\boldsymbol{\sigma})$ мало по сравнению с $\varepsilon(\mathbf{k})$ или $\varepsilon(\mathbf{k}')$ для электронов вблизи границы заполненной области, так как $\hbar\theta_D$, соответствующее максимальному значению $\hbar\nu_l(\boldsymbol{\sigma})$, меньше 0,05 eV для большинства металлов, тогда как $\varepsilon(\mathbf{k}_0)$ составляет по меньшей мере 1 eV для всех металлов. Это значит, что энергия электрона почти сохраняется при соударениях такого типа, которые рассматриваются в этой части параграфа. Следовательно, приближённо мы можем заменить ω в (127.22) на $\omega(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}))$. Как мы увидим ниже, такое приближение может быть оправдано, когда T значительно выше θ_D . С этими упрощениями получаем:

$$P(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) = \sum_l A_l(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) [2n_l(\boldsymbol{\sigma}) + 1] \omega(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k})) \equiv \equiv B(\mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_\alpha) \omega(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k})). \quad (127.22a)$$

Практически, зная только то, что металл находится при температуре T , мы не в состоянии придать величине $n_l(\boldsymbol{\sigma})$ в этом уравнении определённое целочисленное значение. Вместо этого мы можем получить только средние значения, которые, как мы предположим, даются

уравнением (см. § 18)

$$n_i(\sigma) = \frac{1}{e \frac{h\nu_i(\sigma)}{kT} - 1}.$$

Выше было отмечено, что уравнение (127.22а) даёт вероятность перехода только тогда, когда состояние k' не занято. Пусть вероятность того, что это состояние занято, есть $f(k')$, тогда вероятность того, что оно не занято, есть $[1 - f(k')]$. При равновесии, в отсутствии внешнего поля, мы можем положить, что f есть

$$f_0(k) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_0}{kT}} + 1}, \quad (127.24)$$

что соответствует статистике Ферми-Дирака.

Мы можем теперь вычислить члены, описывающие соударение частиц в больцмановском уравнении для статистического равновесия. Полное число электронов на единицу объёма, покидающих за единицу времени единичный объём в k -пространстве вследствие соударений, равно

$$a = \frac{d}{dt} \int f(k) B(k, k') \omega(\varepsilon(k) - \varepsilon(k')) [1 - f(k')] \rho(k') d\tau(k'),$$

где $\rho(k')$ — плотность уровней в точке k' и интеграция простирается по всем тем точкам k -пространства, для которых удовлетворяются правила отбора. Аналогично, число электронов на единицу объёма, входящих в единицу времени в единичный объём k -пространства вследствие соударений, равно:

$$b = \frac{d}{dt} \int f(k') B(k, k') \omega(\varepsilon(k) - \varepsilon(k')) [1 - f(k)] \rho(k') d\tau(k').$$

Следовательно,

$$b - a = \frac{d}{dt} \int B(k, k') \omega(\varepsilon(k') - \varepsilon(k)) \{f(k') [1 - f(k)] - f(k) [1 - f(k')]\} \rho(k') d\tau(k'). \quad (127.25)$$

Очевидно, $b - a$ равно нулю, если $f(k)$ имеет вид (127.24).

Мы предположим, что в случае наличия электрического поля f имеет вид

$$f(k) = f_0(k) + k_x g(k), \quad (127.26)$$

где $g(k)$ — малая функция, зависящая только от $\varepsilon(k)$. Это предположение, очевидно, эквивалентно уравнению (126.1а). Если (127.26) подставить в (127.25) и удержать только члены первого порядка, то

$$b - a = \frac{d}{dt} \int B(k, k') \omega(\varepsilon(k) - \varepsilon(k')) [k'_x g(k') - k_x g(k)] \rho(k') d\tau(k'). \quad (127.27)$$

Мы проинтегрируем это выражение, предполагая, что

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

и что $B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ зависит только от $|\mathbf{k}|$ и от угла θ между \mathbf{k} и \mathbf{k}' , когда $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Тогда $\rho(\mathbf{k}')$ постоянно и равно $2V$, а

$$d\tau(\mathbf{k}') = k'^2 dk' \sin \theta d\theta d\varphi = \left(\frac{dk'}{d\varepsilon'}\right) k'^2 d\varepsilon(\mathbf{k}') \sin \theta d\theta d\varphi,$$

где θ и φ — полярные углы вектора \mathbf{k}' , измеряемые относительно вектора \mathbf{k} . Используя соотношения

$$\int_{-a}^a F(\varepsilon) \omega(\varepsilon) d\varepsilon \cong \frac{2\pi t}{\hbar} F(0) \quad (127.28)$$

для $at \gg \hbar\pi$ и

$$\int_0^{2\pi} (k_x - k'_x) d\varphi = 2\pi k_x (1 - \cos \theta),$$

мы найдём

$$b - a = -\left(\frac{dk}{d\varepsilon}\right) V k^2 k_x g(\varepsilon) \frac{8\pi^2}{\hbar} \int_0^\pi B(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta,$$

где интегрирование ведётся по θ .

Сравнивая это уравнение с соответствующим уравнением теории Зомерфельда [см. (126.2)]

$$b - a = -\frac{v_x \chi(v)}{l},$$

мы можем заключить по аналогии, что величина, обратная средней длине свободного пробега l , равна

$$\frac{1}{l(\mathbf{k})} = 16\pi^3 \left(\frac{dk}{d\varepsilon}\right)^2 V k^2 \int_0^\pi B(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (127.29)$$

поскольку в данном случае $v_x \chi(v)$ заменяется на $k_x g(\varepsilon)$ и

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}.$$

Прежде чем подставить этот результат в уравнение для проводимости (126.6), необходимо доказать, что $k_x g$ и $v_x \chi$ имеют один и тот же вид. Для того чтобы это сделать, мы должны решить больцмановское уравнение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{смещ}} = b - a.$$

В случае Лоренца-Зоммерфельда решением этого уравнения (см. § 31) будет:

$$v_x \chi = e E_x l \frac{v_x}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}. \quad (127.30)$$

В данном случае

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{смещ}} = \frac{e E_x}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x} - \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x} \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (127.31)$$

Мы можем предположить, что f не зависит от x , и, кроме того, пренебречь вторым членом выражения (127.26) в остающемся члене выражения (127.31). Тогда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{смещ}} = \frac{e E_x}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x}. \quad (127.32)$$

Таким образом, нужно найти решение уравнения

$$e E_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \frac{g}{l} \frac{k_x}{\hbar} \left(\frac{d \epsilon}{d k}\right),$$

в котором l определяется посредством (127.29). Решение этого уравнения есть

$$k_x g = e E_x l \frac{v_x}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}, \quad (127.33)$$

что совпадает с (127.30); следовательно, мы можем использовать значение l , даваемое (127.29), во всех уравнениях теории Лоренца-Зоммерфельда. Таким образом, проводимость σ определяется формулой

$$\sigma = \frac{e^2 n_0 f(k_0)}{m v(k_0)}. \quad (127.34)$$

Иногда удобно записать уравнение (127.34) в виде

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m v(k_0)}{e^2 n_0} \frac{1}{l(k_0)}, \quad (127.35)$$

где ρ — сопротивление. Из этого уравнения, принимая во внимание уравнение (127.29), ясно видно, каким образом сопротивление зависит от матричных элементов возмущающего потенциала.

г) Численный расчёт проводимости при высоких температурах. Наметим путь, которым Бардин получил выражение для $1/l$. Согласно уравнениям разделов б) и в)

$$B(k, k') = \sum |D_l(\sigma + K_x)|^2 \frac{\hbar}{4\pi v_l(\sigma)} \cos^2 \gamma_l(\sigma) [2n_l(\sigma) + 1]. \quad (127.36)$$

Это выражение следует подставить в (127.29) и результат проинтегрировать по η . Но предварительно необходимо найти зависимость σ и K_x

от θ . Соотношения между k , k' , σ и K_x определяются уравнениями

$$\left. \begin{aligned} k' - k &= \sigma + K_x, \\ k'^2 &= k^2 = |k + \sigma + K_x|^2, \end{aligned} \right\} \quad (127.37)$$

которые показывают, что дозволены такие значения $\sigma + K_x$, когда эта сумма является хордой сферы радиуса $|k|$ и проходит через конец вектора k (рис. 255). Более того, каждое дозволенное значение $\sigma + K_x$ удовлетворяет этому соотношению только единственным образом. Соотношение между $|\sigma + K_x|$ и θ , углом между k и k' , может быть найдено с помощью элементарной геометрии

$$|\sigma + K_x| = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (127.38)$$

Следовательно, все члены $B(k, k')$, за исключением $\frac{\cos^2 \gamma_t(\sigma)}{4\pi v_t(\sigma)}$ и $[2n_t(\sigma) + 1]$, зависят только от θ . Часть усложнений, происходящих от появления дополнительных членов, можно устранить, если предположить, что

$$v_t(\sigma) = c\sigma,$$

где c не зависит от t и σ . Это соотношение не вполне строго, так как скорость распространения тепловых волн обычно зависит от волнового числа даже для изотропного твёрдого тела. Однако мы принимаем это предположение; далее, мы можем использовать соотношение

$$\sum \cos^2 \gamma_t(\sigma) = 1,$$

которое имеет место, поскольку три направления поляризации волн в решётке ортогональны. Тогда остаётся только то неудобство, что часть коэффициентов в членах B зависит от $|\sigma + K_x|$, а часть зависит от $|\sigma|$. Пока $\sigma + K_x$ лежит в первой зоне, K_x равно нулю, так что эти члены зависят только от $|\sigma|$. Бардин указал, что величина $|\sigma|$ очень близка к своему максимуму в одновалентных металлах, когда K_x отлично от нуля. Это можно усмотреть из того, что в одновалентных металлах круг радиуса $2k_0$ в $\sigma + K_x$ -пространстве, который определяет дозволенные значения $\sigma + K_x$, обычно не проходит через точки K_x , за исключением точек вблизи начала координат. Следовательно, мы можем заменить $v_t(\sigma)$ на $c\sigma_m$ в тех членах $B(k, k')$, для которых $K_x \neq 0$. Такое предположение, очевидно, в известной степени уменьшает теоретически получаемое значение сопротивления.

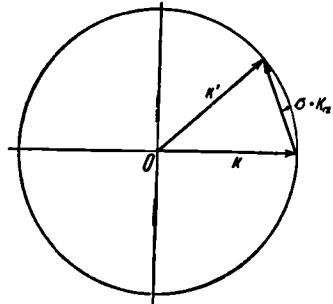


Рис. 255. Связь между k , k' и $\sigma + K_x$. Центр круга находится в начале координат k -пространства, а радиус круга $|k| = |k'|$. Возможные значения $\sigma + K_x$ даются хордами, связывающими k и k' .

В качестве дальнейшего упрощения можно предположить, что первая зона пространства волновых чисел является сферой радиуса

$$\sigma_m = 2^{\frac{1}{3}} k_0.$$

Вектор $\sigma + K_a$ выходит за пределы этой сферы, когда

$$\sin \frac{\theta}{2} > \frac{2^{\frac{1}{3}}}{2} = \frac{1}{2^{\frac{2}{3}}}$$

или когда $\theta > 79^\circ$.

Наконец, предположим, что температура настолько высока, что выражение

$$n_t = \frac{1}{e^{kT} - 1}$$

может быть заменено на $kT/h\nu_t$.

Используя эти предположения, получим

$$B(k, k') = \frac{2kT}{9c^2NM} G(u)^2, \quad (127.39a)$$

когда $\sin \theta/2 < 2^{-\frac{2}{3}}$, и

$$B(k, k') = \frac{2kT}{9c^2NM} \frac{4k_0^2 u^2}{\sigma_m^2} G(u)^2, \quad (127.39b)$$

когда $\sin \theta/2 > 2^{-\frac{2}{3}}$, где

$$u = \sin \frac{\theta}{2},$$

а $G(u)$ — некоторая сложная функция, которая может быть непосредственно получена из коэффициентов $D_i(\sigma + K_a)$ в (127.8). Следует

отметить, что значения $B(k, k')$, для которых $\sin \theta/2$ меньше $2^{-\frac{2}{3}}$, и значения, для которых $\sin \theta/2$ больше $2^{-\frac{2}{3}}$, образуют непрерывную область, так как

$$\frac{4k_0^2 2^{-\frac{4}{3}}}{\sigma_m^2} = 1.$$

Функция $G(u)^2$, которая определяет угловое распределение рассеяния, уменьшается от 1 примерно до значения 0,1 в области от $\theta = 0$ до $\theta = \pi$, как это показано на рис. 256. Следовательно, наиболее вероятны те соударения, при которых электрон рассеивается в направлении, близком к первоначальному.

Подставляя предыдущее значение $B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ в уравнение (127.29), мы получим

$$\frac{1}{l(\mathbf{k})} = \frac{32\pi^3 k T}{9c^2 N M} \left(\frac{dk}{d\varepsilon} \right)_{k=k_0}^2 k_0^2 \cdot 2^{-\frac{5}{3}} C^2, \quad (127.40)$$

где C^2 определяется уравнением

$$C^2 = 2^{\frac{14}{3}} \left[\int_0^2 u^{\frac{2}{3}} G(u) u^3 du + \int_{\frac{2}{3}}^1 G(u)^2 \frac{4k_0^2 u^2}{\sigma_m^2} u^3 du \right]. \quad (127.41)$$

Следовательно, если мы воспользуемся соотношением $\theta_D = hc\sigma_m/k$, то проводимость σ равна:

$$\sigma = \frac{4e^2 k_0}{h^3 \pi} \left(\frac{d\varepsilon}{dk} \right)_{k=k_0}^2 \left(\frac{Mk\theta_D^2}{T} \right) \frac{1}{C^2}. \quad (127.42)$$

Следует отметить, что влияние сравнительно больших значений $G(u)$ в направлении рассеяния, близком к первоначальному, частично компенсируется значениями коэффициентов при этой функции в подинтегральных выражениях (127.41).

Действительно, второй интеграл составляет примерно 40% от C^2 . Сводка вычисленных и наблюдаемых значений проводимости для некоторых одновалентных металлов дана в таблице LXXVII. Основные упрощающие предположения, сделанные при вычислении этих значений, таковы: электроны совершенно свободны и потенциал решётки на поверхности эквивалентной сферы (см. гл. X) равен $\varepsilon(0)$.

Эти соотношения весьма точно удовлетворяются для натрия, для которого согласие между наблюдаемыми и вычисленными значениями наилучшее. Как правило, теоретические значения больше чем измеренные; это показывает, что вычисленные значения $1/l$ должны быть увеличены. Бардин вычислил, что примерно 10 или 15% разницы происходит из-за замены γ на γ_m в членах B , для которых K_α отлично от нуля.

д) *Обзор других работ.* Другие исследователи получили результаты, сравнимые с результатом Бардина, на основе несколько иных предположений. В разделе а) мы упоминали, например, о блоховском

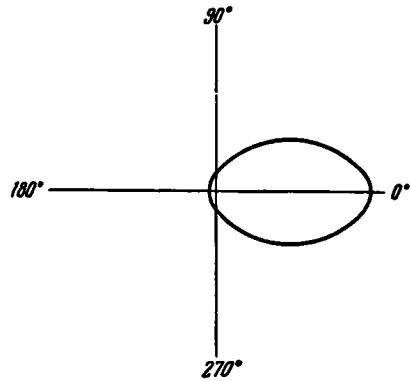


Рис. 256. Схематическое изображение $G(u)^2$ как функции полярного угла θ .

предположении деформируемых ионов и нордгеймовском предположении жёстких ионов. Первое из них приводит к уравнению, аналогичному (127.42), в котором значение C даётся выражением, отличным от (127.41),

Таблица LXXVII. Сравнение наблюдаемых и вычисленных значений проводимости некоторых одновалентных металлов при 0°C ¹⁾

Металл	Наблюдаемые	Вычисленные
Li	11,8	28
Na	23,4	23
K	16,4	20
Rb	8,6	33
Ca	5,3	22
Cu	64	174
Ag	66	143
Au	49	142

и которое включает электронный потенциал недеформированной решётки. Петерсон и Нордгейм²⁾ использовали потенциальную функцию для натрия, определённую методами, рассмотренными в главе X, для того, чтобы вычислить блоховское C , и нашли, что это значение ведёт к значению проводимости, примерно в три раза меньшему, чем экспериментальное значение, данное в таблице LXXVII. Этот факт указывает на то, что действительные флюктуации потен-

циала меньше флюктуаций, которые даются моделью деформируемого атома, т. е. рассеяние меньше. Модель жёстких ионов не очень хорошо обоснована, как мы видели в разделе а), и практически не была использована для количественных расчётов.

Петерсон и Нордгейм²⁾ предложили другой метод для определения электронного рассеяния в металлах, более простой, но менее точный, чем метод Бардина. Они предполагают, что электронные волновые функции имеют вид

$$\chi_0 e^{2\pi i k \cdot r},$$

где $|\chi_0|^2$ изменяется обратно пропорционально атомному объёму, если решётка возмущена колебанием с волновым числом σ . Затем они разлагают волновые функции возмущённого состояния в ряд по функциям невозмущённого состояния и из коэффициентов этого разложения вычисляют матричные элементы возмущающего потенциала. Значения квадрата этих компонент

$$(\delta V)_{k, k+\sigma}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^4 \sigma^3}{4m^2} |a_l(\sigma)|^2$$

могут быть использованы для вычисления $1/l$ путём, аналогичным рассмотренному в предыдущем параграфе. Петерсон и Нордгейм прене-

¹⁾ Эти значения заимствованы из обзорной статьи L. Vardeen, Journ. Applied Phys. 11, 88 (1940).

²⁾ E. L. Peterson and L. W. Nordheim, Phys. Rev. 51, 355 (1937).

брегают членами, для которых $K_x \neq 0$, и получают

$$\frac{C}{\epsilon'_0} = 0,84$$

для всех металлов. Несмотря на то, что этот результат согласуется в пределах примерно 10% со значениями, вычисленными Бардином, Бардин указал, что пренебрежение членами, для которых $K_x \neq 0$, является серьёзной ошибкой, так как с учётом этих членов значение C/ϵ'_0 должно увеличиться на множитель порядка 2.

Мотт и Джонс¹⁾ разработали другой упрощённый метод для рассмотрения сопротивления при высоких температурах. Они вычисляют вероятность рассеяния электрона в элементарном полиэдре в предположении, что флуктуации потенциала внутри данного полиэдра могут рассматриваться независимо от флуктуаций в других ячейках. Полная вероятность рассеяния определяется тогда суммированием по всем ячейкам. Такое приближение эквивалентно предположению, что колебания атомов независимы, как это предполагается в теории удельной теплоёмкости Эйнштейна, и может быть в грубом приближении использовано тогда, когда T значительно выше характеристической температуры. Так как рассеяние зависит от квадрата атомной амплитуды, которая изменяется, как \sqrt{T} , то обычная линейная температурная зависимость сопротивления в этой теории получается очень просто.

е) *Низкие температуры.* Первое широкое теоретическое исследование низкотемпературной проводимости было проведено Блохом²⁾. В своей работе он полностью следует схеме, использованной выше для высоких температур, хотя он и делает дополнительные упрощающие предположения, что рассеяние изотропно и что членами, для которых K_x отлично от нуля, можно пренебречь. В целом его вычисления, которые здесь не приводятся, более сложны, так как предположение, что

$$\omega(\epsilon(\mathbf{k}') - \epsilon(\mathbf{k}) \pm h\nu) = \omega(\epsilon(\mathbf{k}') - \epsilon(\mathbf{k})),$$

не может быть сделано при низких температурах. Бардин исправил результаты Блоха таким образом, чтобы иметь возможность использовать свой потенциал взаимодействия. В принципе это значит, что он повторил выкладки разделов а), б) и в), предполагая, что T меньше чем Θ_D . Результаты показывают, что отношение высокотемпературной проводимости σ_2 к низкотемпературной проводимости σ_1

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 497,6 \left(\frac{\epsilon'_0}{C} \right)^2 \left(\frac{T_1}{\Theta_D} \right)^4 \frac{T_1}{T_2}, \quad (127.43)$$

1) N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, New York, 1936.

2) F. Bloch, *Z. Physik* 59, 208 (1930).

где $T_1 \ll \Theta_D \ll T_2$. Другими словами, теория предсказывает, что низкотемпературная проводимость должна изменяться как T^{-5} . Такая температурная зависимость была также найдена Блохом, который получил соотношение

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 497,6 \left(\frac{T_1}{\Theta_D} \right)^4 \frac{T_1}{T_2} \quad (127.44)$$

вместо (127.43).

Физически происхождение закона T^{-5} может быть понято следующим путём. Если мы схематизируем процесс соударений, предположив, что электроны сталкиваются с квантами колебаний решётки, то средняя величина свободного пробега должна содержать множитель $1/T^3$, так как плотность квантов изменяется как T^3 , когда T значительно ниже характеристической температуры. Кроме того, столкновения становятся менее эффективными при понижении температуры, так как в решётке возбуждаются только колебания с меньшими волновыми числами. Действительно, среднее значение волнового числа $\bar{\sigma}$ есть величина порядка kT/hc при температуре T , где c — скорость звука. Рассмотрим электрон, движущийся в направлении поля и имеющий волновое число k . После столкновения его волновое число станет равным $k + \sigma$, где σ — волновое число кванта, с которым электрон испытал соударение. Поскольку σ пробегает по сфере, компонента импульса в направлении поля изменяется в среднем не на множитель порядка $\bar{\sigma}/k$, а на множитель порядка величины $\bar{\sigma}^2/k^2$. Таким образом, число столкновений, требующихся для того, чтобы остановить электрон, есть величина порядка $k^2/\bar{\sigma}^2$, которая изменяется, как $1/T^2$; отсюда и получается, что эффективная средняя длина свободного пробега изменяется, как

$$\frac{1}{(T^3 \cdot T^2)} = \frac{1}{T^5}.$$

Если атомы и при низких температурах рассеивают электроны независимо, как это предполагали Мотт и Джонс в своей упрощённой теории для высоких температур, плотность квантов с понижением температуры будет уменьшаться, как $e^{-h\nu/kT}$, где ν — константа, и сопротивление будет уменьшаться значительно быстрее, чем T^5 .

В связи с этим Пайерлс¹⁾ оспаривал справедливость низкотемпературной теории, в которой тепловое равновесие допускается без достаточного доказательства. Он указывает, что в теориях Блоха и Бардина электроны при низких температурах сталкиваются с решёткой только под малыми углами, но крайней мере в одновалентных металлах, в которых граница заполненной области удалена от границы зоны, и что число возбуждённых низкочастотных квантов не может соответствовать равновесию. Но до сих пор не ясно, насколько справедливы эти доводы.

1) R. Peierls, Ann. Physik 4, 121 (1930).

Обширная экспериментальная работа Грюнайзена¹⁾ показывает, что закон T^{-5} точно выполняется при низких температурах. Однако невозможно сделать выбор между (127.43) и (127.44), так как характеристическая температура достаточно точно не установлена. Грюнайзен также нашёл экспериментально, что для многих простых металлов величина сопротивления в широкой области температур точно выражается функцией

$$\frac{1}{\sigma} = AG(T) = AT^5 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (127.45)$$

если постоянные A и Θ выбраны соответствующим образом (рис. 257). Обычно Θ близка к характеристической температуре вещества. При высоких температурах эта функция принимает значение AT^4 ; при низких температурах — $124,4AT^5$. Таким образом, согласно этому эмпирическому закону отношение высокотемпературной проводимости к низкотемпературной такое же, как и блоховское отношение (127.44).

Кажется весьма правдоподобным, что существование закона T^{-5} тесно связано с достоверностью закона Дебая T^{-1} для удельной теплоёмкости. Вследствие того что экспериментальное подтверждение последнего при температурах выше 10°K может быть подвергнуто сомнению, как это было отмечено в §§ 20 и 23, то и экспериментальная проверка закона T^{-5} не так существенна, как это может показаться на первый взгляд.

ж) *Критика теории проводимости при высоких температурах.* Кречман²⁾ указал, что в предыдущей трактовке теории проводимости

электронные состояния описываются так, как если бы их энергии были точно определены в пределах измененной энергии, происходящих при переходах. Так как эти изменения являются величинами порядка $\hbar\nu_m$, где ν_m — максимальная дебаевская частота, то он указывает, что такое описание может быть точным только в том случае, если возмущающий эффект колебаний решётки много меньше $\hbar\nu_m$. Влияние решётки определяется средним периодом между столкновениями $\tau = l/v$, где l —

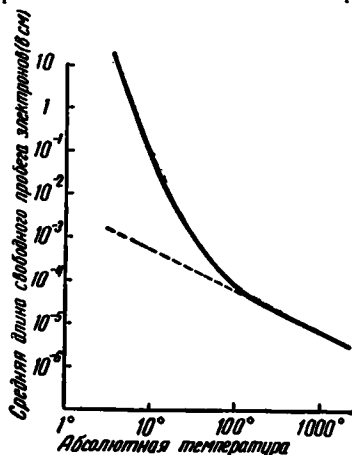


Рис. 257. Средняя длина свободного пробега электрона в серебре, определённая из сопоставления (126.6) для проводимости с грюнайзеновской эмпирической функцией для серебра.

1) E. Grüneisen, Ann. Physik 16, 530 (1933).

2) E. Kretschmann, Z. Physik 87, 518 (1934); 88, 786 (1934).

средняя длина свободного пробега, а v — средняя скорость. В хороших проводниках при комнатной температуре $l \sim 10^{-5}$ см и $v \sim 10^7$ см/сек, так что $\tau \sim 10^{-12}$ сек. Следовательно, условием, которое должно быть удовлетворено, если возмущающее действие мало по сравнению с $\hbar\nu_m$, будет

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \hbar\nu_m$$

или

$$\nu_m \gg \frac{1}{\tau} \sim 10^{12}. \quad (127.46)$$

Частоты колебаний решётки действительно являются величинами порядка 10^{12} сек $^{-1}$.

В связи с этим Пайерлс¹⁾ указал, что критика Кречмана была бы правильна, если бы аппроксимация (127.12) в виде δ -функции была применена с самого начала. Действительно, мы можем использовать форму (127.9) уравнения возмущения до тех пор, пока не дойдём до уравнения (127.29), поскольку матричные элементы $|V_{\alpha\beta}|^2$ в (127.9) являются мало изменяющимися функциями ϵ . Условие, при котором (127.29) справедливо, заключается в том, что подинтегральное выражение должно медленно изменяться в той области ϵ , где $\omega(\epsilon)$ имеет максимум. Так как g в (127.27), выраженное через функцию распределения Ферми-Дирака, изменяется в пределах kT вблизи границы заполненной области, то мы получим

$$\frac{\hbar}{kT} < t < \tau \quad (127.47)$$

вместо (127.46). Это ограничение несколько слабее, чем условие Кречмана, несмотря на то, что комнатная температура является граничной температурой даже для хороших проводников.

з) *Влияние электронной связи.* Хаустон²⁾ указал на то, что наличие электростатического взаимодействия между электронами, которым пренебрегают при использовании волновых функций, построенных из одноэлектронных функций, может значительно изменить количественные значения вычисляемой проводимости. Он указал, например, что из-за наличия этой связи могут иметь место столкновения, при которых одновременно два или более электронов обмениваются своими волновыми векторами. При таких соударениях волновые векторы отдельных электронов не обязаны подчиняться уравнению (127.15), так как это уравнение заменяется уравнением, описывающим поведение волновых векторов всех электронов. Ввиду того что Бардин получил очень хороший результат для теоретической проводимости в случае натрия, повидимому, указания Хаустона не играют существенной роли

1) R. Peierls, Z. Physik 87, 518 (1934); 88, 786 (1934).

2) W. V. Houston, Phys. Rev. 55, 1255 (1939).

в случае простых металлов при обычных температурах; однако возможно, что их следует учесть при рассмотрении установления теплового равновесия при низких температурах.

§ 128. Другие простые металлы. Не следует ожидать, что уравнения, использованные в предыдущем параграфе, можно применять для количественных расчётов в случае двухвалентных металлов, в которых распределение уровней вблизи границы заполненных зон отличается от распределения для совершенно свободных электронов, как это показывают результаты Маннинга (§ 99). В согласии с этим наблюдается, что сопротивление этих металлов примерно в четыре раза больше, чем сопротивление одновалентных металлов, предшествующих им в периодической системе, несмотря на то, что первые имеют примерно одинаковые с последними параметры решётки и характеристические температуры, а электронов — в два раза больше. Увеличение сопротивления может быть качественно понято из того, что эффективное число свободных электронов, т. е. число электронов в области энергии шириной kT вблизи границы зоны, меньше у двухвалентных металлов по сравнению с одновалентными, а только эти электроны переносят ток. Никаких количественных расчётов сопротивления проведено не было.

Джонс¹⁾ указал, что объяснение сравнительно высокого сопротивления двухвалентных металлов применимо также и к металлам, подобным висмуту, которые лежат между идеальными металлами и кристаллами валентного типа, ибо они также имеют почти заполненные зоны.

§ 129. Сопротивление переходных металлов, зависящее от температуры. Сопротивление переходных металлов, таких, как железо, кобальт и никель, обычно выше, чем сопротивление более простых металлов, таких, как медь, следующих за ними в периодической системе и имеющих примерно те же параметры решётки. Мы видели в главе XIII, что переходные металлы отличаются от простых металлов наличием незаполненных d -уровней с той же самой энергией, как у наинизших незанятых s - p -уровней. Так как s - p -уровни в переходных металлах примерно одинаковы с s - p -уровнями простых металлов, следующих за ними (в периодической системе элементов), то сопротивление, возникающее из-за переходов электронов проводимости между s - p -уровнями, должно быть примерно одинаковым в обоих случаях. Мотт²⁾ впервые предположил, что наличие тока в проводящих металлах обуславливается главным образом s - p -электронами, а дополнительный переход от s - p -уровней к незаполненным d -уровням в основном ответственен за большую часть дополнительного сопротивления. В качестве доказательства первого из этих положений обычно указывается на то, что проводимость, обуславливаемая электронами какой-либо

¹⁾ H. Jones, Proc. Roy. Soc. 147, 396 (1934). См. также Mott a. Jones, *цит. выше*.

²⁾ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935); Proc. Roy. Soc. 153, 699 (1936); 156, 368 (1936).

отдельной полосы, может быть записана в форме

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{m^*} \tau \quad (129.1)$$

[см. (126.6)], где

$$\tau = \frac{l}{v(\varepsilon_0)}$$

— период между столкновениями, а m^* — эффективная масса электронов в полосе. Так как m^* для электронов d -оболочки много больше массы электрона, то предполагается, что σ в уравнении (129.1), обусловленная d -электронами, мала по сравнению с проводимостью s - p -электронов. Мотт разработал простую математическую теорию рассеяния s - p -электронов, возникающего при переходе к d -полосе; однако позднее Вильсон¹⁾ дал более полное рассмотрение, которое мы и изложим.

Вильсон предположил, что энергетические состояния как в s - p -полосах, так и в d -полосах можно рассматривать в блоховском приближении и что энергия в каждой полосе является квадратичной функцией волнового числа в схеме приведённых зон. В этом случае кривые $\varepsilon(\mathbf{k})$ для двух перекрывающихся полос имеют вид, изображённый на рис. 258. Выберем нуль энергии так, чтобы энергия $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ для s - p -электрона определялась выражением

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_s} k^2, \quad (129.2)$$

а энергия $\varepsilon_d(\mathbf{k})$ для d -уровней

$$\varepsilon_d(\mathbf{k}) = A - \frac{\hbar^2}{2m_d} k^2, \quad (129.3)$$

где m_s и m_d — эффективные электронные массы в этих двух полосах.

Рис. 258. Относительное расположение s - и d -уровней в переходных металлах [см. (129.2) и (129.3)]. Пунктирной линией изображена граница заполненной области.

В одноэлектронном приближении правила отбора для переходов от s - p -полосы к d -полосе должны быть такими же, как и правила отбора, выведенные в § 127 для переходов между уровнями s - p -полосы, а именно,

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{K}_x, \quad (129.4)$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}') = \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \hbar \nu_l(\boldsymbol{\sigma}), \quad (129.5)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор начального состояния, \mathbf{k}' — волновой вектор

¹⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. 167, 580 (1938).

конечного состояния, σ — волновой вектор колебаний, обуславливающих переход, и K_d — главный вектор обратной решётки.

Можно рассматривать отдельно части сопротивления, возникающие из-за столкновений, при которых s - p -электроны переходят на s - p -уровни, и из-за столкновений, при которых они переходят на d -уровни, так как мы имеем дело с одноэлектронной аппроксимацией. Первая часть была рассмотрена в § 127 для одновалентных металлов. Результат для данного случая будет отличаться от найденного там только тем, что k_0 должно быть заменено соответствующим значением для s - p -уровней в переходных металлах. Например, так как в никеле имеется 0,6 свободных электронов на атом, мы имеем

$$k_0 = \left(\frac{3}{8\pi} 0,6n_0 \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (129.6)$$

где n_0 — число атомов в единице объёма. Если это подставить в уравнения § 127, то окажется, что сопротивление увеличится на множитель $(0,6)^{-\frac{1}{3}}$ по сравнению с сопротивлением одновалентного металла.

Вильсон дал выражение для дополнительного сопротивления, пригодное как для высоких, так и для низких температур, используя упрощающие предположения, которые мы теперь и рассмотрим. Допустим, что частоты колебаний решётки распределены согласно теории Дебая и что продольные и поперечные колебания имеют одинаковое значение $\nu(\sigma)$. Вероятность перехода в течение времени t одного из состояний d -полосы к незанятому состоянию в s - p -полосе есть

$$\alpha_d(k, k') \frac{\hbar}{2\pi\nu(\sigma)} \cdot \begin{cases} [n(\sigma) + 1] \omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k) - h\nu(\sigma)), & (129.7a) \\ n(\sigma) \omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k) + h\nu(\sigma)), & (129.7b) \end{cases}$$

где α_d — функция k и k' , эквивалентная функциям $A_t(k, k')$ (127.20), умноженной на $2\pi\nu_t(\sigma)/\hbar$. Случай (129.7a) соответствует столкновению, при котором колебание с волновым числом σ получает квант, а (129.7b) — когда оно теряет квант. Вероятности обратных переходов выражаются так:

$$\alpha_d(k, k') \frac{\hbar}{2\pi\nu(\sigma)} \begin{cases} n(\sigma) \omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k) - h\nu(\sigma)), \\ [n(\sigma) + 1] \omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k) + h\nu(\sigma)). \end{cases} \quad (129.8)$$

Как мы отметили в разделе д) § 127, приближение

$$\omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k) \pm h\nu(\sigma)) \cong \omega(\varepsilon_d(k') - \varepsilon_s(k))$$

может быть использовано при высоких температурах, но отнюдь не при низких. Если обозначить электронную функцию распределения для уровней s - и d -полос через f_s и f_d , то та часть члена, характеризу-

ющего соударения, которая обусловлена переходами от s - p к d -уровню, равна:

$$b - a = \frac{d}{dt} \int \alpha_d \frac{\hbar}{2\pi\nu(\sigma)} \{ [n(\sigma) + 1] f_s (1 - f_d) - n(\sigma) f_d (1 - f_s) \} \times \\ \times \omega(\epsilon_d(k') - \epsilon_s(k) - \hbar\nu(\sigma)) + [n(\sigma) f_s (1 - f_d) - (n(\sigma) + 1) f_d (1 - f_s)] \times \\ \times \omega(\epsilon_d(k') - \epsilon_s(k) + \hbar\nu(\sigma)) \rho(k') d\tau(k') \}, \quad (129.9)$$

где интегрирование ведётся по всем значениям k' , удовлетворяющим уравнению (129.4). Вильсон интегрирует это уравнение при следующих допущениях:

а) α_d — постоянная. Это эквивалентно предположению изотропного рассеяния.

б) f_s и f_d можно выразить в форме

$$\left. \begin{aligned} f_s &= f_{0s} + k_x g_s(\epsilon_s(k)), \\ f_d &= f_{0d} + k_x g_d(\epsilon_d(k)), \end{aligned} \right\} \quad (129.10)$$

где f_{0s} и f_{0d} — функции распределения Ферми-Дирака для свободных частиц, а g — сравнительно малые функции.

в) Функции g в (129.10) имеют вид

$$g(\epsilon) = C(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon}.$$

Эта функциональная зависимость уже предполагалась в случаях, рассмотренных в § 127.

Значения $n(\sigma)$ даются соотношением

$$n(\sigma) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\nu(\sigma)}{kT}} - 1}.$$

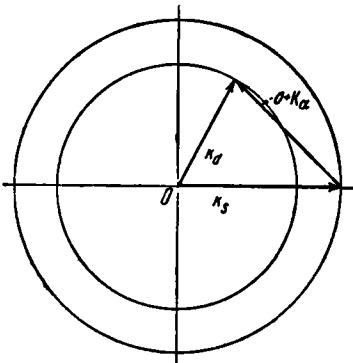


Рис. 259. Соотношение между k_{0s} , k_{0d} и $\sigma + K_\alpha$ для переходных металлов. Внешний круг является границей заполненной области в s - p -полосе, в то время как внутренний круг — граница в d -полосе (см. рис. 255). Обычно эти круги не совпадают. Вектор $\sigma + K_\alpha$ соединяет k_d и k_s , так что его минимальное значение равняется $|k_{0s}| - k_{0d}|$.

(см. рис. 255). Следовательно, область $|\sigma + K_\alpha|$ простирается от нуля до $2k_0$. В данном случае, однако, значения k_{0s} и k_{0d} волновых чисел электронов у границы заполненных областей в s - и d -зонах, как правило, отличаются, так что вектор $\sigma + K_\alpha$, имея начало в точке k_{0s} , будет пробегать по сфере радиуса k_{0d} (рис. 259). Эта сфера

Как и в § 127, удобно интегрировать по значениям вектора $\sigma + K_\alpha$ вместо значений k' ; однако имеется существенная разница между настоящим и предыдущим случаями. В предыдущем случае значения $\sigma + K_\alpha$ лежат на сфере радиуса k_0 , которая проходит через конец этого вектора

в общем случае, очевидно, не проходит через конец вектора k_{0d} . Так как наименьшее значение $|\sigma + K_\alpha|$ при интеграции равно $k_{0s} - k_{0d}$, колебания наибольшей длины волны обычно не принимают участия в рассеянии электронов между s - p - и d -полосами. Однако только эти колебания активны при достаточно низких температурах, следовательно, сопротивление, возникающее из-за переходов от s - p - к d -полосам, должно стремиться к нулю при низких температурах значительно быстрее, чем сопротивление, происходящее из-за переходов внутри s - p -полосы.

Формула Вильсона для сопротивления, возникающего из-за переходов от s - p - к d -полосе при температуре T , есть

$$\rho = \frac{2m_s m_d}{n_0 e^2 \epsilon_0'} \frac{1}{2} P_{sd} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_{\frac{\Theta_D}{T}}^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (129.11)$$

где Θ_D — характеристическая температура,

$$\epsilon_0' = \frac{\hbar^2}{2m_s} k_{0s}^2,$$

$$P_{sd} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3\pi^3 \epsilon_0'^2}{\sqrt{2} m_s^{\frac{1}{2}} M a k \Theta_D},$$

а $k\Theta'$ — энергия колебаний наименьшей частоты, которые рассеивают электроны между s - p - и d -полосами, т. е.

$$k\Theta' = \hbar |k_{0s} - k_{0d}| c,$$

где c — скорость упругих волн. a в знаменателе выражения для P_{sd} — период решетки.

При высоких температурах (129.11) приближается к значению

$$\rho \cong \frac{m_s m_d}{n_0 e^2 \epsilon_0'} \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) P_{sd} \left(1 - \frac{\Theta'^2}{\Theta_D^2} \right),$$

которое имеет линейную температурную зависимость для переходов внутри s - p -полосы. При низких температурах, однако, уравнение (129.11) стремится к нулю, как

$$e^{-\frac{\Theta'}{T}}.$$

Повидимому, только для платины проведено полное исследование сопротивления при низкой температуре; оно не показывает того отступления от общего правила, которое следовало бы ожидать, если бы значительная часть сопротивления описывалась уравнением (129.11).

Де Гаазом и де Буром¹⁾ экспериментально найдено, что сопротивление ρ может быть представлено функцией

$$\rho = CG \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + 1,5 \cdot 10^{-6} \rho_0 T^2, \quad (129.12)$$

где ρ_0 — сопротивление при комнатной температуре, а G — функция Грюнайзена [см. (127.45)]. Интерпретация члена, содержащего T^2 , даётся ниже. Существует несколько разумных объяснений того факта, что некоторая часть сопротивления не подчиняется уравнению (129.11):

а) Возможно, что Θ' для платины случайно очень мало и что эксперименты недостаточно точны для того, чтобы сделать выбор между выражением для этой части сопротивления в виде $G(\Theta/T)$ или в виде уравнения (129.11) с $\Theta' = 0$.

б) Возможно, что электроны d -оболочки не могут рассматриваться с помощью теории Блоха, так что правило отбора (129.4) неприменимо в настоящем случае.

в) Возможно, что переходами от s - p - к d -полосе в действительности можно пренебречь и что сопротивление можно объяснить распространением на этот случай теории § 127.

г) Возможно, что $\epsilon(k)$ -соотношения для d -электронов настолько отличаются от соотношений для свободных электронов (129.3), что существует много направлений в k -пространстве, для которых k_{0s} и k_{0d} равны. В этом случае колебания решётки с очень большими длинами волн всегда будут играть роль, и сопротивление, обусловленное d -оболочкой, будет падать с уменьшением температуры не по экспоненте, а медленнее. Эта проблема может быть разрешена только на основе более полного исследования.

Бебер²⁾ считает, что член, содержащий T^2 в (129.12), связан с увеличением числа переходов между s - p -уровнями из-за наличия дырок в d -полосе. Если дырки закреплены, они будут вести себя аналогично атомам включений и увеличат не зависящее от температуры рассеяние. Если же можно использовать зонную аппроксимацию, то дырки также будут в состоянии двигаться и будут также рассеивать. Так как при этих переходах они должны подчиняться принципу Паули, а способы заполнения уровней зависят от температуры, то сопротивление тоже становится зависящим от температуры. Бебер предположил, что потенциал взаимодействия электрона и дырки имеет вид³⁾

$$V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-gr},$$

и показал, что наблюдаемый в платине член, содержащий T^2 , может быть получен выбором соответствующего численного значения g .

1) W. J. de Haas u. J. H. de Boer, *Physica* 1, 609 (1934).

2) W. G. Baber, *Proc. Roy. Soc.* 158, 383 (1937).

3) Причина использования этого потенциала рассмотрена в следующем параграфе.

§ 130. Остаточное сопротивление. Сопротивление сплавов*.

Нордгейм¹⁾ впервые указал, что остаточное сопротивление несверхпроводящих металлов, по видимому, обусловлено рассеянием электронов на дефектах решётки, таких, как атомы примесей и трещины. Это качественное объяснение хорошо согласуется с тем, что остаточное сопротивление образца зависит от его предистории. Если Q_i — поперечник рассеяния дефектами данного типа, например атомами примесей, а n_i — плотность дефектов, то средняя длина свободного пробега l_i для рассеяния этими дефектами даётся уравнением

$$\frac{l}{l_i} = n_i Q_i. \quad (130.1)$$

Таким образом, согласно (126.6) остаточное сопротивление ρ_i из-за наличия этого типа дефектов решётки будет

$$\rho_i = \frac{mv(\varepsilon'_0)}{n_i e^2} n_i Q_i \quad (130.2)$$

и является не зависящим от температуры. Если Q_i равно примерно 10^{-17} см² (обычное поперечное сечение атома) и если n равняется 10^{18} см⁻³ (концентрация примесей в достаточно чистом образце металла), то величина l_i порядка 0,1 см. Для рассеяния благодаря колебаниям решётки, которое было рассмотрено в предыдущих разделах, средняя длина свободного пробега стремится к этой величине при температуре примерно 15° К в хороших проводниках, например таких, как серебро.

Неупорядоченные сплавы можно рассматривать как металлы, в которых концентрация включений очень высока. Следовательно, если нордгеймовское представление правильно, можно будет вычислить сопротивление сплавов, обусловленное неупорядоченно расположенными атомами, методом, аналогичным только что использованному для оценки остаточного сопротивления. Мы рассмотрим это сопротивление, следуя Нордгейму.

Известно из § 127, что величины, определяющие сопротивление, суть квадраты матричных элементов потенциала, связывающих электронные состояния. Мы допустим для простоты, что потенциал V может быть записан в виде суммы потенциальных членов, возникающих от каждого атома:

$$V = \sum_p v_p(r - r(p)), \quad (130.3)$$

где $v_p(r - r(p))$ — потенциал атома в точке $r(p)$. Мы примем также, что v_p равняется нулю вне p -й ячейки. Тогда матричные элементы

$$V_{k, k'} = \sum_p \int \phi_k^* v_p \phi_{k'} d\tau. \quad (130.4)$$

¹⁾ Nordheim, *цит. выше*.

Подинтегральное выражение p -го члена этого ряда конечно только в p -й ячейке; более того, начало координат для каждого подинтегрального выражения может быть помещено в p -ю ячейку. Таким образом, ряд можно записать в форме

$$V_{k, k'} = \sum_p e^{2\pi i (k' - k) \cdot r(p)} f_{p, k k'}, \quad (130.5)$$

где

$$f_{p, k k'} = \int \psi_k^*(r) v_p(r) \psi_{k'}(r) d\tau, \quad (130.6)$$

причём интегрирование ведётся по ячейке с центром в начале координат $r = 0$. Мы сохраним индекс p , потому что v_p изменяется от ячейки к ячейке, если имеется более чем один сорт ионов. Квадрат абсолютного значения (130.5)

$$|V_{k, k'}|^2 = \sum_{q, p} e^{2\pi i (k' - k) \cdot [r(q) - r(p)]} \cdot f_{p, k k'}^* \cdot f_{q, k k'}. \quad (130.7)$$

Допустим, что имеется s сортов атомов в сплаве и что доля атомов i -го сорта есть p_i . Тогда среднее значение $f_{p, k k'}$:

$$\bar{f}_{k k'} = \sum_{i=1}^s p_i f_{i, k k'}, \quad (130.8)$$

где $f_{i, k k'}$ — значение интеграла (130.6) для атомов i -го сорта. Если мы используем это среднее значение $\bar{f}_{p, k k'}$ вместо $f_{p, k k'}$ в (130.5), то сумма равна нулю, так как

$$\sum_{p, q} e^{2\pi i (k' - k) \cdot [r(q) - r(p)]}$$

равна нулю, если $k' - k$ не является главным вектором обратной решётки. Этот результат не является неожиданным, поскольку в случае независимости $f_{p, k k'}$ от p мы имеем дело с совершенной решёткой, в которой электроны рассеиваются только в результате брэгговского отражения или тепловых колебаний. Имея это в виду, Нордгейм предположил, что p -й атом вносит в средний квадрат матричного элемента разность между $|f_{p, k k'}|^2$ и квадратом среднего значения $|\bar{f}_{k k'}|^2$. Хотя эта разность отрицательна для атома, для которого $|f_{p, k k'}|^2$ меньше среднего значения, квадрат полного эффективного матричного элемента, именно

$$|V_{k, k'}|_{\text{эф}}^2 = n (\overline{|f_{p, k k'}|^2}) - \overline{|f_{k k'}|^2}, \quad (130.9)$$

положителен. Здесь

$$\overline{|f_{p, k k'}|^2} = \sum_i p_i |f_{i, k k'}|^2, \quad (130.10)$$

а n — общее число атомов. Использование (130.9) эквивалентно допущению, что часть атомного рассеяния, которая больше или меньше среднего значения, некогерентна. Очевидно, что это может быть справедливым только в том случае, если сплав не обладает дальним порядком, подобным тому, какой имеет место в β -латуни.

Рассмотрим случай, когда сплав содержит два сорта атомов, A и B , и обозначим долю атомов A через x . Для простоты мы будем рассматривать элементарную ячейку. Тогда значение величины (130.9) будет:

$$nx(1-x)(f_{a, kk'} - f_{b, kk'})^2. \quad (130.11)$$

Эта функция, аналогичная функции $B(k, \sigma + K_a)$, появляющейся в теории рассеяния тепловыми волнами в решётке, приводит к уравнению

$$\frac{1}{I_x} = 16\pi^3 \left(\frac{dk}{d\varepsilon}\right)_0^2 k_0^2 nx(1-x) \int_0^\pi (f_{a, kk'} - f_{b, kk'})^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta, \quad (130.12)$$

если мы предположим, что (130.11) зависит только от θ . Если мы допустим далее, что рассеяние изотропно и что $\left(\frac{dk}{d\varepsilon}\right)_0 = \frac{m}{\hbar^2 k_0}$, то получим:

$$\frac{1}{I_x} = \frac{32\pi^3 m^2}{\hbar^4} nx(1-x)(f_{a, kk'} - f_{b, kk'})^2.$$

Запишем это уравнение в форме

$$\frac{1}{I_x} = nx(1-x)Q', \quad (130.13)$$

где величина

$$Q' = \frac{32\pi^3 m^2}{\hbar^4} (f_{a, kk'} - f_{b, kk'})^2$$

есть поперечное сечение атома.

Тогда сопротивление ρ'_x , связанное с этим типом рассеяния, будет:

$$\rho'_x = \frac{mv(\varepsilon'_0)}{e^2} Q' x(1-x) = \frac{\hbar}{2e^2} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} Q' x(1-x). \quad (130.14)$$

Таким образом, теория Нордгейма предсказывает, что не зависящая от температуры часть сопротивления неупорядоченного твёрдого раствора должна изменяться с концентрацией, как $x(1-x)$. Это предсказание проверялось на системе серебро — золото. Найдено, что экспериментальные значения дополнительного сопротивления близко соответствуют тем, которые получаются из (130.14) при

$$Q' = 0,635 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Вычисленные и наблюдаемые значения ρ'_x приведены в таблице LXXVIII (на стр. 572).

Как мы уже упоминали, (130.14) не пригодно для той области концентраций, где сплав имеет упорядоченную фазу, так как тогда когерентна бóльшая часть рассеяния, чем это было предположено при

Таблица LXXVIII.

x	0,01	0,025	0,316	0,629
ρ'_x (набл.) $\times 10^6$	0,35	0,86	7,3	8,2
ρ'_x (выч.) $\times 10^6$	0,35	0,88	7,6	8,2

использовании (130.9). Допустим, например, что узлы в решётке двухкомпонентного сплава могут быть разделены на две группы: a -узлы, в которых находятся только атомы A , и b -узлы, в которых располагаются только атомы B той же фазы. При вычислении не зависящего от температуры сопротивления a -узлы и b -узлы могут рассматриваться как две независимые решётки. Из предыдущего рассмотрения известно, что некогерентное рассеяние равняется нулю, когда каждая группа узлов занята только атомами одного сорта. Следовательно, нордгеймовский тип сопротивления полностью упорядоченной решётки равняется нулю. При частично упорядоченном состоянии, когда некоторые из атомов A занимают b -узлы и некоторые из атомов B занимают a -узлы, а различие между a - и b -узлами всё ещё существует, рассеяние атомами этих двух решёток может быть вычислено порознь с помощью (130.9); тогда очевидно, что средние значения $\overline{f_{a,kk}}$ и $\overline{f_{b,kk}}$ могут быть использованы как матричные элементы для каждой из решёток. Если дальний порядок исчезает, то a - и b -узлы становятся тождественными, и (130.14) снова пригодно.

Сопротивление в неупорядоченных и упорядоченных сплавах очень детально рассмотрено Муто на базе теории Брэгга-Вильямса; Муто¹⁾ нашёл, что сопротивление, возникающее из-за неупорядочения, должно зависеть от параметра дальнего порядка O в соответствии с уравнением

$$\rho_0 = A + BO + CO^2,$$

где A , B и C зависят от температуры. Муто показал, что это соотношение находится в согласии с экспериментом для различных случаев.

Мотт²⁾ использовал обобщённую форму теории Нордгейма для рассмотрения сопротивления твёрдых растворов замещения меди (см. рис. 45 и 49). Допустим, что в одновалентный металл введён какой-либо атом, имеющий $Z+1$ электронов сверх заполненной оболочki. Можно ожидать, что в непосредственной близости атома включе-

1) T. Muto, Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Res. **30**, 99 (1936); **31**, 153 (1937).

2) N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 281 (1936).

ния и вне его заполненной оболочки потенциал будет больше, чем в соответствующем месте около одновалентного атома, на величину

$$\frac{Ze^2}{r},$$

где r — расстояние от ядра. Валентные электроны будут группироваться преимущественно около более высоко заряженных ионов, очевидно, таким образом, чтобы разница в потенциалах (для этих двух случаев) равнялась нулю для больших значений r . Мотт предположил, что в действительности разность изменяется, как

$$\frac{Ze^2}{r} e^{-qr}, \quad (130.15)$$

где q — константа, $1/q$ — средний радиус облака валентных электронов. Очевидно, что функция (130.15) — точная форма для той части атомного потенциала, который вызывает некогерентное рассеяние в теории Нордгейма. Используя эту функцию и предполагая, что электроны почти свободны, Мотт нашёл увеличение сопротивления на один атомный процент инородных атомов:

$$\rho_0 = \frac{v}{100} \left(\frac{Ze^2}{mv^2} \right)^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{y} \right) - \frac{1}{(1+y)} \right], \quad (130.16)$$

где

$$y = \frac{q^2 \hbar^2}{16\pi^2 m v^2},$$

а v — скорость электрона. Этот результат количественно объясняет кривые, изображённые на рис. 49. Если инородные атомы — атомы непереходных металлов и если атомные радиусы близки, как это имеет место для атомов, образующих при смешении твёрдые растворы, то следует ожидать, что q будет постоянно, а ρ_0 , следовательно, будет увеличиваться, как Z^2 . Легко видеть, что на рис. 49 справа от начала координат форма кривых весьма близка к параболической. Значение $1/q$ в этом случае — величина порядка 0,3 Å. Точки, полученные при добавлении переходных металлов к меди и к серебру, также лежат очень близко к параболам, показывая, таким образом, что потенциал (130.15) может быть использован и для отрицательных значений Z , соответствующих числу дырок в атомах переходных элементов по отношению к одновалентным атомам.

§ 131. Сверхпроводимость *). Сверхпроводимость была уже коротко рассмотрена в главе 1. Теория сверхпроводимости развивалась в двух направлениях. Одна линия развития — феноменологическая, когда экспериментально установленные свойства сверхпроводника рассматриваются на основе термодинамических функций и уравнений Максвелла. Другое

*) Следует указать на книгу В. Л. Гинзбурга, Сверхпроводимость (Издательство АН СССР, 1946), содержащую обширную библиографию. (Прим. ред.)

направление, находящееся ещё в начальной стадии развития, — рассмотрение сверхпроводимости на основе электронной теории твёрдого тела.

Первое представление, которое глубоко разработано в работе Лондона¹⁾, приводит к заключению, что сверхпроводник не только обладает высокой электрической проводимостью, но он также является средой, в которой магнитный поток равен нулю, что проявляется в очень большом диамагнетизме. Более того, энтропия, связанная со сверхпроводящим состоянием, ненормально мала по сравнению с энтропией металла в его нормальном состоянии. Хотя эти необычные магнитные характеристики сверхпроводников и не так наглядны, как электрические свойства, теоретическое значение их не менее важно. Детальное рассмотрение работ этого направления читатель может найти в статье Лондона.

Рассмотрение сверхпроводимости с точки зрения электронной теории твёрдого тела проведено главным образом Слэйтером²⁾, но оно ещё не вышло из рамок качественной теории. Слэйтер предположил, что уровни металла в целом (см. §§ 66 и 98) становятся дискретными или по меньшей мере обладают чрезвычайно малой плотностью у нижней границы спектра. В сущности, уровни этой области можно рассматривать как неисчезнувшие уровни возбуждённых состояний, которые появляются, когда атомы металла находятся на больших расстояниях друг от друга, т. е. в атомном приближении. Однако, поскольку эти возмущения велики, их нельзя рассматривать в духе обычной теории экситона. Вместо этого Слэйтер предполагает, что они обладают чрезвычайно сложными волновыми функциями, соответствующими смеси многих состояний экситона, так что электроны в сравнительно большой области металла тесно связаны между собой. Таким образом, схематически Слэйтер рассматривает металл, когда он находится в одном из этих нижних состояний, как агрегат очень больших молекулярных единиц, простирающихся на сто или больше атомных расстояний и имеющих дискретные уровни, которые очень чётко разделены, однако не настолько чётко, как это было бы в том случае, если молекулярные единицы простирались бы на весь объём металла. Эти единицы, большие по сравнению с обычными молекулами, должны обладать сильным диамагнетизмом, и Слэйтер предполагает, что свойства этих единиц и являются основными свойствами сверхпроводника; следовательно, он рассматривает низколежащие уровни малой плотности всего металла как уровни, соответствующие сверхпроводящему состоянию. Система может занимать эти уровни только при температурах, близких к абсолютному нулю, так как статистический вес их очень мал и они заполняются исключительно из-за их малой энергии. По причинам, рассмотренным в главе XIV, мы можем ожидать, что система пе-

¹⁾ F. London, Une conception nouvelle de la supraconductibilité, actualités scientifiques et industrielles, Paris, 1937.

²⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 195 (1937); 52, 214 (1937).

рейдёт к состояниям с более высокой энергией и энтропией при температурах выше абсолютного нуля; переход будет иметь форму одного из трёх возможных типов фазовых превращений. Наиболее вероятными состояниями с наиболее высокой энтропией будут, конечно, те, которые описывались в зонной схеме, когда металл имеет нормальные свойства. Эти состояния отличаются от состояний с малой энтропией главным образом тем, что уничтожается псевдомолекулярная структура, ответственная за сверхпроводимость, т. е. электронные движения уже не связаны между собой на расстояниях многих атомных расстояний, а связь простирается только на малое число атомных расстояний, как это и предполагалось в приближении предыдущего параграфа. Точная форма перехода от сверхпроводящего к обычному состоянию зависит от плотности уровней всего твёрдого тела в области между двумя типами уровней, но теория ещё не настолько развита, чтобы этот переход мог быть рассчитан. Эксперимент показывает, что этот переход является фазовым переходом второго рода, при котором наблюдается скачок удельной теплоёмкости, но нет скрытой теплоты перехода.

Трудности, которые стоят на пути количественной проверки любой электронной теории сверхпроводимости, возникают, очевидно, из-за трудностей оперирования с волновыми функциями для всего твёрдого тела со степенью приближения, достаточно высокой для того, чтобы включить состояния типа, рассмотренного Слэйтером. Повидимому, мало вероятно, что эти трудности будут устранены в ближайшее время.

Б. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

§ 132. Общие основы. В настоящее время предполагается, что ионная проводимость твёрдого тела тесно связана с типами дефектов решётки, которые встречаются в чистых полупроводниках. Эта идея впервые была выдвинута Френкелем¹⁾ и была поддержана последующими работами; наиболее основательное исследование возможных типов дефектов решётки было проведено Шотки и Вагнером²⁾. Мы начнём с рассмотрения их работы.

Возьмём кристалл состава MX , например галонд одновалентного металла, или сульфид или оксид щёлочно-земельного металла. Если кристалл в состоянии равновесия полностью совершенен, объёмная ионная проводимость будет наблюдаться только в том случае, когда положительные или отрицательные ионы покинут свои нормальные положения и будут перемещаться в решётке под влиянием поля. В этом случае под влиянием поля в кристаллической решётке могли бы развиваться дефекты. Однако очевидно, что для смещения иона из

¹⁾ Я. И. Френкель, *Z. Physik* **35**, 652 (1926).

²⁾ С. Wagner u. W. Schottky, *Z. phys. Chem.* **B11**, 163 (1930); С. Wagner, *Z. phys. Chem., Bodenst. Fest.*, **22**, 181 и далее (1933).

его нормального положения потребовались бы очень большие поля, так как потенциальная энергия иона изменяется на межуатомном расстоянии на величину порядка 1 вольта. Таким образом, для индуцирования тока потребовались бы поля порядка миллиона вольт на сантиметр. Следовательно, необходимо предположить, что ионы, несущие объёмный ток, уже смещены до приложения поля и что поле

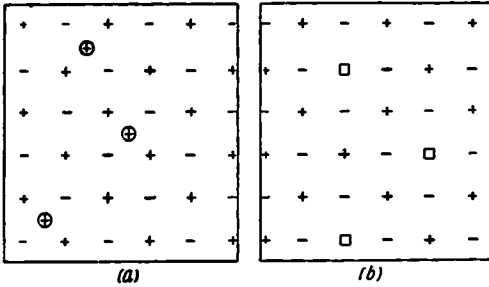


Рис. 260. Схематическое изображение двух способов передвижения ионов. В (а) внедрённые в решётку ионы движутся по положениям внедрения, в (б) ионы движутся по дыркам.

только изменяет хаотический характер движения. Существует два способа, с помощью которых ионы могут двигаться через кристалл (рис. 260): а) они могут двигаться между узлами через положения, обычно занимаемые атомами внедрения, которые в совершенном кристалле остаются пустыми, и б) они могут двигаться путём перескакивания через незанятые узлы. Принято говорить, что во втором случае через решётку двигаются дырки и они несут ток. Специфические примеры кристаллов, в которых имеет место этот тип проводимости, будут рассмотрены ниже.

Для вывода уравнения проводимости, обусловленной внедрёнными ионами или дырками, воспользуемся той же моделью процесса переноса, которая уже применялась для вывода уравнения частоты перескоков диффундирующих атомов в § 122. Согласно сделанным там выводам отнесённая к единице времени вероятность того, что внедрённый ион или дырка в отсутствии электростатического поля перескочит в одном из α -направлений, в котором имеется перевал высоты ϵ_s , равна

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\alpha} \frac{(KT)^3}{h^3 \nu_s^2} e^{-\frac{\epsilon_s}{KT}}. \quad (132.1)$$

Здесь ν_s — частота колебаний в точке перевала в двух направлениях, перпендикулярных к направлению перескока. Мы рассмотрим простую модель, в которой имеется шесть точек перевала с энергией ϵ_s , лежащих попарно на трёх осях координат, проходящих через точку равновесия. Допустим, далее, что имеется электростатическое поле напряжённости E в направлении x . Перевал в направлении поля относительно данного положения равновесия снижается на величину $Ee\delta/2$, где $\delta/2$ — расстояние между положением равновесия и точкой перевала, а e — заряд иона или дырки. Следовательно, частота перескоков для

этого барьера будет иметь вид

$$\tilde{\nu}_E^+ = \frac{1}{\alpha} \frac{(kT)^3}{h^3 v_s^2} e^{-\frac{e_s}{kT}} e^{-\frac{Ee\delta}{2kT}}. \quad (132.2)$$

Точка перевала в противоположном направлении повышается на ту же величину, так что частота перескоков в противоположном направлении

$$\tilde{\nu}_E^- = \frac{1}{\alpha} \frac{(kT)^3}{h^3 v_s^2} e^{-\frac{e_s}{kT}} e^{-\frac{Ee\delta}{2kT}}. \quad (132.3)$$

Таким образом, суммарная вероятность для перескоков в направлении поля будет:

$$\tilde{\nu}_p = \tilde{\nu}_E^+ + \tilde{\nu}_E^- = \tilde{\nu} 2 \operatorname{sh} \frac{Ee\delta}{2kT}. \quad (132.4)$$

Нас будут интересовать настолько слабые поля, что $Ee\delta \ll kT$. В этом случае

$$\tilde{\nu}_p = \tilde{\nu} \frac{Ee\delta}{kT}. \quad (132.5)$$

Так как электрическая поляризация, связанная с каждым удачным перескоком, равна $e\delta$, плотность тока

$$i = n\tilde{\nu} \frac{Ee^2\delta^2}{kT}, \quad (132.6)$$

где n — число ионов внедрения или дырок, приходящееся на единицу объема. Таким образом, та часть проводимости, которая связана с этим потоком,

$$\sigma = n\tilde{\nu} \frac{e^2\delta^2}{kT}. \quad (132.7)$$

Проводимость и подвижность ионов связаны уравнением

$$\sigma = ne\mu, \quad (132.8)$$

откуда

$$\mu = \tilde{\nu} \frac{e\delta^2}{kT}. \quad (132.9)$$

Уравнение (132.7) можно сравнить с подобным уравнением, полученным Лоренцом на основе модели свободных частиц:

$$\sigma = n_f \frac{e^2 \bar{v} l}{3kT} \quad (132.10)$$

[см. (126.5)]. Здесь $\bar{v} = 4 \sqrt{kT/2\pi M}$, l — средняя длина свободного пробега, а n_f — плотность свободных ионов. Уравнения (132.7) и (132.10)

будут формально эквивалентны, если мы сопоставим

$$l \sim \delta, \frac{n_f \bar{v}}{3} \sim n \bar{v} \delta.$$

Если в решётке имеется более одного сорта внедрённых ионов или дырок, то полная ионная проводимость может быть получена суммированием членов типа (132.7) для каждого сорта ионов.

Температурная зависимость n в (132.7) определяется тем способом, с помощью которого образуются дефекты решётки. В § 110 мы рассмотрели два типа дефектов, а именно те, которые появляются в галоидно-щелочных соединениях, и те, которые появляются в окиси цинка и сульфиде цинка. В первом случае предполагается, что решётка ионов металла и решётка ионов галоида имеют равные числа дырок, так что число дырок данного сорта

$$n = N e^{-\frac{\epsilon''}{2kT}}, \quad (132.11)$$

если кристалл находится в тепловом равновесии. Здесь ϵ'' — энергия, необходимая для того, чтобы переместить ион щелочного металла или ион галоида изнутри кристалла на его поверхность, а N — полное число ионов данного сорта. Во втором случае предполагается, что атомы кислорода или соответственно серы испаряются, а избыточные атомы металла переходят в промежуточные позиции в кристалле. Число промежуточных атомов в этом случае

$$n = N_0^{-\frac{1}{4}} B' e^{-\frac{\epsilon''}{kT}}, \quad (132.12)$$

где ϵ'' — энергия, требующаяся на то, чтобы переместить атом цинка в промежуточное положение и освободить атом кислорода, причём последний соединяется с другим атомом с образованием молекулы газа. Эти два случая не исчерпывают всех возможных типов. Шотки и Вагнер указали, что во всех случаях имеют место следующие три независимых типа:

1 (рис. 261, *a*). Имеется M или X промежуточных ионов (или атомов) и имеется в каждом из этих случаев равное число вакантных позиций M или X соответственно. Если $n\epsilon$ — энергия, которая требуется, чтобы переместить n ионов данного сорта с образованием n дырок и n ионов внедрения, и если $-2kTn \ln(n/N)$ — энтропия, приобретённая при этом, то равновесное значение n/N в этом случае

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{n\epsilon}{2kT}}, \quad (132.13)$$

где N — полное число ионов данного сорта.

2а (рис. 261, *b*). Некоторое число M или X атомов испарилось, оставив после себя равное число дырок в M - или X -позициях. Так как испаряющиеся атомы должны быть нейтральными, то должен иметь место излишек или недостаток электронов в этих двух случаях. Эти

электроны или их дырки должны находиться вблизи ионных дырок в наименьшем энергетическом состоянии. Этот случай аналогичен I, за исключением того, что внедрённые атомы в решётке отсутствуют.

IIб. Мы можем выделить отдельно случай, когда положительные и отрицательные ионы покидают решётку в равном числе. Это обычно имеет место в галогидно-щелочных соединениях, для которых равновесное значение даётся уравнением типа (132.11).

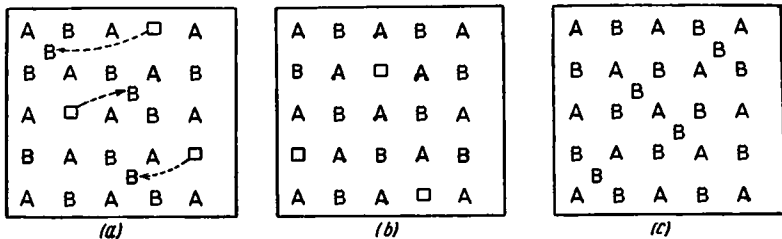


Рис. 261. Три типа дефектов решётки. В (a) некоторые из B-атомов переместились в положения внедрения с образованием дырок. В (b) атомы испарились, образуя, таким образом, дырки в решётке. Атомов внедрения нет. В галогидно-щелочных соединениях имеется одинаковое число дырок A и B. Излишек того или другого типа может быть получен нагреванием кристалла в атмосфере соответствующего газа. В (c) часть атомов испарилась с поверхности, что создало излишек B-атомов; последние переместились внутрь кристалла в положения внедрения.

III (рис. 261, c). Одна компонента частично испаряется, что вызывает, таким образом, избыток другой компоненты, атомы которой переходят в положения внедрения. Окись цинка и сульфид цинка, упомянутые выше, принадлежат к этому классу.

Можно ожидать, что дефекты типа I и III, которые заключаются в наличии внедрённых атомов, должны появляться, прежде всего, в решётках с большими междуатомными расстояниями и малыми координационными числами, как цинковая обманка и вюрцит.

Иост¹⁾ исследовал относительную вероятность случаев I и IIб для кристаллов, имеющих структуру хлористого натрия, в которой междуатомные расстояния сравнительно малы. Если значения n и n' в этих двух случаях будем различать индексами I и II, то из (132.11) и (132.13)

$$\frac{n_I}{n_{II}} = \frac{e^{-\frac{n_I'}{2kT}}}{e^{-\frac{n_{II}'}{2kT}}} = e^{-\frac{n_I' - n_{II}'}{2kT}}. \quad (132.14)$$

¹⁾ W. Jost, Journ. Chem. Phys. 1, 466 (1933); Z. phys. Chem. A 169, 129 (1934); Physik. Z. 36, 757 (1935). См. также Diffusion und chemische Reaktionen in festen Stoffen, Leipzig, 1937. [См. также Р. Бэррер, Диффузия в твёрдых телах. ИЛ, 1948. (Прим. ред.)]

Вычислим разность $\epsilon_I'' - \epsilon_{II}''$ в предположении, что междуионные расстояния вблизи узлов или вблизи внедрённых ионов те же самые, как и для совершенного кристалла. Для простоты можно принять, что потенциал отталкивания между ионами изменяется как b/r^n , где $n \sim 9$. Тогда энергия иона в нормальном положении (§ 11)

$$\epsilon = -1,746 \frac{e^2}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (132.15)$$

а энергия, необходимая для полного удаления из решетки как положительного, так и отрицательного ионов, равняется удвоенному значению этой энергии с обратным знаком. Если, однако, ионы переносятся только на поверхность, то энергия, необходимая для этого, будет равна -2ϵ минус энергия, требующаяся для удаления положительного или отрицательного иона с поверхности; последняя величина равна теплоте сублимации, отнесённой к молекуле. Следовательно, в данном приближении

$$\epsilon_{II}'' = -\epsilon. \quad (132.16)$$

Электростатическая энергия внедрённого иона в неискажённой решётке хлористого натрия равна нулю, поскольку распределение положительных и отрицательных ионов симметрично. Расстояние между центром иона, находящегося в положении внедрения, и центрами соседних ионов равно $a\sqrt{3}/2$, следовательно, энергия отталкивания внедрённого иона

$$\epsilon_r \sim 1,74 \frac{e^2}{na} \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n \frac{2}{3},$$

где множитель $2/3$ входит из-за того, что у такого иона имеется только четыре соседних галондных иона вместо шести, как это имеет место для обычного иона. Следовательно,

$$\epsilon_I'' = -\epsilon + \epsilon_r,$$

и

$$\epsilon_I'' - \epsilon_{II}'' = \epsilon_r. \quad (132.17)$$

Эта разность является величиной порядка 1 eV для галондно-щелочных соединений, так что

$$\frac{n_I}{n_{II}} \sim e^{-\frac{5700}{T}}.$$

Таким образом, при вышеуказанных предположениях случай II б много более вероятен, чем случай I.

Ясно, однако, что эти предположения должны вносить существенную ошибку, так как величина $\epsilon_{II}/2$, определяемая уравнением (132.16), равна примерно 3,7 eV для хлористого натрия. Согласно (132.7) энергия активации для ионной проводимости должна быть по крайней мере равна этой величине, в то время как наблюдаемое значение равняется

только 1,9 eV. Разумное объяснение этого расхождения таково, что атомы или ионы, окружающие дырки и внедрённые атомы, смещаются из своих нормальных положений в недеформированной решётке и, таким образом, понижают энергию решётки. Источник дополнительной энергии нетрудно найти. Если удаляется какой-либо ион с зарядом e , то около дырки остаётся область с избыточным зарядом $-e$. Этот заряд будет поляризовать окружающую решётку, и энергия вновь устанавливающегося равновесного состояния будет ниже энергии недеформированной решётки на энергию поляризации; внедрённый ион будет поляризовать решётку аналогичным образом. Если заряды занимают сферическую область радиуса r и если среда — континуум и имеет в статическом поле диэлектрическую проницаемость k_s , то энергия поляризации будет:

$$\epsilon_p = -\frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{k_s}\right). \quad (132.18)$$

В действительности энергию поляризации следует вычислять с учётом деталей атомной структуры; однако, мы воспользуемся уравнением (132.18) для оценки порядка величины. Для узлов предполагается, что r равно среднему радиусу иона, т. е. $a/2$, а для внедрённых ионов предполагается, что r равно половине расстояния между центром положения внедрения и ближайшим узлом решётки, именно $a\sqrt{3}/4$. Энергия, необходимая для того, чтобы перевести ион в промежуточное положение в I случае,

$$\epsilon_1'' = -\epsilon + \frac{e^2}{a} \left[\frac{1,74}{n} \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^n \frac{2}{3} - \left(1 - \frac{1}{k_s}\right) \frac{2}{\sqrt{3}} - \left(1 - \frac{1}{k_s}\right) \right], \quad (132.19)$$

а энергия, требующаяся на то, чтобы образовать дырку в каждой из решёток,

$$\epsilon_{II}'' = -\epsilon - \frac{2e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{k_s}\right). \quad (132.20)$$

Если использовать в этих уравнениях статические диэлектрические проницаемости галоидно-щелочных соединений, порядок величины которых 6, то величина дополнительных отрицательных членов в (132.19) становится сравнимой с ϵ , что понижает ϵ_{II}'' , способствуя таким образом, приближению к экспериментальным энергиям активации. Разность между (132.19) и (132.20) есть

$$\epsilon_1'' - \epsilon_{II}'' \cong \frac{1,74e^2}{2a} \left[0,54 - 0,18 \left(1 - \frac{1}{k_s}\right) \right]. \quad (132.21)$$

Отрицательный член уменьшает разность до значений, несколько меньших, чем те, которые получаются из уравнения (132.17), но не настолько, чтобы изменить предыдущее заключение относительно малости отношения (132.14). Иост и Нелеп¹⁾ более точно оценили $\epsilon_1'' - \epsilon_{II}''$, принимая

¹⁾ W. Jost u. G. Nehler, Z. physik. Chem. B 32, 1 (1936).

во внимание действительные смещения ближайших ионов. Они нашли значение $0,40$ ($1,74 e^2/2a$) для предельного случая, когда k_s бесконечно. Так как в действительности разность должна быть больше, чем это значение, можно заключить, что расположение типа I не имеет места в кристаллах, имеющих структуру хлористого натрия, для которых существенны только электростатические и отталкивательные члены борновской теории. Практически это охватывает все галоидно-щелочные соединения и, возможно, окислы и сульфиды бериллия, магния и кальция¹⁾.

Мы видели в главе II, что энергия Ван-дер-Ваальса играет важную роль для галоидов таких металлов, как серебро и таллий, которые имеют только что заполненные d -оболочки. Иост и Нелеп исследовали энергию сцепления внедрённых металлических ионов в кристаллах этого типа и нашли, что учёт ван-дер-ваальсовского члена может изменить знак разности $\varepsilon_I'' - \varepsilon_{II}''$. Таким образом, они нашли, что в бромистом серебре, которое имеет структуру хлористого натрия, поправка к $\varepsilon_I'' - \varepsilon_{II}''$ должна быть

$$-1,0 \left(\frac{1,74 e^2}{2a} \right),$$

что достаточно для изменения знака (132.21). Хотя этот результат ещё не окончателен, он показывает, что случай I возможен в некоторых солях, имеющих структуру хлористого натрия.

Рассмотрим теперь ионную проводимость галоидно-щелочных соединений, предполагая, что они принадлежат к типу IIa. В этом случае число дырок каждого рода равно $N e^{-\varepsilon''/kT}$, и уравнение полной ионной проводимости может быть записано в виде

$$\sigma = N \frac{e^2 \delta^2}{kT} e^{-\frac{\varepsilon''}{kT}} (\tilde{\nu}_+ + \tilde{\nu}_-), \quad (132.22)$$

где $\tilde{\nu}_+$ и $\tilde{\nu}_-$ — частоты перескоков для двух типов дырок. Расстояние δ между соседними подобными ионами одно и то же в обоих случаях. В хлористом натрии дырки, несомненно, передвигаются в двенадцати направлениях [110] вместо шести направлений [100], как это предполагалось при выводе (132.22). Этот факт не мешает использованию уравнений (132.1) и (132.22) для оценки порядка величины ν_s . Согласно (132.22) отношение чисел переносов этих двух сортов ионов определяется отношением двух членов в скобках. Измерения Тубандтом чисел переноса ионов в NaCl показывают, что дырки ионов натрия несут примерно 92% тока при 580°C. По этой причине мы будем пренебрегать $\tilde{\nu}_-$ в (132.22) для этого вещества. Уравнение тогда можно

1) Тщательный анализ роли энергии активации при электролитической проводимости в хлористом натрии дан также в работе N. F. Mott a. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. 34, 485 (1938).

переписать в виде

$$\sigma = A e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (132.23)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= N \frac{e^{2\delta^2}}{kT} \frac{1}{a} \frac{(kT)^3}{h^3 v_s^2}, \\ \epsilon &= \frac{\epsilon''}{2} + \epsilon_s. \end{aligned} \right\} \quad (132.24)$$

Измеренное Лефельдтом значение A (см. рис. 66) равно $10^8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Если мы примем, что

$$\begin{aligned} \delta &= 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \\ kT &= 1,0 \cdot 10^{-13}, \\ N &= 2,24 \cdot 10^{22}, \end{aligned}$$

и разрешим уравнение относительно $1/v_s^2$, то найдём

$$v_s^2 = \frac{17 \cdot 10^{22}}{a}, \quad (132.25)$$

или $v_s \sim 10^{11}$. Это неожиданно малое значение показывает, что вершина перевала очень полого в направлениях, перпендикулярных к направлению перескока. Однако возможно, что предположение, сделанное при выводе уравнения (132.7), именно, что потенциальная энергия определяется только положением иона или дырки, не справедливо, и что при вычислении частот перескоков дырки следует учитывать большее число ионов. Возможно также, как это было предложено Иостом¹⁾, что ϵ не независимо от температуры, а содержит линейный член типа aT . В этом случае, как и в случае термонной эмиссии, измеряемое из пересечения логарифмической кривой с осью ординат значение A^* должно быть сложной величиной вида

$$A^* = A e^{-\frac{a}{k}},$$

где A — вычисленная постоянная (132.24). Иост показал, что экспоненциальный множитель в этом уравнении может быть величиной порядка тысячи.

При более низких температурах измеренные значения проводимости отличаются от значений, даваемых (132.23), в зависимости от предстории кристалла (см. рис. 66). Это различие можно объяснить, если предположить, что ϵ уменьшается с понижением температуры. Возможно, что скорость, при которой достигается равновесное значение n , становится такой малой при температурах ниже температуры T' , что значение n удерживается и для этой температуры. В этом случае температурная зависимость σ должна определяться только ϵ_s . Наклон низкотемпе-

¹⁾ W. Jost, Z. phys. Chem. A169, 129 (1934).

ратурной части лефелдтовской кривой $\ln \sigma$ в функции $1/T$ для галоидно-щелочных соединений обычно равняется примерно одной трети наклона её высокотемпературной части. Следовательно, если предыдущая интерпретация этого отклонения справедлива, то это показывает, что

$$\varepsilon_s \sim \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon''}{2} + \varepsilon_s \right)$$

или

$$\frac{\varepsilon''}{2} \sim \frac{2}{3} \varepsilon, \quad (132.26)$$

где ε — энергия активации при высоких температурах.

Существует другое истолкование различия в наклоне низко- и высокотемпературной частей кривой: низкотемпературная проводимость возникает благодаря очень малому числу ионов, расположенных на поверхностях внутренних трещин кристалла, которые более подвижны, чем ионы в обычных положениях. Повидимому, в настоящее время невозможно отдать предпочтение какому-либо из этих возможных объяснений.

Если можно использовать (132.26), то отношение r числа дырок к общему числу ионов может быть вычислено из уравнения

$$r = e^{-\frac{\varepsilon''}{2kT}} \approx e^{-\frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Используя значение $\varepsilon = 1,90$ для хлористого натрия, мы найдём, что $r \sim 10^{-6}$ в точке плавления.

Как мы видели выше, невозможно сказать определённо, в какую группу можно поместить хлористое и бромистое серебро, хотя вычисления Иоста и Нелепа показывают, что они принадлежат к классу I. Если бы отношение числа дырок к числу нормальных атомов было достаточно большим, можно было бы различить случаи I и IIб сравнением измеренной плотности и плотности, вычисленной из рентгеновских данных в предположении, что дырок не существует. В случае I эти два значения должны совпадать, так как имеется один внедрённый ион на каждую дырку. В случае IIб вычисленная плотность должна быть больше, чем измеренная, на множитель $(1 - r)^{-1}$, где r — отношение числа дырок к числу нормальных ионов. Из рис. 66 видно, что для хлористого серебра и бромистого серебра наклон высокотемпературной части кривой примерно вдвое больше наклона низкотемпературной части. Следовательно, вместо (132.26) мы имеем:

$$\varepsilon'' = \varepsilon. \quad (132.27)$$

Для бромистого серебра значение r в точке плавления, вычисленное¹⁾ таким путём, таково:

$$r = e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} = 10^{-2,8}. \quad (132.28)$$

¹⁾ F. Seitz, Phys. Rev. 54, 1111 (1938); 56, 1063 (1939).

Точность данных при экспериментальном определении плотности и постоянных решётки недостаточно высока¹⁾ для того, чтобы обнаружить разницу в плотностях, которая должна бы возникать благодаря такому значению r в случае Пб. Вагнер и Кох²⁾, однако, использовали остроумный косвенный метод, включающий измерения проводимости, для определения числа дефектов решётки в AgBr для различных температур. Их метод основан на том, что число дырок в AgBr может быть увеличено добавлением определённых количеств PbBr₂. Соль свинца в малых концентрациях образует в AgBr идеальный твёрдый раствор. Так как ионы свинца двухвалентны, каждый добавленный ион заменяет два иона серебра; следовательно, образуется одна дырка в решётке ионов серебра для каждого растворённого иона свинца. Проводимость на одну дырку можно определить исследованием увеличения проводимости по мере добавления свинца; эти измерения можно использовать для определения числа дырок в чистом кристалле. Таблица LXXIX даёт сравнение числа дырок, определённого таким образом, с числом, определённым из уравнения (132.27). Вычисленные значения отличаются на множитель 5 — различие, которое не является удивительным ввиду упрощающих предположений, использованных при теоретических расчётах.

Таблица LXXIX. Сравнение числа дырок в решётке бромистого серебра при различных температурах, определённого из уравнения (132.27) и методом Коха и Вагнера.

$T^{\circ}C$	$r(\text{теор.}) \cdot 10^3$	$r(\text{эксп.}) \cdot 10^3$
300	0,71	4,0
250	0,36	1,8
210	0,18	0,76

Если мы сравним уравнение (122.7) с (122.16) для коэффициента диффузии, именно

$$D = \frac{n}{N} \tilde{v} d^2,$$

мы получим важное соотношение

$$\sigma = N \frac{e^2}{kT} D. \quad (132.29)$$

Это соотношение было проверено Хевеши и Зейсом³⁾ для PbJ₂, в котором проводимость Pb⁺⁺ известна. Они определили коэффициент диффузии радиоактивного свинца в монокристаллах PbJ₂ и сравнили его с коэффициентом диффузии, вычисленным по экспериментальным тубанд-

¹⁾ Измерения плотности были проведены Вагнером и Байером [C. Wagner u. J. Bayer, Z. phys. Chem. B 32, 113 (1936)]. См. также цитированную выше работу, где указано, почему результаты, полученные этими исследователями, не заслуживают доверия.

²⁾ E. Koch u. C. Wagner, Z. phys. Chem. B 38, 295 (1938).

³⁾ G. Hevesy u. W. Seith, Z. Physik 56, 790 (1929); 57, 869 (1929).

товским значениям σ с помощью соотношения (132.29). Эти величины совпадают, в пределах ошибки эксперимента, в области температур от 255° до 290°C .

Хевеши и Зейс измеряли также скорость диффузии радиоактивного свинца в PbCl_2 . Число переноса для положительных ионов в этом случае неизмеримо мало, но, используя (132.29), они получили уравнение

$$\sigma (\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}) = 9,78 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{4180}{T}} + 1,15 \cdot 10^5 e^{-\frac{15000}{T}}$$

для общей проводимости. Первый член, соответствующий проводимости ионами хлора, измерялся непосредственно; второй член — проводимость положительными ионами — вычислялся с помощью (132.29). Типы дефектов решёток, которые имеют место в PbCl_2 , не определены; таким образом, ещё невозможно объяснить большое различие в коэффициентах в этом уравнении.

В. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

§ 133. Средняя длина свободного пробега свободных электронов в ионных кристаллах. Полуэмпирическое вычисление средней длины свободного пробега свободных электронов в полупроводниках, которое было рассмотрено в части В главы IV, показывает, что при комнатной температуре длина пробега является величиной порядка межатомного расстояния и, как правило, меньше чем средняя длина свободного пробега электрона в металле. Этот результат не удивителен, так как при движении электронов проводимости через металлическую решётку её состояние равновесия почти не нарушается, тогда как в ионном кристалле возникает напряжённое состояние.

Рассмотрим упрощённую модель кристалла, практически изотропного, и разберём рассеяние благодаря колебаниям решётки частоты ν . Если кинетическая энергия ε свободных электронов больше $\hbar\nu$, электрон может как передать энергию решётке, так и получить её обратно. Из рассмотрения § 127 следует, что вероятности того, что эти процессы произойдут в единицу времени, имеют соответственно вид

$$\text{и} \quad \left. \begin{array}{l} A_\nu(\varepsilon)(n_\nu + 1) \\ A_\nu(\varepsilon)n_\nu, \end{array} \right\} \quad (133.1)$$

где в изотропном случае $A_\nu(\varepsilon)$ зависит только от энергии электронов, а n_ν — среднее квантовое число колебаний, отнесённое к одному осциллятору, т. е.

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1}. \quad (133.2)$$

Таким образом, полная вероятность того, что электрон будет рассеян колебаниями решётки частоты ν в единицу времени

$$P_\nu = A_\nu(\epsilon) (2n_\nu + 1) \quad (\epsilon > h\nu). \quad (133.3)$$

В случае, когда энергия электрона меньше $h\nu$, электрон не может передать энергию решётке, так что

$$P_\nu = A_\nu(\epsilon) n_\nu \quad (\epsilon < h\nu). \quad (133.4)$$

Следовательно, электрон, имеющий энергию больше $h\nu$, рассеивается колебаниями частоты ν даже при температуре абсолютного нуля, в то время как электроны, имеющие энергию меньше чем $h\nu$, не рассеиваются. Полная вероятность рассеивания может быть получена суммированием выражений типа (133.3) и (133.4) по всем частотам решётки. Можно ожидать, что члены, для которых $\nu < \epsilon/h$, поведут к конечной величине средней длины свободного пробега даже при абсолютном нуле.

Мы не будем рассматривать вычисление функции $A(\epsilon)$ со всеми деталями¹⁾, а дадим упрощённое рассмотрение по Зигеру и Теллеру²⁾ для случая, когда $n_\nu = 0$. Этот результат может быть использован для оценки средней длины свободного пробега.

Если предположить, что свободный электрон в каком-либо ионном кристалле рассеивается изотропно вследствие неупругих столкновений, при которых он теряет энергию, и что средняя потеря энергии на столкновение есть $h\nu_m$, где ν_m — частота оптически активного колебания, то средняя длина свободного пробега l и потеря энергии на единице пути $\frac{dW}{dS}$ должны быть связаны уравнением

$$h\nu_m = l \frac{dW}{dS}. \quad (133.5)$$

Мы используем это уравнение для вычисления l после подсчёта $\frac{dW}{dS}$ методом, разработанным Зигером и Теллером. Уравнение, очевидно, действительно только в том случае, если соударения приблизительно изотропны. Это условие удовлетворяется для электронов, имеющих энергии, не слишком большие по сравнению с $h\nu_m$, так как изменение скорости, происходящее из-за отдельного соударения, сравнимо тогда

¹⁾ Рассмотрение, полностью основанное на квантовомеханических методах возмущения, можно найти в следующих работах: H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. **160**, 230 (1937); H. Fröhlich a. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **171**, 496 (1939). Эти рассуждения более совершенны, чем те, которые разобраны в данной книге, в том смысле, что они включают температурную зависимость; однако, как указали Зигер и Теллер, эта температурная зависимость не надёжна в области энергии, где средняя длина свободного пробега мала, потому что средний период между столкновениями — величина порядка 10^{-15} сек. [см. пункт ж) § 127, а также Phys. Rev. **56**, 349 (1939).]

²⁾ R. J. Seeger a. E. Teller, Phys. Rev. **54**, 515 (1938); см. также Phys. Rev. **56**, 352 (1939).

с начальной скоростью. Это не удовлетворяется, однако, если энергии электрона очень велика по сравнению с $\hbar\gamma_m$, ибо тогда рассеяние из-за столкновений происходит преимущественно под малыми углами, как и в случае электронов в металле.

Электрон, проходящий через ионный кристалл, обычно движется настолько быстро (даже тогда, когда он обладает тепловой скоростью), что ионы не успевают притти полностью в равновесное состояние под действием сил от этого электрона. Без сомнения, этот факт является основой принципа Франка-Кондона. По этой причине мы будем предполагать, что только часть поляризации кристалла, возникающая из-за смещения электронов, наводится движущимся электроном. Диэлектрическая проницаемость, связанная с этой поляризацией, равна просто n^2 , где n — показатель преломления, экстраполированный к бесконечной длине волны. Тогда напряжённость электростатического поля на расстоянии r от электрона

$$E = - \frac{e}{n^2 r^2} r_1, \quad (133.6)$$

где r_1 — единичный вектор в радиальном направлении. Зигер и Теллер использовали немного иную постоянную для коэффициента при e/r^2 , но, по мнению автора простая величина $1/n^2$ по меньшей мере так же точна, как и их константа.

Предположим, что электрон, движущийся со скоростью v , проходит на расстоянии b от иона, имеющего заряд Ze . Сила f в направлении, перпендикулярном к скорости электрона, в момент t есть

$$f = \frac{1}{n^2} \frac{Ze^2}{b^2 + v^2 t^2} \frac{b}{\sqrt{b^2 + v^2 t^2}}, \quad (133.7)$$

где за начало отсчёта времени t выбирается момент наибольшего приближения. Полный импульс, передаваемый электроном иону, равен интегралу по времени от выражения (133.7), именно

$$p = \frac{2}{n^2} \frac{Ze^2}{vb}, \quad (133.8)$$

что соответствует энергии

$$\bar{\varepsilon} = \frac{p^2}{2M} = \frac{2}{n^4} \frac{Z^2 e^2}{Mb^2 v^2},$$

где M — масса иона. Таким образом, количество энергии, передаваемое электроном на единице пути ионам, лежащим в цилиндрическом слое радиуса b и толщиной db ,

$$\delta \left(\frac{dW}{dS} \right) = \bar{\varepsilon} \frac{nbdb}{d^3}, \quad (133.9)$$

где d — расстояние между одинаковыми ионами. Если решётка имеет структуру типа хлористого натрия, т. е. симметрична относительно ионов обоих сортов, то полное изменение потери энергии электроном

на единице пути равно сумме выражений типа (133.9) для обоих сортов ионов. Полагая

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2},$$

где M_1 и M_2 — массы ионов, можно записать эту сумму в форме

$$\delta \left(\frac{dW}{dS} \right) = \frac{2}{n^4} \frac{Z^2 e^4}{\mu b^2 v^2} \frac{\pi b db}{d^3}. \quad (133.10)$$

Из (133.10) видно, что $\delta(dW/dS)$ уменьшается, как $1/b$; это указывает на то, что полное действие дальних ионов значительно больше, чем действие ионов, вблизи которых электрон проходит. Следовательно, уравнение (133.10) можно интегрировать с достаточной степенью точности, рассматривая твёрдое тело как континуум. Таким образом,

$$\frac{dW}{dS} \cong \int \frac{2\pi Z^2 e^4}{n^4 \mu b^2 v^2} \frac{db}{b}; \quad (133.11)$$

здесь ещё следует найти пределы интегрирования.

Предположим, что время τ , в течение которого расстояние между электроном и ионом примерно равно b , может быть взято равным $\frac{2b}{v}$. Для того чтобы (133.11) было пригодно, τ должно быть мало по сравнению с периодом оптически активных колебаний решётки, так как в противном случае работа, производимая силой, в среднем будет равна нулю. Следовательно, требуется, чтобы

$$\frac{2b}{v} < \frac{1}{2\pi\nu_m},$$

что даёт верхний предел интеграции

$$b_{\max} = \frac{v}{4\pi\nu_m}.$$

Для нижнего предела Зигер и Теллер взяли де-бройлевскую длину волны электрона, делённую на 2π :

$$b_{\min} = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{h}{2\pi m v}.$$

Используя эти пределы при интегрировании (133.11), мы найдём

$$\frac{dW}{dS} = \frac{2\pi Z^2 e^4}{n^4 \mu a^2 v^2} \ln \left(\frac{mv^2}{2} \right) \cong \frac{\pi m Z^2 e^4}{n^4 \mu a^3} \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{\varepsilon}{h\nu_m}, \quad (133.12)$$

где $\varepsilon = mv^2/2$. Эта функция изображена на рис. 262; её максимальное значение

$$\left(\frac{dW}{dS} \right)_{\max} = 0,37 \frac{\pi m Z^2 e^4}{n^4 \mu a^3 h\nu_m} \quad (133.13)$$

при $\varepsilon = 2,7h\nu_m$.

Комбинируя уравнения (133.1) и (133.10), мы получим:

$$l = \frac{h\nu_m}{dW/dS} = \frac{n^4 \mu a^3 h\nu_m}{\pi m Z^2 e^4} \frac{\epsilon}{\ln \frac{\epsilon}{h\nu_m}}. \quad (133.14)$$

Минимальные значения l для некоторых галоидно-щелочных соедине-

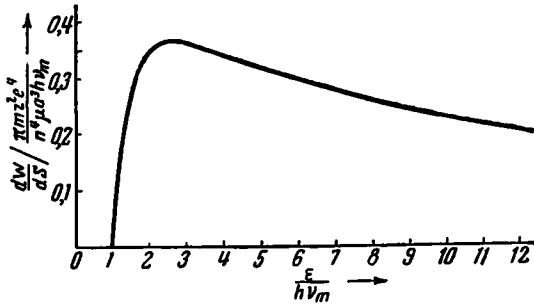


Рис. 262. Полуклассическая функция возбуждения.

ний, соответствующие $\epsilon = 2,7 h\nu_m$, приведены в таблице LXXX.

Таблица LXXX. Средняя длина пути свободного пробега электронов в ионных кристаллах

	n^2	$l_{\min} \cdot 10^8$ см	$E_B \cdot 10^{-5}$ вольт/см	
			вычисленное	наблюдённое при комнатной температуре
LiF	1,93	4,74	15,4	31
NaCl	2,19	5,0	4,7	15
KCl	2,19	4,0	4,8	10
KJ	2,40	6,4	2,0	5,7
RbBr	2,40	7,4	1,6	6,3
RbI	2,85	12,9	0,81	4,9

Эти результаты, очевидно, справедливы только при абсолютном нуле и лишь весьма приближённо — в области низких энергий, где $\epsilon \sim h\nu_m$, так как предполагалось, что кристалл имеет одну частоту колебаний решётки, тогда как в действительности кристалл имеет непрерывную область частот, простирающуюся от нуля до ν_m . Таким образом, истинная $\frac{dW}{dS}$ -кривая для абсолютного нуля не должна резко спадать при $\epsilon = h\nu_m$, а должна плавно понижаться к началу координат.

Гиппель¹⁾ предположил, что в изоляторах диэлектрический пробой наступает тогда, когда электростатическое поле становится настолько велико, что свободный электрон в решётке в среднем может получить больше энергии от поля в период между столкновением, чем потерять её в результате столкновения. Если E_B — напряжённость поля, при которой наступает пробой, то условие Гиппеля можно записать в следующем виде:

$$E_B l_{\min} = h\nu_m. \quad (133.15)$$

Используя (133.1), это равенство можно переписать в виде

$$E_B = \left(\frac{dW}{dS} \right)_{\max}. \quad (133.16)$$

Полученные результаты²⁾ приведены в таблице LXXX наряду с экспериментальными данными Гиппеля. Все вычисленные значения меньше соответствующих наблюдаемых значений. Зигер и Теллер полагают, что частично это расхождение может происходить из-за использования в (133.11) обычной массы электрона вместо эффективной массы электрона внутри кристалла. Но и вообще мало вероятно, чтобы полуклассический расчёт средней длины свободного пробега давал бы в достаточной степени заслуживающий доверие результат, хорошо согласующийся с экспериментальными данными, даже если (133.15) и выражает правильное условие для пробоя изолятора.

В согласии с началом этого параграфа мы должны ожидать, что средняя длина свободного пробега будет уменьшаться с увеличением температуры, так как n , в (133.3) и (133.4) увеличивается с увеличением температуры. Таким образом, напряжённость поля пробоя должна увеличиваться с увеличением температуры, если (133.15) справедливо.

Бюль и Гиппель³⁾ наблюдали уменьшение напряжённости поля пробоя в галоидно-щелочных соединениях при охлаждении их от комнатной температуры до температуры жидкого воздуха; однако наблюдаемое уменьшение происходит много быстрее того, что следует ожидать из (133.15). Вероятно, простая теория уменьшения поля пробоя диэлектриков с понижением температуры нуждается в настоящее время в коренном пересмотре⁴⁾.

1) A. Hippele, Journ. Appl. Phys. 8, 815 (1937). Рассмотрение этой теории и других теорий диэлектрического пробоя можно найти в следующих работах: H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. 160, 230 (1937), 172, 97 (1939); W. Franz, Z. Physik 113, 607 (1939); Seeger a. Teller, *цит. выше*; R. C. Buehler a. A. Hippele, Phys. Rev. 56, 941 (1939).

2) Эти величины несколько отличаются от результатов Зигера и Теллера, так как эти авторы использовали (133.6) в иной форме.

3) Buehl u. Hippele, *цит. выше*.

4) Пытаясь объяснить наблюдаемую температурную зависимость, Н. В. Sampson и автор указали, что первоначальный процесс возбуждения свободных электронов происходит скорее под влиянием экситонов, чем вторичных электронов, как обычно предполагается. До тех пор пока экситоны разделены с помощью поля или температуры, уменьшения поля пробоя не может происходить.

Исходя из невозможности обнаружить измеримый Холл-эффект в фотопроводящих образцах кристаллов хлористого натрия, хлористого и бромистого калия, Эванс¹⁾ заключил, что средняя длина свободного пробега в этих кристаллах при комнатной температуре меньше чем $4,5 \cdot 10^{-8}$ см. Холл-эффект легче обнаруживается в окиси цинка и сульфиде цинка (§ 37) и соответствует средней длине свободного пробега 10^{-7} см. Вопрос о происхождении различия в свойствах этих двух типов солей ещё ожидает своего разрешения.

§ 134. **Фотопроводимость окрашенных кристаллов галоидно-щелочных соединений**²⁾. В этом и следующем параграфах мы рассмотрим современное состояние теории фотопроводимости. Наиболее широкое исследование было проведено по фотопроводимости кристаллов галоидно-щелочных соединений, которые содержат *F*-центры. Как мы видели в § 111, наиболее правдоподобно свойства этих кристаллов могут быть объяснены, если предположить, что они содержат больше дырок галоидных ионов, чем дырок ионов металла, и что излишек галоидных дырок занят электронами. Кроме случая галоидно-щелочных соединений, мы рассмотрим также фотопроводимость в сульфиде цинка и кристаллах галоидов серебра.

Мы начнём с рассмотрения фотопроводимости кристаллов окрашенного хлористого натрия. Другие окрашенные галоидно-щелочные соединения ведут себя вполне аналогично. При температурах ниже 30°C фотопроводимость возникает скачком при облучении кристалла светом с длинами волн в *F*-центральной абсорбционной полосе; фотопроводимость остаётся постоянной в течение экспозиции, если она не продолжается слишком долго, и резко падает до нуля в момент прекращения освещения (рис. 263). Фототок, который ведёт себя таким образом, называют *первичным током*. Свойства этого тока могут быть объяснены в свете следующих простых допущений:

а) Часть η поглощённых световых квантов освобождает электроны, которые перемещаются в решётке с тепловыми скоростями.

б) В присутствии электростатического поля напряжённости E электроны движутся в направлении поля со средней скоростью μE , где μ — их подвижность, которая зависит от температуры.

в) Электроны, не достигающие электродов, очевидно, задерживаются. Если λ — среднее расстояние, пройденное до того, как электрон был задержан, то среднее смещение электрона в направлении поля

$$\omega = \mu E \frac{\lambda}{\bar{v}}, \quad (134.1)$$

где \bar{v} — средняя скорость беспорядочного движения. Мы будем называть ω расстоянием смещения.

1) J. Evans, Phys. Rev. 57, 47 (1940).

2) См. обзорные статьи Поля, посвящённые экспериментальным работам: R. W. Pohl, Proc. Phys. Soc. 49 (1937); Physik Z. 39, 36 (1938).

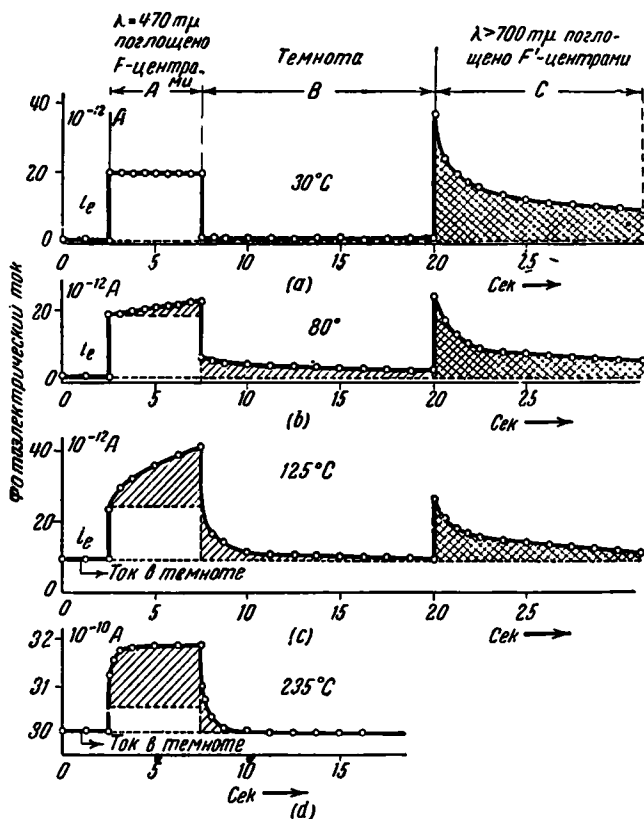


Рис. 263. Фототок в окрашенных кристаллах хлористого натрия в зависимости от времени облучения при различных температурах. В течение интервала времени *A* кристалл облучался светом, частота которого лежит в *F*-центральной полосе поглощения. В течение времени *B* кристалл находился в темноте и в течение времени *C* облучался инфракрасным светом. В случае (а) кристалл находился при $T = 30^\circ\text{C}$, и в течение времени *A* наблюдался только первичный ток, т. е. ток изменялся внезапно с началом или прекращением облучения. В дальнейшем ток можно было индуцировать с помощью инфракрасной радиации, после облучения светом, частота которого лежит в *F*-полосе. В случае (b) температура была 80°C , и ток, продолжая возрастать с момента освещения, не упал до нуля после прекращения освещения. Этот вторичный ток ещё больше в случаях (c) и (d). (По Хильшу и Полю.)

Если I — интенсивность поглощённого излучения, приходящаяся на единицу расстояния между электродами, измеренный ток i , согласно этим предположениям, должен быть

$$i = \eta \frac{I}{h\nu} e\omega, \quad (134.2)$$

где $h\nu$ — энергия поглощённого кванта света. Так как ω пропорционально E , а η , по видимому, не зависит от напряжённости поля, величина

$$\frac{i h\nu}{E e I} = \eta \frac{\omega}{E} \quad (134.3)$$

должна быть независимой от E . Это действительно обнаружено в области первичного тока. Рис. 264 показывает температурную зависимость измеренного значения (134.3) для хлористого натрия¹⁾. Следует

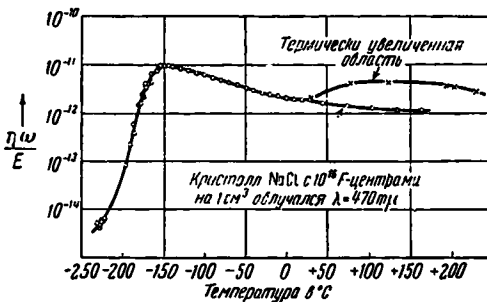


Рис. 264. Функция $\eta\omega/E$ в зависимости от температуры для хлористого натрия с F -центрами. Следует отметить, что фототок резко понижается при температурах ниже -150°C . По оси ординат отложены $\mu^2/\text{вольт}$. (По Полю.)

отметить, что $\eta\omega/E$ изменяется относительно мало в области от 25 до -150°C , а затем падает очень резко, что указывает на то, что либо η , либо ω уменьшается очень быстро вблизи абсолютного нуля. Подобное понижение фоточувствительности также было обнаружено в кристаллах хлористого калия.

Мотт²⁾ объясняет это понижение уменьшением квантового выхода η . Если F -центр соответствует наинижнему состоянию электрона и дырки в решётке галоидных ионов, электростатическое поле, в котором движется электрон, должно изменяться, как $-e^2/n^2r^2$ на больших расстояниях от дырок. Следовательно, электрон должен иметь более чем один дискретный уровень ниже ионизационного континуума. По аналогии с атомом водорода или атомом щелочного металла наиболее низкое состояние системы должно быть s -подобным, и наиболее сильная абсорбционная полоса должна соответствовать переходу от этого состояния к наинижнему дискретному p -подобному состоянию, что и даёт, как постулирует Мотт, F -абсорбционную полосу. Вследствие того, что электроны связаны в p -состоянии, кристалл не может быть фотопроводником до тех пор, пока электроны не будут термически возбуждены до уровня ионизационного континуума. Следовательно, фотопроиз-

¹⁾ G. Glaser u. W. Lehfeldt, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 2, 91 (1936).

²⁾ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 50, 196 (1938).

мости не должно быть при абсолютном нуле. Если A — относительная вероятность перехода электрона за единицу времени из p -состояния в основное состояние без того, чтобы стать свободным, и если B — относительная вероятность того, что электрон в течение того же времени станет свободным, то квантовый выход будет равен

$$\eta = \frac{B}{A+B} = \frac{1}{1 + \left(\frac{A}{B}\right)}. \quad (134.4)$$

Мотт предполагает, что A имеет значение 10^8 сек^{-1} , а B имеет вид

$$B = \gamma e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (134.5)$$

где γ — величина порядка частоты колебаний атома 10^{18} сек^{-1} , а ϵ — энергия, необходимая для полного удаления электрона, находящегося в возбуждённом состоянии. При этих условиях

$$\eta = \frac{1}{1 + 10^{-5} e^{\frac{\epsilon}{kT}}}. \quad (134.6)$$

Условие, которое должно быть выполнено, чтобы эта величина стремилась к нулю при 100° K , таково, что ϵ должна быть величиной порядка $0,01 \text{ eV}$.

Косвенным путём показано, что задерживающими центрами являются другие F -центры. При освещении¹⁾ кристалла светом в F -абсорбционной полосе в области температур, в которой наблюдается первичный фототок, F -полоса постепенно исчезает, а новая полоса появляется с длинноволновой стороны F -полосы. Эта новая полоса, называемая F' -абсорбционной полосой, обычно частично перекрывает F -полосу (рис. 265). Очевидно, F' -полоса соответствует поглощению света центрами, которые образованы захваченными электронами. Измерения²⁾ расстояния смещения на единицу напряжённости поля ω/E показывают, что эта величина обратно пропорциональна концентрации F -центров (рис. 266). Этот результат даёт основание предполагать, что F -центры действуют как захватывающие центры для свободных электронов и что каждый F' -центр состоит из дырки и двух электронов. Если это объяснение справедливо, то образование каждого F' -центра должно

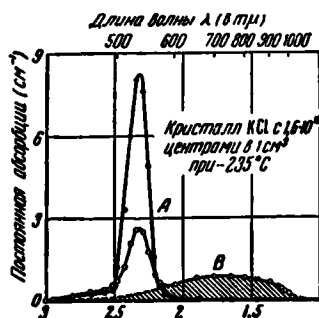


Рис. 265. F - и F' -полосы кристаллов хлористого калия. A есть F -полоса к моменту облучения светом, лежащим в области длин волн этой полосы. После освещения интенсивность F -полосы уменьшается и появляется F' -полоса (B). Единица длины волны — 10^{-7} см . Единица по оси ординат — см^{-1} . (По Полю.)

¹⁾ Z. Gyulai, Z. Physik **33**, 251 (1925); R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **68**, 721 (1931).

²⁾ G. Glaser, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **3**, 31 (1937).

сопровождаться уничтожением двух F -центров. Поль и его сотрудники обнаружили, что эти условия действительно выполняются.

Найдено также, что кристалл, содержащий F -центры, становится фотопроводящим, если он освещается светом в F' -полосе. Это показывает, что электроны в F' -центрах могут быть освобождены оптическим возбуждением, точно так же как и в F -полосе.

Из кривой на рис. 266 можно оценить отношение средней длины свободного пробега l при рассеянии свободных электронов к поперечному сечению σ для захвата свободных электронов F -центром.

Допустим, что η равняется единице при -100°C для хлористого калия. Согласно (134.1)

$$\frac{\omega}{E} = \mu \frac{\lambda}{v}. \quad (134.7)$$

Подвижность μ связана с проводимостью уравнением

$$\sigma = ne\mu, \quad (134.8)$$

где n — число свободных электронов на единицу объёма. Так как согласно классической теории

$$\sigma = \frac{ne^2 \bar{v} l}{3kT} \quad (134.9)$$

[см. (126.5)], то мы имеем:

$$\mu = \frac{1}{3} \frac{e \bar{v} l}{kT}. \quad (134.10)$$

Средний пробег до захвата λ и поперечное сечение захвата Q

связаны с плотностью захватывающих центров δ с помощью уравнения

$$\frac{1}{\lambda Q} = \delta. \quad (134.11)$$

Используя уравнения (134.7), (134.10) и (134.11), мы получаем

$$\frac{\omega}{E} = \frac{1}{3} \frac{e}{kT} \frac{l}{Q}$$

или

$$\frac{l}{Q} = 3 \frac{\omega}{E} \delta \frac{kT}{e}. \quad (134.12)$$

Если мы используем экспериментальные значения ω/E и δ , приведённые на рис. 266, и предположим, что $Q \sim 10^{-16} \text{ см}^2$, то найдём, что

$$l \sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}.$$

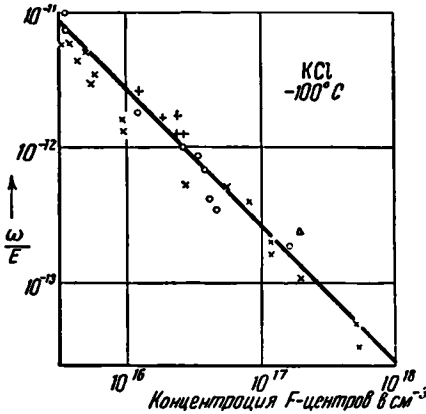


Рис. 266. ω/E как функция концентрации F -центров. Вследствие того, что ω/E — смещение на единицу напряжённости поля, средняя длина свободного пробега до захвата зависит от концентрации F -центров. По оси ординат откладываются $\text{м}^2/\text{вольт}$. (По Полю.)

Хотя полученная таким образом величина равна примерно одной десятой от величины, вычисленной в § 133, однако, повидимому, из такого расхождения нельзя сделать каких-либо заключений относительно пригодности предыдущих уравнений.

Если кристалл хлористого натрия, имеющий F' -центры, которые образовались при освещении окрашенного кристалла светом, лежащим в F -полосе, нагреть выше комнатной температуры, то F' -центры исчезают¹⁾, а вместо них появляются F -центры. Следовательно, захваченные электроны могут быть термически освобождены и при высоких температурах будут в состоянии передвигаться на расстояния, большие, чем расстояния смещения ω . Это предположение подтверждается появлением вторичного фототока при температурах выше комнатной. Найдено²⁾, что фототок продолжает возрастать после начала освещения и достигает величины насыщения. Время, необходимое для достижения этого значения фототока, уменьшается с повышением температуры (см. рис. 264). Кроме того, с прекращением освещения ток полностью не исчезает. Вместо этого в момент выключения ток резко уменьшается на величину, равную начальному подъёму, а затем лишь постепенно затухает. На рис. 265 два ряда точек выше 25°C представляют соответственно начальный фототок и ток насыщения.

Полного математического рассмотрения проблемы вторичного фототока пока не существует. Однако весьма вероятно, что следующие три качественных принципа определяют поведение вторичного фототока не только в окрашенных кристаллах хлористого натрия, но и во всех фотопроводниках.

1) Электроны, задержанные после их освобождения светом, могут быть снова освобождены термически при достаточно высоких температурах и могут продолжать двигаться по направлению к аноду. Этот добавок i_s ко вторичному току не может достигнуть мгновенно тока насыщения, если электроны задерживаются в течение измеримого интервала времени t . Допустим, что электроны освобождаются оптически со скоростью n в единицу времени, так что число их в кристалле к концу интервала времени t равняется nt . После этого первоначального освобождения электроны движутся, создавая таким образом первичный ток, но, пройдя расстояние ω , они задерживаются. Если вероятность того, что один из nt захваченных электронов вновь освободится за единицу времени, равняется $1/\tau$, то полное число освобождённых электронов за единицу времени равняется nt/τ . Если предположить, что они опять проходят расстояние ω , а затем снова задерживаются, то вторичный ток как функция времени

$$i_s = \frac{nt}{\tau} e\omega. \quad (134.13)$$

¹⁾ Gyulai, *цит. выше*; Hilsch u. Pohl, *цит. выше*.

²⁾ B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 31, 651 (1925); W. Thiele, Ann. Physik 25, 561 (1936).

Отклонения от этого линейного возрастания появляются тогда, когда число электронов, попадающих на анод за единицу времени, становится сравнимым с числом электронов, оптически освобождённых за единицу времени. Наибольшее возможное значение i_s при равномерном освещении пространства между электродами, удалёнными друг от друга на расстоянии d , равно $nde/2$, так как каждый освобождённый электрон проходит среднее расстояние, равное $d/2$.

2) Дополнительные электроны могут войти в кристалл из катода и двигаться через кристалл по направлению к аноду. Этот поток электронов индуцируется полем пространственного заряда, который возникает в кристалле благодаря смещению электронов, создающих первичный ток и ток i_s . Электроны могут быть введены в кристалл либо посредством эмиссии из катода, либо благодаря существующей в кристалле «темновой» проводимости. Будем называть это дополнение к току i_{II} . Вследствие того, что поле пространственного заряда будет изменяться со временем, непосредственно после освещения i_{II} будет также функцией времени. Может быть, по этой причине и трудно отделить i_{II} от i_s . Предельное значение полного фототока при продолжительном освещении определяется зависимостью i_{II} от напряжённости поля вблизи катода, так как если накапливается достаточно большой пространственный заряд, то освобождённые оптическим путём электроны не в состоянии достигнуть катода.

3) Движущиеся электроны могут устойчиво задерживаться, образуя снова центры, которые вначале были ионизованы световыми квантами. Для галоидно-щелочных соединений это означает, что F -центры могут быть образованы путём рекомбинации освобождённых электронов и галоидно-ионных дырок. При состоянии истинного равновесия скорость протекания этого процесса равна скорости ионизации центров светом.

Несколько различных возможных случаев схематически изображено на рис. 267, *a—d*. На первом рисунке имеется только первичный ток, который резко возрастает и так же резко спадает с изменением освещения. Этот ток не может продолжаться бесконечно долго, если в кристалл не поступают заряды для нейтрализации пространственного заряда. На рис. 267, *b* на первичный ток налагается вторичный ток i_s , достигающий значения насыщения. Если электроны из катода не поступают в кристалл, то как первичный ток, так и вторичный ток падают до нуля вследствие поляризации (рис. 267, *c*). Катодный ток i_{II} препятствует этому спаду, в результате чего устанавливается конечный ток. Если i_{II} велико, суммарный ток не имеет максимума (рис. 267, *d*), если же i_{II} мало, ток может возрасти до своего максимального значения, а затем, спадая, асимптотически приближаться к конечному значению.

В окрашенных кристаллах хлористого натрия при температуре ниже 25° имеет место только первичный ток. Поскольку в области температур от 25 до 230° С не существует прямого доказательства того, что электроны выходят из катода в кристалл, возможно, что в этой области температур в кристалле существует только первичный ток и

ток i_s . Выше 230°C электроны, связанные в F -центрах, освобождаются термически, и ток i_{II} , несомненно, существует. Однако эти три компоненты тока экспериментально пока не разделены.

Хильш и Поль¹⁾ рассмотрели частный случай общей проблемы, а именно случай, когда τ так мало, что первичный ток и ток i_s неразделимы, а скорость захвата электронов ионизационными центрами

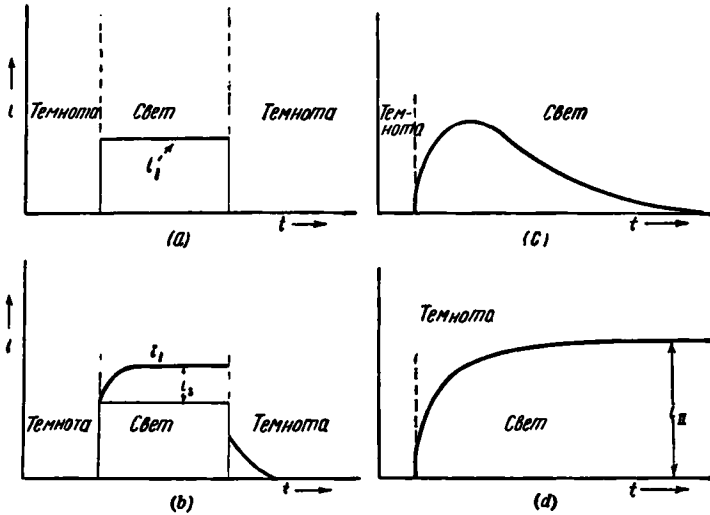


Рис. 267. Схематическое изображение поведения первичного и вторичного фототоков. В случае (а) имеется только первичный ток i_1 , который соответствует электронам, действительно освобождённым светом. Эти электроны в конечном итоге задерживаются. В случае (б), который соответствует более высокой температуре, имеется ещё дополнительный ток i_s , соответствующий термически освобождённым электронам из числа ранее задержанных. (с) соответствует случаю, когда электроны с катода не могут перейти в кристалл. Вследствие этого поляризация понижает ток до нуля, несмотря на непрерывное освещение. В случае (d) ток i_{II} течёт от катода к аноду стационарно.

Возможны все случаи, промежуточные между (с) и (d).

(эффект 3) незначительна. Они нашли, что полный установившийся электронный ток i связан с эффективным первичным током i_p уравнением

$$i = \frac{1}{1 - \gamma} i_p,$$

где γ — та часть «темновой» проводимости перед освещением, которая обусловлена электронами. Если σ_e и σ_l — электронная и ионная «темновые» проводимости, то

$$\gamma = \frac{\sigma_e}{\sigma_l + \sigma_e}.$$

¹⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik 108, 55 (1937).

Они не рассматривают переходный ток, который имеет место до достижения установившегося состояния.

§ 135. Фотопроводимость сульфида цинка и галоидов серебра¹⁾. Гудден и Поль²⁾ провели измерения фотопроводимости природных монокристаллов и искусственно приготовленных порошков сульфида цинка. Их результаты можно интерпретировать согласно выводам предыдущего параграфа. Хотя количество примесей в монокристаллах не рассматривалось, мы примем, что состав кристаллов и порошков одинаков, поскольку фотопроводящие свойства и тех и других примерно одинаковы.

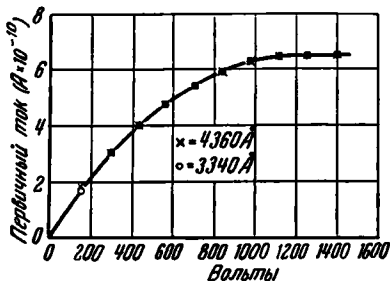


Рис. 268. Насыщение первичного фототока в сульфиде цинка при увеличении напряженности поля. Насыщение наблюдается тогда, когда все электроны доходят до анода. (По Хильшу и Полю.)

Фотопроводящие порошки обычно готовят либо нагреванием чистого сульфида цинка, либо нагреванием в присутствии малых количеств солей других металлов, например меди, магния или серебра. Предполагается (см. § 112), что в результате нагревания небольшие количества нейтральных атомов металла занимают в решётке положения внедрения и образуют центры, которые могут ионизоваться под влиянием ближнего ультрафиолетового излучения, вызывающего проводимость. Положение кривой спектральной чувствительности зависит от сорта присутствующих внедрённых атомов, но обычно её максимум лежит около 3650 Å, а в голубой области видимой части спектра наблюдается небольшой хвост. Большинство фотопроводящих сульфидов цинка (таких, как подвергнутые нагреванию порошки чистого сульфида цинка или активированные с помощью меди, серебра или магния) ярко люминесцирует под действием излучения, вызывающего фотопроводимость. Мы рассмотрим связь этих двух эффектов ниже.

Найдено, что в сульфидах цинка при электростатических полях ниже 6000 вольт/см существуют только первичные фототоки. В достаточно тонких кристаллах наблюдается насыщение первичного тока; например, рис. 268 показывает насыщение, полученное для кристалла толщиной в 1 мм. Максимальный ток наблюдается тогда, когда каждый электрон, освобождённый при поглощении светового кванта, доходит до анода; это указывает на то, что расстояние смещения ω больше расстояния между электродами. Если в (134.12) мы положим

¹⁾ Обзор экспериментальных работ: F. C. Nix, Rev. Modern Phys. 4, 723 (1932).

²⁾ B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 2, 181, 361 (1920); 3, 98 (1920); 4, 206 (1921); 5, 176 (1921); 6, 248 (1921); 17, 331 (1923); Physik. Z. 23, 417 (1922).

ω равной толщине кристалла для значения E , при котором ток равняется половине тока насыщения, и если l положим равной 10^{-8} см, а Q равным 10^{-16} см², то мы найдём, что

$$\delta \sim 3 \cdot 10^{13}.$$

Это значит, что плотность захватывающих центров очень мала по сравнению с плотностью атомов внедрения, которая, как правило, равна 10^{18} см⁻³. Более того, так как форма кривой тока насыщения не зависит от интенсивности света, мы не можем утверждать, что захватывающие центры являются центрами ионизации. До сих пор не дано удовлетворительного объяснения процессу захвата ¹⁾.

Захваченные электроны могут быть временно освобождены либо при нагревании кристалла до достаточно высоких температур, либо при освещении их инфракрасным светом при любой температуре. Это освобождение становится очевидным благодаря появлению проводимости. Следовательно, если кристалл, который предварительно был освещён ультрафиолетовым светом, непрерывно облучается инфракрасным светом или поддерживается при достаточно высокой температуре, электроны, непрерывно освобождаемые из центров захвата, должны, очевидно, рекомбинировать с ионизованными промежуточными атомами, и проводимость должна медленно понижаться. Если мы предположим, что скорость, с которой n электронов ионизации рекомбинируют с n ионизованными атомами, пропорциональна произведению $n \cdot n$, то мы получим уравнение ²⁾

$$\frac{dn}{dt} = -an^2, \quad (135.1)$$

решение которого

$$\frac{1}{n} = at + \frac{1}{n_0}, \quad (135.2)$$

где n_0 — число фотоэлектронов в момент $t=0$. При этих условиях сопротивление кристалла, освещаемого инфракрасным светом, должно возрастать со временем линейно. Связь такого типа наблюдалась Рейманом ³⁾ (рис. 269) на образце сульфида цинка, непрерывно освещаемого инфракрасным светом при температуре жидкого воздуха, после того как он был возбуждён ультрафиолетом.

¹⁾ Опыты, основанные на изучении гашения люминесценции [R. P. Johns on, Journ. Optical Soc. 29, 387 (1939)], показали, что имеется по крайней мере два типа захватывающих центров. Центры одного типа связывают электроны более прочно по сравнению с другими, и, вероятно первые являются теми центрами, которые имеют значение для фотопроводимости при комнатных температурах. Возможно, что центры другого типа существенны при более низких температурах.

²⁾ Это рассмотрение справедливо, если имеется один захватывающий центр. Обобщение проведено Джоисоном, см. предыдущую сноску.

³⁾ A. L. Reiman n, Nature 140, 501 (1937).

Согласно (135.1) и (135.2) скорость рекомбинации электронов и промежуточных ионов даётся уравнением

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{an_0^2}{(n_0at + 1)^2}. \quad (135.3)$$

Если бы в процессе этой рекомбинации был испущен квант частоты ν , то интенсивность $I(t)$ в момент времени t была бы равна

$$I(t) = h\nu \frac{dn}{dt} = - \frac{h\nu an_0^2}{(n_0at + 1)^2} = \frac{I(0)}{(\beta t + 1)^2}, \quad (135.4)$$

где

$$\beta = n_0 a.$$

Экспериментально найдено, что гашение люминесценции сульфида цинка описывается очень точно этим уравнением, если t не слишком близко

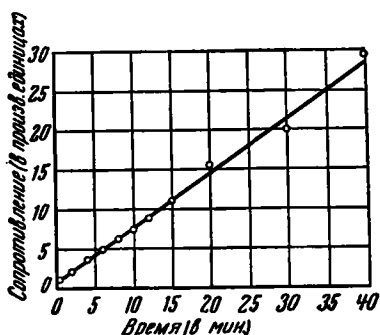


Рис. 269. Сопротивление образца сульфида цинка как функция времени. Образец предварительно был облучён ультрафиолетовым светом. Затем он был помещён в жидкий воздух и облучался инфракрасным излучением. Отсчёт времени ведётся с момента начала вторичного облучения. (По Рейману.)

ко времени начала возбуждения. Этот факт даёт возможное объяснение люминесценции солей. Более точная связь между люминесценцией и рекомбинацией может быть установлена путём одновременных измерений падения проводимости и гашения люминесценции, когда предварительно возбуждённый кристалл освещается инфракрасным излучением или подвергается нагреванию.

При непрерывном освещении кристалла ультрафиолетовым светом при комнатной температуре и одновременном приложении к кристаллу электростатического поля большой напряжённости могут быть получены более высокие значения тока по сравнению с током насыщения рис. 267. Рис. 270 пока-

зывает отклонение от линейности кривых полного заряда, удаляемого из кристалла, в функции времени при различных значениях напряжённости поля. Эти вторичные токи, подобные вторичным токам в окрашенных галоидных солях, количественно не изучены.

Фотопроводимость, качественно похожая на фотопроводимость сульфида цинка, была обнаружена и во многих других естественных и искусственных кристаллах. Самые замечательные среди них — это селен и галоиды серебра. Первый из них используется в фотоэлементах и интенсивно изучался для практических целей. Эти результаты, однако, для теории дают очень немного.

Фотопроводимость подобных солей, AgCl и AgBr , исследовалась Хильшем и Полем¹⁾, Тойем и Гаррисоном²⁾ и Лефельдтом³⁾; работа последнего автора наиболее богата результатами. Кривые спектральной чувствительности для возбуждаемой проводимости простираются на видимую и ближнюю ультрафиолетовую области спектра, имеют пики в

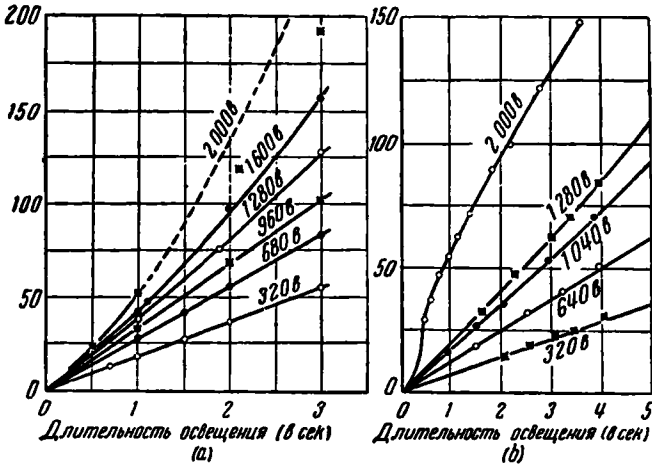


Рис. 270. Полный заряд, проходящий через образец сульфида цинка при непрерывном облучении ультрафиолетовым светом как функция времени. При высоких напряжениях поля ток превышает значение насыщения первичного тока рис. 268. Шкала по оси ординат такова, что 100 единиц равны $7,2 \cdot 10^{-11}$ кулонов. (По Хильшу и Полю.)

голубой области и лежат или близко к хвосту основной абсорбционной полосы или налагаются на неё. Лефельдт нашёл, что в области температур, начиная от комнатной и до температуры жидкого воздуха, квантовый выход фотоэлектронов близок к единице при учёте лишь поглощённых квантов света.

Часто предполагается, что электроны освобождаются с квантовым выходом, равным единице, во всей основной абсорбционной области и что фотопроводимость наблюдается не только в центре, но и у границы этой области вследствие того, что коэффициент отражения в центре увеличивается. Согласно развиваемой точке зрения на возбуждённые состояния кристаллов истинных изоляторов (гл. XII) наблюдаемая фотопроводимость возникает благодаря включениям или дефектам, по крайней мере в случае щёлочно-галогидных солей.

1) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606 (1930).

2) F. C. Toy a. G. V. Harrison, Proc. Roy. Soc. **127**, 613 (1930).

3) Lehfeldt, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1**, 170 (1935).

Как мы видели в § 132, Иост и Нелеп дали теоретическое доказательство того, что в галоидах серебра дефектами решётки являются внедрённые ионы серебра. Таким образом, возможно, что источником фотоэлектронов является либо внедрённый ион серебра, если он несёт с собой электрон, или отрицательные ионы вблизи дырок, если внедрённый ион не даёт электрона. Мотт¹⁾ указал, что можно предположить, что фотоэлектроны в этих солях образуются при тепловом распаде экситонов, возникающих благодаря поглощению в основной полосе.

З а м е ч а н и е. Теория контактных галенитовых или меднозаксных выпрямителей в этой главе не рассматривается, хотя она должна бы, естественно, сюда входить. Эта теория находится в стадии развития; наиболее современная трактовка, связывающая, по видимому, большинство известных фактов, дана Моттом, Proc. Roy. Soc. 171, 27, 281 (1939).

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 167, 384 (1938).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ *)

§ 136. Введение. По магнитным свойствам, как было указано в главе I, твёрдые тела разделяются на три основные группы, а именно: диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики. Практически все простые изоляторы и приблизительно половина простых металлов являются диамагнетиками, между тем как все другие изоляторы и металлы, за исключением нескольких ферромагнитных, являются парамагнетиками. Когда мы нагреваем ферромагнетики до достаточно высоких температур, они переходят в парамагнетики. Этот факт показывает, что парамагнетизм и ферромагнетизм тесно связаны между собой.

Диамагнетизм связан с изменением орбитального движения электронов, которое происходит при помещении атомов в магнитное поле. Следует напомнить, что в замкнутом электрическом контуре магнитное поле индуцирует ток всегда в таком направлении, чтобы противодействовать изменению полного магнитного потока. Таким образом, электрический ток действительно обладает отрицательной восприимчивостью. Этот эффект вызывает диамагнетизм и имеет место также в системе зарядов, описываемой квантовой механикой. С другой стороны, парамагнетизм связан со стремлением постоянных магнитов располагаться в магнитном поле так, чтобы их дипольный момент был параллелен направлению поля. В атомных системах постоянный магнитный момент связан в простейших случаях со спином электрона. Но может также существовать постоянный момент у незаполненной атомной оболочки, возникающий при комбинации спинового и орбитального моментов. Если система более устойчива, когда атомные диполи параллельны, то такая система при низких температурах будет ферромагнитной. При высоких температурах ферромагнетизм исчезает; это явление подобно плавлению твёрдого тела, потому что неферромагнитное состояние менее упорядоченное и имеет большую энтропию, чем ферромагнитное. Силы между упорядоченными магнитными моментами в ферромагнитных веществах не похожи на магнитные силы между диполями, а, как мы увидим в § 143, имеют электростатическое происхождение.

*) См. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, УФН 35, 514, 630 (1948). (Прим. ред.)

§ 137. Гамильтониан при наличии магнитного поля. Согласно результатам § 42 гамильтониан для любой системы электронов во внешнем электромагнитном поле может быть записан в следующем виде:

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + V - \sum_i e\varphi_i + \sum_i \frac{e}{mc} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \text{rot } \mathbf{A}_i, \quad (137.1)$$

где \mathbf{p}_i — оператор импульса i -го электрона, φ и \mathbf{A} — скалярный и векторный потенциалы внешнего поля, V — внутренний электростатический потенциал системы электронов, а $-\frac{e\boldsymbol{\sigma}_i}{mc}$ — спиновый магнитный момент i -го электрона¹⁾. Если внешнее поле однородно, а его напряженность равна \mathbf{H} , то мы можем выбрать \mathbf{A} следующим образом:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}. \quad (137.2)$$

Для удобства мы будем считать, что \mathbf{H} направлено по оси z . При этих условиях гамильтониан можно переписать:

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{H_z e \hbar}{2mc} \frac{1}{i} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \frac{H_z^2 e^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right] + V + \sum_i \frac{e}{mc} H_z \sigma_{z_i}. \quad (137.3)$$

Оператор

$$\sum_i \frac{\hbar}{i} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) = \sum_i m_{z_i} \quad (137.4)$$

является z -компонентой оператора полного момента количества движения (см. § 40). Если два члена, содержащих H_z в первой степени, соединить вместе, то они примут следующий вид:

$$H_z \frac{e}{2mc} \sum_i (m_{z_i} + 2\sigma_{z_i}), \quad (137.5)$$

где коэффициент перед H_z , взятый с обратным знаком, является z -компонентой полного магнитного момента, возникающего из-за орбитального движения и спина. Этот член учитывается при расчёте эффекта Зеемана в слабом поле для свободных атомов, так как его матричные элементы обычно значительно больше, чем матричные элементы квадратичного члена:

$$\frac{H_z^2 e^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (137.6)$$

Мы можем обсудить влияние каждого из членов (137.5) и (137.6) на полиую энергию отдельно для электронов внутренних оболочек и

¹⁾ В гамильтониан (137.1) включено также взаимодействие между полем и магнитным моментом электрона, не рассмотренное в § 42.

для валентных электронов. Некоторые из свойств первого типа электронов, которые могут рассматриваться подобно электронам в свободных атомах или ионах, будут описаны в этом параграфе. Эти результаты могут быть применены ко всем электронам в таких ионных кристаллах, в которых образующие их ионы ведут себя так, как будто они почти свободны. Другие параграфы мы посвятим валентным электронам иных веществ, которые требуют отдельного рассмотрения.

Хотя z -компонента оператора полного момента количества движения является интегралом движения для свободного атома, z -компонента магнитного момента таковым не является из-за множителя 2, который появляется в качестве коэффициента в (137.5). Однако имеется один важный исключительный случай, а именно случай резель-саундеровской связи¹⁾, когда член, выражающий взаимодействие между спином и орбитальным моментом, мал. Этот случай обычно встречается в атомах элементов левой части периодической таблицы Менделеева. Мы перечислим операторы, которые в этом случае являются интегралами движения, а также приведём собственные значения для каждого оператора в обычной форме.

а) Квадрат полного момента количества движения

$$[\sum (m_l + \sigma_l)]^2; \quad \hbar^2 J(J+1). \quad (137.7)$$

б) Квадрат орбитального момента количества движения

$$[\sum m_l]^2; \quad \hbar^2 L(L+1). \quad (137.8)$$

в) Квадрат спинного механического момента

$$[\sum \sigma_l]^2; \quad \hbar^2 S(S+1). \quad (137.9)$$

г) z -компонента полного момента количества движения

$$\sum (m_{z_l} + \sigma_{z_l}); \quad \hbar J_z. \quad (137.10)$$

д) z -компонента полного орбитального момента количества движения

$$\sum m_{z_l}; \quad \hbar M_z. \quad (137.11)$$

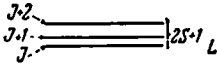
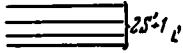
е) z -компонента спинного механического момента

$$\sum \sigma_{z_l}; \quad \hbar S_z. \quad (137.12)$$

В предыдущих выражениях квантовые числа L и M_z могут быть только целыми, в то время как квантовые числа J , S и J_z являются целыми в атомах, имеющих чётное число электронов, и полуцелыми в атомах, имеющих нечётное число электронов. При данном J уровни

¹⁾ Ср. E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (1935); G. Herzberg, *Atomic Spectra*, New York, 1937.

$(2J + 1)$ -кратно вырождены, и различные вырожденные состояния могут быть обозначены с помощью $(2J + 1)$ значений величины J_z в интервале от J до $-J$, причём разница между соседними значениями J_z равна единице. В идеальном случае резель-саундеровской связи уровни собираются в широко разделённые группы, называемые мультиплетами и определяемые данными значениями L и S (рис. 271). В свою очередь разные уровни в каждом мультиплете определяются значением J в области чисел, отличающихся друг от друга на единицу, от значения $L + S$ до $|L - S|$. Разделение уровней в одном и том же мультиплете определяется слабым взаимодействием, не учтённым в уравнении (137.1), между спином и орбитальным моментом. Это разделение находится из простого уравнения



$$E_{J+1} - E_J = \alpha(J + 1),$$

Рис. 271. Распределение мультиплетов при резель-саундеровской связи. Расстояние между мультиплетами, т. е. между группами уровней с данными значениями L и S , велико по сравнению с разделением уровней внутри мультиплета.

где α — постоянная для данного мультиплета.

Собственные значения величины (137.5), определяющей магнитное взаимодействие, могут быть выражены с помощью квантовых чисел

$$H_z \beta \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] J_z, \quad (137.13)$$

где

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$$

— магнетон Бора. Нас будут интересовать эти результаты главным образом при изложении магнитных эффектов внутренних оболочек атомов твёрдых тел. Так как J , L и S равны нулю для полностью заполненных оболочек, то такие оболочки не оказывают влияния на выражение (137.5). Однако они влияют на выражение (137.6). Напротив, квантовые числа обычно отличны от нуля для незаполненных оболочек переходных элементов или редких земель. Следовательно, в этих случаях существенно выражение (137.5). Легко заметить, что (137.6) не существенно всякий раз, когда выражение (137.13) отлично от нуля, так как если коэффициент перед $H_z \beta$ в (137.13) порядка единицы и если среднее значение $(x_i^2 + y_i^2)$ в (137.7) порядка величины a_n^2 , то отношение (137.6) к (137.5), равное

$$H_z \frac{\hbar^3}{6ce^3 m^2},$$

будет порядка величины $H_z \cdot 10^{-10}$ в единицах CGS. Этой величиной

для обычных значений напряженностей магнитных полей можно полностью пренебречь.

Теперь мы установим связь между энергетическими уровнями и магнитной восприимчивостью атомной системы. По определению, восприимчивостью называется отношение магнитной поляризации единицы объема M к магнитному полю H , так что

$$M = \chi \cdot H. \quad (137.14)$$

В общем случае χ является тензором, так как M и H могут иметь разные направления. Мы ограничимся случаем постоянного χ . Если внешнее магнитное поле изменяется на величину ΔH , то изменение энергии системы, занимающей энергетический уровень E' и имеющей магнитную поляризацию единицы объема M , находится из следующего соотношения:

$$\frac{\Delta E'}{V} = -M \cdot \Delta H = -\chi H \cdot \Delta H. \quad (137.15)$$

Следовательно, если H' — скалярное значение магнитного поля, то

$$\chi = -\frac{1}{V H'} \frac{\partial E'}{\partial H'}. \quad (137.16)$$

Если система находится при абсолютном нуле, то E' равно самому нижнему энергетическому уровню E_0 . Поэтому в этом случае

$$\chi = -\frac{1}{V H'} \frac{\partial E_0}{\partial H'}. \quad (137.17)$$

С другой стороны, если система имеет конечную температуру T , то среднее значение $\partial E' / \partial H'$ определится из формулы

$$\frac{\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial H'} \right) e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = -kT \frac{\partial \ln f}{\partial H'}, \quad (137.18)$$

где

$$f = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (137.19)$$

есть сумма состояний системы. Следовательно,

$$\chi = \frac{kT}{V H'} \frac{\partial}{\partial H'} \ln f. \quad (137.20)$$

Так как $-kT \ln f$ равно свободной энергии системы, то (137.20) может быть переписано в следующем виде:

$$\chi = -\frac{1}{H' V} \frac{\partial A}{\partial H'}, \quad (137.20a)$$

что является обобщением (137.17).

Применим уравнение (137.20) к простой системе, состоящей из N независимых атомов. Мы предположим, что расстояние между уровнями внутри мультиплета настолько велико по сравнению с kT , что можно считать все атомы находящимися на самых нижних из $2J + 1$ состояний мультиплета, вырожденных в отсутствие поля. Такая модель применима к ионным и молекулярным кристаллам, в которых атомы или ионы имеют настолько хорошо заэкранированные внутренние незаполненные оболочки, что они ведут себя так же, как и у свободных атомов. Если мы используем (137.13) для расщепления самого нижнего уровня, то сумма состояний запишется в виде

$$f = \left[\sum_{M_z = -J}^J e^{-\frac{H_a \beta g(J, L, S) M_z}{kT}} \right]^N, \quad (137.21)$$

где g — фактор Ландé:

$$g = \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]. \quad (137.22)$$

Суммируя ряд, мы получим

$$f = \left[\frac{\text{sh} \left(J + \frac{1}{2} \right) a}{\text{sh} \frac{a}{2}} \right]^N, \quad (137.23)$$

где

$$a = \frac{H_a \beta g}{kT}. \quad (137.24)$$

Таким образом, восприимчивость равна

$$\chi = \frac{N \beta g J}{V H_a} B_J(a), \quad (137.25)$$

где

$$B_J(a) = \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) \text{cth} \left(J + \frac{1}{2} \right) a - \frac{1}{2} \text{cth} \frac{a}{2}}{J} \quad (137.26)$$

— функция Бриллюэна¹⁾. Кривые B_J для различных значений J показаны на рис. 272. Так как для больших значений a функция B_J стремится к единице, предельное значение M , когда βH_a значительно больше чем kT , равно $N \beta g J / V$. Это предельное значение соответствует повороту всех магнитных моментов параллельно магнитному полю. Для малых значений a функция B_J изменяется пропорционально a , так что при βH_a , значительно меньших kT , магнитная поляризация равна величине

$$M(H) = \frac{N \beta g^2 J(J+1)}{V 3kT} H, \quad (137.27)$$

¹⁾ L. Brillouin, Journ. phys. 8, 74 (1927).

а восприимчивость определится так:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{\beta^2 g^2 J(J+1)}{3kT}. \quad (137.28)$$

Уравнение (137.28), в котором $\beta g \sqrt{J(J+1)}$ заменено на постоянный магнитный момент атома, было впервые выведено Ланжевенем¹⁾ на основе классической механики.

Если атом имеет заполненную оболочку, так что J и, следовательно, (137.28) равны нулю, то восприимчивость определяется с помощью квадратичного члена энергии (137.6). Так как заполненные оболочки сферически симметричны, то матричный элемент $\sum_i (x_i^2 + y_i^2)$ для самого нижнего состояния равен

$$\frac{2}{3} n \bar{r}^2, \quad (137.29)$$

где n — полное число электронов в атоме, а \bar{r}^2 — среднее значение r^2 для какого-нибудь электрона. Таким образом, магнитная энергия группы N атомов такого типа, рассчитанная на единицу объема, равна

$$\frac{H_z^2 e^2}{12mc^2} \frac{Nn}{V} \bar{r}^2, \quad (137.30)$$

а их восприимчивость определяется формулой

$$-\frac{Nn}{V} \frac{e^2}{6mc^2} \bar{r}^2. \quad (137.31)$$

Такая восприимчивость соответствует диамагнетизму.

Мы видели в предыдущих главах, что простые ионные кристаллы ведут себя так, как будто они построены из сферически симметричных ионов с полностью заполненными электронными оболочками. Если в единице объема такого кристалла имеется N_α/V ионов α -типа, то диамагнитная восприимчивость равна

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum \frac{N_\alpha n_\alpha}{V} \bar{r}_\alpha^2, \quad (137.32)$$

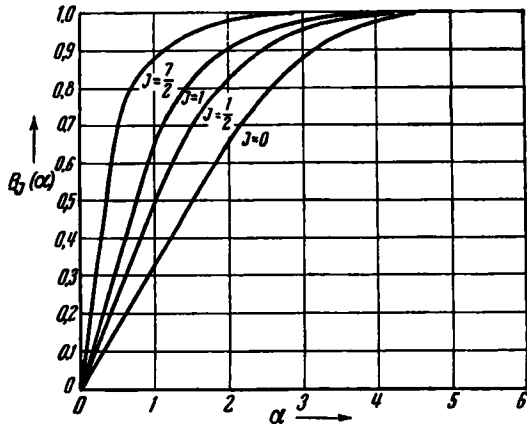


Рис. 272. Функция $B_J(\alpha)$ для значений $J=0, 1/2, 1$ и $3/2$.

¹⁾ P. Langevin, Journ. phys. 4, 678 (1905).

где n_α и r_α^2 — соответственно число электронов у иона α -типа и среднее значение r^2 для этого иона.

Уравнение (137.32) может быть также использовано для того, чтобы рассчитать влияние диамагнитной восприимчивости заполненных оболочек любого твердого тела на суммарную восприимчивость. Обсуждение методов расчёта диамагнитной восприимчивости различных заполненных оболочек ионов можно найти в VIII главе книги Ван-Флека¹⁾. Там же приведены таблицы численных значений магнитных восприимчивостей.

§ 138. Орбитальный диамагнетизм свободных электронов*. По теореме классической механики²⁾ система зарядов, заполняющих определённый объём, а в остальном свободных, обладает нулевой магнитной восприимчивостью. Если система не ограничена, то каждый заряд системы будет двигаться по винтовой линии, и полный магнитный поток уменьшается. Однако заряды, ударяющиеся о стенку, изменяют своё движение таким образом, что их магнитное поле компенсирует поле остальных зарядов.

Этот результат может быть понят на основе следующих формальных аргументов. Согласно классической механике магнитное поле изменяет направление движения заряда, но не изменяет абсолютной величины его скорости. Следовательно, распределение по уровням энергии, а поэтому и функция распределения системы находящихся в равновесии зарядов не изменяется магнитным полем. Согласно (137.20) это и значит, что магнитная восприимчивость равна нулю. Тот факт, что заряды помещены в ограниченном объёме, гарантирует нам, что система находится в равновесии.

Ландау³⁾ первый обратил внимание на несправедливость этой теоремы в квантовой механике, потому что по квантовой теории распределение уровней энергии под действием магнитного поля меняется. Это можно показать следующим образом. Уравнение Шрёдингера для свободного электрона в магнитном поле записывается с помощью гамма-тоннана (137.3):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \frac{H_z e \hbar}{2mc i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi + \frac{H_z^2 e^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi = \varepsilon \psi. \quad (138.1)$$

В (138.1) предположено, что магнитное поле имеет лишь z -компоненту. Член, выражающий взаимодействие со спином, в данном параграфе не учитывается. Если мы сделаем преобразование

$$\psi = \varphi(x, y, z) e^{i \frac{H_z e}{2c} \frac{xy}{\hbar}}, \quad (138.2)$$

¹⁾ J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, New York, 1932. [См. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948. (Прим. ред.)]

²⁾ Там же.

³⁾ Л. Д. Ландау, Z. Physik 64, 629 (1930).

то (138.1) примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi + \frac{H_z e}{mc} \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{H_z^2 e^2}{2mc^2} x^2 \varphi = \varepsilon \varphi, \quad (138.3)$$

где y и z явно не содержатся. Можно ещё упростить (138.3) с помощью подстановки

$$\varphi(x, y, z) = \lambda(x) e^{2\pi i (k_y y + k_z z)}. \quad (138.4)$$

Тогда (138.3) переписывается так:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \lambda}{dx^2} + \left[\frac{1}{2m} \left(\hbar k_y + H_z \frac{e}{c} x \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] \lambda = \varepsilon \lambda. \quad (138.5)$$

Уравнение (138.5) тождественно с уравнением простого одномерного осциллятора, который колеблется около положения равновесия

$$x' = -\frac{ch}{eH_z} k_y \quad (138.6)$$

и имеет нормальную частоту

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{H_z e}{mc}. \quad (138.7)$$

Следовательно, допустимые значения энергии равны

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{H_z \hbar e}{2\pi mc} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (138.8)$$

где n принимает лишь целые значения.

Выражение для полной волновой функции

$$\psi_{n, k_y, k_z} = e^{2\pi i \left(\frac{H_z e}{2ch} xy + k_y y \right)} \lambda(x) e^{2\pi i k_z z} \quad (138.9)$$

указывает, что движение в направлении оси z происходит так же, как у свободной частицы, имеющей составляющую импульса вдоль этой оси, равную $\hbar k_z$. Таким образом, если L_z — длина объема в направлении оси z , то число состояний, имеющих определённые n и k_y и значения k_z , лежащие в какой-нибудь области Δk_z , находится из равенства

$$N_{\Delta k_z} = \Delta k_z L_z. \quad (138.10)$$

Часть полной энергии, возникающая из-за двух остальных степеней свободы, получится при вычитании $\hbar^2 k_z^2 / 2m$ из (138.8):

$$\varepsilon' = \frac{H_z \hbar e}{2\pi mc} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (138.11)$$

Каждый из дискретных уровней двухмерной системы в высокой степени вырожден. Это вырождение может быть оценено следующим способом. Параметр k_y в уравнении (138.8) аналогичен составляющей по оси y волнового вектора, так что в допустимой области Δk_y

имеется по аналогии с уравнением (138.10) $N_{\Delta k_y}$ значений k_y :

$$N_{\Delta k_y} = \Delta k_y L_y.$$

Однако допустимая область значений k_y не безгранична, как это имеет место для k_x , так как центр массы x' различных положений электрона в направлении x , определённый из уравнения (138.6), должен лежать внутри объёма. Следовательно, если L_x — ширина объёма в направлении оси x , то полное число допустимых значений k_y ,

$$N_n = \frac{eH_z}{ch} L_x L_y; \quad (138.12)$$

N_n равно также числу состояний с данным ε' .

Согласно (138.11) $H_z h e / 2\pi m c$ равно расстоянию $\Delta\varepsilon'$ между последовательными значениями двухмерного параметра энергии. Отсюда получим плотность состояний в двухмерной системе

$$\frac{N_n}{\Delta\varepsilon'} = 2\pi m \frac{L_x L_y}{h^2}. \quad (138.13)$$

Эта плотность не зависит от H_z и равна плотности уровней для свободной частицы, рассматриваемой в двухмерной области. Таким образом,

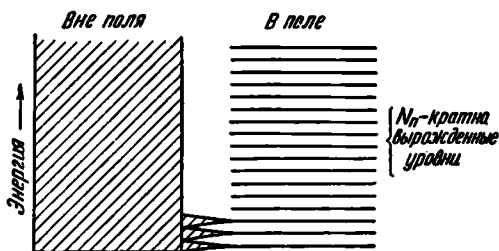


Рис. 273. Схематическая картина слияния уровней двухмерной системы в магнитном поле. Пучок из N_n уровней непрерывного спектра для совершенно свободных электронов образует N_n -кратно вырожденный дискретный уровень. Центр тяжести пучка остается при этом неизменным.

хотя магнитное поле и изменяет характер распределения, оно не изменяет средней плотности уровней.

Для систем, подчиняющихся классической статистике, мы сможем получить качественную картину днамагнетизма Ландау, рассматривая энергетические уровни двухмерной системы. Энергетические уровни системы, квазинепрерывные в отсутствии поля, становятся дискретными в присутствии поля.

Действительно, как показано на рис. 273, уровни соединяются в группы по N_n уровней, для того чтобы образовать дискретный ряд уровней (138.11). Отдельные группы собираются около их центра тяжести, т. е. квазинепрерывный ряд уровней от нуля до $H_z h e / 2\pi m c$ собирается к $H_z h e / 4\pi m c$, и т. д. Если используется статистика Больцмана, то в отсутствие магнитного поля преимущественно заполнены более низкие уровни любой группы. Следовательно, средняя энергия электронов в группе меньше, чем энергия центрального уровня. Так как все частицы имеют энергию одного уровня, к кото-

рому собирается группа, то в присутствии магнитного поля средняя энергия электронов увеличивается. Таким образом, система является диамагнитной. Эффект будет значительно слабее, если частицы подчиняются статистике Ферми-Дирака и если система вырожденная, так как тогда только небольшое число электронов у вершины заполненной области имеет среднюю энергию, изменённую магнитным полем. Однако и в этом случае, как будет показано ниже имеется диамагнитный член.

Теперь мы вычислим восприимчивость для трёхмерной модели как по классической статистике; так и по статистике Ферми-Дирака. Запишем функцию состояния для одной частицы в классическом случае:

$$\begin{aligned}
 f &= \int_{-\infty}^{\infty} L_z dk_z \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{eH_z L_x L_y}{ch} e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + H_z \beta (2n+1)} \right\} = \\
 &= \frac{VeH_z}{ch} \sqrt{\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{H_z \beta (2n+1)}{kT}} = \\
 &= \frac{VeH_z}{ch^2} \sqrt{2\pi mkT} \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{H_z \beta}{kT} \right)},
 \end{aligned} \tag{138.14}$$

где $V = L_x L_y L_z$. При нормальных напряжённостях полей магнитная восприимчивость определится из суммы состояний с помощью (137.20):

$$\chi = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\beta^2}{kT}, \tag{138.15}$$

где N — полное число частиц.

В случае статистики Ферми-Дирака сумма состояний частиц даётся уравнением ¹⁾

$$\ln f = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{eH_z V}{ch} dk_z \ln \left\{ 1 + e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + H_z \beta (2n+1)} \right\}.$$

Так как для вырожденного газа α очень велико, то в подынтегральном выражении мы можем логарифм заменить на

$$\alpha - \frac{\left[\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + H_z \beta (2n+1) \right]}{kT}$$

и произвести оценку сумм только для тех значений n и k_z , для которых эта величина положительна. Такая процедура равноценна предпо-

¹⁾ См., например, М. А. Леонтович, Статистическая физика, ГТТИ, М—Л., 1944. Величина α равна ϵ_0/kT , как и в § 26.

ложению, что главное влияние на диамагнетизм оказывают электроны полностью заполненной части распределения Ферми. Затем производится интеграция по k_z в пределах

$$\pm \frac{1}{h} (2mkT)^{\frac{1}{2}} \left[a - \frac{H_z \beta (2n+1)}{kT} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (138.16)$$

В результате интегрирования получим:

$$\sum_n \frac{2eH_z V}{ch^2} \frac{4}{3} (2mkT)^{\frac{1}{2}} \left[a - \frac{H_z \beta (2n+1)}{kT} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (138.17)$$

Суммирование по n распространено от нуля до $kTa/2H_z\beta$ и может быть проведено при использовании приближённого соотношения

$$\sum_0^N F(n) \cong \int_{-\frac{1}{2}}^{N+\frac{1}{2}} F(n) dn - \frac{1}{24} [F'(n)]_{-\frac{1}{2}}^{N+\frac{1}{2}}. \quad (138.18)$$

В результате найдём:

$$\left[N \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} - \frac{2\pi m V \beta^2}{3h^2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} H_z^2 \right] \frac{1}{kT}. \quad (138.19)$$

Два вышеприведённых члена появляются, соответственно, из двух членов (138.18). Первый член независим от H_z , следовательно, магнетизм системы обусловлен полностью вторым членом. Магнитная восприимчивость, определённая отсюда, равна:

$$\chi = - \frac{4\pi m \beta^2}{3h^2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (138.20)$$

Из (138.17) легко видеть, что если бы суммирование по n в приближении (138.18) проводилось до интегрирования, а не после него, то сумма обращалась бы в нуль. Это указывает на то, что диамагнитный член (138.20) появляется при учёте трёхмерного эффекта и связан с перераспределением электронов по различным уровням вблизи границы заполненной полосы. Рис. 274, изображающий плоскость, перпендикулярную к оси z в k -пространстве, схематически иллюстрирует причину перераспределения уровней. Окружность изображает границу занимаемой области. В отсутствии поля допустимые значения волнового вектора распределены равномерно, в то время как в присутствии поля H_z группа уровней, соответствующая области $\Delta\varepsilon' = \frac{H_z h e}{2\pi m c}$ и лежащая в цилиндрическом слое, параллельном оси z , соединяется и соответствует одному значению n . Вблизи границы круга некоторые из уровней,

которые первоначально были заняты, теперь лежат вне круга; другие, которые первоначально не были заняты, лежат теперь внутри. Хотя электроны двигаются от первого ряда уровней ко второму, значение средней свободной энергии будет больше, чем в отсутствии поля, на величину второго члена в квадратных скобках уравнения (138.19).

Пайерлс¹⁾ обратил внимание, что уравнение (138.18) справедливо лишь при выполнении для всех значений m условия

$$|F(m) - F(m-1)| \ll F(m), \quad (138.21)$$

которое означает, что $H_z \beta \ll kT^2$. Это условие не выполняется для достаточно низких температур и больших напряжённостей полей. Например, для $T \sim 10^\circ \text{K}$ и $H_z \sim 10$ киллогauss $kT/H_z \beta$ порядка единицы. При таких условиях магнитная восприимчивость должна вычисляться с помощью других приближённых методов.

Предположим, что мы имеем двумерную систему свободных частиц при абсолютном нуле и что в присутствии поля уровни энергии определяются из уравнения (138.11), а именно:

$$\varepsilon' = H_z \beta (2n + 1).$$

Если кратность вырождения $\frac{eH_z}{ch} L_x L_y$ становится больше, чем полное число частиц N , то все частицы занимают состояние с $n = 0$, и общая энергия равна

$$E = NH_z \beta. \quad (138.22)$$

Это выражение соответствует постоянному магнитному моменту и нулевой восприимчивости. По мере уменьшения H_z энергия E уменьшается до тех пор, пока кратность вырождения не станет меньше чем N , после чего некоторые из электронов начинают заполнять уровни с

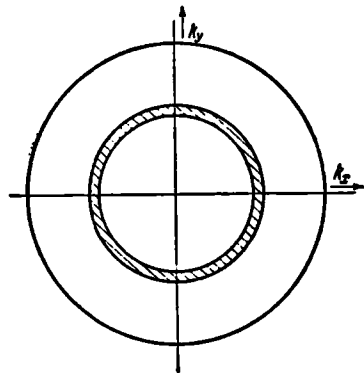


Рис. 274. Схематическая картина поведения электронных уровней в трёхмерном случае. На рисунке изображено плоское сечение k -пространства перпендикулярно к оси z , причём магнитное поле направлено по оси z . Внешняя окружность изображает границу заполненной области. В присутствии магнитного поля группа уровней, лежащая в заштрихованном цилиндрическом кольце, параллельном оси z , сдвигается и образует уровни с данным значением n . Некоторые из уровней с данным k_z поднимаются, а равное число уровней опускается. Такое передвижение не существенно для электронов внутри заполненной области, так как средняя энергия остаётся постоянной. Напротив, этот эффект имеет значение для электронов вблизи поверхности заполненной области, так как их средняя энергия увеличивается.

¹⁾ R. Peierls, Z. Physik **80**, 763 (1933); **81**, 186 (1933).

²⁾ С другой стороны, возможно, что $\alpha = \frac{H_z \beta (2n + 1)}{kT}$ может случайно равняться нулю для $n = n'$ и быть очень большим для $n = n' + 1$.

$n = 1$. Тогда по мере уменьшения напряжённости поля энергия увеличивается, так что система становится парамагнитной, когда

$$H_z = \frac{chN}{eL_xL_y}.$$

Очевидно, что общее выражение для полной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} E(n) &= g\beta H_z^2 \{1 + 3 + \dots + [2(n-1) + 1]\} + \\ &+ (N - ngH_z) H_z \beta (2n + 1) = \\ &= NH_z \beta (2n + 1) - gH_z^2 \beta n(n + 1), \end{aligned} \quad (138.23)$$

когда

$$\frac{N}{n+1} < gH_z < \frac{N}{n}, \quad (138.24)$$

где

$$g = \frac{e}{ch} L_x L_y.$$

В области, определяемой неравенствами (138.24), магнитный момент

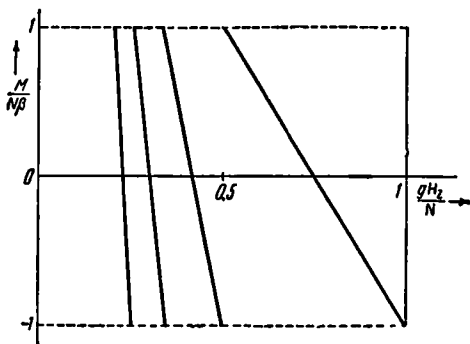


Рис. 275. Изменение магнитного момента двухмерной системы при абсолютном нуле в зависимости от напряжённости поля.

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial E(n)}{\partial H_z} = -N\beta(2n + \\ &+ 1) + 2gH_z \beta n(n + 1). \end{aligned}$$

При $gH_z = N/n$ он равен $N\beta$, а при

$$gH_z = \frac{N}{(n+1)}$$

равен $-N\beta$.

Таким образом, по мере уменьшения поля магнитный момент через определённые интервалы меняет знак; разрывы происходят в точках, для которых gH_z равно N/n .

Поведение кривой магнитного момента показано на рис. 275.

Так как трёхмерный спектр не дискретный, то таких разрывных переменных не происходит. Однако Пайерлс¹⁾ показал, что попеременно имеют место колебания знака магнитного момента. При непосредственном развитии предыдущей работы он вывел следующее уравнение для магнитного момента в единице объёма:

$$-\frac{M}{V} = \frac{e^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^{\frac{3}{2}} c^{\frac{3}{2}}} \frac{\epsilon_0'^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{3}{2}}} \sigma \left(\frac{\beta H_z}{kT}, \frac{\epsilon_0'}{kT} \right). \quad (138.25)$$

¹⁾ R. Peierls, Z. Physik 81, 186 (1933).

Значения σ , определённые с помощью прямых вычислений, приведены на рис. 276. Изменения, подобные этим, наблюдались в висмуте и будут рассмотрены ниже.

§ 139. Орбитальный диамагнетизм квазисвязанных электронов*. Пайерлс ¹⁾ распространил теорию диамагнетизма валентных электронов на тот случай, когда электроны почти связаны. В этом случае появляются три причины, обуславливающие магнитную восприимчивость. Одна из них тождественна с восприимчивостью атомных электронов, определяемой по (137.31), другая является обобщением уравнения (138.20) для совершенно свободных электронов, а третья не имеет аналогии ни с моделью свободного, ни с моделью связанного электрона.

Хотя рассмотрение Пайерлса, которое здесь излагается, справедливо только для квазисвязанных электронов, Вильсон ²⁾ показал, что второй член также появляется для почти свободных электронов и что он является мерой восприимчивости, связанной с характером движения свободных электронов в металлах. Как мы увидим, этот член может быть использован для объяснения необычно большого диамагнетизма висмута и γ -фаз.

Рассмотрим ряд слабо взаимодействующих атомов, находящихся в решётке в точках $\mathbf{r}(n)$, определяемых уравнением

$$\mathbf{r}(n) = n_1 \boldsymbol{\tau}_1 + n_2 \boldsymbol{\tau}_2 + n_3 \boldsymbol{\tau}_3, \quad (139.1)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ — векторы основных трансляций для простой кубической решётки с постоянной, равной d . Если пренебречь силами взаимодействия, то уравнение Шрёдингера для электрона в n -м атоме примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) + \left\{ V(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) - \frac{ie\hbar}{2mc} H_z \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 H_z^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \right\} \varphi_n = \epsilon \varphi_n, \quad (139.2)$$

¹⁾ R. Peierls, Z. Physik 81, 186 (1933).

²⁾ А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехнздат, 1941.

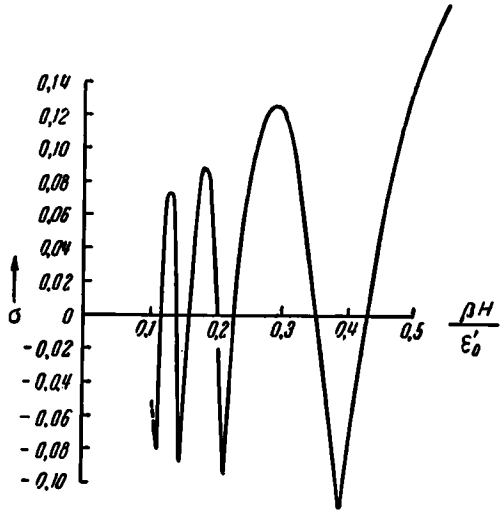


Рис. 276. Функция σ в уравнении (138.25) при абсолютном нуле.

где φ_n и V — соответственно волновая функция атома и потенциал. Это уравнение меняется для разных атомов, потому что мы выбрали потенциал так, что он равен нулю в начале координат. Мы можем свести уравнения к нормальному виду с помощью преобразования

$$\varphi_n = e^{-2\pi i \alpha r(n) \cdot (r \times H)} \psi(r - r(n)), \quad (139.3)$$

где $\alpha = e/2hc$. Уравнение, которому удовлетворяет ψ , а именно,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r - r(n)) + \left\{ V(r - r(n)) - \frac{ie\hbar}{2mc} H_z \left((x - n_x d) \frac{\partial}{\partial y} - (y - n_y d) \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 H_z^2}{8mc^2} [(x - n_x d)^2 + (y - n_y d)^2] \right\} \psi = \varepsilon \psi \quad (139.4)$$

тождественно с уравнением для $\varphi_0(r - r(n))$. Следовательно,

$$\varphi_n = e^{-2\pi i \alpha r(n) \cdot (r \times H)} \varphi_0(r - r(n)). \quad (139.5)$$

Этот результат указывает на то, что энергия каждой невозмущённой функции одна и та же, а именно,

$$\varepsilon(H_z) = \varepsilon_0 + \gamma_a \frac{H_z^2}{2}, \quad (139.6)$$

где ε_0 — энергия в отсутствии поля, γ_a — атомная диамагнитная восприимчивость:

$$\gamma_a = \frac{e^2}{8mc^2} \int |\varphi|^2 (x^2 + y^2) d\tau \quad (139.7)$$

[ср. (137.30)]. Это и есть первая из трёх частей полной магнитной восприимчивости, о которой было упомянуто в начале параграфа.

Выражение (139.5) может быть заменено другой удобной формой при использовании оператора смещения $e^{-a \frac{\partial}{\partial x}}$, который имеет следующее свойство¹⁾:

$$e^{-a \frac{\partial}{\partial x}} f(x) = f(x - a). \quad (139.8)$$

Используя этот оператор, мы можем записать φ_n в следующем виде:

$$\varphi_0(r - r(n)) = e^{-\frac{i}{\hbar} r(n) \cdot p} \varphi_0(r), \quad (139.9)$$

где

$$p = \frac{\hbar}{i} \text{grad.}$$

1) Свойство оператора $e^{-a \frac{\partial}{\partial x}}$ можно легко доказать при разложении его в степенной ряд по величине $-a \frac{\partial}{\partial x}$ и сравнении с рядом Тейлора результата применения оператора к какой-либо функции.

Таким образом, уравнение (139.5) можно переписать так:

$$\varphi_n = e^{-2\pi i \mathbf{r}(n) \cdot \mathbf{P}} \varphi_0, \quad (139.10)$$

где

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} + a\mathbf{r} \times \mathbf{H}. \quad (139.11)$$

Мы рассмотрим теперь междуатомные возмущающие члены в предположении, что гамильтониан для электрона вблизи n -го атома можно записать следующим образом:

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_m V(\mathbf{r} - [\mathbf{r}(n) - \mathbf{r}(m)]) - \frac{ie\hbar}{2mc} H_z \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 H_z^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (139.12)$$

Этот гамильтониан отличается от гамильтониана в уравнении (139.2) только членом

$$\sum_m V(\mathbf{r} - [\mathbf{r}(n) - \mathbf{r}(m)]). \quad (139.13)$$

Если мы предположим, что возмущенная собственная функция может быть выражена в виде

$$\psi = \sum_m a_m \varphi_m, \quad (139.14)$$

то собственные значения для a_m определяются из уравнения

$$\varepsilon' a_m = \sum_l u_{ml} a_l, \quad (139.15)$$

где ε' — собственное значение возмущенной системы, а

$$u_{ml} = \int \varphi_m^* H' \varphi_l d\tau = \int \varphi_0^* e^{2\pi i \mathbf{r}(n) \cdot \mathbf{P}} H' e^{-2\pi i \mathbf{r}(l) \cdot \mathbf{P}} \varphi_0 d\tau. \quad (139.16)$$

Пайерлс доказал, что недиагональные матричные элементы (139.16) являются матричными элементами оператора

$$E = \varepsilon(H) + \sum_l A(l) e^{2\pi i \mathbf{r}(l) \cdot \mathbf{K}}, \quad (139.17)$$

где

$$A(l) = \int \varphi_l^* \left\{ \sum_q V(\mathbf{r} - \mathbf{r}(q)) \right\} \varphi_0 d\tau, \quad (139.18)$$

а

$$\mathbf{K} = \mathbf{P} - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{r}_0 \times \mathbf{H}. \quad (139.19)$$

Здесь \mathbf{r}_0 , по определению, является матрицей, удовлетворяющей соотношению

$$\mathbf{r}_0 \cdot \varphi_n = \mathbf{r}(n) \varphi_n.$$

В присутствии магнитного поля в $A(l)$ входят напряжённости полей через функцию φ_n^* . Это можно явно выразить, записав функцию φ_n^* в таком виде, как это сделано в (139.10), с помощью уравнения (139.11). В отсутствие магнитного поля

$$K = \frac{1}{2\pi} \text{grad}, \quad (139.20)$$

и волновые векторы k являются собственными значениями оператора K . Следовательно, в этом случае собственные значения E суть

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + \sum_l A_0(l) e^{2\pi i k \cdot r(l)}, \quad (139.21)$$

где A_0 — значение A при $H=0$. Этот результат был получен раньше в § 65 более простым способом.

С помощью метода, который мы здесь не будем рассматривать, Пайерлс вычислил полную сумму состояний, используя уравнение (139.17). Его результат таков:

$$\ln f = \int \left\{ g \left(\varepsilon(k) + \frac{(\chi_a + \varepsilon_1) H_x^2}{2} \right) + \frac{H_x^2 a^2}{24\pi^2} \left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] g''(\varepsilon_0(k)) \right\} dt, \quad (139.22)$$

где

$$\left. \begin{aligned} g(\varepsilon) &= \ln \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{kT}} \right), \\ \varepsilon_1(k) &= -\frac{a^2}{H_x^2} \sum_l \left(e^{2\pi i k \cdot r(l)} \int \varphi_0(r - r(l)) \times \right. \\ &\quad \left. \times [r(l) \cdot (r \times H)]^2 \left\{ \sum_n' V(r - r(n)) \right\} \varphi_0 dt \right), \end{aligned} \right\} \quad (139.23)$$

а интегрирование распространено по всему k -пространству. Следует отметить, что ε_1 не зависит от H_x . Если первое подинтегральное выражение в (139.22) разложить в ряд по степеням H_x^2 , то получим

$$\int \left[g(\varepsilon) + \frac{H_x^2}{2} (\chi_a + \varepsilon_1) g'(\varepsilon) \right] dt(k), \quad (139.24)$$

где интеграл от первого члена является суммой состояний в отсутствие поля. Так как χ_a — постоянная, то остающиеся члены могут быть записаны в виде

$$\frac{H_x^2}{2} \left[-\frac{N\chi_a}{kT} + \int \varepsilon_1 g'(\varepsilon) dt(k) \right]. \quad (139.25)$$

Таким образом, если мы включим второй член в подинтегральное выражение (139.22), то увидим, что магнитная восприимчивость может быть представлена в виде суммы трёх членов:

$$\chi_1 = -\frac{N}{V} \chi_a, \quad (139.26)$$

$$\chi_2 = \frac{kT}{V} \int \epsilon_1 g'(\epsilon(\mathbf{k})) d\tau, \quad (139.27)$$

$$\chi_3 = \frac{kT}{12\pi^2 V} \int \left[\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] g''(\epsilon) d\tau(\mathbf{k}). \quad (139.28)$$

χ_a должна быть того же порядка величины, что и атомная восприимчивость газов, а именно,

$$\frac{e^2}{6\pi c^2} \bar{r}^2.$$

Такое выражение должно соответствовать диамагнитной восприимчивости порядка 10^{-7} .

Простая оценка χ_2 показывает, что её отношение к χ_1 по порядку величины может быть получено из соотношения

$$\chi_2 \sim \frac{m}{m^*} \chi_1,$$

где m — истинная электронная масса, а m^* — эффективная масса электронов в заполненной области. Таким образом, в предельном случае очен узких зон¹⁾ χ_2 будет исчезающе мало.

Мультипликатор $g''(\epsilon)$ в подинтегральном выражении (139.28) имеет вид

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{1}{e^{-\frac{\epsilon - \epsilon'_0}{kT}} + 1} \right) = \frac{1}{kT} \frac{\partial f}{\partial \epsilon},$$

где f — функция Ферми. Эта производная имеет острый максимум при $\epsilon = \epsilon'_0$ и удовлетворяет следующему соотношению [см. (26.29)]:

$$\int \alpha(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon = -\alpha(\epsilon'_0).$$

Следовательно, χ_3 может быть записано в следующем виде:

$$\chi_3 = \frac{1}{12\pi^2 V} \int_S \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} - \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right) |\text{grad}_k \epsilon| dS, \quad (139.29)$$

где интеграл распространён по поверхности заполненной области в

¹⁾ Вильсон (*цит. выше*) показал, что χ_2 равно нулю для совершенно свободных электронов.

k -пространстве. Это выражение сводится к уравнению Ландау (138.15), когда электроны совершенно свободны, т. е. когда ϵ равно $\hbar^2 k^2 / 2m$.

Величина в круглых скобках в уравнении (139.29) становится большой всякий раз, когда кривизна кривой $\epsilon(k)$ велика на границе заполненной области. Так как согласно зонной теории это может случиться лишь вблизи границы зоны, то χ_3 должно быть наибольшим для щелочно-земельных металлов и висмута, которые имеют почти заполненные зоны. Джонс¹⁾ постулировал, что пять валентных электронов каждого атома висмута расположены сейчас же за главной зоной, в которой имеется место для пяти электронов каждого атома в не-

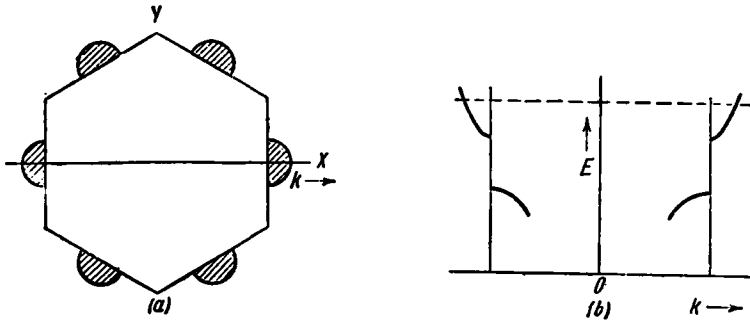


Рис. 277. (а) — сечение по границам главной зоны висмута (см. рис. 194), перпендикулярное к главной оси. Заштрихованы области, через которые, как полагают, заполненная область проникает во внешнюю зону. (б) — схема изменения величины $\epsilon(k)$ вдоль линии, указанной на рис. 277, а. Пунктирная линия изображает границу заполненной области. Как полагают, кривизна кривой $\epsilon(k)$ у верхних ветвей очень велика. Это значит, что эффективная электронная масса мала.

скольких направлениях. Кроме того, он постулировал, что кривая $\epsilon(k)$ вблизи зоны будет такова, как это показано на рис. 277, так что её кривизна очень велика для более высокой зоны. С помощью этой картины может быть понята большая диамагнитная восприимчивость висмута и таких сплавов, как γ -латунь, которые имеют одинаково заполненные зоны, так как для всех этих веществ подинтегральное выражение (139.29) велико и положительно для части области интегрирования.

Для того чтобы развить полуколичественную теорию диамагнетизма висмута, Джонс предположил, что поверхностями энергий являются эллипсоиды вращения, центры которых совпадают с центрами вертикальных плоских граней зоны; в шести заштрихованных областях (рис. 277) заполненная область простирается во внешние зоны. Таким образом, если ось z совпадает с главной осью кристалла, то поверх-

¹⁾ H. Jones, Proc. Roy. Soc. 144, 225 (1934); 147, 396 (1934).

ности энергии в какой-нибудь из шести областей имеют вид

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_1 k_y^2 + \alpha_8 k_z^2), \quad (139.30)$$

где начало координат находится в центре соответствующей грани. Константы α_1 и α_8 являются, соответственно, отношениями электронной массы к эффективным массам в направлении, перпендикулярном к главной оси, и в направлении вдоль главной оси. Из симметрии главной зоны висмута следует, что эллипсоидальные поверхности противоположных граней могут быть соединены, образуя при этом шесть групп полных эллиптических поверхностей.

Подставив (139.30) в уравнение (139.29), найдём объёмную восприимчивость в направлении оси z , выраженную в системе CGS:

$$\chi = -0,122 \sqrt{\epsilon'_0} \sqrt{\frac{\alpha_1^2}{\alpha_8}} 10^{-6}, \quad (139.31)$$

где ϵ'_0 есть значение (139.30) у границы заполненной области, выраженное в электрон-вольтах. Таким образом, χ имеет наибольшую величину в том направлении, в котором α наименьшая.

Число состояний каждого атома n_a внутри эллипсоидальной поверхности, соответствующей данному ϵ_0 , равно

$$n_a = v_0 \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\epsilon'_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_8}}, \quad (139.32)$$

где v_0 — атомный объём. Этот результат можно получить вычислением объёма эллипсоида и использованием того, что в k -пространстве в единице объёма имеется $2V$ состояний, если V — объём кристалла. Джонс вычислил n_a , учитывая, что температурный коэффициент сопротивления сплава олово — висмут меняет знак по мере добавления олова в висмут, причём оказывается, что нулевое значение коэффициента соответствует наличию 0,13% атомов олова. Каждый атом висмута, который заменяется атомом олова, по видимому, уносит с собой один электрон из перекрывающейся области, так как валентность олова на единицу меньше валентности висмута. Таким образом, если мы предположим, что изменение знака температурного коэффициента соответствует как раз распространению границы заполненной области в первую зону, то отсюда следует, что в чистом висмуте вне внутренней зоны находится по 0,0013 электрона на каждый атом или по 0,0002 электрона на атом в каждой из шести заштрихованных областей, изображённых на рис. 277. Используя (139.32), можно вычислить значение ϵ'_0 и затем подставить $\sqrt{\epsilon'_0}$ в (139.31).

Джонс обнаружил, что значения χ_{\perp} и χ_{\parallel} , измеренные при комнатной температуре и приведённые в таблице VI, могут быть получены

из уравнения (139.34), если предположить, что

$$\alpha_1 \sim 40 \text{ и } \alpha_3 \sim 1.$$

Тот факт, что восприимчивость одинакова для всех направлений, перпендикулярных к главной оси, оправдывает наше предположение о равенстве α в плоскости, перпендикулярной к главной оси.

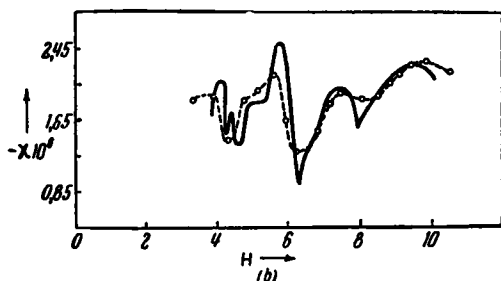
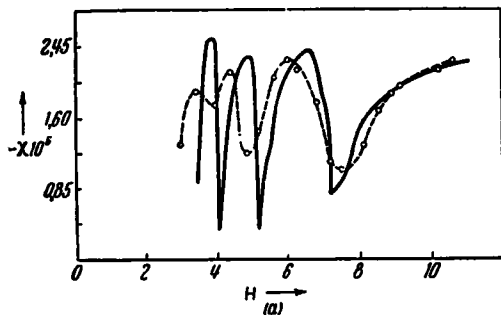


Рис. 278. Сравнение теоретических и экспериментальных значений магнитной восприимчивости висмута в плоскости, перпендикулярной к главной оси, при низких температурах. Кривая *a* соответствует восприимчивости вдоль оси *x* рис. 277, а кривая *b* — вдоль оси *y*. Экспериментальные значения при температуре $1,86^\circ \text{K}$ обозначены кружочками на пунктирных кривых.

перпендикулярных к главной оси. Колебания не наблюдались, когда поле было параллельно главной оси. Следует упомянуть, что кривые на рис. 278, полученные при $1,86^\circ \text{K}$, совершенно подобны кривым, полученным при $14,2^\circ \text{K}$. Это наводит на мысль, что кривые рис. 278 можно с уверенностью сравнивать с теоретически вычисленными кривыми для абсолютного нуля.

Наиболее полное теоретическое рассмотрение магнитной восприимчивости висмута при низкой температуре было выполнено Блэкменом ¹⁾, работа которого основывается на обобщённой теории Пайерлса. Как мы упомянули в предыдущем параграфе, с ростом напряжённости поля абсолютного нуля экспериментально наблюдают колебания магнитной восприимчивости. Например, на рис. 278, *a* и *b*, изображено изменение $-\chi$ при $1,86^\circ \text{K}$ в зависимости от напряжённости поля ²⁾. Рисунок *a* соответствует измерениям при магнитном поле, параллельном оси *x* (рис. 277), а рисунок *b* — при поле в направлении оси *y*. Таким образом, этот эффект неодинаков для разных направлений,

¹⁾ M. Blackman, Proc. Roy. Soc. 166, 1 (1938).

²⁾ W.J. de Haas a. P. M. van Alphen, Leiden Comm., 212 (1931); D. Shoenberg a. M. Z. Uddin, Proc. Roy. Soc. 156, 687 (1936).

То, что при низких температурах магнитная восприимчивость несимметрична относительно главной оси, указывает, что поверхности энергии электронов, вызывающих колебания восприимчивости, не могут описываться такой симметричной функцией, как (139.30), потому что эта функция инвариантна относительно поворотов вокруг оси z . Таким образом, Блэкмен вынужден был предположить, что функция $\epsilon(k)$ для этих электронов имеет следующий вид:

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2), \quad (139.33)$$

где α_1 , α_2 и α_3 — различные константы. На первый взгляд кажется, что это противоречит результатам Джонса. Однако Блэкмен заметил, что число электронов, вызывающих колебания, повидимому, значительно меньше числа электронов, определяющих восприимчивость при высокой

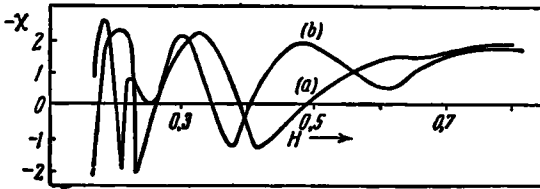


Рис. 279. Магнитная восприимчивость при абсолютном нуле, вычисленная при предположении, что имеется лишь один тип электронов, соответствующих (139.33). Обозначения a и b имеют тот же смысл, что и на рис. 278. Теоретическая кривая рис. 278 была вычислена следующим образом: к значениям ординат кривой данного рисунка были добавлены значения магнитной восприимчивости электронов другого типа, рассмотренного Джонсом.

температуре. Таким образом, эти две группы электронов могут занимать совершенно различные части k -пространства и вносить независимый вклад в полную магнитную восприимчивость. В связи с этим следует подчеркнуть, что зона, изображенная на рис. 277 и на рис. 194, является пятой, а не первой зоной Бриллюэна. Следовательно, весьма вероятно, что имеются три области во внешней зоне, отличные от изображенных на рис. 277, в которых эффективная масса очень велика. Это подтверждается тем фактом, что у теоретических кривых, выведенных для χ Пайерлсом (см. рис. 276) и Блэкменом (рис. 279) при предположении о наличии одного типа электронов, меняется знак ординаты, в то время как экспериментальная восприимчивость всегда отрицательна.

На рис. 279 показана магнитная восприимчивость, вычисленная Блэкменом с помощью (139.33) для температуры абсолютного нуля при значении отношения $\alpha_1/\alpha_2 = 9,8$. Абсциссой является переменная

H/H_0 , где H — напряжённость магнитного поля, а

$$H_0 = \frac{\epsilon'_0}{\beta (\alpha_1 \alpha_2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Здесь ϵ'_0 — энергия Ферми (т. е. средняя энергия электронов, распределённых по статистике Ферми-Дирака), соответствующая нулю (139.33).

Для того чтобы включить в рассмотрение диамагнетизм типа Джонса, Блэкмен добавил к теоретическому значению восприимчивости некоторую константу и подобрал параметры ϵ'_0 , α_1 , α_2 и α_3 таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение с экспериментальными кривыми. На рис. 278 изображены полученные таким образом кривые, соответствующие следующим параметрам: $\alpha_1 = 9,8$, $\alpha_2 = 1,0$, $\alpha_3 = 1,1 \cdot 10^8$, $\epsilon'_0 = 0,019 \text{ eV}$. Число свободных электронов на каждый атом, вычисленное из значения ϵ'_0 для части полосы, ответственной за колебания восприимчивости, равно $1,2 \cdot 10^{-5}$. Эта величина составляет примерно 1% от числа электронов, найденного Джонсом для восприимчивости при комнатной температуре. Как можно видеть из (139.31), отсутствие на опыте колебаний восприимчивости в z -направлении объясняется большим значением α_3 .

§ 140. Спиновый парамагнетизм валентных электронов*. Происхождение парамагнетизма многих простых металлов было впервые объяснено Паули элементарным способом, изложенным в § 29. Значение магнитной восприимчивости, полученной по этой теории, равно

$$\chi = \frac{2\beta^2 g_s (\epsilon'_0)}{V}, \quad (140.1)$$

где β — магнетон Бора, $g_s (\epsilon'_0)$ — плотность уровней энергии для спинов данного направления у границы заполненной полосы, а V — объём металла. Хотя в принципе полагают правильным такое объяснение парамагнетизма, в которое включено предположение о том, что в магнитном поле две системы энергетических состояний с противоположными спинами смещаются друг относительно друга, всё же этот простой расчёт должен быть видоизменён по следующим причинам:

а) Функция плотности уровней $g_s (\epsilon)$ не обязательно та же, что и для свободных электронов.

б) Общая энергия твёрдого тела не может быть выражена членами, содержащими лишь энергию одного электрона, а должна также включать члены для двух электронов. Поэтому обменная и корреляционная энергии зависят от числа электронов, имеющих данное направление спина, и воздействуют на магнитную восприимчивость таким способом, который не может учитываться выражением (140.1).

в) Орбитальный диамагнетизм внутренних заполненных оболочек и валентных электронов, который был изложен в предыдущем параграфе,

по порядку величины сравним со спиновым парамагнетизмом. Диамагнитные члены настолько важны в металлах с только что заполненными d -оболочками или почти полностью заполненными зонами, что они определяют знак магнитной восприимчивости.

Предположим, что мы имеем некоторое распределение электронов, в котором заняты первые $(N+p)/2$ уровней электронов со спином, параллельным полю, и $(N-p)/2$ первых уровней электронов с противоположным спином. Обозначим через $\epsilon(n)$ энергию n -го уровня в отсутствии поля, где n отсчитывается от самого нижнего уровня. Если имеется магнитное поле, то полная энергия в приближении Блоха-Хартри будет:

$$E(p) = \int_0^{\frac{(N-p)}{2}} \epsilon_s(n) dn + \int_0^{\frac{(N+p)}{2}} \epsilon_s(n) dn - p\beta H_z. \quad (140.2)$$

При разложении этого выражения в ряд по p необходимо сохранить только члены первых порядков, так как мы интересуемся случаем, при котором p/N мало.

В результате получим:

$$E(p) \cong E(0) + \frac{p^2}{4} \left(\frac{d\epsilon}{dp} \right)_{p=0} = N - p\beta H_z. \quad (140.3)$$

Мы оценим и добавим к (140.3) члены, описывающие взаимодействие свободных электронов.

Можно напомнить, что обменная энергия появляется при взаимодействии электронов с параллельными спинами. Если имеется одинаковое число электронов с обоими спинами, то обменная энергия на один электрон будет равна (см. § 75)

$$\epsilon_e = - \frac{3^{\frac{4}{3}} e^2}{2\pi^{\frac{1}{3}}} n_0^{\frac{1}{3}}, \quad (140.4)$$

где n_0 — полная плотность электронов. Эта величина может быть выражена через радиус r_s эквивалентной сферы, и тогда она равна:

$$-0,458 \frac{e^2}{r_s}. \quad (140.5)$$

Если имеется $(N+p)/2$ электронов одного спина и $(N-p)/2$ противоположного, то выражение для полной обменной энергии имеет следующий вид:

$$E_e(p) = - \left[\frac{(N-p)}{2} \left(\frac{N-p}{N} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{(N+p)}{2} \left(\frac{N+p}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \frac{0,458 e^2}{r_s}. \quad (140.6)$$

При разложении этого выражения в ряд по степеням p получим:

$$E_e(p) = -N \frac{0,458e^2}{r_s} - \frac{2}{9} \frac{p^2}{N} \frac{0,458e^2}{r_s} \quad (140.7)$$

Мы предположим, что корреляционная энергия появляется только для электронов с противоположными спинами по причине, изложенной в § 76. Тогда получим выражение для корреляционной энергии в виде функции от p :

$$E_c(p) = -e^2 \left\{ \frac{(N-p)}{2} f \left(\left(\frac{N}{N+p} \right)^{\frac{1}{3}} r_s \right) + \right. \\ \left. + \frac{(N+p)}{2} f \left(\left(\frac{N}{N-p} \right)^{\frac{1}{3}} r_s \right) \right\} \cong \\ \cong -e^2 \left\{ Nf(r_s) + f'(r_s) \frac{5r_s}{9} \frac{p^2}{N} + \frac{1}{18} f''(r_s) r_s^2 \frac{p^2}{N} \right\}, \quad (140.8)$$

где

$$f = \frac{0,283}{r_s + 5,1a_h}.$$

Обычно член, содержащий f' , по крайней мере в десять раз больше, чем член, содержащий f'' .

Комбинируя уравнения (140.3), (140.7) и (140.8), получим значение полной энергии

$$E_t(p) = E_t(0) + \alpha \frac{p^2}{N} - p\beta H_z, \quad (140.9)$$

где

$$\alpha = \frac{N}{4} \left(\frac{d\varepsilon}{dp} \right)_{p=\frac{N}{2}} - \frac{2}{9} \frac{0,458}{r_s} e^2 - \frac{5}{9} f'(r_s) r_s e^2 - \frac{1}{18} f''(r_s) r_s^2 e^2. \quad (140.10)$$

Выражение (140.9) имеет минимум для значения p , удовлетворяющего уравнению

$$2\alpha p = N\beta H_z \quad (140.11)$$

или

$$p = N \frac{\beta H_z}{2\alpha}.$$

Если это выражение подставить в уравнение (140.9), то получим:

$$E_t(H_z) = E_t(0) - N \frac{\beta^2 H_z^2}{4\alpha}. \quad (140.12)$$

Следовательно, магнитная восприимчивость равна:

$$\chi = n_0 \frac{\beta^2}{2\alpha}. \quad (140.13)$$

Это выражение сведётся к уравнению (140.1), если пренебречь обменным и корреляционными членами, так как

$$g_s(\epsilon') = \left(\frac{dp}{d\epsilon} \right)_{p=\frac{N}{2}}.$$

Слагаемые в выражении для α приведены в таблице LXXXI для натрия и лития. Хотя первое слагаемое самое большое, остальными слагаемыми пренебречь нельзя. Значения полной магнитной восприимчивости, определяемые по уравнению (140.13), приведены в той же таблице. Кроме того, даны значения диамагнетизма свободных электронов и диамагнетизма внутренних заполненных оболочек. Значения восприимчивости для свободных электронов получены из уравнения (139.29) и соотношения $\epsilon = h^2 k^2 / 2m^*$, причём используются теоретические значения m^* . Влияние обменного члена на диамагнетизм свободных зарядов не было учтено, так как соответствующее выражение для корреляции не может быть вычислено. Относительно малый член диамагнетизма ионного остова взят из книги Ван-Флека.

Наблюдаемые и вычисленные значения магнитной восприимчивости хорошо согласуются для натрия, но для лития вычисленные значения несколько больше, чем наибольшие экспериментальные значения. Согласно в первом случае подтверждает общий вывод, что электроны в натрии с высокой степенью приближения можно рассматривать совершенно свободными, в то время как несовпадение во втором случае указывает, что соотношение $\epsilon = h^2 k^2 / 2m^*$ неточно. Повидимому, наиболее разумной причиной этого несоответствия является сравнительно малый член, содержащий k^4 , который обуславливает уменьшение плотности уровней на границе заполненной области и ведёт к соответствующему уменьшению парамагнетизма.

Таблица LXXXI. Члены уравнения (140.10) для натрия и лития и значение магнитной восприимчивости по уравнению (140.13) (Величины в первой части таблицы выражены в eV, а во второй — в единицах объёмной магнитной восприимчивости в системе CGS, умноженных на 10^6).

	$N(dz/dp) / 4 = \frac{\epsilon'_0}{3}$	Обменный член	Корреляционный член	Сумма	
Li	1,02	-0,86	0,19	0,35	
Na	1,12	-0,70	0,19	0,61	
	$\frac{n_0 \beta^2}{2\pi}$	Ионный остов	Диамагнетизм	Сумма	Экспериментальное значение
Li	3,54	-0,05	-0,17	3,32	1,4 — 2,0
Na	1,11	-0,18	-0,23	0,72	0,63

Интересно отметить, что обменная энергия становится всё более отрицательной по мере увеличения p [ср. (140.6)]. Это показывает, что обменное взаимодействие благоприятствует упорядочению спинов. Это стремление к ферромагнетизму обычно в достаточной степени компенсируется тем, что и энергия Ферми и корреляционная энергия увеличиваются с ростом p . Переход от парамагнетизма к ферромагнетизму может произойти лишь тогда, когда a сделается отрицательной, так как в этом случае (140.11) соответствует не максимуму, а минимуму. Блох¹⁾ отметил, что для достаточно больших значений r_s обменный член становится больше, чем член Ферми, так как первый уменьшается, как $1/r_s$, а второй — как $1/r_s^2$. Не учитывая корреляционного члена, найдём из (140.10), что это произойдёт при

$$r_s > 6,03 \frac{m}{m^*} a_h.$$

Предельное значение r_s для совершенно свободных электронов, примерно соответствующее $6a_h$, больше, чем значение для любого из щелочных металлов. Этот факт, а также и то, что корреляционная энергия не благоприятствует упорядочению спинов, позволяет нам с уверенностью сказать²⁾, что ферромагнетизм металлов переходного типа нельзя связать с почти свободными электронами.

§ 141. Парамагнитные соли. Теория свойств парамагнитных редких земель и солей элементов группы железа хорошо развита в тех случаях, в которых парамагнитные ионы настолько широко разделены, что полосы, соответствующие их электронам, являются узкими и справедливо приближение, использующее функции атомарного типа. Мы не будем здесь обсуждать детали этого довольно специального предмета, а отошлём читателя к первоисточникам³⁾.

§ 142. Макроскопические поправки и поправки на эффективное поле. Предположим, что в электромагнитное поле подобран так, что поле в данной точке пустого пространства равняется H' . Если затем мы заполним пространство магнетиком, то ориентирующее поле, которое действует на атомные диполи, не равно больше H' , так как добавляется поле магнетика. Часть этой разницы $H - H'$, а именно поле

1) F. Bloch, Z. Physik. **57**, 545 (1929).

2) См. E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).

3) См. следующие книги и статьи: Van Vleck, *цит. выше*; W. G. Penney a. R. Schlapp, Phys. Rev. **41**, 194 (1932); **42**, 666 (1932); W. G. Penney, Phys. Rev. **43**, 485 (1935); A. Frank, Phys. Rev. **39**, 119 (1932); **48**, 765 (1935); J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208 (1932); O. M. Jordan, Phys. Rev. **45**, 87 (1934); F. H. Spedding, Journ. Chem. Phys. **5**, 316 (1937); A. Siebert, Physica **3**, 85 (1936); **4**, 138 (1937). Обзор данного вопроса был сделан Ван-Флеком (J. H. Van Vleck, Reports of the Strassbourg Conference (1939). [См. также С. А. Альтшулер, Е. К. Завойский и Б. М. Козырев, ЖЭТФ **17**, 1122 (1947); Е. Завойский, ЖЭТФ **16**, 603 (1946); С. Г. Салихов, ЖЭТФ **17**, 1070 (1947); С. Шалыт, ЖЭТФ **15**, 246 (1945); И. Г. Шапошников, ЖЭТФ **17**, 824 (1947). (Прим. ред.)]

размагничивания, может быть описана классическими методами. Такое поле связано с распределением эффективного поверхностного магнитного заряда, индуцированного в магнетике и определяемого геометрической формой образца. Это поле обычно меняется от точки к точке даже тогда, когда H' постоянно и остаётся неизменным для образцов, имеющих одну из нескольких возможных форм. В этих случаях поправка может быть записана следующим образом:

$$\Delta H_d = DM, \quad (142.1)$$

где M — магнитный момент, а D — константа размагничивания. D равно -4π для тонкого длинного стержня, ось которого параллельна полю, и $-4\pi/3$ для сферы. Значения для других случаев были даны Стонером¹⁾. Поправкой (142.1) в веществах с малой магнитной восприимчивостью можно пренебречь, так как относительная ошибка, сделанная при этом пренебрежении, будет порядка χ .

При некоторых условиях следует рассмотреть другой тип поправочного поля. Предположим, например, что мы имеем дело с плотным парамагнитным молекулярным газом с молекулярной восприимчивостью χ_a . Магнитный момент единицы объёма в этом случае не равен просто

$$\frac{N}{V} \chi_a H, \quad (142.2)$$

где H — поле с поправкой на размагничивание; оно будет ещё изменено из-за взаимодействия между молекулярными магнитами. Если H_1 — среднее эффективное магнитное поле, действующее на данную молекулу, то $\chi_a H_1$ — средний магнитный момент, рассчитанный на каждую молекулу, а магнитный момент единицы объёма

$$M = n_0 \chi_a H_1, \quad (142.3)$$

где $n_0 = N/V$. Для того чтобы использовать это выражение, мы должны знать соотношение между H и H_1 . Лоренц²⁾ первый вывел соотношение такого рода. Он получил формулу

$$H_1 = H + \frac{4\pi}{3} M \quad (142.4)$$

на основе следующих предположений:

а) Молекулы расположены либо изотропно, либо по типу кубической решётки.

б) Относительная ориентация магнитных моментов статистически одинакова как для близких, так и для удалённых молекул.

Предположение б) аналогично предположению, сделанному в теории упорядочения твёрдых растворов Брэгга-Вильямса (§ 124). Если

1) E. C. Stoner, *Magnetism and Atomic Structure*, New York, 1934.

2) Г. А. Лоренц, *Теория электронов*. ОНТИ, 1934.

уравнение (142.4) подставить в уравнение (142.3), то мы получим:

$$M = \frac{n_0 \chi_a}{1 - \frac{4\pi}{3} n_0 \chi_a} H. \quad (142.5)$$

Таким образом, магнитная восприимчивость единицы объёма равна:

$$\chi = n_0 \frac{\chi_a}{1 - \frac{4\pi}{3} n_0 \chi_a}. \quad (142.6)$$

Следует отметить, что с точки зрения электронной теории это и последующее изложение теории эффективного поля неявно предполагает, что магнитные величины можно описать в приближении, использующем волновые функции атомарного и молекулярного типов. Таким образом, это изложение имеет смысл только при наличии узких полос.

Теория Лоренца не вполне удовлетворительна по той же причине, по которой неудовлетворительна теория упорядочения Брэгга-Вильямса, так как в ней не принято во внимание, что ближние соседи располагаются упорядоченно чаще, чем отдалённые. Мы рассмотрим две попытки улучшения теории.

Онзагер¹⁾ следующим образом видоизменил метод Лоренца для вычисления χ . Лоренц с целью упростить вычисления описывал воображаемую сферу около данной молекулы и получил член $4\pi M/3$ в уравнении (142.4), рассматривая составляющие поля, создаваемые молекулами внутри и вне сферы. Делая это, он предположил, что имеется однородное намагничение вещества. Онзагер допустил, что эта сфера имеет физический смысл реального объёма, внутри которого содержатся молекулы. Кроме того, он сделал два следующих предположения:

а) Поле намагничения в магнетике вне сферы не является однородным, а совпадает с полем около полой сферы, внутри которой помещён магнитный диполь величины m . Одна часть поля намагничения M_H индуцируется постоянным приложенным полем H и остаётся постоянной. Остальные части вызываются диполем и меняются при изменении направления диполя.

б) Поле H_i внутри полости, без учёта дипольного поля молекулы, является ориентирующим полем, действующим на молекулу. H_i равно сумме внешнего поля H (с поправкой на размагничение) и поля, возникающего из-за намагничения вне сферы. Вторая часть в H_i аналогична члену $4\pi M/3$ в формуле Лоренца (142.4).

В том случае, когда m — константа, H_i можно определить как решение уравнения Лапласа

$$H_i = H + \frac{\mu - 1}{2\mu + 1} H + \frac{2(\mu - 1)}{(2\mu + 1)a^3} m, \quad (142.7)$$

¹⁾ L. On s a g e r, Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).

где μ — магнитная проницаемость, а a — радиус сферической полости. Второй член, который появляется из-за намагничивания внешней среды, вызванного полем H , может быть преобразован к виду

$$\frac{4\pi\chi}{8\pi\chi + 3}, \quad (142.8)$$

где χ — макроскопическая восприимчивость $(1 - \mu)/4\pi$. Этот член должен быть сравнен с соответствующим членом формулы Лоренца

$$\frac{4\pi\chi}{3}. \quad (142.9)$$

Третий член в (142.7) изображает поле диполя, которое всегда параллельно m . Если m — константа, то оно не сказывается на ориентирующей силе, поэтому не является существенным и может быть опущено. Таким образом,

$$H_I = \left(1 + \frac{4\pi\chi}{8\pi\chi + 3}\right) H. \quad (142.10)$$

Следует отметить, что H_I приближается к предельному значению $3H/2$, когда магнитная восприимчивость становится большой, так как тогда поле вытесняется из полости. В лоренцовском приближении подобного эффекта не имеется.

Если (142.10) подставить в (142.3), то получим неявное уравнение для определения χ :

$$\chi = \left(1 + \frac{4\pi\chi}{8\pi\chi + 3}\right) n_0\chi_a. \quad (142.11)$$

Это уравнение решается относительно χ :

$$\chi = \frac{3}{16\pi} \left[-1 + 4\pi n_0\chi_a + \left(1 + \frac{8\pi}{3} n_0\chi_a + 16\pi^2 n_0^2 \chi_a^2\right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (142.12)$$

Соотношения (142.6) и (142.12) совпадают вплоть до членов $(n_0\chi_a)^2$, и если $(n_0\chi_a)$ значительно меньше единицы, то они приводят почти к тождественным результатам. Однако в области, где $(n_0\chi_a)$ близко к единице, (142.6) и (142.12) приводят к разным значениям. Если $n_0 4\pi\chi_a/3$ стремится к единице, то лоренцовское выражение (142.6) стремится к бесконечности, в то время как выражение Онзагера остаётся конечным и равным $3(1 + \sqrt{3})/8\pi$. Это различие весьма существенно, когда атомная восприимчивость удовлетворяет закону Кюри

$$\chi_a = \frac{C}{T},$$

так как тогда при низких температурах χ_a становится большой. Если бы уравнение (142.5) было правильным и $n_0 4\pi\chi_a/3$ равнялось бы единице, то M было бы отлично от нуля даже в отсутствии поля. Так

как такой эффект соответствует ферромагнетизму, то это означает, что теория Лоренца подразумевает наличие ферромагнетизма при достаточно низкой температуре у веществ, подчиняющихся закону Кюри. С другой стороны, уравнение Онзагера не приводит к ферромагнетизму, так как

$$\chi \sim \frac{3}{2} N\chi_a$$

для больших значений χ_a . Простое вычисление, в котором берётся за основу формула Лоренца, показывает, что ферромагнитная точка Кюри для большинства парамагнитных солей должна лежать в окрестности $0,1^\circ\text{K}$. Хотя некоторые из этих солей становятся ферромагнитными вблизи температуры $0,1^\circ\text{K}$, Ван-Флек¹⁾ полагает, что такой ферромагнетизм должен быть приписан обменным силам, которые будут описаны в следующем параграфе. Поэтому экспериментальные результаты, повидимому, подтверждают видоизменение теории Лоренца, предложенное Онзагером.

Ван-Флек вывел другое соотношение, справедливое при высоких температурах и имеющее более строгое обоснование, чем формулы Лоренца или Онзагера. Он ввёл в гамильтоннан член, учитывающий взаимодействие магнитных диполей для кристалла парамагнетика того типа, который описан в предыдущем параграфе, и вычислил влияние этого эффекта на сумму состояний, используя метод разложения в ряд по $1/T$. Если предположить, что атомная восприимчивость χ_a удовлетворяет уравнению

$$\chi_a = \frac{\tau}{3T}, \quad (142.13)$$

где

$$\tau = \frac{g^2 \beta^2 J(J+1)}{k},$$

то уравнение Ван-Флека для χ может быть записано в виде

$$\chi = \frac{\tau}{3T} \left[1 + \frac{4\pi}{3k} \frac{1}{T} + \left(\frac{4\pi}{9k} \right)^2 \frac{1}{T^2} - \frac{\delta}{T^2} + \dots \right], \quad (142.14)$$

где

$$\delta = \frac{Q\tau^2}{9} \left(1 + \frac{3}{8} \frac{1}{J(J+1)} \right). \quad (142.15)$$

Здесь Q — целое число, по порядку величины равное 10, зависящее от кристаллической структуры. Если разложить формулу Онзагера для χ в ряд и подставить в уравнение (142.14) значение Q , подходящее для модели Онзагера, то оба выражения будут тождественны вплоть до членов, выписанных в (142.14). С другой стороны, формула Лоренца даёт другое выражение для членов, изменяющихся как $1/T^2$. Таким образом, формула Онзагера более точна, когда T/τ больше единицы.

1) J. H. Van Vleck, Journ. Chem. Phys. 5, 320 (1937).

Уравнение (142.14) нельзя использовать при низких температурах, следовательно, невозможно проверить в этой области с помощью непосредственного вычисления суммы состояний справедливость формулы Онзагера.

Ван-Флек распространил (142.14) на случай расщепления уровней парамагнитного иона полями кристаллической решётки. Эта работа здесь не рассматривается.

Одно из самых непосредственных подтверждений теории эффективного поля Онзагера-Ван-Флека получается при её приложении к полярным жидкостям и молекулярным твёрдым телам¹⁾. У этих веществ молекулы имеют постоянные электрические дипольные моменты, так что предыдущая теория с небольшим видоизменением может быть использована для рассмотрения их электрических свойств. Так как относительная величина электрической поляризуемости при соответствующей температуре по порядку величины в тысячу раз больше, чем магнитная поляризуемость, то в случае электрических диполей значительно повышается температура, при которой становится существенным вид местного поля. Если бы формула Лоренца была справедлива, то эти вещества должны были бы давать электрический аналог ферромагнетизма в тех случаях, когда молекулярные силы упорядочения, отличные от сил взаимодействия диполей, относительно малы. В действительности же, в тех случаях, когда следует ожидать проявления этого эффекта, он не наблюдается. Например, можно оценить, что электрическая точка Кюри для HCl должна быть примерно 260° K, в то время как до 100° K не наблюдалось никакой аномалии. При этой температуре молекулярная переориентация (см. § 125) останавливается.

§ 143. Ферромагнетизм. Теория ферромагнетизма развивалась постепенно, с двух различных точек зрения, а именно из приближения, исходящего из функций атомарного типа, и из зонного приближения. Исследование, исходящее из атомарного приближения, имело значение главным образом для понимания сил упорядочения спинов в ферромагнетиках, в то время как зонное приближение, обсуждённое в § 101, имело качественное значение для рассмотрения соотношения между электронами проводимости и электронами *d*-оболочки. Первые три части этого параграфа будут посвящены атомарному приближению, а четвертая — связи между атомарным и зонным приближениями.

Имеется тесная связь между атомной теорией ферромагнетизма и теорией упорядочения сплавов, изложенной в гл. XIV. Теория ферромагнетизма, которая была развита первой, даже послужила образцом для второй. Как мы увидим, ферромагнитное состояние, подобно упорядоченному состоянию сплавов, имеет меньшую энтропию по сравнению с другими возможными состояниями. Следовательно, оно может осуществиться лишь при малых энергиях (низких температурах).

1) J. H. Van Vleck, Journ. Chem. Phys. 5, 320 (1937).

а) *Теория Вейсса*. Как мы видели в предыдущем параграфе, между внешним магнитным полем и эффективным полем имеет место соотношение, выведенное Лоренцом:

$$H_i = H + \frac{4\pi}{3} M, \quad (143.1)$$

где M — магнитный момент единицы объёма. Это соотношение может соответствовать ферромагнетизму, если в некоторой области температур атомная магнитная восприимчивость становится весьма большой. При этом условии магнитная восприимчивость χ , связанная с χ_a уравнением

$$\chi = n_0 \frac{\chi_a}{1 - \frac{4\pi n_0 \chi_a}{3}}, \quad (143.2)$$

где n_0 — плотность частиц, обращается в бесконечность, когда $4\pi n_0 \chi_a / 3 = 1$. Следовательно, магнитный момент единицы объёма может быть отличным от нуля даже в отсутствии поля. Восприимчивость χ_a удовлетворяет этому условию при достаточно низкой температуре, если она подчиняется закону Кюри

$$\chi_a = \frac{A}{T}. \quad (143.3)$$

Таким образом достаточно (143.1) и (143.3) для объяснения ферромагнетизма. Однако, если даже формула Лоренца была бы точна, чего нет на самом деле по причинам, изложенным в предыдущем параграфе, то всё же она не смогла бы объяснить ферромагнетизм железа, кобальта и никеля, так как разумные значения A слишком малы. Так, например, если мы используем соотношение

$$A = \frac{\beta^2 g^2 J(J+1)}{3k}, \quad (143.4)$$

введённое в связь с теорией парамагнетизма, и припишем J и g обычные значения для атомов, то ферромагнетизм следует ожидать лишь при температуре ниже 1°K .

Вейсс¹⁾ произвольно обошёл эти трудности и предположил, что в ферромагнитных материалах имеет место соотношение

$$H_i = H + \alpha M, \quad (143.5)$$

где α — константа, по порядку величины равная 10^4 . Кроме того, он предположил, что атомный магнитный момент m связан с H_i уравнением (137.25):

$$m(H) = \beta g J B_J \left(\frac{H_i \beta g}{kT} \right), \quad (143.6)$$

1) P. Weiss, Journ. phys. 6, 667 (1907); ср. Stoner, *цит. выше*.

обобщающнм (143.3) для сильных полей. Соотношения (143.5) и (143.6) приводят к следующему неявному уравнению относительно **M**:

$$M(H) = n_0 \beta g J B_J \left(\frac{\beta g (H + \alpha M)}{kT} \right). \quad (143.7)$$

В своей оригинальной работе Вейсс использовал классический аналог функции B_J , который можно получить из B_J , когда βg стремится к нулю, а J — к бесконечности, так чтобы произведение $\beta g J$ оставалось конечным.

Уравнение (143.7) эквивалентно системе уравнений

$$\frac{M}{M_\infty} = B_J(\eta), \quad (143.8a)$$

$$\eta = \frac{\beta g H}{kT} + \left(\frac{\alpha \beta g M_\infty}{kT} \right) \frac{M}{M_\infty}, \quad (143.8b)$$

где M_∞ обозначает намагниченность насыщения. Корни этих уравнений, которые могут быть получены графически, как это показано на рис. 280, изображены на рис. 281.

Уменьшение M/M_∞ с увеличением температуры изображается непрерывной кривой, поэтому исчезновение ферромагнетизма при нагревании является по теории Вейсса переходом второго рода. Выпишем температуру Кюри, при которой **M** обращается в нуль:

$$\theta = \frac{\alpha \beta g M_\infty}{k} \frac{J+1}{3}. \quad (143.9)$$

Так как для обычных ферромагнитных металлов M_∞ по порядку величины равно 1000 гаусс, то значение θ , определённое из (143.9), порядка 0,1 α . Следовательно, для того чтобы теория Вейсса соответствовала опыту, α по порядку величины должно равняться 10⁴.

На рис. 281 экспериментальные значения M/M_∞ для железа, кобальта и никеля, измеренные при разных T/θ_C , сравнены с теоретическими кривыми, вычисленными для нескольких значений J . Из рисунка видно, что кривая для $J = \frac{1}{2}$ лучше всего совпадает с эксперимен-

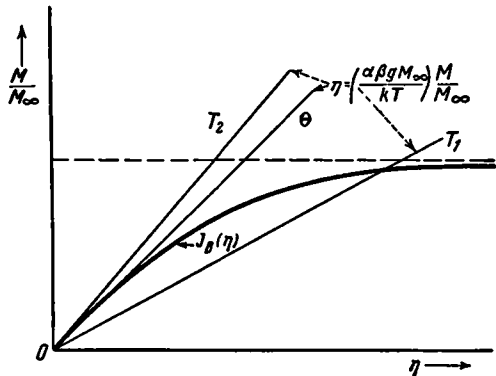


Рис. 280. На рисунке схематически показан метод нахождения корней уравнений (143.8a) и (143.8b). Прямые линии соответствуют (143.8b) для разных температур, причём $T_2 > T_1 > T_0$. Кривая соответствует уравнению (143.8a). Предполагается, что H равно нулю, хотя в таком масштабе аддитивная константа уравнения (143.8b) для обычных значений H всё равно не была бы видна на этом рисунке.

тальными значениями. Это наводит на мысль, что ферромагнетизм почти полностью обусловлен спинами электронов. Такой вывод подтверждается также тем, что гиромагнитное отношение равно почти 2 (см. § 101).

Магнитная восприимчивость выше температуры Кюри может быть получена из уравнения, аналогичного уравнению (143.2) теории Лоренца, а именно

$$\chi = n_0 \frac{\chi_a}{1 - a n_0 \chi_a}. \quad (143.10)$$

Если величину $n_0 \chi_a$, которую можно получить из (143.6),

$$n_0 \chi_a = \frac{1}{a} \frac{\Theta}{T}, \quad (143.11)$$

подставить в уравнение (143.10), то получим соотношение, известное под именем закона Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{\Theta}{a(T - \Theta)}. \quad (143.12)$$

Магнитные восприимчивости в области парамагнетизма были исследованы Вейссом¹⁾ и сотрудниками. На рис. 28 (глава I) изображена зависимость $1/\chi$ от температуры для железа и никеля. Если бы уравнение (143.12) было в точности справедливым, то кривые рис. 28 должны были быть прямыми; на самом деле, они почти прямые. Кроме того, кривая для железа разрывна из-за появления γ -фазы. Вейсс и Фукс заметили²⁾, что кривые для кобальта и никеля могут быть хорошо аппроксимированы рядом прямых линий в отдельных областях температур. По этой причине можно было бы прийти к заключению, что выше температуры Кюри ферромагнитные материалы обладают несколькими магнитными аллотропическими фазами и что в каждой области температур, в которой данная фаза устойчива, справедлив свой закон Кюри-Вейсса. Более разумным объяснением является предположение, что закон Кюри является грубой аппроксимацией более точного уравнения. Это утверждение получает обоснование в совсем недавних теоретических работах, которые будут изложены ниже.

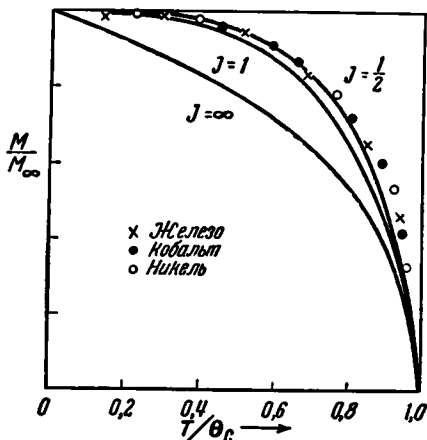


Рис. 281. Сравнение экспериментальных значений намагничивания при насыщении железа, кобальта и никеля с теоретическими значениями для различных J . Теоретическая кривая для $J=1/2$ лучше всего удовлетворяет экспериментальным значениям.

¹⁾ P. Weiss, Journ. phys. 5, 129 (1924).

²⁾ G. Fоех, Ann. Phys. 5, 129 (1924).

На основе теорий Вейсса¹⁾ можно рассмотреть магнито-калорические эффекты. Вейсс постулировал, что энергия намагничения связана с магнитным моментом M уравнением

$$E_m = \int_0^M H_t \cdot dM, \quad (143.13)$$

где H_t — эффективное поле. В этом уравнении неявно предполагается, что гипотетическое эффективное поле H_t является действительным магнитным полем.

Если мы подставим соотношение (143.5) в (143.13), то в отсутствии внешнего поля получим

$$E_m = -\frac{1}{2} \alpha M^2. \quad (143.14)$$

Отсюда найдём удельную теплоту намагничения

$$c_m = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\rho} \frac{dM^2}{dT}, \quad (143.15)$$

где ρ — плотность. Так как M изменяется наиболее быстро перед точкой Кюри и равно нулю выше её, то удельная теплота достигает максимума при температуре Кюри, а затем, если бы уравнение (143.15) осталось справедливым, скачком спала бы до нуля. Хотя площади, ограниченные теоретической и экспериментальной кривыми удельной теплоты намагничения, имеют один и тот же порядок величины, вид этих двух кривых различен, так как удельная теплота намагничения наблюдается выше точки Кюри. Этот эффект изображён на рис. 17 и рис. 29 (глава I). Он наибольший для железа, но им нельзя пренебречь и в кобальте и никеле. Можно напомнить, что подобное несоответствие имеет место между экспериментальными значениями удельной теплоты и значениями, предсказанными на основе теории упорядочения Брэгга-Вильямса. Качественно это несоответствие может быть устранено, если принять во внимание ближний порядок. Таким образом мы можем сделать заключение, что часть ошибок в теории Вейсса происходит из-за того, что не была принята во внимание связь между магнитными моментами соседних атомов.

б) *Теория Гайзенберга.* Гайзенберг²⁾ показал, что на языке квантовой механики вейссовской теории эффективного поля можно дать простое и непосредственное объяснение. На следующем простом примере можно продемонстрировать основные положения его работы, исходящей из приближения Гайтлера-Лондона.

¹⁾ См. Stoner, *цит. выше.*

²⁾ W. Heisenberg, *Z. Physik* 49, 619 (1928).

Допустим, что на расстоянии r_{ab} находятся два атома A и B , имеющих по одному электрону ¹⁾. Обозначим волновые функции атомов через ϕ_a и ϕ_b , а энергии свободных атомов через ϵ . Кроме того, мы предположим, что эти состояния атомов имеют нулевой орбитальный момент, и, следовательно, все магнитные моменты связаны со спинами. Тогда можно записать в очевидных обозначениях возможные антисимметричные функции полной системы

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] [\eta_1(1)\eta_2(-1) - \eta_1(-1)\eta_2(1)], \\ \Psi_{II} &= [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \left\{ \begin{aligned} &[\eta_1(1)\eta_2(1)] \\ &[\eta_1(1)\eta_2(-1) + \eta_1(-1)\eta_2(1)] \\ &[\eta_1(-1)\eta_2(-1)]. \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (143.16)$$

Первая из этих волновых функций имеет сингулетный уровень с нулевым результирующим спином, а другие три являются функциями триплетного состояния со спиновым квантовым числом S , равным единице. Очевидно, что второй ряд состояний является аналогом системы ферромагнитных состояний твёрдых тел. Мы допустим, что потенциал взаимодействия между атомами может быть записан в виде

$$V_{ab} = \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}}, \quad (143.17)$$

где r_{12} — расстояние между электронами, а r_{1a} и r_{2a} — расстояния между данным ядром и электроном другого атома. Энергии двух типов состояний (143.16) соответственно равны

$$\left. \begin{aligned} E_I &= E_c + J_e, \\ E_{II} &= E_c - J_e, \end{aligned} \right\} \quad (143.18)$$

где

$$E_c = 2\epsilon + \int |\phi_a(1)|^2 V_{ab} |\phi_b(2)|^2 d\tau_{12} \quad (143.19)$$

— сумма энергий свободных атомов и кулоновской энергии, а

$$J_e = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2)V_{ab}\phi_a(2)\phi_b(1)d\tau_{12} \quad (143.20)$$

— обменный интеграл. Следует отметить, что если функции ϕ_a и ϕ_b были бы ортогональны, то в интегралах (143.19) и (143.20) V_{ab} можно было бы заменить на e^2/r_{12} . Из уравнений (143.18) видно, что магнитное состояние Ψ_{II} в энергетическом отношении более устойчиво, чем Ψ_I , если только J положительно.

Уравнения (143.18) могут быть переписаны в другом виде, который характерен для теории ферромагнетизма. Квадрат оператора пол-

¹⁾ Случай, когда атомы имеют больше, чем один электрон, был рассмотрен Ван-Флеком (J. H. Van Vleck, Journ. Chem. Phys. 6, 105 (1938)).

ного спина

$$\Sigma^2 = (\sigma_1 + \sigma_2)^2 \quad (143.21)$$

является интегралом движения в каждом из состояний Ψ_I и Ψ_{II} с собственными значениями $\hbar^2 S(S+1)$, где S равно соответственно нулю или единице. Развернём в (143.21) квадрат суммы

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1 \cdot \sigma_2. \quad (143.22)$$

Так как спиновый момент количества движения каждого электрона — тоже интеграл движения, с собственным значением $3\hbar^2/4$, то это значит, что $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ — также интеграл движения с собственным значением $-3\hbar^2/4$, когда $S=0$, и $\hbar^2/4$, когда $S=1$. Используя оператор (143.21), мы можем переписать (143.18) в операторной форме

$$E = E_c + J_e \left(1 - \frac{\Sigma^2}{\hbar^2} \right), \quad (143.23)$$

или, используя (143.22), запишем (143.23) в виде:

$$E = E_c - \frac{J_e}{2} - J_e \frac{2\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\hbar^2}. \quad (143.24)$$

Если мы примем во внимание, что магнитный момент электрона μ равен $-2\beta\sigma/\hbar$, то можно следующим образом переписать часть уравнения (143.24), зависящую от спинов:

$$\frac{J_e}{2\beta^2} \mu_1 \cdot \mu_2. \quad (143.25)$$

Таким образом, не считая зависимости J_e от межутомного расстояния, энергия системы определяется относительной ориентацией спинов электронов. Необходимо подчеркнуть, что эта энергия взаимодействия в основном является электростатической. Спин электрона входит в рассмотрение главным образом как следствие принципа Паули.

Бете¹⁾ провёл простой качественный анализ условий, при которых J_e с наибольшей вероятностью имеет данный знак. Предположим, что функции ψ_a и ψ_b не имеют узлов в той области, где они заметно перекрываются. Тогда можно предположить, что произведение $\psi_a(1)\psi_b(1)$ всюду положительно. Это условие всегда будет удовлетворено, если ψ_a и ψ_b — функции s -состояния, имеющие узлы вблизи ядер. Но оно будет также удовлетворено в других случаях, если узловые поверхности не лежат вблизи средней точки линии, соединяющей центры двух атомов. При этом условии существенно положительные члены

$$\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (143.26)$$

¹⁾ Бете, Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, 1935.

благоприятствуют появлению ферромагнетизма, в то время как отрицательные члены

$$-\frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} \quad (143.27)$$

действуют в противоположном направлении. Когда произведение $\psi_a \psi_b$ очень велико в малом объёме, то переменный член e^2/r_{12} в (143.26) больше, чем когда $\psi_a \psi_b$ мало в большом объёме. Более того, выражение (143.27) наименьшее, когда перекрывающаяся область находится настолько далеко от ядер, насколько это возможно. Следовательно, J будет положительным с наибольшей вероятностью, если: а) расстояние r_{ab} достаточно велико по сравнению с радиусами орбит и б) волновые функции сравнительно малы вблизи ядер. В обоих этих случаях произведение $\psi_a \psi_b$ мало у ядер и велико вблизи средней точки между атомами. Условие б) лучше всего удовлетворяется, когда орбитальное

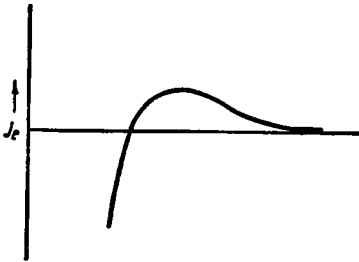


Рис. 282. Зависимость J_e от межатомного расстояния r .

квантовое число L велико, так как волновая функция изменяется вначале как r^L . Следовательно, нужно ожидать, что J будет положительным для взаимодействия между незаполненными оболочками d - или f -электронов, когда межатомное расстояние велико по сравнению с атомным радиусом. Эти условия удовлетворяются для атомов в металлах группы железа и типа редких земель, у которых межатомные расстояния определяются главным образом валентными s - p -электронами.

Ниже мы увидим, что этот качественный аргумент можно применить к таким металлам, так как взаимодействие между d -оболочками может быть представлено как сумма взаимодействий между парами атомов.

Из основ предыдущего рассмотрения следует, что знак J_e должен зависеть от отношения x между радиусом орбиты и межатомным расстоянием. Характер такой зависимости изображён на рис. 282. Если x близко к единице, то J_e должно быть отрицательным; если x велико, то J_e может быть положительным. Следует лишь отчётливо указать, что рассуждения Бете не являются исчерпывающими; так, двухатомные молекулы O_2 и NO , имеющие постоянные магнитные моменты, недостаточно хорошо удовлетворяют изложенным выше условиям.

Можно показать¹⁾, что в приближении Гайтлера-Лоидона полная энергия любого числа электронов может быть записана в следующем виде:

$$E = C - \frac{1}{2\hbar^2} \sum'_{i,j} J_{ij} 2\sigma_i \cdot \sigma_j, \quad (143.28)$$

¹⁾ См. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, New York, 1932.

что обобщает соотношение (143.24). Здесь C — постоянная, J_{ij} — обменный интеграл для волновых функций i -го и j -го электронов, а σ_i и σ_j — операторы спина для i -го и j -го электронов. Мы будем интересоваться случаем, при котором каждый атом имеет один электрон и J_e существенно лишь для самых близких соседей. Тогда уравнение (143.12) примет вид:

$$E = C - \frac{J_e}{\hbar^2} \sum 2\sigma_i \cdot \sigma_j, \quad (143.29)$$

где J_e — обменный интеграл для соседних атомов. Более общий случай с несколькими электронами у каждого атома также был рассмотрен, но мы не будем излагать его здесь, так как это не приводит к качественно иным результатам.

Рассмотрим теперь число состояний, соответствующих различным значениям z -компоненты полного магнитного момента. Если имеется N электронов, то наибольшее значение магнитного момента равно βN ; это осуществляется единственным способом, когда все спины параллельны. Если $(N+M)/2$ магнитных моментов направлены вдоль оси z , а $(N-M)/2$ моментов — в противоположном направлении, то магнитный момент равен $M\beta$. Последняя величина может быть реализована

$$n(M) = \frac{N!}{\left(\frac{N+M}{2}\right)! \left(\frac{N-M}{2}\right)!} \quad (143.30)$$

различными способами. Таким образом, состояние с максимальным магнитным моментом, которое энергетически наиболее выгодно, когда J_e положительно, имеет наименьшее вырождение. В то же время состояние с малым моментом более вырождено. Следовательно, мы должны ожидать осуществления состояния с наибольшим намагничиванием лишь при низких температурах. Действительное состояние при температуре T может быть вычислено с помощью функции распределения. Однако непосредственное вычисление затруднительно, так как $n(M)$ состояний (143.30) имеют различные энергии. Согласно предположению Гайзенберга, распределение уровней при данном M может быть аппроксимировано функцией

$$f_M(E) = \frac{n(M)}{(2\pi)^2 \Delta_M} e^{-\frac{(E - \bar{E}_M)^2}{\Delta_M^2}}, \quad (143.31)$$

где \bar{E}_M — средняя энергия уровней при данном M , Δ_M^2 — среднее квадратичное отклонение от этого среднего. Эти величины были вычислены с помощью приближенного метода, изложенного в книге Ван-Флека. При этом предположении Гайзенберг непосредственно вычислил

сумму состояний¹⁾, добавив предварительно энергию

$$2\beta \sum \sigma_i \cdot H,$$

чтобы учесть влияние внешнего магнитного поля. Уравнение намагничивания, полученное из этой суммы состояний, есть

$$\frac{M}{M_\infty} = \text{th } \eta, \quad (143.32a)$$

где

$$\eta = \frac{\beta H}{kT} + \frac{1}{2} \left(\gamma - \frac{\gamma^2}{2} \right) \frac{M}{M_\infty} + \frac{\gamma^2}{4z} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^3; \quad (143.32b)$$

здесь z — число ближайших соседних атомов, а

$$\gamma = \frac{zJ_e}{kT}.$$

Уравнения (143.32a) и (143.32b) почти не отличаются от уравнений Вейсса (143.8a) и (143.8b), так как $B_1(\eta)$ равно $\text{th } \eta$. Единственное отличие заключается в дополнительном члене равенства (143.32b), пропорциональном $(M/M_\infty)^3$. Если его опустить и сопоставить

$$\frac{\alpha \beta g}{kT} \sim \frac{1}{2} \left(\gamma - \frac{\gamma^2}{2} \right), \quad (143.33)$$

то эти две системы уравнений полностью тождественны. Параметр поля α , определённый из (143.33), постояен лишь при высокой температуре, когда

$$\alpha \cong \frac{zJ_e}{2\beta g}. \quad (143.34)$$

Температура Кюри не связана с этим значением α формулой (143.9), а определяется вместо этого из уравнения

$$\theta = \frac{2J}{k(1 - \sqrt{1 - 8/z})}. \quad (143.35)$$

(143.35) действительно, если z по крайней мере равно 8, и положительно, если J положительно. Таким образом, исследование Гайзеберга приводит к появлению обычного ферромагнетизма лишь в решётках более плотно упакованного типа. Это не означает, что кристалл не может быть ферромагнитным при достаточно низких температурах, когда z

¹⁾ Ван-Флек использовал другой метод вычисления суммы состояний (J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 49, 239 (1936)), не приводящий к качественно иным результатам.

меньше 8, но в этом случае фазовый переход не является переходом второго рода ¹⁾).

Несколько исследователей ²⁾ при рассмотрении ферромагнетизма исходили из модели Гайзенберга, но применяли функцию распределения, отличную от гауссовой (143.31). При подходящем выборе этой функции можно избежать трудностей, связанных с мнимостью (143.35).

Магнитная восприимчивость выше температуры Кюри не удовлетворяет закону Кюри-Вейсса, за исключением случая, когда T значительно больше, чем θ . Мы не будем обсуждать полученный результат, ибо модель Гайзенберга, несомненно, слишком проста для того, чтобы её можно было применить для количественного исследования реальных ферромагнитных материалов. Однако важно знать, что наблюдаемые отклонения от закона Кюри не противоречат теории.

в) *Исследование спиновых волн.* Исследование ферромагнетизма, проведённое Гайзенбергом, имеет следующие недостатки:

1) оно основывается на простом описании Гайтлера-Лондона, в котором не принята во внимание периодичность решётки;

2) используется произвольное приближение (143.31) для получения распределения уровней. Так как термические свойства вещества сильно зависят от этого распределения, то необходимо при количественном расчёте использовать более точное распределение.

Мы обсудим наиболее успешно разработанный метод улучшения теории Гайзенберга, предложенный Блохом ³⁾ и развитый Слэйтером ⁴⁾. Хотя это исследование и проливает новый свет на проблему ферромагнетизма, его результаты не существенно отличаются от выводов теории Гайзенберга. По этой причине более старая работа может быть ещё использована для решения качественных задач.

Следует напомнить, что приближение Гайтлера-Лондона можно использовать для описания нормальных и более низких возбуждённых состояний изоляторов. В таком случае самый нижний уровень совсем не вырожден, а возбуждённые уровни имеют высокую степень вырождения. Если имеются N атомов и первое возбуждённое одноэлектронное состояние g -кратно вырождено, то первый возбуждённый уровень вырожден Ng -кратно. При вычислении матричных элементов гамильтониана, связанных с этими Ng -состояниями, и при диагонализации матрицы может быть получена более точная система функций. Эта задача, решённая в § 96 для простого случая, в котором междуатомная энергия мала, приводит к следующим результатам. Волно-

¹⁾ Такое особое поведение модели Гайзенберга происходит из-за использования распределения Гаусса, которое эквивалентно предположению о наличии уровней произвольно низкой энергии. Кривая $E(S)$ (§ 117) асимптотически приближается к оси энергии с конечным, а не с нулевым наклоном, как это должно быть.

²⁾ См., например, F. Bitter, Phys. Rev. 57, 569 (1940).

³⁾ F. Bloch, Z. Physik 61, 206 (1931).

⁴⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 198 (1937).

вые функции $\Psi_{\mathbf{k}}$ первых возбуждённых состояний определяются соотношением

$$\Psi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \Psi_n, \quad (143.36)$$

где Ψ_n — собственная функция, данная в виде детерминанта и образованная из волновой функции самого нижнего состояния Ψ_0 заменой волновой функции ψ_n нормального состояния n -го атома на волновую функцию ψ'_n возбуждённого состояния, а индекс n у знака суммы означает суммирование по всем атомам. Функция $\Psi_{\mathbf{k}}$ изображает волны, называемые волнами возбуждения. Энергия, связанная с $\Psi_{\mathbf{k}}$, есть

$$E_{\mathbf{k}} = E_n + I \sum_{\rho} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \rho}, \quad (143.37)$$

где ρ — совокупность векторов, соединяющих атом с его ближайшими соседями, E_n — энергия, соответствующая Ψ_n , а I составлено из интегралов, включающих попарно функции соседних атомов.

Блох составил систему магнитных волновых функций, которые связаны с гайзенберговскими функциями атомарного типа, как волны возбуждения с Ψ_n в (143.36). Рассмотрим систему N атомов, имеющих по одному валентному электрону. Мы предположим, что одноэлектронные волновые функции $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) = \psi_n$ подобны функциям атомарного типа. За основную невырожденную волновую функцию полной системы Блох выбрал Φ_0 , которая соответствует состоянию с одинаково направленными спинами всех электронов. Энергия E_0 этого состояния

$$E_0 = N \left(\varepsilon_0 + C - \frac{1}{2} J_e z \right), \quad (143.38)$$

где ε_0 — энергия свободного атома, NC — энергия кулоновского взаимодействия, J_e — гайзенберговский обменный интеграл (143.20), в который входят ψ_n для пар соседних атомов, z — число ближайших соседей. Состояния Φ_n , аналогичные Ψ_n в уравнении (143.36), образуют детерминанты, которые отличаются от Φ_0 тем, что спин электрона n -го атома имеет обратное направление. Эти N функций имеют одинаковую энергию, а z -компонента магнитного момента равна $(N - 2)\beta$. Аналогично волнам возбуждения $\Psi_{\mathbf{k}}$ запишем *спиновые волны*

$$\Phi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \Phi_n \quad (143.39)$$

с энергией

$$E_{\mathbf{k}}^s = E_0 + 2J_e \sum_{\rho} (1 - e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \rho}), \quad (143.40)$$

где производится суммирование по всем ближайшим соседям, как в уравнении (143.37). Эта функция изображена схематически на рис. 283. Можно показать, что пока число спиновых волн мало по сравнению с N , энергия кристалла в состоянии с f спиновыми волнами с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_f$ примет вид:

$$E(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_f) = E_0 + \sum_{\nu=1}^f \varepsilon_s(\mathbf{k}_{\nu}), \quad (143.41)$$

где

$$\epsilon_s(\mathbf{k}_s) = E_s^s - E_0. \quad (143.42)$$

Таким образом, спиновые волны ведут себя подобно элементарным частицам, почти не зависящим друг от друга, так что энергии их аддитивны. Очевидно, что z -компонента магнитного момента в состоянии, имеющем f спиновых волн, равна $\beta(N - 2f)$.

Учитывая ограничения, при которых справедливо уравнение (143.41), условие, необходимое для появления ферромагнетизма, таково: $E(\mathbf{k}) - E_0$ должно быть положительным, т. е. J_e положительно, так как тогда Φ_0 является самым нижним состоянием системы. Это условие тождественно с условием Гайзенберга.

Блох использовал уравнение (143.41) для того, чтобы вычислить сумму состояний для системы электронов. В этом случае нетрудно определить распределение уровней, так как в \mathbf{k} -пространстве с каждым значением \mathbf{k} связано одно состояние. Сумма состояний равна:

$$f = \sum_{f=0}^{\frac{N}{2}} e^{-\frac{E_0 - \beta H(N - 2f)}{kT}} \sum_{k_1, \dots, k_f} \prod_{v=1, \dots, f} e^{-\frac{\epsilon_s(\mathbf{k}_v)}{kT}}, \quad (143.43)$$

где $-\beta H(N - 2f)$ — член, учитывающий действие поля. При низких температурах, когда возбуждён только самый низший уровень, $\epsilon_s(\mathbf{k})$ можно заменить на

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \cong J_e \sum_{\rho} (\rho \cdot \mathbf{k})^2. \quad (143.44)$$

Используя это приближение, Блох нашёл, что намагничение \mathbf{M} удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_{\infty}} = 1 - \alpha \frac{2,612}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{J_e} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (143.45)$$

где α зависит от типа решётки и равно $1/4$ для гранецентрированной и $1/2$ для объёмноцентрированной решёток. Этот результат может быть переписан в виде

$$\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_{\infty}} = 1 - \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (143.46)$$

где Θ — приблизительное значение температуры Кюри, которая для

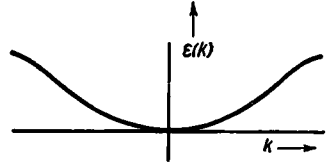


Рис. 283. Схематическая кривая зависимости энергии блоховской спиновой волны от k для ферромагнетика. Кривая для ферромагнитных веществ получается из данной поворотом вокруг оси абсцисс.

гранецентрированной и объёмноцентрированной решёток имеет значения соответственно:

$$\Theta_{zp} = 9,7 \frac{J_e}{k},$$

$$\Theta_{об} = 6,1 \frac{J_e}{k}.$$

Вейсс ¹⁾ провёл тщательную экспериментальную проверку закона $T^{3/2}$ Блоха для железа и никеля. Он нашёл, что закон T^2 имеет место выше 70°K , но что в области температур от 70°K до 20°K применим закон $T^{3/2}$. Повидимому это подтверждение формулы Блоха говорит в пользу теории ферромагнетизма типа спиновых волн, хотя следует признать, что модель Блоха, на основе которой была выведена формула (143.46), вероятно, слишком проста [см. пункт г)].

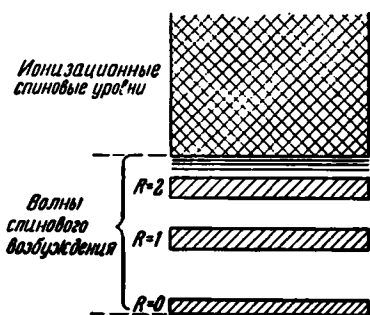


Рис. 284. Уровни энергии слэйтеровских волн спинового возбуждения. Нулевая линия соответствует энергии системы с одинаково направленными спинами. Полоса $R=0$ соответствует кривой для блоховских спиновых волн (см. рис. 283), для которых электрон с обратным спином остаётся в том же атоме, когда «дырка» покидает его в уровнях противоположного спина. Остальные дискретные уровни соответствуют случаям, в которых электрон с обратным спином смещён к атому, находящемуся на расстоянии R . Континуум уровней соответствует энергетическим состояниям электрона и «дырки», когда они совершенно не связаны друг с другом.

ным случаем (143.47) при $R=0$. Эти спиновые волны возбуждения имеют энергии, которые схематически могут быть изображены для каждого значения R дискретными линиями на одномерной диаграмме (см. рис. 284). Линия для $R=0$ соответствует кривой на рис. 283.

2. Были вычислены матричные элементы гамильтониана для системы спиновых волн возбуждения (143.47) и был оценён с помощью этих

Слэйтер ²⁾ развил блоховский метод определения магнитных волновых функций, проведя вычисление по теории возмущения на несколько порядков выше. Важные отличия между двумя расчётами следующие:

1. Слэйтер добавил к блоховским спиновым волнам (143.39) волновые функции Φ_{kR} , определяемые соотношениями:

$$\Phi_{k,R} = \sum_n e^{2ni\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}(n)} \Phi_{n,R}, \quad (143.47)$$

где $\Phi_{n,R}$ составлена из Φ_0 при переносе электрона от атома, находящегося в точке $\mathbf{r}(n)$, к атому в точке $\mathbf{r}(n) + \mathbf{R}$ и при перемене направления его спина. Функции (143.39), очевидно, являются част-

¹⁾ P. Weiss, Compt. Rend. 198, 1893 (1934).

²⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 193 (1937).

элементов эффект возмущения блоховских состояний, для которых R не равно нулю.

3. Слэйтер использовал не обычные функции атомарного типа, а применил вместо этого ортогональную систему χ_n , которая получается из блоховских функций $\chi_k \cdot e^{2\pi i k \cdot r}$ в приближении ионизационных полос (см. главу VIII) с помощью соотношения:

$$\chi_n = \sum_k \chi_k(r) e^{2\pi i k \cdot [r - r(n)]}. \quad (143.48)$$

Такой способ ведёт к двум важным следствиям: из-за условий ортогональности в обменном интеграле (143.20) обращаются в нуль все члены, за исключением тех, которые содержат $e^{2\pi i r_{12}}$; некоторые из величин в выражении для возмущённой функции могут быть выражены через величины, используемые в зонном приближении.

Результат Слэйтера для энергии блоховских спиновых волн в более высоком приближении таков:

$$\epsilon_s(k) = A \sum_p (1 - e^{2\pi i k \cdot p}). \quad (143.49)$$

Здесь

$$A = J_s - \frac{2W^2}{I_1}, \quad (143.50)$$

J_s — обменный интеграл для χ_n :

$$J_s = \int \chi_n^*(1) \chi_{n+1}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_n(2) \chi_{n+1}(1) d\tau_{12}, \quad (143.51)$$

W — ширина ионизационной полосы, а I_1 в основном сводится к разнице между E_0 и средней энергией спиновых волн возбуждения для R , больших нуля (см. рис. 284). Если имеется f спиновых волн, то полная энергия $E(k_1, \dots, k_f)$ может быть получена из (143.41) при подстановке в него (143.49). Когда атомы широко раздвинуты, то J_s положительно, W очень мало, следовательно, A положительно. С другой стороны, W очень велико, когда атомы собраны близко друг к другу, и можно ожидать, что A изменит знак. Таким образом в этом приближении так же, как и в теории Гайзенберга, можно ожидать появления ферромагнетизма только для широко раздвинутых атомов.

На рисунках 285, a и 285, b показано поведение наименьшей энергии спиновой волны и расширение ионизационных полос. Уровни ионизационной полосы находятся за пределом последовательности дискретных кривых системы спиновых волн возбуждения и изображены заштрихованной областью.

В первом случае ионизационная полоса узкая, и кривая энергии самой нижней спиновой волны выше E_0 . Во втором случае ионизационная полоса настолько широка, что это сдвигает кривую спиновой волны ниже E_0 .

г) *Критика теорий ферромагнетизма.* Для металлов теории ферромагнетизма Гайзенберга и спиновых волн не являются законченными,

потому что валентные электроны и электроны d -оболочки не рассматриваются одновременно. Реальный ферромагнитный металл состоит из атомов, электронные функции которых являются суперпозициями волновых функций s -, p - и d -электронов. Та часть волновой функции атома, которая связана с s - p -электронами, изменяется таким образом, что твёрдое тело имеет свойства металла, например, высокую проводимость; другая часть, связанная с d -электронами, создаёт ферромагнетизм. Так как множитель Ланде $g \sim 2$ и наблюдаемые максимальные магнитные моменты не являются целыми кратными от магнетона Бора, то это означает, что соответствующая доля

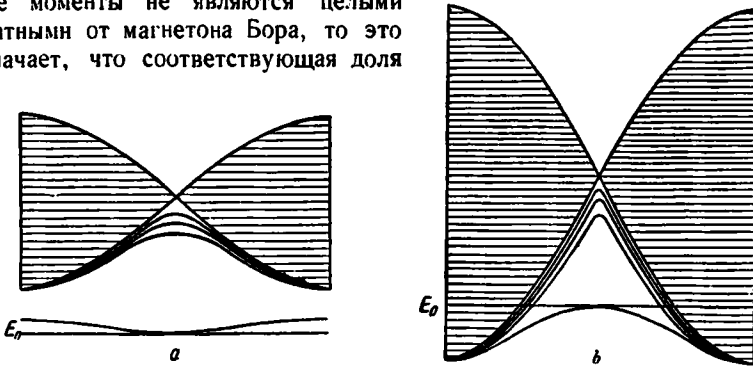


Рис. 285. На рисунке схематически показано поведение уровней спинового возбуждения при расширении ионизационной полосы. В случае a ионизационная полоса узкая и система ферромагнитная, в то время как в случае b кривая энергии спиновой волны перевёрнута, так что система неферромагнитная. На обоих рисунках по оси ординат отложена энергия, а по оси абсцисс — разница между волновыми векторами до и после возбуждения. Результирующий вектор называется волновым вектором возбуждения. Следовательно, самая нижняя кривая аналогична кривой на рис. 283. Заштрихованная область изображает ионизационно-спиновые состояния, в которых и электрон и дырка свободны. Эта область в средней точке, соответствующей нулевому вектору возбуждения, имеет нулевую толщину, так как кривая $\epsilon(k)$ одинакова для электронов с любым спином. (По Слайтеру.)

d -электронов в каждом атоме выражается дробным числом. Таким образом, две характеристики металла тесно сцеплены, и любая полная теория ферромагнетизма должна рассматривать их совместно.

Зонное приближение, которое основывается на блоховских одноэлектронных функциях, даёт превосходную картину равновесия между функциями s -, p - и d -электронов. Так как было найдено, что d - и s - p -полосы в металлах переходного типа перекрываются, то относительное число электронов в каждой полосе определяется из следующего условия: при движении электрона от одной полосы к другой энергия должна оставаться постоянной, а это значит, что полосы заполнены до одинаковых уровней. Следовательно, нельзя ожидать, что имеется целое число d -электронов, рассчитанное на каждый атом, так как положение полос зависит от многих факторов. Как мы видели в § 101, эта картина по-

звolyет описать большое число свойств металлов переходного типа, которые связаны с волновыми функциями d -электронов.

К сожалению, для того чтобы объяснить ферромагнетизм на основе теорий зон, необходимо сделать произвольное предположение, что в d -полосе имеется больше электронов со спином в одном направлении, чем в другом. В таких металлах, как никель и кобальт, имеется настолько большой избышек электронов с данным спином, что половина d -полосы целиком заполнена; в железе этот избышек несколько меньше. Если бы теория зон была достаточно точной в случае узких полос, для того чтобы дать заслуживающее доверия объяснение преобладания электронов с одним типом спина, то для большинства описательных работ были бы излишними теории Гайзенберга, Блоха, Слэйтера. Конечно, обменная энергия блоховских функций $\chi_{\mathbf{k}} e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ благоприятствует появлению ферромагнетизма, но можно показать, что для узких полос поправка на корреляцию как раз достаточно велика, для того чтобы в первом приближении скомпенсировать этот эффект (см. § 75).

На первый взгляд кажется возможным использовать метод зон для определения распределения s -, p - и d -электронов, а метод спиновых волн — для описания поведения d -электронов. Но такой расчёт не может быть проведён достаточно просто, так как из-за того, что на каждый атом приходится нецелое число d -электронов, должны быть использованы более сложные волновые функции, чем в (143.47).

Следовательно, не существует, повидимому, одной подходящей приближённой модели, которая могла бы использоваться для вывода удовлетворительных уравнений, описывающих все свойства ферромагнитных металлов. В настоящее время мы должны использовать спиновые волны и схему зон в различных областях, в которых они по отдельности дают наиболее удовлетворительные результаты.

Следует добавить, что приближения Гайзенберга и спиновых волн подходят для описания ферромагнетизма ионных кристаллов, таких, как магнетит и соли редких земель, у которых на каждый атом приходится целое число магнитных электронов.

§ 144. Дополнительные приложения к сплавам. Мы видели в § 101, что многие свойства ферромагнитных металлов и сплавов можно описать на основе зонной схемы. Другие свойства могут быть описаны также при использовании теории Гайзенберга, как это излагается ниже.

Делингер¹⁾ сделал попытку, используя эмпирические данные, построить полуколичественными методами для атомов металлов переходного типа кривую обменного интеграла $J_e(r)$, аналогичную кривой, изображённой на рис. 282. Так как фазы никеля и кобальта с решётками плотно упакованного типа являются ферромагнитными, то это означает, что J_e положительно для экспериментально полученных расстояний между ближайшими соседями. Полные кривые для J_e имеют вид,

¹⁾ U. Dehlinger, Z. Metallkunde 28, 116 (1936); 28, 194 (1936); 29, 388 (1937).

показанный на рис. 286, *e*. На этом рисунке пунктирная вертикальная прямая указывает расстояние между ближайшими соседями для плотно упакованной структуры. Фаза железа, имеющая гранецентрированную решётку (γ -фаза), не является ферромагнитной. Однако фаза, имеющая объёмноцентрированную решётку (α -фаза), у которой междуатомные расстояния немного больше, является ферромагнитной. Следовательно, $J_e(r)$ для железа отрицательно на расстоянии d (рисунки 286, *d*) и обращается в нуль при больших значениях r .

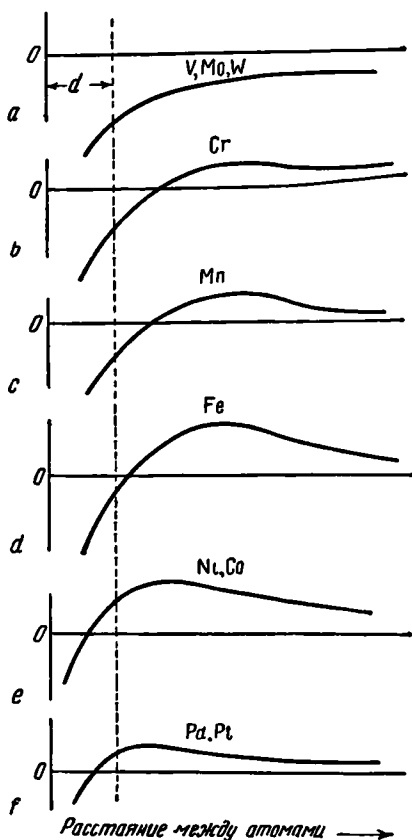


Рис. 286. Гипотетические кривые $J_e(r)$ для атомов переходных металлов, обладающих важными магнитными свойствами. В тексте приводятся доказательства того, что максимум для никеля в действительности находится слева от равновесного расстояния между атомами. (По Делингеру.)

Делингер попытался провести классификацию кривых $J_e(r)$ для ферромагнитных металлов переходного типа, изучая их парамагнитные свойства. Он пришёл к выводу, что если металлы обладают сильным парамагнетизмом, который растёт с уменьшением температуры, то J_e почти равно нулю, если $r = d$ (расстояние между ближайшими соседями). С другой стороны, если парамагнетизм слаб или не зависит от температуры, то точка обращения J_e в нуль сдвигается далеко от $r = d$. Во втором случае возможно также, что J_e всюду отрицательно. Делингер обнаружил также и другие возможные виды кривой $J_e(r)$, изображённые на рис. 286. Для палладия и платины, как видно из рис. 286, *f*, он пришёл к выводу, что обменный интеграл J_e положителен на реальных междуатомных расстояниях, хотя его величина и мала по сравнению с величиной для металлов действительно ферромагнитных.

Изменение коэффициента расширения вблизи точки Кюри является одним из свойств ферромагнитных металлов, для качественного объяснения которых удобно исходить из представлений Делингера. Рассмотрим, например, железо. Наблюдаемые междуатомные расстояния лежат слева от максимума кривой $J_e(r)$, а это значит, что добавочная обмен-

ная сила, появляющаяся, когда спины электронов двух атомов становятся параллельными, стремится растолкнуть их в стороны. Полная сила, связанная с этой причиной, для всего твёрдого тела имеет максимум, когда все спины параллельны, и уменьшается при уменьшении намагниченности, аналогично тому, как это происходит, когда вещество нагревается. Это происходит из-за того, что всё увеличивающееся число электронов в атомах имеет противоположно направленные спины. Так как намагниченность изменяется больше всего в точке Кюри, то следует ожидать, что в этой области температур наиболее сильно уменьшится межатомная отталкивающая сила, связанная с ферромагнетизмом. Однако это уменьшение по крайней мере частично должно компенсироваться внутренним давлением, которое обуславливает расширение твёрдого тела при нагревании. Следовательно, можно ожидать, что вблизи точки Кюри коэффициент расширения уменьшится. В некоторых веществах, таких, как инвар, который является сплавом железа с никелем и углеродом, эти два эффекта в некоторой области температур почти полностью компенсируются и коэффициент расширения приблизительно равен нулю.

Шокли¹⁾ заметил, что коэффициент расширения для никеля *увеличивается* вблизи точки Кюри, а это значит, что реальное межатомное расстояние лежит *справа* от максимума кривой $J_e(r)$, что находится в противоречии с кривой на рис. 286, *e*. К подобному заключению пришёл Бозорс²⁾, обратив внимание на то, что температура Кюри системы железо—никель проходит через максимум по мере того, как никель добавляется к железу. Повидимому, можно сделать надёжное заключение, что межатомному расстоянию в кобальте, который стоит в периодической системе между железом и никелем, соответствует точка вблизи максимума кривой $J_e(r)$.

Деллинггер распространил свою полуэмпирическую работу на твёрдые растворы замещения и предсказал элементарные свойства кривой $J_e(r)$ для некоторого числа неодинаковых атомов. Результаты его исследования, которое будет рассмотрено более подробно ниже, записаны в таблице LXXXII. Первый из двух знаков на пересечении строки и столбца соответствует знаку J_e для ближайших соседей бинарного сплава, состоящего из атомов, указанных в строке и колонке. Второй знак относится к J_e для всех последующих соседей. Например, согласно этой таблице, в железо-никелевом сплаве J_e положительно как для ближайших соседних атомов железа и никеля, так и для атомов, расположенных на любых больших расстояниях. Аналогично в хромо-никелевом сплаве J_e отрицательно для первых соседних атомов никеля и хрома и положительно для всех последующих. Данные, приведённые на главной диагонали таблицы, не содержат ничего нового по сравнению с кривыми рис. 286 и относятся к взаимодействию пар одинаковых

¹⁾ W. Shockley, Tech. Pub. Bell Tel. System 18, 645 (1939).

²⁾ R. M. Bozorth, Tech. Pub. Bell Tel. System 19, 1 (1940).

Таблица LXXXII. Знаки обменных интегралов для ближайших и всех последующих соседей в решётках плотно упакованного типа ряда бинарных сплавов

	Pt	Pd	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Mo	W
Pt	+								
Pd	+	+							
Ni	.	.	+						
Co	+	+	+	+					
Fe	+	.	+	+	-	+			
Mn	.	+	+	-	+	-	+		
Cr	+	.	-	+	+	.	.	-	-
Mo	.	.	-	-	-	.	.	-	-
W	.	.	-	-	-	.	.	-	-

атомов. Если сведения, приведенные в этой таблице, правильны, то это значит, что появление ферромагнетизма можно ожидать лишь у сплавов, состоящих из платины, палладия, никеля, кобальта, железа, марганца или хрома.

Метод, использованный для получения вышеприведённых данных, может быть пояснён несколькими примерами. Было обнаружено, что намагничение насыщения никеля увеличивается при замене некоторого числа атомов никеля на атомы железа. Следовательно, можно сделать заключение, что обменный интеграл положителен, так как в противном случае магнитный момент железа был бы антипараллелен магнитному моменту атомов никеля и намагничение уменьшилось бы. По предположению, кривая $J_e(r)$ имеет вид, изображённый на рис. 282. Следовательно, $J_e(r)$ должно быть положительным и для больших расстояний. Если к никелю добавить небольшое количество вольфрама или хрома, то намагниченность насыщения уменьшается. Это показывает, что $J_e(r)$ отрицательно в соответствующих сплавах по крайней мере для ближайших соседних атомов никеля и вольфрама и никеля и хрома. Однако эти два случая отличны друг от друга, поскольку температура Кюри быстро увеличивается при увеличении содержания вольфрама в вольфрамо-никелевом сплаве и остаётся практически постоянной в хромо-никелевом сплаве. Легко понять причину, почему температура Кюри не уменьшается. В обоих случаях при абсолютном нуле атомы никеля, непосредственно окружающие атомы вольфрама или хрома, имеют одинаково направленные магнитные моменты. Для того чтобы изменить направление магнитного момента, один из этих атомов никеля должен произвести работу, достаточную для преодоления не только обменного взаимодействия между атомами никеля, но также и между атомами вольфрама и никеля или хрома и никеля. Следовательно, если взаимодействие атомов с противоположно направленными моментами сильнее,

чем взаимодействие между двумя атомами никеля с одинаково направленными моментами, то температура Кюри должна повышаться при добавлении вольфрама, что и наблюдается на опыте. Из поведения температуры Кюри можно сделать заключение, что обменная энергия для взаимодействия между никелем и хромом меньше обменной энергии взаимодействия между никелем и вольфрамом. Кроме того, различие этих двух случаев позволило Деллингеру решить, что для вольфрама и никеля обменная энергия отрицательна как для ближайших, так и для более дальних соседей, в то время как для хрома и никеля обменная энергия отрицательна для первых соседей и положительна для остальных.

Деллингер использовал результаты этого метода для рассмотрения многих интересных и важных свойств тройных ферромагнитных сплавов, таких, как гейслеровы сплавы.

§ 145. Ферромагнитная анизотропия *). Ван-Флек¹⁾, используя волновые функции атомарного типа, развил полуколичественную теорию магнитной анизотропии ферромагнитных веществ, имеющих кубическую решётку.

Явление анизотропии проявляется наиболее ясно при наличии у ферромагнитных кубических кристаллов направлений «легкого» и «трудного» намагничивания (см. § 2). Если имеется один или меньше магнитных электронов на каждый атом, как в случае никеля, то это явление не может быть объяснено на основе обменной связи между спиными электронами различных атомов, так как можно показать²⁾, что этот тип взаимодействия всегда приводит к изотропному выражению для энергии, записанной в виде функции от направлений намагничивания.

Ван-Флек предположил, что анизотропия возникает из-за связи между спином и орбитальным моментом количества движения. Такой эффект имеет много общего с причиной, вызывающей внутреннее мультиплетное расщепление термов при рессель-саундеровской связи. Если распределение электронов d -оболочки изотропное, как это имеет место в S -состоянии совершенно свободного иона, то эта связь не приведёт к появлению магнитной анизотропии. Однако, как мы видели в § 99, волновые функции d -оболочки из-за внутрикристаллической связи заметно искажены, а это значит, что распределение электронов в d -оболочке анизотропное. Так как такая анизотропия имеет определённое направление по отношению к кристаллическим осям, то из-за связи с орбитальным движением спина электрона получает преимущественное направление ориентации в кристалле.

*) См. работы Н. С. Акулова относительно установленного им закона магнитной анизотропии (Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, ГИТТЛ, 1940). (Прим. ред.)

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **52**, 1178 (1937).

²⁾ R. Becker, Z. Physik **62**, 253 (1930); кроме того, см. там же, ссылка 36.

Ван-Флек предположил, что гамильтониан для ферромагнетика содержит магнитные члены следующего вида:

$$-\sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j + A \sum_i m_i \cdot \sigma_j + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} (r_{ij}, m_i \cdot m_j, m_i \cdot r_{ij}, m_j \cdot r_{ij}), \quad (145.1)$$

где σ_i и m_i — операторы спина и орбитального момента количества движения для электронов i -го атома, r_{ij} — радиус-вектор, соединяющий i -й и j -й атомы, J_{ij} — обменный интеграл для двух атомов, A — константа связи при взаимодействии спина и орбитального движения, f_{ij} — полином, аргумент которого указан в (145.1). Суммирование производится по всем атомам. Очевидно, что первый член описывает гайзенберговское обменное взаимодействие, ответственное за ферромагнетизм. Второй член соответствует связи между спином и орбитальным движением, в то время как третий член ведёт к появлению анизотропного электронного распределения. Ван-Флек показал, что экспериментальные значения константы K_1 для никеля в уравнении (2.2) могут быть объяснены при использовании выражения (145.1) с теоретически разумными значениями A и f_{ij} .

Намагниченность насыщения железа и кобальта, делённая на число исследуемых атомов, больше, чем один магнетон Бора. В этом случае возможно объяснить магнитную анизотропию, используя лишь первый член в гамильтониане (145.1).

Однако вполне вероятно, что следующие члены в (145.1) также имеют значение при определении деталей анизотропии.

Брукс¹⁾ недавно показал, что к этому вопросу можно также подойти на основе зонного приближения.

Магнитострикция тесно связана с анизотропией. Однако мы здесь не будем обсуждать этого вопроса²⁾.

¹⁾ Н. Brooks, Phys. Rev. **57**, 570 (1940).

²⁾ См. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **52**, 1178 (1937).

ГЛАВА XVII
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

§ 146. Введение. Классическая теория оптических свойств твёрдых тел исходит из уравнений Максвелла. для незаряженной, но способной поляризоваться среды:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0; & \operatorname{div}(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}) &= 0; \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M})}{\partial t}; & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \frac{4\pi\mathbf{J}}{c}, \end{aligned} \right\} (146.1)$$

где \mathbf{P} и \mathbf{M} — векторы электрической и магнитной поляризации, а \mathbf{J} — вектор плотности тока. Будем рассматривать только те случаи, когда величиной \mathbf{M} можно пренебречь. Практически во всех применениях этих уравнений возможно считать, что \mathbf{P} и \mathbf{J} связаны с \mathbf{E} соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P} &= \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}, \\ \mathbf{J} &= \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \end{aligned} \right\} (146.2)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ — тензор поляризации системы, а $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор проводимости. Максвелловская теория не объясняет зависимости $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\sigma}$ от частоты; вывод этих соотношений — цель атомной теории твёрдого тела.

Максвелловскую теорию излучения можно было бы непосредственно экспериментально проверить, если бы оказалось возможным измерить $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\sigma}$ без проведения оптического эксперимента. К сожалению, это возможно только для длинноволновой области спектра, применяемой в радиотехнике. Для более коротких волн ($\lambda \ll 1$ см) с помощью теории Максвелла можно определить только постоянные значения $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\sigma}$, тогда как раскрытие полных зависимостей возможно лишь на основе атомной теории. Нельзя рассчитывать раскрыть эти зависимости непосредственными экспериментами: размеры электрического контура, который мог бы резонировать с излучением, имеющим частоту в 10^{14} периодов в секунду, должны были бы быть порядка атомных размеров. Необходимо поэтому также глубокое знание теорий атомных систем, прежде чем результаты оптических опытов можно было бы истолковать так, чтобы осветить поведение зарядов в твёрдых телах.

Классическая теория α и σ впервые была разработана Лоренцом ¹⁾, хотя важные дополнения были внесены и другими исследователями ²⁾. Эта теория крайне поучительна, так как основные её результаты сохранились неизменными до сих пор. Квантовая трактовка оптических свойств твёрдого тела в принципе аналогична той, которая развита в приложениях теории излучения, гл. V. С чисто формальной точки зрения необходимо только применить теорию Дирака, для того чтобы получить оптическое поведение какого-либо твёрдого тела. Однако, в действительности не всегда пунктуально следуют этому формальному указанию, решают задачи и иначе. Обычно предпочитают составление более простых уравнений путём частного рассмотрения задачи, а не получение полного самосогласованного описания всех свойств. Причиной этого, конечно, являются трудности приложения строгой теории.

§ 147. Классическая теория. Рассмотрим решение максвелловских уравнений в приложении к изотропной среде или кристаллам кубической системы, для которых поляризуемость и проводимость являются константами, а не тензорами. Уравнения в этом случае имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= 0; & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0; \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}; & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma \mathbf{E}}{c}, \end{aligned} \right\} \quad (147.1)$$

где

$$\epsilon = 1 + 4\pi\alpha \quad (147.2)$$

— диэлектрическая проницаемость. В дальнейшем нужно твёрдо помнить, что величина

$$\alpha \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (147.3)$$

которая появляется в четвёртом уравнении системы (147.1) после замены ϵ согласно уравнению (147.2), имеет природу тока. Это так называемый поляризационный ток. Максвелл полагал, что этот ток отличается от тока проводимости \mathbf{J} тем, что последний вызывается движением свободных зарядов, как это имеет место в проводниках, а поляризационный ток — благодаря связанным зарядам. С атомистической точки зрения мы не в состоянии легко различать эти токи. Следовательно, мы должны тщательно следить за тем, чтобы не учитывать один и тот же ток дважды. Поскольку нас интересуют периодические решения уравнений (147.1), мы возьмём комплексные значения \mathbf{E} и \mathbf{H} в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x, y, z, t) &= \mathbf{E}'(x, y, z) e^{2\pi i \nu t}, \\ \mathbf{H}(x, y, z, t) &= \mathbf{H}'(x, y, z) e^{2\pi i \nu t}. \end{aligned}$$

¹⁾ Г. А. Лоренц, Теория электронов, ОНТИ, 1934.

²⁾ P. Grude (см. там же); C. Zepher, Nature **132**, 968 (1933); R. L. Kronig, Nature **133**, 211 (1934).

Будут рассматриваться только действительные части этих функций, имеющие физический смысл. Фазы тока проводимости J и поляриза-
ционного $\alpha \frac{\partial E}{\partial t}$, очевидно, отличаются на 90° , если α и σ — действи-
тельные величины. Поэтому мы можем при желании устранить член с J
в четвёртом уравнении Максвелла, заменив α комплексной поляризуе-
мостью α_c , где

$$\alpha_c = \alpha + \frac{\sigma}{2\pi i \nu}, \quad (147.4)$$

или, наоборот, можно устранить член с $\alpha \frac{\partial E}{\partial t}$, заменив σ комплексной
проводимостью σ_c

$$\sigma_c = \sigma + 2\pi i \nu \alpha. \quad (147.5)$$

Ток, определённый уравнением

$$J = \sigma E,$$

где σ действительно, всегда в фазе с электростатическим полем; сле-
довательно, ток постоянно расходует энергию поля. Средняя мощность
на единицу объёма, расходуемая при этом, есть

$$P = \overline{J \cdot E} = \overline{\sigma E^2}, \quad (147.6)$$

где черта сверху обозначает усреднение. Это соотношение можно ис-
пользовать для того, чтобы показать, что поглощение пропорцио-
нально σ .

Коэффициент поглощения η определяется соотношением:

$$\frac{\partial \overline{W}}{\partial x} = -\eta \overline{W},$$

где \overline{W} — средняя плотность энергии, а $\frac{\partial \overline{W}}{\partial x}$ — уменьшение средней
энергии вследствие поглощения. Так как

$$\overline{W} = \frac{\overline{E^2}}{4\pi}$$

и

$$P_t = \frac{\overline{W}}{t} = -c \frac{\partial \overline{W}}{\partial x} \quad (147.7)$$

для волн одного направления, то

$$\eta = \frac{4\pi\sigma}{c}.$$

С другой стороны, поляризационный ток отличается по фазе от E на
 90° и, следовательно, не расходует энергию поля.

Решение уравнений (147.1) в виде плоских волн, которое нас интересует, можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{N}{c} \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \mathbf{r} \right)}, \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{N}{c} \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \mathbf{r} \right)}, \end{aligned} \right\} \quad (147.8)$$

где \mathbf{E}_0 и \mathbf{H}_0 — постоянные векторы, $\boldsymbol{\eta}_0$ — единичный вектор в направлении распространения волны, а N — комплексный показатель преломления, который можно записать в виде

$$N = n - ik, \quad (147.9)$$

где n — обычный показатель преломления, а k — коэффициент поглощения.

Мнимая часть N , очевидно, определяет затухание волны. После подстановки величин \mathbf{E} и \mathbf{H} из (147.8) в (147.1) получаем:

$$\left. \begin{aligned} \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \mathbf{E}_0 &= 0; & \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \mathbf{H}_0 &= 0; \\ N \boldsymbol{\eta}_0 \times \mathbf{E}_0 &= \mathbf{H}_0, & N \boldsymbol{\eta}_0 \times \mathbf{H}_0 &= - \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{2\pi i \nu} \right) \mathbf{E}_0. \end{aligned} \right\} \quad (147.10)$$

Эти соотношения показывают, что \mathbf{E}_0 , \mathbf{H}_0 и $\boldsymbol{\eta}$ взаимно перпендикулярны. Для упрощения направим $\boldsymbol{\eta}_0$, \mathbf{E}_0 и \mathbf{H}_0 соответственно вдоль осей x , y и z . Тогда последние два уравнения можно записать в виде:

$$N E_y = H_z, \quad N H_x = \left(\varepsilon + \frac{2\sigma}{i\nu} \right) E_y, \quad (147.11)$$

откуда

$$N^2 = \left(\varepsilon + \frac{2\sigma}{i\nu} \right), \quad (147.12)$$

или

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon, \\ nk &= \frac{\sigma}{\nu}. \end{aligned} \right\} \quad (147.13)$$

Фазовый угол между \mathbf{E} и \mathbf{H} равняется $\operatorname{arctg} \frac{k}{n}$ и может быть выражен через ε и σ при решении системы (147.13).

Если $\sigma = 0$ и $\varepsilon > 0$, то

$$k = 0, \quad n = \sqrt{\varepsilon}.$$

При этих условиях волна не затухает, а \mathbf{E} и \mathbf{H} находятся в фазе. Этот случай соответствует распространению света через идеально прозрачную среду с показателем преломления n .

Если же $\varepsilon < 0$, то

$$n = 0, \quad k = \sqrt{-\varepsilon},$$

и волна затухает в направлении распространения. Однако это затуха-

ние не сопровождается поглощением, так как P в уравнении (147.7) исчезает, если $\sigma = 0$. Эти условия, очевидно, могут быть удовлетворены, если среда полностью отражает. Это показано на примере падения плоских волн на плоскую поверхность среды¹⁾. Согласно этой работе, коэффициент отражения при нормальном падении

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad (147.14)$$

он равен единице, если $n = 0$.

Если $\sigma \neq 0$, то решением (147.13) будет

$$\left. \begin{aligned} n^2 &= \frac{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 + 4 \left(\frac{\sigma}{v}\right)^2}}{2}; \\ k^2 &= \frac{-\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 + 4 \left(\frac{\sigma}{v}\right)^2}}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (147.13a)$$

Таким образом, среда теперь ни идеально прозрачная, ни идеально отражающая.

Рассмотрим два случая этого типа, представляющие самостоятельный интерес.

а) *Абсорбция и дисперсия в диэлектриках по Лоренцу.* В 1880 г. Лоренц²⁾ показал, что, используя простую атомную модель, можно описать дисперсию диэлектрика вблизи линии поглощения. Он предположил, что диэлектрик содержит электроны, связанные с положениями равновесия силами, которые подчиняются закону Гука. Предположим, что эти силы изотропны и что помимо них на электрон действует сила трения, пропорциональная скорости. Уравнение движения электрона в периодическом электрическом поле, направленном по оси y , напишется тогда так:

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\pi m \gamma \frac{dy}{dt} + \kappa y = -e E_0 e^{2i\pi\nu t}, \quad (147.15)$$

где y — смещение электрона вдоль оси y , $2\pi m \gamma$ — коэффициент затухания, κ — константа Гука, а E_0 — амплитуда электрического поля. Решение этого уравнения

$$y = - \frac{e E_0 e^{2i\pi\nu t}}{4\pi^2 m [(v_0^2 - \nu^2)^2 + i\gamma\nu]} = - \frac{e}{4\pi^2 m} \frac{e E_0 e^{2i\pi\nu t} e^{-t\tau}}{\sqrt{(v_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma^2 \nu^2}}, \quad (147.16)$$

где $\nu_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{4\pi^2 m}}$ — собственная частота осциллятора, а

$$\varphi = \arctg \frac{\gamma\nu}{(v_0^2 - \nu^2)} \quad (147.17)$$

¹⁾ См., например, Д р у д е, Оптика, ОНТИ, 1935.

²⁾ Лоренц, *цит. выше.*

есть фазовый угол между направлением движения электрона и направлением поля. Плотность тока, связанная с этим движением, есть

$$I = -n_0 e u = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{2\pi v \cdot e^{i(-\varphi + \frac{\pi}{2})}}{\sqrt{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}} E_0 e^{2\pi i v t}, \quad (147.18)$$

где n_0 — число осцилляторов на единицу объёма. Так как комплексная проводимость σ_c является коэффициентом при $E_0 e^{2\pi i v t}$ в этом уравнении, то

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \sqrt{\frac{2\pi v}{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}} \sin \varphi = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{2\pi \gamma v^2}{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}, \quad (147.19)$$

$$\alpha = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \sqrt{\frac{1}{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}} \cos \varphi = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{(v_0^2 - v^2)}{(v_0^2 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}. \quad (147.20)$$

Можно видеть из уравнения (147.17), что φ равняется π или нулю в зависимости от знака $(v - v_0)$, если

$$|v - v_0| \gg \gamma.$$

Фазовый угол изменяется от 0 до π так, как это показано на рис. 287;

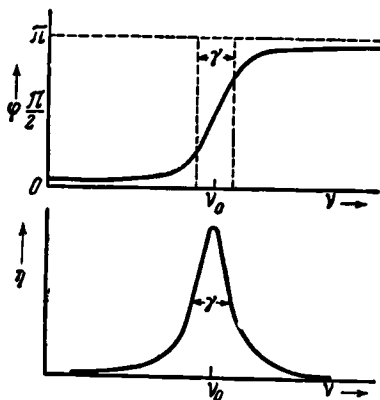


Рис. 287. Фаза φ и коэффициент поглощения η системы осцилляторов в функции частоты.

когда v проходит через значение v_0 , то ширина переходной области по порядку величины равна γ . Так как σ заметно отличается от нуля только в этой области, то, следовательно, только в этой области

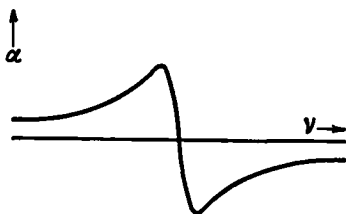


Рис. 288. Поляризуемость системы осцилляторов.

свет может поглощаться. Коэффициент поглощения $\eta = 4\pi \sigma / c$ также изображён на рис. 287; он имеет при v_0 максимум с полушириной γ .

Поляризуемость α , даваемая уравнением (147.20), меняет знак при переходе через максимум поглощения вследствие того, что $\cos \varphi$ переходит от положительных значений к отрицательным. Её абсолютная величина возрастает как $1/|v_0 - v|$, когда v достигает области поглощения, но не обращается в бесконечность, так как в знаменатель вы-

ражения (147.20) входит ещё член с γ . Характерное поведение α изображено на рис. 288. Диэлектрическая проницаемость ϵ , представляющая непосредственный интерес при исследовании оптических свойств, даётся уравнением

$$\epsilon = 1 + 4\pi\alpha = 1 + \frac{n_0 e^2}{m\kappa} \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma^2 \nu^2}. \quad (147.21)$$

Используя эти результаты и (147.13), мы можем уже рассмотреть оптические свойства системы осцилляторов. В длинноволновой области, где $\nu_0 - \nu$ много больше, чем γ , ϵ положительно и больше единицы, а σ настолько мала, что ею можно пренебречь. Следовательно, $nk = 0$, а $n^2 - k^2 > 0$. Отсюда мы заключаем, что

$$k = 0, \quad n^2 = \epsilon. \quad (147.22)$$

Таким образом, система прозрачная, а её показатель преломления больше единицы. Такое поведение характерно для большинства ионных и молекулярных кристаллов в видимой области спектра. Если мы примем, что n_0 порядка 10^{22} см^{-3} (это соответствует нормальной плотности атомов в кристалле), а $\nu_0^2 - \nu^2$ порядка $10^{30} \text{ сек.}^{-2}$, мы найдём, что $\epsilon \sim 1,7$ или $n \sim 1,3$. Следовательно, такая осцилляторная модель даёт правильные значения для оптических величин.

Когда мы входим в область поглощения, то σ уже отлично от нуля, а ϵ — первоначально положительная величина, проходящая через максимум при

$$\nu = \nu_0 - \frac{\gamma}{2}.$$

Легко видеть, что

$$\sigma \sim 2\pi\nu\alpha$$

в области этого максимума. Уравнения (147.13) переходят в

$$n^2 - k^2 = 1 + 4\pi\alpha; \quad nk = 2\pi\alpha. \quad (147.23)$$

Решение системы уравнений (147.23) показывает, что n больше $\sqrt{\epsilon}$ в этой части абсорбционной области и что k порядка величины $\sqrt{\alpha}$ при больших значениях α и порядка величины α для малых значений. Как следует из уравнения (147.14), коэффициент отражения достигает единицы, когда α становится большой величиной.

В центре абсорбционной линии $\alpha = 0$, тогда как σ имеет максимальное значение

$$\sigma_m = \frac{n_0 e^2}{2\pi m \gamma}.$$

Значения n и k для этой частоты определяются соотношениями

$$n^2 = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4\sigma_m^2}{\nu_0^2}}}{2}; \quad k^2 = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{4\sigma_m^2}{\nu_0^2}}}{2}.$$

Когда мы подходим к другой границе линии поглощения, ϵ уменьшается и достигает минимального значения при

$$\nu = \nu_0 + \frac{\gamma}{2};$$

n и k при этом уменьшаются. Если α достигает значения $-1/4\pi$, г. е. ϵ становится равным нулю, то n и k принимают значения

$$\sqrt{\frac{\sigma_m}{2\nu_0}};$$

в области, где ϵ отрицательно, $n < k$.

Когда $\nu - \nu_0$ значительно больше, чем γ , σ становится снова равным нулю, и среда больше не поглощает. Будет ли среда идеально отражающей или идеально прозрачной — зависит от знака ϵ . Так как α достигает нуля при $-1/(\nu - \nu_0)$, ϵ — заведомо положительная величина для достаточно высоких частот. Среда прозрачна в этой области частот, хотя оптически она менее плотна, чем вакуум. ϵ может быть отрицательным, однако, вблизи линии поглощения, но вне её. Здесь $n = 0$, k — величина конечная, и среда является полностью отражающей (см. рисунок 289). Далее будет показано, что оптические свойства идеального металла подобны оптическим свойствам системы осцилляторов в области частот,

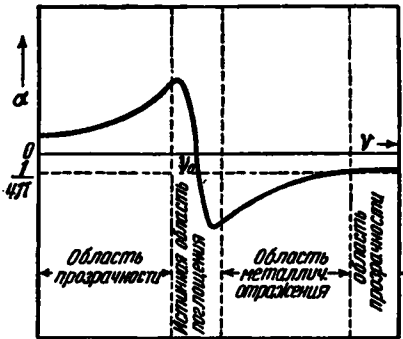


Рис. 289. Изменение поляризуемости с частотой и четыре оптические области, связанные с линией поглощения.

больших ν_0 (ν_0 — частота середины линии поглощения).

Согласно уравнению (147.19), форма линии поглощения определяется функцией

$$\frac{\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2}.$$

Так как в этой области ν и ν_0 примерно равны, то имеет место равенство

$$(\nu_0^2 - \nu^2)^2 = (\nu_0 - \nu)^2(\nu_0 + \nu)^2 = 4\nu^2(\nu_0 - \nu)^2.$$

Отсюда мы получаем уравнение

$$\frac{\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2} \cong \frac{1}{4} \frac{1}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (147.24)$$

Это выражение подобно формуле (45.7), полученной из квантовой теории.

С помощью классической теории можно оценить только порядок величины γ (ширины линии поглощения). Нижний предел определяется затуханием излучения. Согласно классической теории ¹⁾, колеблющийся заряд излучает в единицу времени энергию

$$\frac{2}{3c^3} \ddot{p}^2,$$

где p — дипольный момент, равный в данном случае $e\mathbf{y}$. Для периодического движения это выражение может быть заменено на

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{y} y,$$

что эквивалентно допущению существования силы трения

$$\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{y} = -\frac{8\pi^2 v^2 e^2}{3c^3} y.$$

Таким образом, частота затухания

$$\gamma = \frac{4\pi v^2 e^2}{3mc^3}.$$

Как было отмечено в § 45, эта величина порядка 10^8 сек.⁻¹ для оптических частот, но это обычно маскируется вследствие затухания из-за других причин, таких, например, как столкновения.

Прежде чем закончить рассмотрение этого вопроса, необходимо упомянуть, что при выводе уравнений для оптических свойств системы осцилляторов мы пренебрегали поправкой на местное поле ²⁾. Эту поправку можно включить, используя теорию Лоренца, когда α не слишком велико. Макроскопическая поляризуемость связана с поляризуемостью одного осциллятора α_a уравнением:

$$\alpha = \frac{n_0^2 \alpha_a}{1 - \frac{4\pi}{3} n_0^2 \alpha_a}. \quad (147.25)$$

В том случае, если среда не поглощает,

$$n^2 = \varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$$

или

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{4\pi}.$$

Таким образом, уравнение (147.25) может быть переписано в следую-

¹⁾ См. например, Р. Беккер, Электронная теория, ОНТИ, 1941; Л. Ландау и Е. Лифшиц, Теория поля, Гостехиздат, 1948. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ОНТИ, 1941.

²⁾ См. § 142.

щем виде:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_0 \alpha_a. \quad (147.26)$$

В случае наличия поглощения мы можем записать уравнение (147.12) в форме

$$N^2 - 1 = 4\pi \alpha_c,$$

где α_c — комплексная поляризуемость. Уравнение (147.25) можно тогда представить в более общей форме

$$\alpha_c = \frac{n_0 \alpha_{a,c}}{1 - \frac{4\pi}{3} n_0 \alpha_{a,c}}, \quad (147.27)$$

где $\alpha_{a,c}$ — комплексная поляризуемость осциллятора. Если скомбинировать эти два уравнения, то (147.26) можно заменить

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_0 \alpha_{a,c}. \quad (147.28)$$

Ниже будет рассмотрено приложение этих уравнений к частным случаям.

б) *Случай полностью свободных электронов по Друде-Зинеру.* Классическая теория оптических свойств металлов, основанная на гипотезе совершенно свободных электронов, разработана Друде ¹⁾, Зинером ²⁾ и Кронигом ³⁾. Уравнение движения свободного электрона

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\pi m \gamma \frac{dy}{dt} = -e E_0 e^{2\pi i \nu t} \quad (147.29)$$

тождественно (147.15) за исключением того, что здесь $k=0$. Таким образом, можно предвидеть, что система свободных электронов будет вести себя аналогично системе осцилляторов с частотой, равной нулю. В данном случае член, обуславливающий затухание, появляется из-за сопротивления металла, как это будет показано ниже. Стационарное решение уравнения (147.29) имеет вид:

$$y = - \frac{e}{4\pi^2 m} \frac{E_0 e^{2\pi i \nu t}}{-\nu^2 + i \gamma \nu},$$

которое даёт:

$$\sigma = n_0 \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{2\pi \gamma}{\nu^2 + \gamma^2}, \quad (147.30)$$

$$a = - n_0 \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2}. \quad (147.31)$$

В том случае, если γ равно нулю, первое из этих равенств переходит в

$$\sigma_0 = n_0 \frac{e^2}{2\pi m \gamma}. \quad (147.32)$$

¹⁾ P. Drude, *цит. выше.*

²⁾ C. Zener, *цит. выше.*

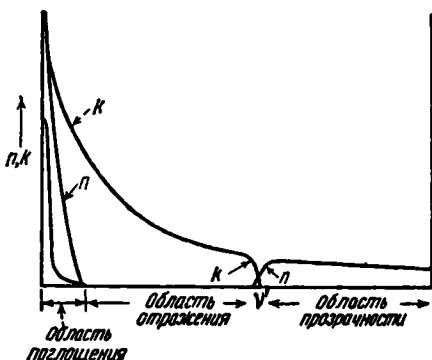
³⁾ R. L. Kronig, *цит. выше.*

Сравнивая это уравнение с уравнением (126.6), мы видим, что

$$2\pi\gamma = \frac{v}{l} = \frac{1}{\tau},$$

где τ — среднее время между столкновениями, которое при комнатной температуре есть величина порядка 10^{-13} сек.

Вследствие того, что (147.30) и (147.31) тождественны с (147.19) и (147.20), если $\nu_0 = 0$, оптические свойства свободных электронов должны точно соответствовать оптическим свойствам диэлектрика с коротковолновой стороны от середины линии поглощения. Таким образом, должна существовать область поглощения, простирающаяся от нулевой частоты до частоты $\nu \sim \gamma$, которая в случае достаточно больших n_0 переходит в непоглощающую область, где ϵ отрицательно (см. рис. 290). Здесь $n = 0$, а $k =$



$= \sqrt{-\epsilon}$. Очевидно, что с увеличением частоты ϵ должно стать положительным, так как $|\alpha|$ уменьшается как $1/\nu^2$; система при этом должна стать прозрачной. Следовательно, система будет обладать сильным

Рис. 290. Величины n и k как функции частоты для системы свободных электронов.

отражением до тех пор, пока α не станет $= -1/4\pi$, а затем будет вести себя подобно обычному прозрачному диэлектрику. Частота ν' , при которой этот переход происходит, настолько больше γ для обычных плотностей электронов, что мы можем получить её из (147.31), полагая $\gamma = 0$. Таким образом,

$$\nu' = \sqrt{\frac{n_0 e^2}{\pi m}}. \tag{147.33}$$

Рассмотрим теперь три оптические области:

1. $\nu \ll \gamma$. Оптические уравнения, соответствующие области поглощения, где ν значительно меньше γ , имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} n^2 &\cong \frac{n_0 e^2}{2\pi m} \frac{1}{\gamma^2} \left[-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\gamma}{\nu}\right)^2} \right] \cong \frac{n_0 e^2}{2\pi m \gamma \nu}; \\ k^2 &\cong \frac{n_0 e^2}{2\pi m} \frac{1}{\gamma^2} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\gamma}{\nu}\right)^2} \right] \cong \frac{n_0 e^2}{2\pi m \gamma \nu}. \end{aligned} \right\} \tag{147.34}$$

Их можно упростить, используя (147.32), после чего они переходят в

$$n = k = \left(\frac{\sigma_0}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{147.35}$$

Если эти значения подставить в (147.14) для R , мы получим

$$R = 1 - 2 \left(\frac{\nu}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (147.36)$$

Это соотношение проверялось экспериментально Гагеном и Рубенсом¹⁾ в далёкой инфракрасной области. Согласно (147.36), значение $(1 - R) \sqrt{\sigma}$

Таблица LXXXIII. Значения величин $(1 - R) \sqrt{\sigma}$ для константана

λ в микро- ронах	Наблюденные значения	Вычисленные значения
4	19,4	18,25
8	13,0	12,90
12	11,0	10,54
25,5	7,36	7,23

должно быть равно $36,5 / \sqrt{\lambda}$, если λ измерять в микронах. Таблица LXXXIII показывает согласие между наблюденными и вычисленными значениями этой величины для константана.

2. $\nu \sim \nu'$. В области вблизи ν' , когда величина $4\pi a$ становится равной 1, ν примерно в сто раз больше ν' , так что величиной σ/ν

в уравнениях (147.13) можно в первом приближении пренебречь. Уравнения (147.13) тогда можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= 1 - \frac{n_0 e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu^2}; \\ nk &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (147.37)$$

Как мы упомянули раньше, $n = 0$, а $k = \sqrt{-\varepsilon}$, когда $\nu < \nu'$, и $k = 0$, а $n = \sqrt{\varepsilon}$, когда $\nu > \nu'$. Вуд²⁾ нашёл, что щелочные металлы, в которых валентные электроны почти свободны, полностью удовлетворяют этим соотношениям. Таблица LXXXIV содержит наблюденные длины волн, при которых происходит переход от отражающего состояния к состоянию прозрачности. Эти длины волн определялись на тонких металлических плёнках. Для сравнения в таблице приведены значения, вычисленные из уравнения (147.33) при использовании истинных электронных масс и электронной плотности. Для Li и Na даны также значения теоретических эффективных масс.

Таблица LXXXIV

	Наблюденные значения, Å	Вычисленные, Å	
		m	m^*
Li	1550	1500	1830
Na	2100	2090	2020
K	3150	2920	
Rb	3400	3220	
Cs	3800	3630	

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. Physik 14, 936 (1904).

²⁾ R. W. Wood, Phys. Rev. 44, 353 (1933). См. также R. W. Wood a. C. Lukens, Phys. Rev. 54, 332 (1938).

3. $\nu' \gg \nu \gg \gamma$. Между теоретическими и экспериментальными результатами не наблюдалось полного согласия в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, где

$$\nu' \gg \nu \gg \gamma.$$

Значения σ и ϵ из уравнений (147.30) и (147.31) в этой области таковы:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \gamma}{2\pi m \nu^2} = \left(\frac{n_0 e^2}{2\pi m \nu} \right)^2 \frac{1}{\sigma_0}; \quad (147.38)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{n_0 e^2}{\pi m \nu^2}. \quad (147.39)$$

Фёрстерлинг и Фредерикс¹⁾ измерили n и k для некоторых металлов в области длин волн от 1 μ до 15 μ ; с помощью этих n и k можно определить значения σ и ϵ из уравнений (147.13). Наблюдённые значения ϵ , как правило, согласуются с теоретическими, определёнными из (147.39), с ошибкой в пределах десяти процентов, тогда как значения σ отличаются на сравнительно большую величину. Найдено, что наблюдаемые величины зависят от частоты согласно формуле (147.38); однако значение σ_0 , которое необходимо для того, чтобы получить правильные значения величин, много меньше действительной статической проводимости. Эти два значения σ_0 приведены в таблице LXXXV. Приведены также значения эффективных электронных масс, которые дают наилучшее согласие между наблюдёнными и вычисленными ϵ -кривыми для меди, серебра и золота.

Таблица LXXXV

	Ag	Au	Cu	Pt	Ir
Значение σ_0 , дающее наилучшее согласие	1,4	2,5	1,0	0,12	0,13
Действительное значение	5,7	4,2	5,3	0,85	1,7
m^*/m	1,07	1,13	2,56		

Следует указать²⁾, что оптические свойства в этой спектральной области определялись на тонких поверхностных слоях металла. Расстояние δ , на котором интенсивность света уменьшается в e раз относительно своего первоначального значения (*глубина проникновения*), равняется

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi k},$$

¹⁾ K. Försterling u. V. Fredericksz, Ann. Phys. 40, 201 (1913).

²⁾ Это впервые было указано Вильсоном (см. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941).

где λ — длина волны. Это примерно 200 \AA для серебряной плёнки толщиной в 1μ , так как $k = 5,62$. Возможно, что проводимость σ_0 слоя такой толщины значительно меньше проводимости массивного проводника, так как поверхность обычно бывает загрязнена.

§ 148. **Квантовая формулировка оптических свойств***. Выведем уравнения оптических свойств твёрдого тела для трёх идеальных случаев: а) случай изолированных атомов, б) случай, когда возбуждённое состояние системы описывается волнами возбуждения, в) случай системы, в которой электронные волновые функции могут быть представлены детерминантами, составленными из блоховских одноэлектронных функций.

Очевидно, результаты двух первых случаев могут быть применены к изоляторам, таким, как молекулярные и ионные кристаллы, тогда как результаты третьего случая следует применять только к металлам. При рассмотрении будем пренебрегать движением ядер.

а) *Система изолированных атомов*. Когда атомы или молекулы в твёрдом теле весьма слабо связаны, их оптические свойства могут быть получены из уравнений, которые были выведены для свободных атомов в § 43. Там было показано, что эффективная атомная поляризуемость при дисперсном рассеянии кванта частоты ν есть тензор

$$\alpha_a = \sum_k' \frac{M_{0k} M_{k0}}{h} \frac{2\nu_{k0}}{\nu_{k0}^2 - \nu^2} \quad (148.1)$$

[см. (43.33)]. Здесь суммирование по k производится по всем возбуждённым состояниям,

$$M_{0k} = - \int \Psi_0^* (\sum e r_i) \Psi_k dt \quad (148.2)$$

— матричная компонента атомного дипольного момента, а

$$\nu_{k0} = \frac{E_k - E_0}{h}. \quad (148.3)$$

Аналогично, выраженная через δ -функцию вероятность $P_j(t)$ перехода атома из состояния Ψ_0 в состояние Ψ_j , если плотность энергии в функции частоты есть ρ_ν , равна

$$P_j(t) = \frac{8\pi^3}{h^2} |M_{0j} \cdot n|^2 \rho_\nu t \delta \left(\frac{E_j - E_0}{h} - \nu \right), \quad (148.4)$$

где n — направление поляризации излучения. Из уравнений (148.1) и (148.4) можно определить ϵ и σ .

Поскольку удобнее разбирать случай, когда ϵ и σ — константы, а не тензоры, будем рассматривать примеры, когда (148.1) и (148.4) не зависят от направления. В данном случае это справедливо, если атомы находятся в S -состоянии (см. § 43).

Каждый член (148.1) аналогичен тому выражению, которое было выведено в последнем параграфе для поляризуемости осциллятора вне

области поглощения, а именно

$$\alpha_{k0} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{v_{k0}^2 - v^2} \quad (148.5)$$

[ср. с (147.20) в случае, когда γ мало].

Действительно, (148.1) может быть записано как

$$\alpha_a = \sum_k f_{k0} \alpha_{k0}, \quad (148.6)$$

где

$$f_{k0} = \frac{8\pi^2 m}{\hbar e^2} \nu_{k0} M_{0k} M_{k0} \quad (148.7)$$

— сила осциллятора для перехода из Ψ_0 в Ψ_k , которая, очевидно, является тензорной величиной. Теорема теории атомных спектров утверждает ¹⁾, что для свободных атомов сумма всех f_{k0} , связывающих два уровня, — величина, кратная единичному тензору. Например, в случае, когда основным состоянием является 1S_0 , f_{k0} отлично от нуля только для 1P_1 -состояния, когда имеет место рессель-саундерсовская связь. Если три вырожденных состояния выбраны за собственные функции трёх компонент орбитального момента, сумма f_{k0} для трёх состояний

$$\sum_{k=1}^3 f_{k0} = \frac{8\pi^2 m}{3\hbar} \nu_{k0} \sum_{k=1}^3 \left[\left| \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)_{k0} \right|^2 + \left| \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)_{k0} \right|^2 + \left| \left(\sum_{i=1}^n z_i \right)_{k0} \right|^2 \right] I, \quad (148.8)$$

где I — единичный тензор. В данном случае сумма производных по времени от $P_j(t, \nu)$ для переходов от наименьшего состояния к трём вырожденным P -состояниям равна

$$\frac{dP_{l0}}{dt} = \frac{e^2 \pi}{m \hbar} \frac{f_{l0}}{\nu_{l0}} \rho_\nu \delta(\nu_{l0} - \nu), \quad (148.9)$$

где ν_{l0} — это частота ν_{k0} , а f_{l0} — коэффициент при I в уравнении (148.8).

Скалярный коэффициент при I в уравнении, соответствующем уравнению (148.8) для каких-либо двух уровней l и m , обычно обозначают f_{lm} и называют f -фактором или силой линии для двух данных уровней. Основанием для второго названия является то, что f_{lm} обычно появляется в уравнениях, аналогичных (148.9), и таким образом измеряет относительную интенсивность линии. Следовательно, f_{lm} можно определить из абсорбционных и эмиссионных измерений.

¹⁾ См., например, E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1935; S. A. Korff and G. Breit, *Rev. Modern Phys.* 4, 471 (1932); G. Breit, *Rev. Modern Phys.* 4, 504 (1932).

Другая теорема квантовой механики ¹⁾ утверждает, что

$$\sum_l f_{lm} = n, \quad (148.10)$$

где по l суммируют по всем уровням, а n — полное число электронов в атоме. Так как χ_{k0} в уравнении (148.7) положительны для наименьшего состояния атома, то, следовательно, f -факторы для этого уровня все положительны. В этом случае равенство (148.10) утверждает, что сумма f -факторов при поглощении в нормальном состоянии равна n . Подобное заключение нельзя сделать для абсорбционных f -факторов возбуждённого атома, ибо в этом случае могут появиться дополнительные факторы, связывающие этот уровень и более низкий. Так как эмиссионные факторы отрицательны, то сумма абсорбционных сил линий возбуждённого атома обычно больше n . Это является очень важным фактом при рассмотрении абсорбционных f -факторов в случае одновалентных атомов, таких, как, например, наиболее лёгкие щелочные металлы, для которых волновые функции валентных электронов могут быть выведены из эффективного поля ионного остова, как это было показано в § 78. В этом случае для валентного электрона справедлива теорема, аналогичная (148.10), а именно

$$\sum_l f_{lm} = 1, \quad (148.11)$$

где f_{lm} относится к уровням поля ионного остова. У лития наименьшее состояние есть $2s$ -функция, более низкие функции отсутствуют; следовательно, f_{lm} для $2s$ состояния все положительны, и сумма абсорбционных сил валентных электронов должна быть равна единице. У натрия наименьшим состоянием является $3s$. Таким образом, имеется фиктивное $2p$ -состояние, лежащее ниже $3s$, которое имеет отрицательный f -фактор. Следовательно, сумма абсорбционных сил линий должна быть больше единицы. Такое же соотношение справедливо и для атомов более тяжёлых щелочных металлов, уровни которых могут быть получены из эффективного поля ионного остова.

Силы переходов валентного электрона для атомного лития ²⁾ приведены в таблице LXXXVI.

Таким образом, 75%₀ силы осцилляторов связано с первым возбуждённым уровнем, и сумма f близка к единице.

¹⁾ E. Wigner, Physik. Z. **32**, 450 (1932); H. A. Kramers, C. C. Jonker u. T. Koopmans, Z. Physik **80**, 178 (1932).

²⁾ B. Трумпу, Z. Physik **61**, 54 (1929).

Т а б л и ц а LXXXVI

Переход от $2s$ к	f
$2p$	0,7500
$3p$	0,0055
$4p$	0,0047
$5p$	0,0025
континуум	0,24
Итого . . .	1,01

Согласно уравнению (147.26), показатель преломления вне области поглощения должен быть связан с атомной восприимчивостью (148.6) уравнением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_0}{3} \sum_l \frac{e^2}{\pi m} \frac{f_{l0}}{v_{l0}^2 - v^2}, \quad (148.12)$$

где суммирование по l производится по всем возбуждённым уровням. Значения f -факторов атомов редких газов были определены путём представления экспериментальных значений показателя преломления в виде ряда типа (148.12). Таким путём найдено¹⁾, что полное значение f , связанное с переходом от нижнего уровня к уровням конфигурации $1s2p$, равняется 1,12 для гелия, который имеет два электрона. В других редких газах, которые имеют шесть p -электронов на внешней оболочке, соответствующие величины таковы:

Ne	2,37
Ar	4,58
Kr	4,90
Xe	5,61.

В абсорбционной области коэффициент поглощения может быть определён из (148.9). Из этого уравнения следует, что потеря энергии на единицу объёма в точке, где плотность энергии равняется ρ_v , определяется как²⁾

$$\frac{dW}{dt} = \sum_l n_0 h \nu_l \frac{dP_l}{dt} = \frac{n_0 e^2 \pi}{m} \rho_v \sum_l f_l \delta(\nu_l - \nu);$$

n_0 — число атомов на единицу объёма. Сравнивая это выражение с уравнением (147.6), находим:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{4m} \sum_l f_l \delta(\nu_l - \nu). \quad (148.13)$$

Следовательно, коэффициент поглощения, выраженный через δ -функцию

$$\tau_l(\nu) = \frac{n_0 e^2 \pi}{mc} \sum_l f_l \delta(\nu_l - \nu), \quad (148.14)$$

согласно которому линия поглощения должна быть бесконечно узкой.

Комбинируя уравнение (148.6) и (148.13), мы получим комплексную атомную поляризуемость

$$\alpha_c = \alpha_a + \frac{c_a}{2\pi\nu i} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_l \left[\frac{f_l}{v_l^2 - v^2} - \frac{i f_l \delta(\nu - \nu_l)}{2\nu} \right]. \quad (148.15)$$

¹⁾ См., например, K. L. Wolff u. F. K. Herzfeld, Handbuch der Physik, том XX.

²⁾ Мы можем опустить индекс нуль у f , P и ν , поскольку атомы находятся в нижнем состоянии.

В § 45 было найдено, что форма линии поглощения даётся функцией

$$\frac{1}{(\nu_l - \nu)^2 + \Gamma^2} \quad (148.16)$$

вместо δ -функции. Следовательно, мы должны заменить δ -функцию в (148.13) и (148.15) функцией (148.16), умноженной на соответствующий нормирующий множитель. Вследствие того что интеграл от (148.16) по всем частотам равен π/Γ , если ν_l больше Γ , δ -функция должна быть заменена на $\frac{\Gamma/\pi}{(\nu_l - \nu)^2 + \Gamma^2}$ или, если воспользоваться приближённым уравнением (147.24) предыдущего параграфа,

$$\frac{\frac{2\gamma\nu^2}{\pi}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2}, \quad (148.17)$$

где $\gamma = 2\Gamma$. В то же самое время коэффициент $1/(\nu_l^2 - \nu^2)$ действительной части (148.15) должен быть заменён на

$$\frac{(\nu_l^2 - \nu^2)}{(\nu_l^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2}. \quad (148.18)$$

Таким образом, выражение (148.15) переходит в

$$\left. \begin{aligned} a_c &= \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_l f_l e \frac{(\nu_l^2 - \nu^2) - i\gamma\nu}{(\nu_l^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2} = \\ &= \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_l \frac{f_l e}{(\nu_l^2 - \nu^2) + i\gamma\nu}, \end{aligned} \right\} \quad (148.19)$$

что аналогично результату, который можно получить из классического уравнения (147.16).

б) *Случай волн возбуждения.* При рассмотрении поглощения и дисперсии в твёрдом теле, нормальное и наимизшее возбуждённое состояния которого описываются волнами возбуждения, мы можем использовать уравнения § 96 для протяжённых атомных систем. Возьмём самую простую модель, когда на один атом приходится один электрон. Согласно выводам § 96, волновая функция нормального состояния есть умноженный на $1_j \sqrt{N!}$ детерминант из нормированных одноэлектронных функций атомного типа $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))$ с центрами в каждом из положений атомов:

$$\mathbf{r}(n) = n_1 \mathbf{r}_1 + n_2 \mathbf{r}_2 + n_3 \mathbf{r}_3. \quad (148.20)$$

Нормированные возбуждённые состояния

$$\Psi_{k, l} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(n)} \Psi_{n, l}, \quad (148.21)$$

где $\Psi_{n,i}$ — волновая функция, полученная из Ψ_0^r заменой $\phi(r-r(n))$ на $\phi_i(r-r(n))$ — волновую функцию возбуждённого атома, а k пробегает по всем точкам одной зоны. Полоса энергетических уровней для каждого значения i

$$E_i(k) = E_i + I_i \sum_p e^{2\pi i k \cdot p}, \quad (148.22)$$

где E_i — энергия невозмущённого состояния $\Psi_{n,i}$, а I — интеграл, распространённый на соседние возбуждённый и нормальный атомы. Рассмотрим случай, когда наименьшее состояние атома есть S -состояние.

В § 96 было установлено, что

$$\int \Psi_0 \text{grad} \Psi_{k,i} d\tau = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\int \phi \text{grad} \phi_i d\tau \right) \delta_{k,0}, \quad (148.23)$$

где ϕ — функция нормального состояния атома, а ϕ_i — функция возбуждённого состояния того же атома [см. (96.17) — (96.20)]. Отсюда можно заключить, что только те переходы между возбуждёнными уровнями имеют место, которые соответствуют дозволенным переходам между атомными состояниями. Появление множителя $\delta_{k,0}$ в (148.23) указывает на то, что возбуждённое состояние всего кристалла должно иметь то же самое волновое число, как и нормальное состояние в схеме приведённых зон, что является обобщением закона сохранения момента.

Проводимость, связанная с этими переходами ¹⁾, есть

$$\sigma(\nu) = \frac{e^2 h}{24\pi^2 \nu m^2 V} \sum_{k,i} |N \int \Psi_{k,i} \text{grad} \Psi_0 d\tau|^2 \delta(\nu_{0k,i} - \nu). \quad (148.24)$$

Если же воспользоваться уравнением (148.23), то

$$\sigma(\nu) = \frac{n_0 e^2 h}{24\pi^2 \nu m^2} \sum_i \left| \int \phi \text{grad} \phi_i d\tau \right|^2 \delta(\nu_i - \nu), \quad (148.25)$$

где

$$\nu_i = \frac{E_i - E_0}{h},$$

¹⁾ Детальный вывод (148.24) и (148.27) опущен. Эти уравнения могут быть выведены полуклассическим методом деления кристалла на ячейки с ребром, меньшим длины волны света, но большим атомных размеров, и трактовкой этих ячеек одновременно и как представителей твёрдого тела, и как молекулярных единиц, к которым приложимы методы § 43. Изменённые волновые функции могут быть вычислены для случая, когда присутствует поле радиации, а затем могут быть оценены потери мощности P из-за переходов и среднее значение оператора тока \bar{J} (см. § 44). Проводимость σ и поляризуемость α связаны с этими величинами посредством соотношений:

$$P = \sigma E^2 \quad \text{и} \quad \bar{J} = \alpha E.$$

Отсюда следует, что уравнения (148.24) и (148.27) действительны только тогда, когда длина волны света достаточно велика по сравнению с атомными размерами. Второй член в уравнении (148.27) появляется из-за наличия члена в уравнении (44.8), содержащего векторный потенциал.

а E_i и E_0 — невозмущённые энергии состояний $\Psi_{n,i}$ и Ψ_0 . Уравнение (148.25) тождественно выражению для проводимости системы, содержащей n_0 изолированных атомов на единицу объёма. Следовательно, оно может быть преобразовано в (148.13) с помощью уравнения (148.8) и соотношения

$$\left| \int \psi \operatorname{grad} \psi_i d\tau \right| = \frac{2\pi m v_i}{\hbar} \left| \int \psi r \psi_i d\tau \right| \quad (148.26)$$

[см. (43.24)]. Если (148.23) подставить в уравнение для поляризуемости¹⁾, а именно,

$$\alpha = \left[\frac{e^2 \hbar}{24\pi^2 m^2 v^2 V} \sum_{k,l} \frac{v_{k,l}}{v_{k,l}^2 - v^2} \left(N \int \Psi_{k,l} \operatorname{grad} \Psi_0 d\tau \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi^2 m v^2} n_0 \right] \quad (148.27)$$

и воспользоваться уравнением (148.26), то найдём, что

$$\alpha(v) = \left(\frac{2n_0}{3\hbar v^2} \sum_i v_i^3 \frac{|M_i|^2}{v_i^2 - v^2} - \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m v^2} \right), \quad (148.28)$$

где

$$|M_i|^2 = \frac{e^2 \hbar}{2\pi v_i m} \sum_{l=1}^3 \left| \int \psi \operatorname{grad} \psi_l d\tau \right|^2 \quad (148.29)$$

— компонента дипольной матрицы.

Выражение (148.28) можно упростить, используя правило сумм

$$\sum_i f_i \equiv \sum_i \frac{8\pi^2 m}{3\hbar e^2} v_i |M_i|^2 = 1,$$

так как, если мы вычтем уравнение

$$\frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m v^2} \left(\sum_i f_i - 1 \right) = 0$$

из (148.28), то найдём

$$\alpha = \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_i}{v_i^2 - v^2}, \quad (148.30)$$

которое эквивалентно выражению для поляризуемости системы изолированных атомов.

Из полученных здесь результатов можно заключить, что оптические свойства системы, которая описывается посредством волн возбуждения, аналогичны оптическим свойствам системы свободных атомов. Спектр поглощения оказывается состоящим из дискретных линий не потому,

¹⁾ См. предыдущую сноску.

что уровни энергии не образуют широких полос, а потому, что волновой номер экситона должен быть равен нулю.

в) *Случай блоховских волновых функций.* Если система описывается в приближении Блоха, наименьшая невырожденная волновая функция Ψ_0 есть детерминант, составленный из функций

$$\psi_k = \chi_k e^{2mi\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (148.31)$$

в котором каждая из $N/2$ функций ψ_k с наименьшей энергией соответствует одному определенному направлению спина. Возбужденные невырожденные состояния описываются детерминантными функциями, которые получаются из Ψ_0 заменой одной или нескольких функций ψ_k функциями возбужденного состояния $\psi_{k'}$. Так как матричные компоненты, которые нас интересуют, — интегралы одноэлектронного оператора, возбужденные состояния отличаются от Ψ_0 только одной функцией Блоха. Если состояние, получаемое заменой ψ_k на $\psi_{k'}$, обозначить $\Psi_{kk'}$, то из § 71 следует, что

$$N \int \Psi_{kk'}^* \text{grad}_i \Psi_0 d\tau = \left(\int \chi_{k'}^* \text{grad} \chi_k d\tau \right) \delta_{k', k+K}. \quad (148.32)$$

Таким образом, как это было отмечено в § 71, дозволенные оптические переходы соответствуют вертикальным переходам в схеме приведенных зон.

Следует отметить, что в данном случае электронный абсорбционный спектр твердого тела состоит из широких полос, а не из дискретных линий, как это было в случае экситонов. Причина этого заключена в том, что в переходе от Ψ_0 к $\Psi_{kk'}$ возбужденный электрон и дырка, остающаяся после него, движутся независимо друг от друга. Таким образом, на электронное волновое число налагается только одно ограничение, а именно: сумма волнового числа k' возбужденного электрона и волнового числа k дырки должна быть равна главному вектору K обратной решетки (условие, которое должно быть удовлетворено для любого значения k').

Поляризуемость, определяемая уравнением (148.27), в данном случае есть

$$\alpha = \left[\frac{e^2 h}{24\pi^2 m^2 v^2 V} \sum_{k, K} \frac{v_{k, k+K}}{v_{k, k+K}^2 - v^2} \left| \int \chi_{k+K}^* \text{grad} \chi_k d\tau \right|^2 - \frac{e^2}{4\pi^2 m v^2} n_0 \right]. \quad (148.33)$$

Переменное k пробегает все занятые уровни наименьшего состояния с учетом двух возможных направлений спина, а K суммирует по всем значениям волновых чисел главных векторов.

Правило сумм для блоховских одноэлектронных функций¹⁾:

$$\frac{h}{6\pi^2 m} \sum_{K \neq 0} \frac{\left| \int \chi_{k+K}^* \text{grad} \chi_k d\tau \right|^2}{v_{k, k+K}} + \frac{m}{3h^2} \Delta_k \varepsilon(k) = 1. \quad (148.34)$$

¹⁾ См., например, Вильсон, *цит. выше*.

Если это равенство умножить на $e^2/4\pi^2m\gamma^2$ и просуммировать по всем значениям k , то, комбинируя его с (148.33), можно найти, что

$$\alpha = \left[\frac{e^2 h}{24\pi^4 m^2 V} \sum_{k, K} \frac{\left| \int \chi_k^* + K \text{grad} \chi_k d\tau \right|^2}{\gamma_{k, k+K} (v_{k, k+K}^2 - \gamma^2)} - \sum_k \frac{e^2}{12\pi^2 h^2 \gamma^2} \Delta_k \varepsilon_k \right]. \quad (148.35)$$

Первую часть этого выражения можно записать в форме

$$\frac{e^2}{4\pi^2 m V} \sum_{k, K} \frac{f_{k, K}}{v_{k, k+K}^2 - \gamma^2}, \quad (148.36)$$

где

$$f_{k, K} = \frac{h}{6\pi^2 m} \frac{\left| \int \chi_k^* + K \text{grad} \chi_k d\tau \right|^2}{\gamma_{k, k+K}}. \quad (148.37)$$

Выражение (148.36) аналогично поляризуемости диэлектрика, так как оно соответствует переходам между наименьшей зоной и другим. Оно переходит в выражение (148.30) в предельном случае узких полос, когда χ_k становятся атомными функциями. Последний член в (148.35) может быть преобразован в

$$-\frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m^* \gamma^2} \quad (148.38)$$

с помощью соотношения

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3h^2} \Delta_k \varepsilon(k).$$

Сравнивая уравнение (148.38) с (147.31), а именно

$$\alpha = -\frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{v^2 + \gamma^2},$$

мы видим, что они тождественны, когда затуханием из-за наличия сопротивления можно пренебречь, а m^* равно m . Следовательно, (148.38) соответствует поляризуемости свободных электронов.

Выражение (148.24) для проводимости переходит в

$$\sigma(\gamma) = \frac{e^2 h}{24\pi^2 m^2 V} \sum_{k, K} \left| \int \chi_k^* + K \text{grad} \chi_k d\tau \right|^2 \delta(\gamma_{k, k+K} - \gamma), \quad (148.39)$$

которое можно использовать при рассмотрении поглощения, связанного с переходами между уровнями. Это выражение несправедливо для нулевой частоты, так как в противном случае свободные электроны могли бы непрерывно ускоряться в статическом электрическом поле. В данной аппроксимации, когда затуханием пренебрегают, σ должна иметь бесконечное значение для нулевой частоты. Этого нет, так как схема возмущения, использованная в § 43, неприменима, собственно говоря, к аperiодическому случаю нулевой частоты. Здесь этот случай не обсуждается, так как он был рассмотрен в гл. XV.

§ 149. Приложение к металлам. Рассмотрим предыдущие теоретические выводы применительно к металлам. Если бы теория могла быть строго применена ко всем случаям, мы были бы в состоянии проверить её путём сравнения наблюдаемых и вычисленных значений n и k для широкой области частот. В действительности это можно сделать только для некоторых щелочных металлов, и то полуколичественно. В других случаях мы должны удовлетворяться грубым сравнением максимумов и минимумов наблюдаемой абсорбционной кривой с теми максимумами и минимумами, которые следовало бы ожидать из схемы уровней, полученных с помощью зонного приближения.

а) *Щелочные металлы.* В гл. X было показано, что валентные электроны щелочных металлов весьма близки к свободным, так как энергии занятых электроинных уровней можно выразить в той же форме, что и для свободных электронов, именно

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$

где m^* — константа. Вычисленные значения m/m^* для лития, натрия и калия таковы:

Li	0,65
Na	1,07
K	~ 1,6.

Используя правило сумм

$$1 - \sum_K f_{k,K} \equiv 1 - \sum_K \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \frac{\left| \int \chi_{k+K}^* + K \operatorname{grad} \chi_k d\tau \right|^2}{\nu_{k,k+K}} = \frac{m}{m^*}$$

[см. (148.34)], мы получим соотношение, связывающее m^* и f , которое определяет вероятность поглощения при переходе от одной полосы к другой. Для натрия m/m^* весьма близко к единице, так что $\sum_K f_{k,K}$

очень мала. Это значит, что силы осцилляторов при переходе от нижней полосы к более высоким весьма малы, и следует ожидать, что теория Зинера-Кронига для совершенно свободных электронов весьма хорошо описывает поведение этого металла. Это так и есть. Экспериментальные и теоретические¹⁾ кривые, изображённые на рис. 291, находятся в хорошем согласии в области длин волн выше 1850 Å, за исключением того, что наблюдаемое значение nk , хотя и весьма малое в области отражения, всё же в несколько раз больше, чем значение, вычисленное из затухания при использовании *наблюдённого* статического сопротивления. Вследствие того, что nk пропорционально

¹⁾ H. E. Ives a. H. B. Briggs, Jour. Optical Soc. Am. 27, 181 (1937).

коэффициенту поглощения, этот факт указывает на то, что поглощение больше, чем следует ожидать из теории свободных электронов. Возможно, что это расхождение имеет то же объяснение, что и приводимое в пункте 3 § 147, часть б, а именно, поверхностная проводимость меньше объёмной проводимости. Однако также возможно, что объёмное поглощение, обусловленное переходами между полосами, начинается в видимой части спектра, так как рассчитанная в § 99 (см. рис. 189) диаграмма уровней энергии натрия показывает, что самый нижний переход должен появиться примерно при $2eV$. Против такого объяснения свидетельствует тот факт, что максимумы объёмного фотоэлектрического эффекта лежат далеко в ультрафиолетовой области для более лёгких щелочных металлов.

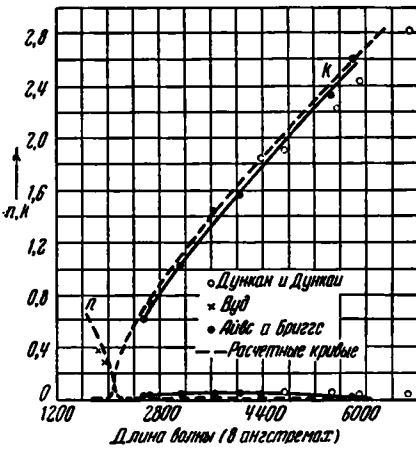


Рис. 291. Значения n , k и nk для натрия в зависимости от длины волны. В этом случае совпадение экспериментальных данных с простой теорией очень хорошее.

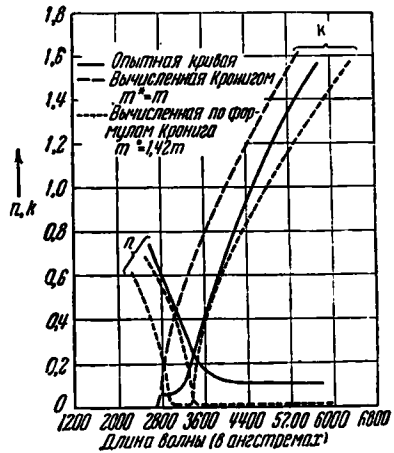


Рис. 292. Величины n , k и nk для калия. В этом случае простая теория и эксперимент согласуются, если $m^* = 1,42 m$ (см. текст). (По Айвсу и Бриггсу.)

Теоретические значения m/m^* для Li и K значительно отличаются от единицы. Следовательно, мы должны ожидать, что не только коэффициент поглощения для этих металлов будет больше, но и будет наблюдаться смещение частоты, при которой диэлектрическая проницаемость становится равной нулю (по сравнению со значением для совершенно свободных электронов). Повидному, нет надёжных измерений n и k для лития; однако Айвс и Бриггс¹⁾ провели очень тщательные измерения для калия. Рис. 292 показывает наблюдаемые значения n и k , которые сравниваются с теоретическими кривыми, полученными при $m^* = m$ и при $m^* = 1,42m$. Вторая серия кривых согласуется

1) H. E. Ives a. H. V. Briggs, Jour. Optical Soc. Am. 26, 238 (1936).

более точно с экспериментальными данными. К сожалению, соответствующее значение m/m^* скорее меньше единицы, а не наоборот, что означает, что оценка m^* , сделанная Гориным, не очень точна. Как и в случае натрия, наблюдаемое значение значительно больше теоретического, хотя нельзя сказать, происходит ли увеличение вследствие внутренней абсорбции или за счёт каких-либо других факторов.

Следует отметить, что Айвс и Бриггс¹⁾ проверяли также оптические свойства цезия и рубидия. Кривая прозрачности, полученная Айвсом и Бриггсом для трёх различных слоёв цезия, приведена на рис. 293. Уменьшение прозрачности в длинноволновой области, несомненно, связано с изменением в отражении; однако увеличение прозрачности в коротковолновой области происходит преимущественно за счёт поглощения при переходах между полосами.

б) *Медь, серебро и золото.* Степень чувствительности оптических свойств металлического образца к его предистории показана на рис. 294, где сопоставлены значения n и k/n для меди, измеренные различными исследователями²⁾.

Форма экспериментальных кривых примерно одинаковая, но абсолютные значения значительно изменяются от случая к случаю. Несомненно, что эта разница является следствием различной обработки поверхности. Лоуэри, Вилькинсон и Смар³⁾ показали, например, что для меди k увеличивается, а n уменьшается, если металлическую поверхность отполировать механически. Из того факта, что nk увеличивается в процессе полировки, следует, что сопротивление (электрическое) слоёв, на которых свет отражается, возрастает. Этот эффект можно объяснить, если принять, что в результате полировки поверхностные слои становятся кристаллически менее совершенными, что обуславливает уменьшение среднего свободного пробега электронов. В настоящее время вообще принято, что полированные поверхности состоят из поликристаллических слоёв*).

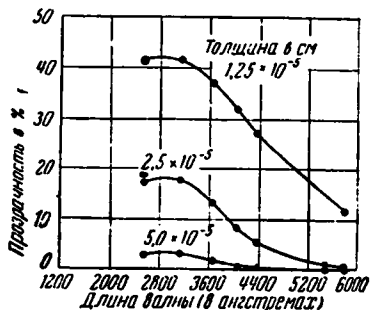


Рис. 293. Кривые прозрачности для плёнок цезия различных толщин. Уменьшение прозрачности ниже 2800 Å предполагает преимущественно наличие отличий от нуля вероятности переходов между уровнями. (По Айвсу и Бриггсу.)

1) H. E. Ives a. H. B. Briggs, Jour. Optical Soc. Am. 27, 395 (1937).

2) Заимствовано из обзора J. B. Nathanson, Jour. Optical Soc. Am. 28, 300 (1938).

3) H. Lowery, H. Wilkinson a. D. L. Smare. Phil. Mag. 22, 769 (1936).

* В ряде работ принимается существование на поверхности полированного металла тончайшего аморфного слоя. (Прим. ред.)

Типичные nk -кривые для меди, серебра и золота приведены¹⁾ на рис. 295. Произведение nk примерно в десять раз больше для этих металлов по сравнению с тем, что получено для щелочных металлов Айвсом и Бриггсом. Это указывает на то, что поглощение много больше для меди, серебра и золота. Пики около 2500 Å и 4500 Å

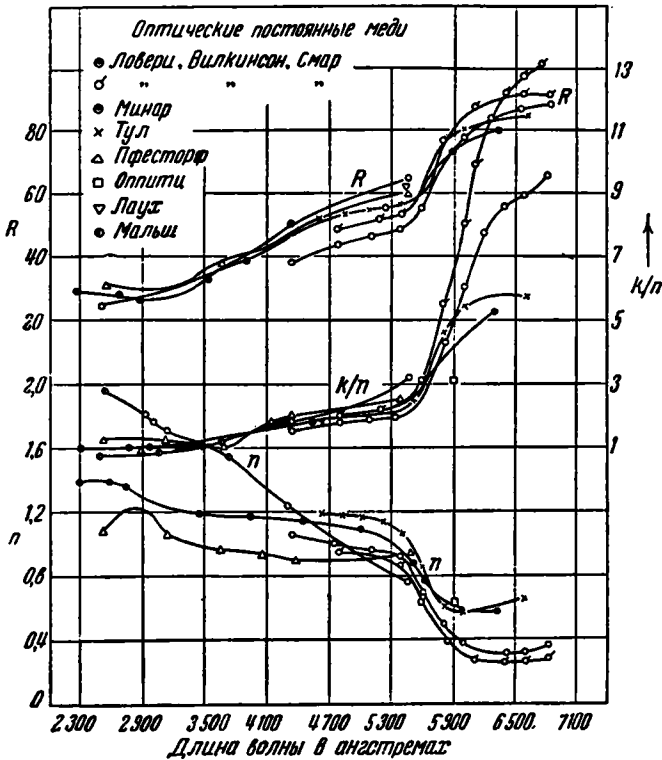


Рис. 294. Величины n , k/n и R в процентах для меди, определённые различными исследователями. (По Натанзону.)

наблюдались почти для всех медных образцов, тогда как крутой подъём, появляющийся с длинноволновой стороны при 5700 Å, очень чувствителен к обработке поверхности. Поэтому полагают, что коротковолновые пики появляются за счёт объёмного поглощения, присущего идеальному образцу, в то время как пик в красной области спектра связан с обычным сопротивлением. Мотт и Джонс²⁾ предполагают, что

¹⁾ R. S. Minor, Ann. Physik 10, 581 (1903); W. Meier, Ann. Physik 31, 1017 (1910).

²⁾ N. F. Mott a. H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, New York (1936).

пик около 4500 \AA появляется благодаря переходам от заполненной d -полосы к вакантным s - p -уровням, а пик около 2500 \AA — благодаря переходам от занятых s - p -уровней к более высокой полосе валентных электронов. Такая интерпретация более основательна, чем обратная, что подтверждается следующими двумя фактами: серебро, которое имеет по сравнению с медью аналогичные s - p -полосы, но различные d -полосы, также имеет пик около 2500 \AA ; пик около 4500 \AA при добавлении цинка к меди сдвигается по направлению к коротковолновой части спектра, при этом s - p -полоса заполняется до более высокого уровня¹⁾. Так как золото и серебро имеют подобные валентно-электронные структуры, то можно ожидать, что золото будет иметь пик около 2500 \AA , если предыдущая интерпретация справедлива, однако этот пик, повидимому, не наблюдается.

Повидимому, естественно предположить, что большой пик, который наблюдается около 3700 \AA в золоте, имеет то же самое происхождение, как и пик в видимой области для меди, так как атомные конфигурации $d^{10}s$ и d^9s^2 очень близки в обоих случаях. В любом случае наличие этих пиков существенно для характерного цвета этих металлов, тогда как отсутствием такого пика у Ag объясняется нормальный металлический цвет этого металла.

Крониг применил теорию свободных электронов параграфа 147 к инфракрасным оптическим измерениям, проведённым Фредериксом на меди, золоте и серебре. Согласие между теоретическими и экспериментальными данными рассмотрено в разделе 3 § 147, пункт б).

в) *Двухвалентные металлы.* Так как двухвалентные металлы имеют почти заполненные перекрывающиеся полосы, области поглощения, соответствующие переходам между полосами этих металлов, должны лежать ближе к красному концу спектра, чем соответствующие области поглощения в одновалентных металлах. nk -кривая²⁾ для цинка, изображённая на рис. 296, показывает, что эти области действительно простираются в инфракрасную часть спектра. Это заключение, однако, нельзя считать достоверным, так как возможно также, что сопротивление цинкового образца, на котором проводились измерения рис. 296, было очень велико.

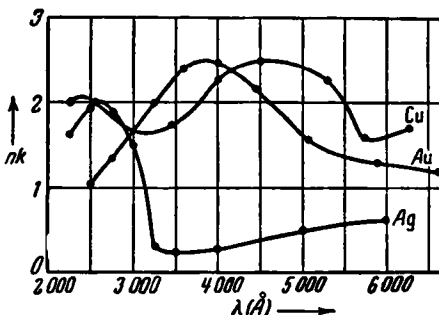


Рис. 295. Типичные nk -кривые для меди, серебра и золота (см. текст). (По Минору и Майеру.)

¹⁾ H. Lowery, H. Wilkinson a. D. L. Smare, Proc. Phys. Soc. 49, 345 (1937).

²⁾ См. Minor, цит. выше; Meier, цит. выше.

г) *Другие простые металлы.* Среди других металлов высших валентностей с почти заполненными полосами, таких, как висмут, сурьма, белое олово и т. д., повидимому, только для висмута проведены соответствующие измерения.

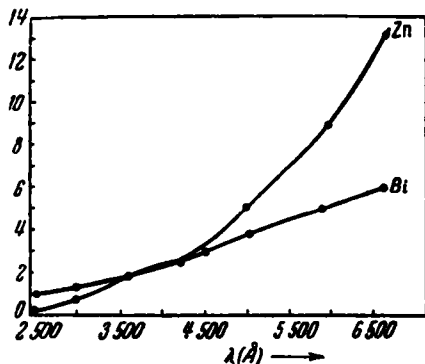


Рис. 296. n - k -кривые для цинка и висмута. (По Мижору и Майеру.)

Кривая n - k для этого металла, приведённая на рис. 296, имеет большой подъём в красной области, который позволяет предполагать наличие пика в инфракрасной области, как и в случае цинка.

Следует добавить, что изменение отражательной способности показывает более высокую отражательную способность алюминия в далёком ультрафиолете по сравнению с большинством других металлов. Разумное объяснение этому факту

даётся n (ϵ) кривой алюминия, приведённой на рис. 204, которая показывает, что все валентные электроны у Al весьма близки к свободным. Если мы примем, что они свободны, частота перехода ν , даваемая (147.33), близка к 800 Å. Даже если бы только один валентный электрон был свободным, отражающая область простиралась бы примерно до 1400 Å.

д) *Переходные металлы.* n - k -кривые для некоторых переходных металлов представлены на рис. 297. Все эти металлы сильно поглощают в видимой и ближней инфракрасной области, как это и можно было ожидать из перекрытия незаполненных s - p - и d -полос.

§ 150. *Ионные кристаллы.* Структуры ультрафиолетовых полос поглощения галоидно-щелочных соединений, полуколичественно исследованных Хильшем, Полем, Шнейдером и О'Брайеном, показаны на рис. 177. При низких температурах области поглощения состоят из некоторого числа узких линий, каждая из которых может быть отнесена к переходу между наименьшим состоянием и состоянием с волновым числом, равным нулю в одном из возбуждённых уровней, связанных с возбуждённым состоянием галоидного иона. Согласно результатам пункта б) § 148, полосы поглощения состояли бы из резких линий, если бы переходы были чисто электронными. Как было указано в § 45, наблюдаемое расширение вызывается колебаниями решётки, происходящими во время возбуждения электронов.

Показатели преломления некоторых галоидно-щелочных соединений в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, определённые Гиулаем¹⁾, изображены на рис. 298. Можно видеть, что эти кривые имеют

¹⁾ Z. Gyulai, Z. Physik, 46, 80 (1928).

резкий подъем, который и следует ожидать с длинноволновой стороны максимума поглощения.

Майер¹⁾ пытался связать наблюдаемый спектр поглощения с показателями преломления для хлористого натрия, хлористого калия и подистого калия с помощью теоретических результатов § 147 и § 148. Мы видели там, что атомная проводимость σ_a связана с силами линий с помощью уравнения

$$\alpha_a(\nu) = \frac{e^2}{4m} \sum_l f_l \delta(\nu_l - \nu), \quad (150.1)$$

тогда как поляризуемость в области прозрачности

$$\alpha_a = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_l \frac{f_l}{\nu_l^2 - \nu^2}. \quad (150.2)$$

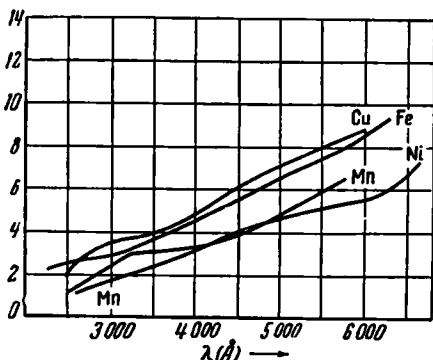


Рис. 297. nk -кривые для некоторых переходных металлов. (По Мижору и Майеру.)

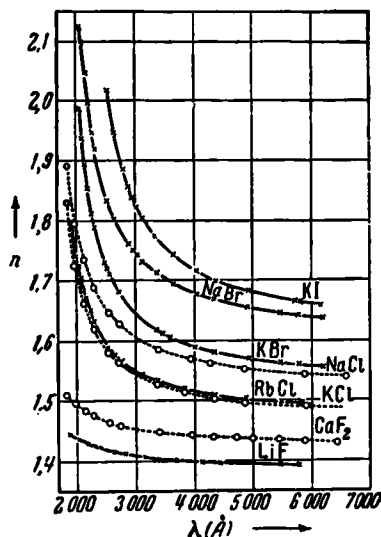


Рис. 298. Показатели преломления некоторых кристаллов галоидно-щелочных соединений. (По Гулаю.)

Вторую величину можно выразить через (150.1), пользуясь уравнением

$$\alpha_a = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma_a(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (150.3)$$

которое позволяет вычислить α_a из измерения поглощения. В действительности соотношение между α_a и показателем преломления усложняется поправкой на местное поле. В § 147 было показано, что в области прозрачности

$$n^2(\nu) - 1 = \frac{4\pi}{3} \alpha(\nu) = \frac{4\pi n_0}{3} \frac{\alpha_0(\nu)}{1 - \frac{4\pi}{3} n_0 \alpha_a}, \quad (150.4)$$

если принять лоренцовское выражение для местного поля [ср. (147.25)].

¹⁾ J. Mayer, Jour. Chem. Phys. 1, 270 (1933).

Когда мы приближаемся к отдельной абсорбционной частоте ν_0 , α_a становится

$$\alpha_a \sim \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_0}{\nu_0^2 - \nu^2},$$

так что $\alpha(\nu)$ переходит в

$$\alpha(\nu) \cong \frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_0}{\left(\nu_0^2 - \frac{e^2 n_0}{\pi m} f_0\right) - \nu^2}. \quad (150.5)$$

Следовательно, эффективный пик поглощения в сложной системе появляется при

$$\nu'_0 = \left(\nu_0^2 - \frac{e^2 n_0}{\pi m} f_0\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (150.6)$$

Это смещение значительно для обычного твёрдого тела, так как $\sqrt{e^2 n_0 / \pi m}$ может достигать значения 10^{15} сек.⁻¹ для обычного кристалла. Так как измеряемый пик поглощения появляется около этого смещённого положения, то, следовательно, невозможно вычислить α_a из (150.3) в предположении, что σ_a пропорционально наблюдаемому поглощению. Вместо этого Майер принял, что

$$\alpha = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (150.7)$$

где $\sigma(\nu')$ пропорционально наблюдаемому показателю преломления. Так как измеряется только относительная кривая поглощения $\eta(\nu)$, мы можем это уравнение записать в форме

$$n^2(\nu) - 1 = C \int_0^{\infty} \frac{\eta(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (150.8)$$

где C — константа, которая определяется сравнением наблюдаемого и вычисленного значения n для одной частоты. Аналитически Майер представил $\eta(\nu)$ кривую, полученную в шумановской области, системой участков парабол и одним узким прямоугольным пиком. Высота этого пика h была выбрана в качестве переменного параметра и определялась аналогично C из сравнения вычисленного и наблюдаемого значения n . Построенные таким образом функции $\eta(\nu)$ затем использовались для аналитического интегрирования уравнения (150.8). При окончательном определении C и h учитывалась малая поправка к наблюдаемой дисперсии из-за наличия пиков поглощения у щелочных ионов в области мягких рентгеновских лучей. Два экспериментальных значения n , используемых для определения этих параметров, были получены из измерений в видимой и в дальней ультрафиолетовой областях. Таблица LXXXVII даёт сравнение наблюдаемых и вычисленных значений ($n^2 - 1$) для промежуточной частоты.

Т а б л и ц а LXXXVII

	NaCl	KCl	KJ
$(n^2 - 1)$ (наблюд.)	1,720 (2312 Å)	1,245 (2312 Å)	1,914 (3130 Å)
$(n^2 - 1)$ (вычисл.)	1,708	1,258	1,910
f	3,25	3,24	4,00

Если мы примем, что эти полосы в шумановской области связаны с электронами галоидных ионов, мы можем получить полную оптическую силу f на ион из уравнения

$$f = \frac{4m}{n_0 e^2} \int C_{\eta}(\nu') d\nu', \quad (150.9)$$

где n_0 — число ионов на $см^3$, а $C_{\eta}(\nu')$ — окончательное выражение, полученное из (150.8). Это уравнение — следствие (150.5), (150.7) и (150.8). Вычисленные значения f даны в таблице LXXXVII. Интересно отметить, что значения для NaCl и KCl весьма близки, что показывает, что оптические силы галоидных ионов приблизительно одинаковы в различных соединениях.

Майер использовал функции $C_{\eta}(\nu')$, определённые предыдущим методом, для оценки констант, которые появляются в выражениях Лондона и Маргенау для ван-дер-ваальсовского взаимодействия галоидных ионов. Как было упомянуто в § 12, такое вычисление даёт более высокие значения для энергии взаимодействия, чем те, которые получаются, если галоидам приписать свойства атомов соседних редких газов.

Тот факт, что оптические силы ионов являются, повидимому, константами, можно сравнить с законом аддитивности рефракций, который был открыт ¹⁾ при изучении экспериментальных показателей преломления ионных кристаллов. Молярная рефракция кристалла определяется с помощью уравнения

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m,$$

где n — показатель преломления, а V_m — молекулярный объём. Из (147.26) видно, что R — универсальная константа, кратная молекулярной поляризуемости, если справедливо лоренцево уравнение для местного поля. Значения R , соответствующие экстраполяции n на случай бесконечной длины волны, обычно обозначают R_{∞} . Экспериментально найдено, что значения R_{∞} для четырёх простых ионных кристаллов: AX,

¹⁾ К. Fajans а. G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1923).

AY , BX и BY , хорошо удовлетворяют соотношениям аддитивности

$$\begin{aligned} R_{\infty, AX} - R_{\infty, AY} &= R_{\infty, BX} - R_{\infty, BY}; \\ R_{\infty, AX} - R_{\infty, BX} &= R_{\infty, AY} - R_{\infty, BY}. \end{aligned}$$

Например, рефракции отдельных галоидно-щелочных соединений удовлетворяют соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} R_{KCl} - R_{KBr} &= 3,13, \\ R_{RbCl} - R_{RbBr} &= 3,23, \\ R_{CsCl} - R_{CsBr} &= 3,21. \end{aligned} \right\} \quad (150.10)$$

Этот результат наводит на мысль о том, что мы можем говорить с известной достоверностью о рефракции отдельного иона в более простых ионных кристаллах. Используя уравнение (148.6), мы получаем

$$R_{\infty} = \frac{NAe^2}{3\pi m} \sum_l \frac{f_l}{\bar{\nu}_l^2};$$

следовательно, если абсорбционные частоты ν_l лежат достаточно близко друг к другу,

$$R_{\infty} = \frac{NAe^2}{3\pi m \bar{\nu}^2} f, \quad (150.11)$$

где f — полная оптическая сила на ион, а $\bar{\nu}^2$ — среднее значение ν_l^2 . Так как положения полос поглощения в шумановской области для галоидных соединений, имеющих одинаковые галоидные ионы, приблизительно одинаковы, можно сказать, что аддитивность рефракции указывает на то, что f -факторы для отдельных ионов аддитивны.

Выбирая значение 0,50 для рефракции иона натрия (причины такого выбора здесь не рассматриваются), Фаянс и Джус¹⁾ получили из наблюдения разностей типа (150.10) рефракции для ионов, данные в таблице LXXXVIII.

Таблица LXXXVIII. Рефракции ионов (по Фаянсу и Джусу)

Ион	R	Ион	R	Ион	R
F ⁻	2,5	Li ⁺	0,2	Be ⁺⁺	0,1
Cl ⁻	9,00	Na ⁺	0,5	Mg ⁺⁺	0,3
Br ⁻	12,67	K ⁺	2,23	Ca ⁺⁺	1,3
J ⁻	19,24	Cs ⁺	6,24	Ba ⁺⁺	4,3

Если значение 9,00 для Cl⁻ подставить в уравнение (150.11) вместе с примерным значением $\bar{\nu} = 2,4 \cdot 10^{15}$ сек.⁻¹ для центра тяжести полос

¹⁾ K. Fajans a. G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1923).

поглощения хлоридов щелочных металлов, то для f_{Cl} получится

$$f_{Cl} = 3,4,$$

т. е. величина, сравнимая с величиной 3,25, полученной Майером (см. табл. LXXXVII). Соответственное значение для J^- согласуется примерно с той же степенью точности.

§ 151. Полупроводники. В § 6 было указано, что имеются два типа полупроводников: моноатомные кристаллы, такие, как кремний и селен, которые содержат примеси, и ионные кристаллы либо загрязнённые, либо содержащие излишек одной компоненты против стехиометрического состава. Среди полупроводников второго типа преобладают галоидно-щелочные соединения с F -центрами, фосфоресцентный сульфид цинка и подобные щёлочно-земельные оксиды и сульфиды. Атомы примесей или атомы стехиометрического излишка во всех этих полупроводниках имеют свои собственные характерные полосы поглощения в видимой или ближней ультрафиолетовой областях спектра. В случае природных полупроводников, таких, как кремний и природные сульфиды, имеющих до 1% примесей, эта полоса поглощения может давать на nk -кривой, определённой из отражения, пик настолько значительный, что он может перекрыть основную полосу поглощения вещества. Например, на рис. 299 изображены кривые для кремния и природного стибнита, MoS_2 .

Весьма вероятно, что пики в ближней ультрафиолетовой области появляются благодаря примесям вследствие того, что электроны этих примесей, освобождённые термическим или оптическим путём, делают эти вещества полупроводниками. У большинства искусственных полупроводников, с другой стороны, число атомов включений сравнительно невелико, так что они не дают пиков на nk -кривой такой величины. В этом случае полосы не перекрывают основную область; поглощение, однако, может быть обнаружено измерениями при пропускании света через образец.

Смакула¹⁾ применил теорию дисперсии к полосам, связанным с F -центрами в галоидно-щелочных соединениях для определения плотности центров. Следует напомнить, что эти полосы, повидимому, возникают в кристаллах, содержащих избыток щелочных металлов, из-за возбуждения электронов в незанятых галоидных узлах. В этом случае абсорбционные переходы будут аналогичны $1s-2p$ переходу в атомах водорода (см. §§ 110 и 111). Поскольку электроны в решётке связаны, наблюдаемые

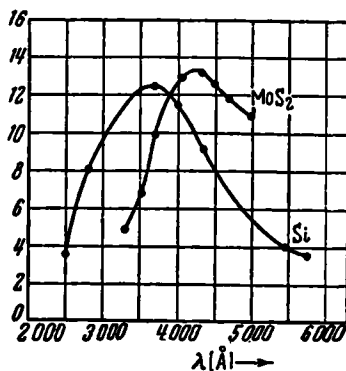


Рис. 299. nk -кривые для кремния и натурального MoS_2 .

¹⁾ A. Sma k u l a, Z. Physik 59, 603 (1930).

при комнатной температуре полосы поглощения много шире, чем линии свободных атомов. Коэффициент поглощения массивного материала равен нулю в окрестности F -центровых полос, так как эти полосы обычно далеки от основной области поглощения; более того, показатель преломления чистой соли обычно постоянен в окрестности F -полос. Обозначим эту константу через n' . По этим причинам Смакула принял, что поляризуемость вещества в этом случае даётся просто величиной

$$\frac{3}{4\pi} \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2}. \quad (151.1)$$

Он принимает также, что комплексная поляризуемость электронов в F -центрах может быть представлена соответствующей функцией поляризуемости для отдельной линии поглощения, а именно

$$\frac{n_0 e^2}{4\pi^2 m} \frac{f}{\nu_F^2 - \nu^2 + i\nu'_d \nu}, \quad (151.2)$$

где n_0 — плотность F -центров, ν_F — частота центра полосы поглощения, ν'_d — частота затухания (порядка 10^{14} сек. $^{-1}$), а f — осцилляторная сила перехода. Так как наблюдается только один пик поглощения, можно ожидать, что практически все оптические силы электронов стехиометрического излишка концентрируются в этой полосе и что f должна быть близка к единице. Используя уравнение (147.28) для нахождения связи между комплексным показателем преломления и поляризуемостью, мы получим

$$\frac{(n - ik)^2 - 1}{(n - ik)^2 + 2} = \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} + \frac{n_0 f e^2}{3\pi m} \frac{1}{(\nu_F^2 - \nu^2) + i\nu'_d \nu}. \quad (151.3)$$

Если мы теперь положим:

$$n = n' + \Delta n \quad \text{и} \quad \nu = \nu_F + \Delta \nu,$$

где Δn — малая величина, мы получим для действительной и мнимой частей выражения (151.3)

$$\Delta n = \frac{n_0 f e^2}{18\pi m} \frac{(n'^2 + 2)^2}{n'} \frac{\Delta \nu (2\nu_F + \Delta \nu)}{\Delta \nu^2 (2\nu_F + \Delta \nu)^2 + \nu_d'^2 (\nu_F + \Delta \nu)^2}, \quad (151.3a)$$

$$k = \frac{n_0 f e^2}{18\pi m} \frac{(n'^2 + 2)^2}{n'} \frac{\nu'_d (\nu_F + \Delta \nu)}{\Delta \nu^2 (2\nu_F + \Delta \nu)^2 + \nu_d'^2 (\nu_F + \Delta \nu)^2}. \quad (151.3b)$$

Наблюдаемая k -кривая, которая измерялась непосредственно с помощью поглощения проходящего излучения, точно изображается функцией типа (151.3b), как это показано на рис. 300.

ν'_d можно исключить из (151.3b), если выразить эту величину через значение $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$, т. е. через значение $\Delta \nu$ при k , равном половине его

максимального значения k_m . Если это уравнение разрешить относительно n_0f , то окажется, что

$$n_0f = \frac{9k_m n' m \nu_F \Delta \nu_1}{\pi (n'^2 + 2)^2 e^2} \frac{\frac{2\nu_F + \Delta \nu_1}{2}}{(\nu_F + \frac{\Delta \nu_1}{2})^2} \quad (151.4)$$

Для практического использования этого уравнения удобно выразить частоты в электрон-вольтах, а k выразить через $\alpha(\nu)$, входящую в уравнение

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\nu)d}, \quad (151.5)$$

которое определяет уменьшение интенсивности света после прохождения через кристалл толщины d . k связано с α соотношением:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}. \quad (151.6)$$

Приняв это во внимание, получим для (151.4):

$$n_0f = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m \Delta \nu_1 \frac{2\nu_F + \Delta \nu_1}{2 \nu_F + \frac{\Delta \nu_1}{2}}, \quad (151.7)$$

где α_m — значение α в середине полосы поглощения, выраженное в обратных сантиметрах, а частота выражена в электрон-вольтах.

Если ν_F много больше, чем ν_1 , как это бывает при низких температурах, то можно упростить это уравнение:

$$n_0f = 1,31 \cdot 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W, \quad (151.8)$$

где W — ширина k -кривой на половине максимума, выраженная в электрон-вольтах.

Хильш и Поль¹⁾ с сотрудниками использовали (151.7) для определения n_0f для F -центров и для атомов включений другого сорта. Оказалось возможным также провести измерения n_0 для отдельных кристаллов с помощью прямых химических методов, так что можно определить f из сопоставления результатов. Так, в случае F -центров в KCl Клейншрод²⁾ нашёл, что $f = 0,81$. Тот факт, что f не равняется

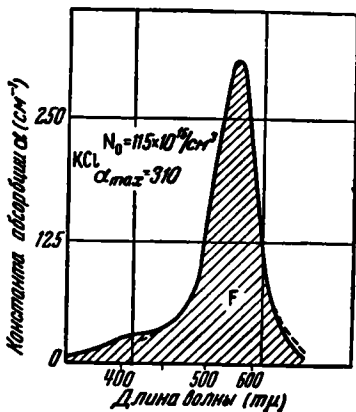


Рис. 300. Сравнение экспериментальной α -кривой для KCl с F -центрами и кривой типа (151.3б); совпадение весьма хорошее. (По Клейншроду.)

¹⁾ См. обзор R. W. Pohl, Physik Z. **39**, 36 (1938).

²⁾ F. G. Kleinschrod, Ann. Physik **27**, 97 (1936).

точно единице, означает, что исчезают оптические силы отдельных переходов для электронов F -центров вследствие того, что имеет место взаимодействие между заполненными оболочками атомов.

Подобным путём Кох ¹⁾ комбинировал результаты оптических и химических измерений для определения f -факторов для абсорбционных полос атомов включений таллия в кристаллах галоидно-щелочных соединений. Найдено, что малые количества галоидных соединений таллия могут растворяться в галоидно-щелочных соединениях и что образующиеся твёрдые растворы имеют узкие полосы поглощения ²⁾ в ультрафиолетовой обла-

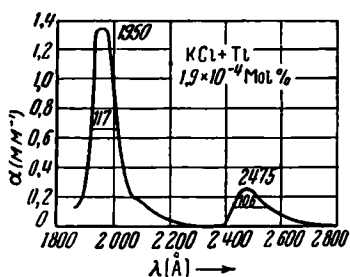


Рис. 301. α -кривая для кристаллов KCl, содержащих таллий. (По Коху.)

сти ниже 3000 Å. Типичная кривая поглощения изображена на рис. 301. В каждом случае имеется два больших пика, которые, повидимому, тесно связаны с энергетическими уровнями свободных одновалентных ионов таллия. Рис. 302 показывает α_m -кривую, как функцию n_0 , полученную комбинированием оптических и химических измерений. По наклону этих кривых Кох получил $f \sim 0,1$ для длинноволновых полос и $f \sim 0,6$ для коротковолновых полос.

§ 152. Инфракрасный спектр ионных кристаллов. Все полярные соединения имеют инфракрасные полосы поглощения, которые связаны с возбужденным колебательным движением атомов или ионов. Хотя межуатомные силы в ионных кристаллах и сравнимы с электронными силами в атомах, тем не менее, однако, колебательный спектр ионных кристаллов лежит в инфракрасной области, ибо массы ионов по порядку величины в 10^4 раз больше масс электронов. Этот факт становится очевидным, если выписать соотношение между частотой ν и массой m осциллятора:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (152.1)$$

¹⁾ W. Koch, Z. Physik 57, 638 (1930).

²⁾ Интерпретация этих пиков дана автором в Jour. Chem. Phys. 6, 150 (1938)

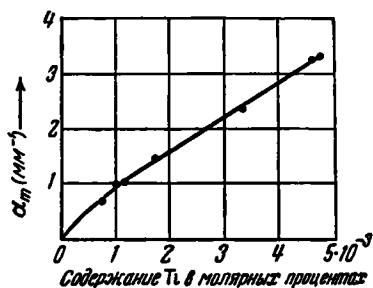


Рис. 302. Кривая зависимости α_m для кристаллов KCl, содержащих таллий, от числа атомов примеси. Кривая проведена по точкам, которые соответствуют значениям α_m , полученным оптическим путём. Число атомов примеси определяется химическим путём.

где k — коэффициент пропорциональности в выражении для силы через смещение. Для рассмотрения оптических эффектов, связанных с колебаниями решётки, прежде всего необходимо получить выражение для дипольного момента решётки в виде функции смещений ионов. Если мы условно примем, что дипольный момент равен нулю, когда все ионы находятся в своих положениях равновесия $r_\alpha(n)$, то дипольный момент при смещении ионов на $R_\alpha(n)$ от равновесия будет равен

$$M = \sum_{\alpha, n} e_\alpha R_\alpha(n), \quad (152.2)$$

где суммирование по α простирается на все ионы ячейки, а по n — на все ячейки решётки; e_α — заряд α -го иона. Переменная $R_\alpha(n)$ может быть выражена через нормальные координаты следующим образом:

$$R_\alpha(n) = \sum_{s=1}^{3n} \sum_{\sigma} a_s(\sigma) \frac{\xi_{\alpha, s}(\sigma)}{\sqrt{NM_\alpha}} e^{i\pi d_s \cdot r_\alpha(n)}, \quad (152.3)$$

если потенциальная энергия — квадратичная функция смещений (см. § 22). Здесь $a_s(\sigma)$ — амплитуда нормальной волны с волновым вектором σ , в которой α -й атом поляризован в направлении $\xi_{\alpha, s}(\sigma)$, а N — полное число элементарных ячеек в решётке. Воспользуемся схемой приведённых зон; тогда σ лежит в пределах одной зоны, а s принимает значения от 1 до $3n$, где n — число атомов в элементарной ячейке. Если (152.3) подставить в (152.2), то

$$M = \sqrt{N} \sum_{\alpha} e_\alpha \sum_s \hat{a}_s(\sigma) \xi_{\alpha, s}(\sigma) \delta_{s, 0}. \quad (152.4)$$

Таким образом, в схеме приведённых зон принимают участие в наведении дипольного момента только колебания, имеющие волновое число, равное нулю. Причина этого заключается в том, что во всех других случаях дипольные моменты, наведённые в разных ячейках, имеют различные фазы и гасят друг друга.

Рассмотрим кубический кристалл, такой, как хлористый натрий, который имеет два противоположно заряженных иона в элементарной ячейке. В этом случае три нормальных колебания, связанные с волновым числом, равным нулю — чисто трансляционные, и по этой причине не участвуют в образовании дипольного момента; следовательно, дипольный момент определяется остальными тремя колебаниями с максимальной частотой ν_m , в которых положительные и отрицательные ионы движутся в противоположных направлениях. Таким образом, кристалл эквивалентен системе $3N$ двухатомных осцилляторов с частотой ν_m . Вследствие того, что поляризуемость осциллятора одинакова как в квантовой, так и в классической механике, из § 147 следует, что

$$\alpha_c = \frac{3n_0 e_f^2}{4\pi^2 \mu} \frac{1}{(\nu_m^2 - \nu^2) + i\gamma\nu}, \quad (152.5)$$

где n_0 — число молекул на единицу объёма, μ — приведённая масса иона, e_i — заряд иона, а γ — частота затухания. Как и в случае, рассмотренном в § 147, эта комплексная поляризуемость обуславливает линию поглощения с полушириной γ при ν_m . Так как μ в знаменателе этого уравнения по величине ближе к массе атома, чем электрона, то поляризуемость ионных осцилляторов по порядку величины в 10^4 раз

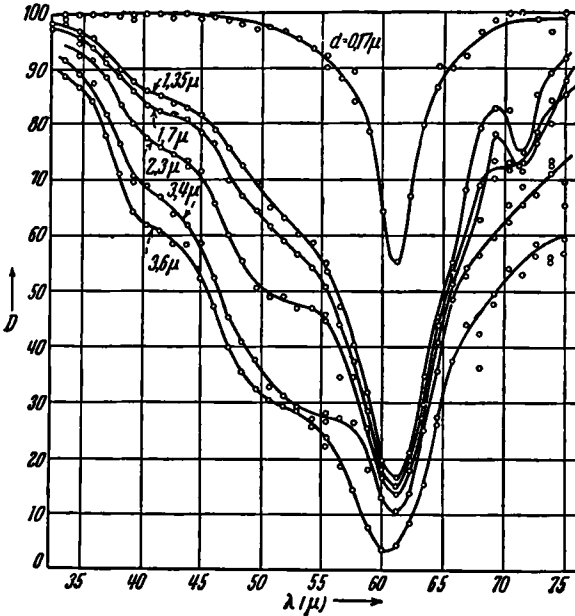


Рис. 303. Кривые прозрачности инфракрасного излучения для различных образцов хлористого натрия. По оси абсцисс откладывается длина волны в микронах. Числа около кривых указывают толщины кристаллов. (По Барнесу и Бреттейну.)

меньше поляризуемости электронных осцилляторов со сравнимыми частотами, распределёнными с той же плотностью. По этой причине показатели преломления большинства ионных кристаллов в прозрачной видимой и ультрафиолетовой областях почти полностью определяются абсорбционными электронными полосами в далёкой ультрафиолетовой области.

В случае идеально гармонического приближения частота затухания γ определялась бы полностью затуханием излучения и имела бы значение

$$\gamma = \frac{4\pi\nu_m^2 e^2}{3 \mu c^3},$$

что является величиной порядка 1 сек.^{-1} или около 10^{-14} eV для обычных ионных кристаллов. В действительности наблюдаемая ширина значительно больше этого значения. Например, рис. 303 показывает экспериментальные¹⁾ кривые прозрачности для различных образцов при комнатной температуре. Можно видеть, что ширина пика хлористого натрия приблизительно порядка $5 \cdot 10^{12} \text{ сек.}^{-1}$ или $0,01 \text{ eV}$. Следует также отметить, что кривые прозрачности имеют более ярко выраженную структуру, чем это можно было бы ожидать от отдельной линии поглощения. Ещё более сложную структуру наблюдали при более высокой дисперсии в окиси магния, которая имеет ту же структуру решётки, как и хлористый натрий.

Качественная интерпретация этого большого затухания и сопутствующей структуры впервые дана Борном и Блэкменом²⁾ на основе классической механики. Они установили связь между структурой и кубическими членами в выражении потенциальной энергии иона, что связывает оптически активные колебания с другими колебаниями. В дальнейшем их работа была развита на основе квантовой механики³⁾. Хотя эта работа даёт аппарат для более полного теоретического рассмотрения вопроса, полные экспериментальные данные о прозрачности простых кристаллов при различных температурах отсутствуют в настоящее время. По этой причине нельзя сказать, что структура может быть полностью объяснена, исходя из рассмотрения ангармонических потенциальных членов. Мы дадим вкратце основы этой теории.

Во втором приближении волновые функции колебаний в кристалле имеют форму (см. § 118)

$$\Lambda_n(\dots a_i(\sigma) \dots) = \prod_{i, \sigma} \lambda_{n_i(\sigma)}(a_i(\sigma)), \quad (152.6)$$

где $\lambda_{n_i(\sigma)}$ — волновые функции гармонического осциллятора, а $n_i(\sigma)$ — целые числа. Энергия этого состояния имеет ту же форму, что и для ансамбля осцилляторов, а именно

$$E_n = \sum_{i, \sigma} \left(n_i(\sigma) + \frac{1}{2} \right) h\nu_i(\sigma). \quad (152.7)$$

В случае поглощения система изменяет своё состояние от Λ_n до Λ_{n+1} , в котором все квантовые числа те же самые, за исключением квантового числа оптически активного колебания, которое увеличивается на единицу. Разность энергии между Λ_n и Λ_{n+1} , очевидно, равна $h\nu_m$.

Потенциал возмущения, связанный с кубическими членами, имеет форму:

$$V_c = \sum_{i, j, k} c_{ij k} a_i(i)(\sigma(i)) a_i(j)(\sigma(j)) a_i(k)(\sigma(k)), \quad (152.8)$$

¹⁾ R. B. Barnes, R. R. Brattain a. F. Seitz, Phys. Rev. 48, 582 (1935).

²⁾ M. Born a. M. Blackman, Z. Physik 82, 551 (1933); M. Blackman, Z. Physik 86, 421 (1933).

³⁾ Barnes, Brattain a. Seitz, *цит. выше*.

где $c_{ij/k}$ — константы. Ограничение комбинаций α , которое может появиться в этом ряде и которое может быть получено из теории групп, здесь не приводится.

По теории возмущений новые волновые функции Λ'_n имеют форму

$$\Lambda'_n = \Lambda_n + \sum_{n'} a_{n, n'} \Lambda_{n'}, \quad (152.9)$$

где $a_{n, n'}$ даются соотношениями

$$a_{n, n'} = \frac{\int \Lambda_{n'} V_c \Lambda_n d\tau}{E_n - E_{n'}}, \quad (152.10)$$

в которых интеграл распространяется по всему координатному пространству переменных $\alpha_i(\sigma)$. Так как V_c — сумма кубических членов, а $\Lambda_{n'}$ — произведение одномерных функций осцилляторов, то теперь каждое состояние Λ'_n связано с состояниями, в которых три квантовых числа отличаются от чисел Λ_n на единицу. Таким образом, если система находится в состоянии Λ_n , то возможен оптический переход не только к Λ'_{n+1} , но и к любому другому состоянию, для которого в сумме (152.9) появляется волновая функция Λ_{n+1} . По этой причине оптическая сила процесса поглощения распределяется на многие состояния, и полоса поглощения шире, чем в квадратичном приближении. Можно ожидать, что ширина этой полосы поглощения увеличится с увеличением температуры, так как амплитуды $\alpha_i(\sigma)$ в (152.8) увеличиваются с температурой. Качественно этот эффект наблюдался.

§ 153. Специальные вопросы. Существует целый ряд интересных вопросов, связанных с оптическими свойствами твёрдого тела, которые не могут быть здесь подробно рассмотрены из-за недостатка места. Мы рассмотрим коротко только некоторые из них и ограничимся принципиальными указаниями.

а) *Фотоэлектрический эффект в металлах.* Внутри металла имеют место только дозволенные оптические переходы между уровнями в соответствии с правилом отбора, рассмотренным в предыдущем параграфе, а именно, переходы должны быть вертикальными в схеме приведённых зон. Тамм и Шубин¹⁾ указали, что дополнительное поглощение может появляться вблизи поверхности, так как волновые функции неперiodичны в этой области и правило отбора, используемое в § 149, недействительно. Хотя при рассмотрении оптических свойств металла второй тип поглощения относительно невелик, так как при прохождении через поверхность примерно только один квант из тысячи поглощается таким путём, однако это поглощение чрезвычайно важно для фотоэлектрического эффекта, потому что электроны, возбуждённые вблизи поверхности, находятся в благоприятных условиях для вылета из металла. Первое детальное рассмотрение поверхностного фотоэффекта было

¹⁾ И. Тамм и С. Шубин, Z. Physik **68**, 97 (1931).

проведено Митчеллом¹⁾ и продолжено другими исследователями²⁾. Мы рассмотрим работу Хилла, посвященную щелочным металлам, которая близка к работе Митчелла.

Хилл принял, что электронный потенциал — W_a внутри металла постоянен и что электроны удерживаются от вылета поверхностным барьером. При расчётах он употреблял два типа барьеров: квадратный барьер, при котором потенциал скачком изменяется от $-W_a$ до нуля, и потенциальный барьер, возникающий вследствие наличия сил зеркального отображения

$$V(x) = \begin{cases} -\frac{e^2}{4x + \frac{e^2}{W_a}} & x \geq 0, \\ -W_a & x \leq 0 \end{cases}$$

(см. рис. 111). В силу того, что внутри металла оптическое поглощение в этом случае равно нулю, ибо электроны свободны, эту модель можно использовать лишь для рассмотрения поверхностных эффектов. Экспериментальные работы, проведённые на щелочных металлах, показывают, что даже тогда, когда спектральный пик объёмного фотоэффекта значителен по величине, он лежит настолько дальше в ультрафиолетовой области, чем пик поверхностного эффекта, что эти два пика не перекрываются. Поэтому оба эффекта могут быть рассмотрены порознь в этих простых металлах. Кроме того, из предыдущего параграфа мы знаем, что свойства щелочных металлов обычно хорошо описываются простой моделью свободных электронов. Экспериментальная работа по фотоэлектрическому эффекту в барице Кэшмена и Бассо³⁾ показывает, что поверхностный и объёмный пики этого металла перекрываются. Следовательно, в этом случае оба эти эффекта нужно рассматривать одновременно; более того, следовало бы использовать более сложную модель, ибо электроны в двухвалентных металлах нельзя рассматривать как свободные.

Вначале Хилл вычислил функции распределения электронов, возбуждаемых светом данной частоты, по энергиям, и сравнил вычисленную функцию с наблюдаемой в случае натрия. Хотя эти кривые согласуются весьма хорошо в области больших значений энергии, однако не наблюдается согласия в области малых энергий, ибо теоретическая кривая начинается примерно прямолинейно, тогда как наблюдаемая кривая — примерно квадратично. Наиболее разумное объяснение этого расхождения таково, что поверхность, на которой проводились измерения, была загрязнена, так что либо работа выхода изменялась от точки к точке, либо коэффициент электронных переходов отличался от

¹⁾ K. Mitchell, Proc. Roy. Soc. 146, 442 (1934); 153, 513 (1936); Proc. Cambridge Phil. Soc. 31, 416 (1935).

²⁾ K. D. Myers, Phys. Rev. 49, 938 (1936); A. G. Hill, Phys. Rev. 53, 184 (1938).

³⁾ R. J. Cashman and E. Bassoe, Phys. Rev. 55, 63 (1939).

вычисленного значения. Вопрос о том, как эти величины могут влиять на выход электронов, был рассмотрен в связи с термоионной эмиссией в конце § 30.

Помимо этого Хилл сравнил наблюдаемые и вычисленные функции спектрального распределения, т. е. функции, дающие зависимость полного тока на единицу интенсивности света от частоты излучения. Наблюдённая кривая имеет более острый пик по сравнению с теоретической кривой, как это видно из рис. 304. Возможно, что это расхождение объясняется тем, что Хилл пренебрегал детальным рассмотрением оптических свойств металла.

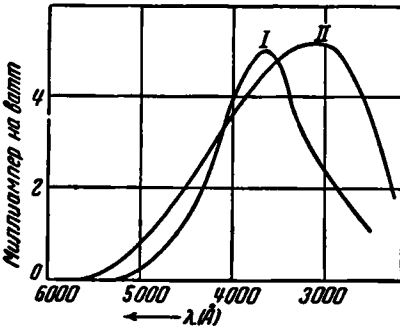


Рис. 304. Сравнение вычисленной и экспериментальной кривых спектрального распределения фотоэлектрического выхода для натрия. I — экспериментальная кривая, II — теоретическая кривая. (По Хиллу.)

должны были бы иметь только естественную ширину (см. § 148, пункт б). В действительности эмиссионные и абсорбционные спектры твёрдого тела показывают расширение линий, которое увеличивается с увеличением температуры. Первая причина такого расширения — возбуждение колебаний в кристалле во время электронных переходов. Вследствие того, что количество энергии, которое может поглотиться этими колебаниями, имеет конечную величину, дозволенные оптические эмиссионные и абсорбционные частоты также располагаются в конечной области.

Элементарная трактовка расширения дана Пайерлсом³⁾. Мы приведём основные положения его работы. Упругие константы и равновесные положения атомов в диэлектриках, как правило, различны для нормального и возбуждённого состояний. Поэтому системы волновых функций для нормального и возбуждённого состояний не идентичны. Если разность между потенциальными энергиями атомов в нормальном и возбуждённом состояниях обозначить через $\Delta E (\xi_1, \dots, \xi_r)$, где ξ_1, \dots, ξ_r —

1) L. J. Schiff a. L. H. Thomas, Phys. Rev. 47, 860 (1935).

2) R. E. B. Makinson, Proc. Roy. Soc. 162, 367 (1937).

3) R. Peierls, Ann. Physik 13, 905 (1932).

рассмотрением оптических свойств металла. Митчелл впервые это высказал, но только Шифф и Томас¹⁾ непосредственно доказали справедливость высказанного выше предположения, пользуясь полуклассическим рассмотрением излучения. Позднее эту тему разрабатывал Макинсон²⁾.

б) *Ширина оптических абсорбционных и эмиссионных полос.* Если бы атомы в кристалле диэлектрика не изменяли своих положений при изменении электронного состояния, включая абсорбцию и эмиссию излучения, то максимумы распределения частоты поглощённого или излучённого света

координаты атомов, то волновые функции χ'_n для возбуждённого электронного состояния могут быть выражены через волновые функции χ_m нормального состояния с помощью уравнения теории возмущений:

$$\chi'_n = \chi_n + \sum'_m \chi_m \frac{\int \chi_m^* \Delta E \chi_n d\tau}{E_n - E_m}. \quad (153.1)$$

Индексы n и m соответствуют вибрационным квантовым числам. Далее, если χ_m — колебательная волновая функция системы до перехода, то конечное состояние может быть одним из состояний χ'_n , для которого интеграл

$$\int \chi_m^* \chi'_n d\tau \quad (153.2)$$

отличен от нуля, если соответствующие электронные переходы дозволены. Интегрирование в (153.2) распространяется на все координаты конфигурационного пространства. Согласно уравнению (153.1), интеграл (153.2) равен

$$\int \frac{\chi_m^* \Delta E \chi_n d\tau}{E_n - E_m}.$$

Анализ этого интеграла, основанный на разложении ΔE в степенной ряд, показывает, что при низких температурах абсорбционные или эмиссионные полосы должны состоять из резких сильных линий, имеющих полосы сателлиты с длинноволновой стороны, вид которых относительно просто связан со спектром частот колебаний. При высоких температурах структура становится более сложной¹⁾.

в) *Флюоресценция кристаллов.* Многие простые кристаллы флюоресцируют, если их осветить ультрафиолетовым светом или бомбардировать электронами. Хотя большое число этих *фосфоров* готовится для практических нужд, весьма малое число их исследовано с достаточной полнотой для того, чтобы можно было понять механизм люминесценции*). К числу исследованных можно отнести три вещества: цинкосульфидные фосфоры, виллемит, являющийся разновидностью силиката цинка, и галоидно-щелочные соединения таллия (кристаллы

¹⁾ Рассмотрение этой проблемы для металлов дано Т. Muto, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 27, 179 (1935).

*) В настоящее время благодаря систематическим исследованиям советских авторов достигнуты большие результаты в получении фосфоров и изучении механизма их действия. См. след. работы:

В. Л. Левшин, ЖЭТФ 17, 675 (1947); 18, 82, 149 (1948); ДАН СССР 54, 127 (1946); 58, 779 (1947);

В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев, ЖЭТФ 17, 209 (1947);

З. Л. Моргенштерн, ДАН СССР 54, 791 (1946);

В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР 58, 771 (1947);

Э. И. Адирович, ДАН СССР 53, 317 (1946); 56, 579 (1947); 60, 361 (1948) и др. (*Прим. ред.*)

галоидно-щелочных соединений, содержащие галоидные соединения галлия в небольших количествах). Мы рассмотрим кратко свойства первого из этих фосфоров, который является характерным представителем всего этого ряда фосфоров¹⁾.

Фосфор из сернистого цинка проще всего приготовить нагреванием либо чистого сульфида цинка, либо с небольшим количеством сульфида какого-либо другого тяжёлого металла, например с сульфидами меди, серебра или марганца. Чистый фосфор под влиянием ближнего ультрафиолета флюоресцирует слегка синеватым цветом, тогда как фосфоры с примесями других веществ дают другие цвета в зависимости от природы примесей. Квантовый выход этой люминесценции, как правило, близок к единице при комнатной температуре. Фосфоры с примесями обычно сильно флюоресцируют, т. е. продолжают ещё светиться после прекращения облучения. Время, необходимое для испускания этого запасённого света, увеличивается с понижением температуры.

Обнаружено, что эти флюоресцирующие цинкосульфидные материалы фотопроводящи, и кривая спектральной чувствительности для возбуждения фотопроводимости распространяется на ту же область, что и соответствующая кривая для возбуждения люминесценции. На основе этих фактов и знания поведения атомов примесей в полупроводниках (см. §§ 110—112) можно заключить, что возбуждающее ультрафиолетовое излучение освобождает электроны из нейтральных внедрённых атомов металла или цинка в чистом фосфоре и что свет испускается, когда электрон и ион включения рекомбинируют. Длина волны испускаемого света зависит от природы атомов примесей, так как излучают именно эти атомы.

Вследствие того, что освобождённые электроны могут задерживаться перед рекомбинацией, кристалл фосфоресцирует. Гашение фосфоресценции зависит от температуры, поскольку задержанные электроны при повышении температуры могут освобождаться. Тщательно исследуя это гашение, Джонсон²⁾ нашёл по крайней мере два типа задерживающих центров.

Цинкосульфидные фосфоры могут возбуждаться, хотя и в меньшей степени, ультрафиолетовыми лучами, лежащими в основной полосе поглощения сульфида цинка, или бомбардировкой катодными лучами. Хотя энергетическая эффективность возбуждения этого типа примерно в десять раз меньше, чем при возбуждении ближним ультрафиолетом, она всё же почти в тысячу раз выше той, которая была бы, если бы за испускание света были ответственны только центры, ионизованные при прямом поглощении. Если бы возбуждение производилось с помощью поглощения энергии в основной полосе поглощения, как в случае галоидно-щелочных соединений, мы могли бы заключить, что часть эк-

¹⁾ Такая же картина была представлена независимо A. Sch le e d e, *Angew. Chem.* **50**, 908 (1937), и автором, *Jour. Applied Phys.* **6**, 454 (1938).

²⁾ R. P. J o h n s o n, *Jour. Opt. Soc. Am.* **29**, 387 (1939).

ситонов, очевидно, передаёт свою энергию атомам примесей с помощью процесса, аналогичного соударениям 2-го рода. Однако возможно, что в сульфиде цинка поглощение в основной области производит свободные электроны вместо экситонов и что первые возбуждают атомы примесей с помощью соударений 1-го рода.

Длина волны испускаемого излучения всегда больше, чем длина волны возбуждающего излучения; возможные причины для этого изложены в § 108. Кроме того, эмиссионный спектр состоит из широких полос при комнатной температуре. Эти полосы становятся уже, когда температура понижается¹⁾, и, как правило, спектр состоит из отдельных узких линий и слабых сателлитов при очень низких температурах. Несомненно, что объяснение этому можно найти в пункте б) этого параграфа; однако тонкая структура полностью до сих пор не объяснена, хотя вероятно, что она также связана с возбуждением колебаний в кристалле²⁾.

Виллемит очень похож на сульфидные фосфоры, ибо и в этом случае фотопроводимость³⁾ также сопровождается люминесценцией. Галондно-щелочные фосфоры, однако, принадлежат к другой категории: они не фотопроводящи⁴⁾. Более подробное рассмотрение этих веществ может быть найдено в статьях, указанных в сноске¹⁾ на стр. 702.

г) *Фотолиз**) кристаллов. Многие кристаллы окрашиваются или разлагаются, если их облучать светом подходящей длины волны. В этой связи мы уже рассмотрели окрашивание галондно-щелочных соединений, производимое рентгеновскими лучами (см. § 111), происходящее из-за переходов электронов с внутренних оболочек на вакантные уровни отрицательного иона.

Весьма важный фотолитический процесс, проходящий в простых кристаллах, — это процесс в кристаллах галоидов серебра, ответственный за скрытое фотонное изображение^{**)}. Если кристаллы хлористого или бромистого серебра облучать светом, лежащим в видимой или ближней ультрафиолетовой области спектра, в течение малого промежутка времени, то в них произойдёт визуально не фиксируемое изменение. Однако, если кристаллы поместить в раствор проявителя, освещённая часть кристалла окажется разложенной на чистое серебро и соответствующий галоген. Аналогичное разложение можно произвести непрерывным облучением без проявления — процесс, известный под названием физического проявления.

Многие исследователи в течение многих лет интенсивной работы определяли, какие процессы происходят при почернении галоидов

1) J. T. Randall, Nature 142, 113 (1938); Trans. Faraday Soc. 35, 2 (1939).

2) F. Seitz, Trans. Faraday Soc. 35, 1 (1939).

3) R. Hofstadter, Phys. Rev. 54, 864 (1938).

4) См. Jour. Chem. Phys. 6, 150 (1938).

*) Химические изменения (разложение) под действием света. (Прим. ред.)

***) О механизме образования скрытого фотографического изображения см. С. Рыжанов, ЖЭТФ 15, 108 (1945). (Прим. ред.)

серебра¹⁾. Ими установлено, что продуктами разложения при физическом проявлении являются свободное серебро и соответствующий галоген в газообразном состоянии. Фаянс предположил, что основная роль света — перенос электрона от галоидного иона к иону серебра с образованием серебра по реакции



Эта гипотеза подтвердилась наблюдениями Тойя и Гёрни (см. § 135): они установили, что в области длин волн, вызывающих скрытое изображение, поглощение света сопровождается фотопроводимостью. После развития зонной теории твёрдого тела Вебб применил эту схему для описания процессов освобождения электронов и соответственно их захвата в решётке. Хотя эта работа сыграла большую роль в объяснении начальных ступеней процессов почернения, она не объясняет, однако, каким образом ионы серебра движутся к той точке, где образуются «островки» выделенного серебра. Конечные стадии процесса были объяснены Гёрни и Моттом²⁾, которые дали ясное и полное описание процесса почернения. Коротко картина такова:

1. После того как фотоэлектроны освобождаются, они блуждают по кристаллу и в конце концов задерживаются в точках, близких к поверхности. Предполагается, что наиболее подходящими задерживающими центрами являются частички сульфида серебра. Такое предположение вызвано тем, что, как показали интенсивные химические исследования, желатин фотографической эмульсии должен содержать хотя бы малое количество сернистых соединений для того, чтобы возникло скрытое изображение. Возможно, что некоторое количество этих соединений идёт на образование сульфидов серебра. Гёрни и Мотт предполагают, что работа выхода у сульфидов серебра значительно больше работы выхода у галоидов серебра, так что малые «островки» первого вещества должны являться хорошими задерживающими центрами.

2. Захваченный электрон притягивает к себе близлежащие ионы серебра, эти ионы движутся по направлению к нему путём обычного процесса ионной проводимости. Один из ионов серебра достигает электрона и, нейтрализуя его, даёт атом серебра. Этот существенный пункт теории Гёрни и Мотта подтверждается тем фактом, что галоиды серебра имеют значительную ионную проводимость при комнатной температуре (см. рис. 66). Предполагается, что имеется только один или два захватывающих центра в малых кристаллах, из которых состоят обычные фотографические эмульсии, так что практически все электроны, освобождённые в данном кристалле, собираются в одной точке. Следовательно, на каждый освобождённый фотоэлектрон приходится один атом свободного серебра в этом центре. Предполагается, далее, что образованные

¹⁾ См., например, обзор J. H. Webb, Jour. Appl. Phys. 11, 18 (1940).

²⁾ R. W. Gurney a. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 164, 151 (1938).

таким путём малые «островки» серебра и представляют собой скрытое изображение.

3. Следует добавить, что свободные атомы галоидов, появляющиеся при образовании латентного изображения, преимущественно испаряются из кристалла. Вероятность того, что они достигнут скрытого изображения и вступят во взаимодействие с ним, мала.

4. Гёрни и Мотт предполагают, что на ранней стадии образования скрытого изображения захваченные электроны имеют значительный шанс вновь оторваться и возвратиться к галоидному атому, из которого они вначале были вырваны, вследствие чего процесс окажется обратным. Так как, однако, количество выделенного серебра возрастает, работа выхода захватывающих центров будет приближаться к значению около 4 eV для металлического серебра, делая всё более и более трудным обращение процесса. Согласно наиболее надёжным измерениям, требуется от 5 до 10 квантов на зерно для образования стабильного скрытого изображения при наиболее благоприятных условиях. Этот факт указывает на то, что работа выхода островка из 5 или 10 атомов серебра достаточно велика, чтобы предотвратить обратимость при обычных температурах.

5. Многочисленными экспериментальными исследованиями Вебба и других показано, что при очень малых интенсивностях света эффективность получения скрытого изображения уменьшается с уменьшением интенсивности¹⁾. Этот факт находится в прямой связи с возможностью обратного процесса, рассмотренного в пункте 4, так как если интенсивность света слишком мала, то каждый атом может диссоциировать термически, прежде чем образуется другой атом. Однако эффективность образования скрытого изображения не возрастает непрерывно с увеличением интенсивности света, — обнаружено, что при больших интенсивностях эффективность падает. Повидимому, это обусловлено ограниченностью ионной проводимости. Если захваченные электроны не нейтрализуются сразу после захвата, некоторые из них смогут оттолкнуться от центров и рекомбинировать с дырками. В связи с этим Вебб²⁾ показал, что эффективность образования скрытого изображения при температурах жидкого воздуха достигает некоторого малого значения, которое не зависит от интенсивности света. Повидимому, вероятность термической диссоциации атомов серебра и ионная проводимость исчезающе малы при этой температуре, так что свет заряжает центры настолько, что все другие электроны отталкиваются. Если кристалл нагреть, то значительная часть ионов серебра будет двигаться к электронам для того, чтобы нейтрализовать свой заряд; их может оказаться достаточно для образования скрытого изображения. Если же их недо-

¹⁾ Такая зависимость эффективности получения скрытого изображения от интенсивности падающего света связана с нарушением закона взаимности между временем освещения и интенсивностью света.

²⁾ J. H. Webb a. C. H. Evans, Jour. Optical Soc. Am. 28, 249 (1938).

статочно, то скрытое изображение не может образоваться, так же как и в случае низкотемпературного облучения.

6. Если освещение продолжается и после образования скрытого изображения, количество выделенного серебра продолжает расти, и, очевидно, значительная часть кристалла разлагается, как и, при физическом проявлении.

7. Вследствие того, что области скрытого изображения образуются вблизи поверхности кристалла, при погружении пластинки в проявитель они находятся в контакте с проявителем. Повидимому, атомы серебра скрытого изображения окисляют молекулы проявляющего вещества и вследствие этого получают отрицательный заряд, который притягивает ионы серебра и вызывает рост количества свободного серебра монотонно со временем облучения*).

Интенсивно¹⁾ изучается и другой тип процесса почернения — потемнение сульфида цинка при соответствующем нагревании. Так как сульфид цинка шире всего используется либо как красящий пигмент, либо как люминесцентный материал, это потемнение обычно нежелательно.

*) О кинетике и механизме фотографического проявления см. Х. С. Багдасарян, ЖЭТФ 17, 336 (1943); 19, 266, 665 (1945). (Прим. ред.)

¹⁾ Эта работа рассмотрена в статье N. T. Gordon, F. Seitz а. F. Quinlan, Jour. Chem. Phys. 7, 4 (1939).

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ И ФОКА

А. Уравнения Хартри. При выводе уравнений Хартри исходят из собственной функции типа

$$\Psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n), \quad (1)$$

где, по предположению, ψ_i удовлетворяют условиям нормировки

$$\int |\psi_i|^2 d\tau_i = 1, \quad (2)$$

но не обязательно ортогональны.

На основании вариационной теоремы мы можем ожидать, что «наилучшими функциями» ψ_i будут те функции, для которых

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau(x_1, \dots, z_n, \zeta_1, \dots, \zeta_n) = 0 \quad (3)$$

при вспомогательном условии (2). Запишем H в виде

$$H = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (i, j = 1, \dots, n), \quad (4)$$

где H_i зависит только от переменных r_i , причём одинаковым образом для любого индекса i . Тогда уравнение (3) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \sum_i \int [\psi_1^*(r_1)\dots\psi_n^*(r_n) \left(\sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum'_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} \right) \psi_1(r_1)\dots\psi_{i-1}(r_{i-1}) \times \\ & \quad \times \psi_{i+1}(r_{i+1})\dots\psi_n(r_n) \delta\psi_i(r_i)] d\tau' + \\ & + \sum_i \int [\psi_1^*(r_1)\dots\psi_{i-1}^*(r_{i-1}) \psi_{i+1}^*(r_{i+1})\dots\psi_n^*(r_n) \delta\psi_i^*(r_i) \times \\ & \quad \times \left(\sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum'_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} \right) \psi_1(r_1)\dots\psi_n(r_n)] d\tau' = 0. \quad (5) \end{aligned}$$

После интегрирования получаем:

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_i^* \left[\sum_{k \neq i} \int \psi_k^* H_k \psi_k d\tau_k + \frac{1}{2} \sum'_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2 |\psi_k(r_k)|^2}{r_{jk}} d\tau_{jk} + \right. \\ \left. + H_i + \sum_j e^2 \int \frac{|\psi_j|^2 d\tau_j \right] \delta\psi_i + \\ + (\text{выражение, симметричное относительно } \delta\psi_i^*) = 0. \quad (6) \end{aligned}$$

Уравнение (2) эквивалентно следующему вариационному уравнению

$$\lambda_i \left(\int \psi_i^* \delta\psi_i d\tau + \int \delta\psi_i^* \psi_i d\tau \right) = 0. \quad (7)$$

Складывая (7) и (6) после умножения на неопределённые множители Лагранжа λ_i , получим:

$$\begin{aligned} \sum_i \int \psi_i^* \left[\sum_{j \neq i} \int \psi_j^* H_j \psi_j d\tau_j + \frac{1}{2} \sum'_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2 |\psi_k(r_k)|^2}{r_{jk}} d\tau_{jk} + \right. \\ \left. + H_i + \sum_j e^2 \int \frac{|\psi_j|^2 d\tau_j + \lambda_i \right] \delta\psi_i d\tau_i + \\ + (\text{выражение, симметричное относительно } \delta\psi_i^*) = 0. \quad (8) \end{aligned}$$

Если использовать то условие, что оператор H является эрмитовым, то можно переменять местами $\delta\psi_i$ и $\delta\psi_i^*$ в выписанных в явном виде членах равенства (8). Так как вариации $\delta\psi_i$ и $\delta\psi_i^*$ независимы и обе не зависят от $\delta\psi_k$ и $\delta\psi_k^*$ ($k \neq i$), то необходимым и достаточным условием выполнения равенства (8) является обращение в нуль коэффициентов перед всеми $\delta\psi_i$ и $\delta\psi_i^*$. Это приводит к условиям:

$$\begin{aligned} H_i \psi_i + \left(\sum_j \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right) \psi_i + \left(\sum_{j \neq i} \int \psi_j^* H_j \psi_j d\tau_j + \right. \\ \left. + \sum'_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\psi_j|^2 |\psi_k|^2}{r_{jk}} d\tau_{jk} + \lambda_i \right) \psi_i = 0 \quad (9) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} H_i \psi_i^* + \left(\sum_j \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right) \psi_i^* + \left(\sum_{j \neq i} \int \psi_j^* H_j \psi_j d\tau_j + \right. \\ \left. + \sum'_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\psi_j|^2 |\psi_k|^2}{r_{jk}} d\tau_{jk} + \lambda_i \right) \psi_i^* = 0. \end{aligned}$$

Очевидно, надо рассматривать лишь одно из этих условий, так как эти уравнения являются комплексно сопряжёнными. Мы получим уравнения Хартри

$$H_i \phi_i + \left(\sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right) \phi_i + \epsilon_i \phi_i = 0, \quad (10)$$

если положим

$$\sum_{j \neq i} \int \phi_j^* H \phi_j d\tau_j + \sum'_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{r_{jk}} d\tau_{jk} + \lambda_i = \epsilon_i. \quad (11)$$

Если кроме условия (2) потребовать выполнение равенства

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (12)$$

и если заменить его эквивалентным вариационным уравнением, дополнив соответственно равенство (8), мы получим в (11) дополнительный член $\sum_{j \neq i} \lambda_{ij} \phi_j$.

Б. Уравнения Фока. Уравнения Фока можно вывести совершенно тем же методом, что и применённый в разделе А, приняв в качестве исходной волновой функции

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P_n} (-1)^{P_n} P_n [\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_n) \eta_1(\zeta'_1) \dots \eta_n(\zeta'_n)], \quad (13)$$

где

$$\phi_1 = \phi_2, \quad \phi_3 = \phi_4, \quad \dots, \quad \phi_{n-1} = \phi_n,$$

а спинные функции η противоположны для каждой пары равных функций. В этом случае

$$\begin{aligned} \delta \Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P_n} (-1)^{P_n} P_n \left[\sum_i \phi_1(r_1) \dots \phi_{i-1}(r_{i-1}) \times \right. \\ \left. \times \phi_{i+1}(r_{i+1}) \dots \phi_n(r_n) \delta \phi_i(r_i) \eta_i(\zeta'_i) \dots \eta_n(\zeta'_n) \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Подставим (14) в уравнение

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \Psi^* H \delta \Psi d\tau + \int \delta \Psi^* H \Psi d\tau = 0, \quad (15)$$

где H определено по формуле (4). Интегрируя, суммируя по спину и используя условия $\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d\tau = 0$ при $\phi_i \neq \phi_j$ и $\int |\phi_i|^2 d\tau = 1$,

получим:

$$\begin{aligned} & \sum_i \int \left(\psi_i(r_1) \left[\sum_j \int \psi_j^*(r_2) H_2 \psi_j(r_2) d\tau_2 + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{1}{2} \sum'_{j,k} e^2 \int \frac{|\psi_j(r_2)|^2 |\psi_k(r_2)|^2}{r_{23}} d\tau_{23} - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{2} \sum'_{\substack{j,k \\ \parallel \text{спины}}} e^2 \int \frac{\psi_j^*(r_2) \psi_k^*(r_2) \psi_j(r_2) \psi_k(r_2)}{r_{22}} d\tau_{23} + H_i + \right. \right. \\ & \left. \left. + e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 + \lambda'_{i2} \right] - \left\{ \sum'_{\substack{j \\ \parallel \text{спины}}} \psi_j^*(r_1) \left[e^2 \int \frac{\psi_i^*(r_2) \psi_j(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 + \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. + \int \psi_i^*(r_2) H_2 \psi_j(r_2) d\tau_2 + \lambda'_{ij} \right] \right\} \right) \delta \psi_i(r_1) d\tau_1 + \\ & + (\text{выражение, симметричное относительно } \delta \psi_i^*(r_1)) = 0. \quad (16) \end{aligned}$$

Здесь λ'_{ji} — множители Лагранжа для условия ортогональности и нормировки. Положим

$$\begin{aligned} \lambda_{ii} = \lambda'_{ii} + \sum_j \int \psi_j^*(r_2) H_2 \psi_j(r_2) d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum'_{j,k} e^2 \frac{|\psi_j(r_2)|^2 |\psi_k(r_2)|^2}{r_{23}} d\tau_{23} - \\ - \frac{1}{2} \sum'_{\substack{j,k \\ \parallel \text{спины}}} e^2 \int \frac{\psi_j^*(r_2) \psi_k^*(r_2) \psi_j(r_2) \psi_k(r_2)}{r_{23}} d\tau_{23} \quad (17) \end{aligned}$$

и

$$\lambda_{ij} = \lambda'_{ij} + \sum_j \int \psi_i^*(r_2) H_2 \psi_j(r_2) d\tau_2. \quad (18)$$

Тогда, приравнявая, как и прежде, коэффициенты при $\delta \psi_i(r_1)$ нулю, мы получим, что

$$\begin{aligned} \left[H_i + \sum_j e^2 \int \frac{|\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 + \lambda_{ii} \right] \psi_i(r_1) - \\ - \sum'_{\substack{j \\ \parallel \text{спины}}} \left[e^2 \int \frac{\psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2)}{r_{12}} d\tau_2 + \lambda_{ij} \right] \psi_j = 0. \quad (19) \end{aligned}$$

Уравнение (19) справедливо лишь для тех состояний с нулевой кратностью, которые соответствуют полной системе парных функций ψ_j . В других случаях эти уравнения нуждаются каждый раз в видоизменении, зависящем от типа волновой функции. Мы не будем рассматривать этих случаев, так как для наших целей случай, приводящий к (19), является достаточно общим.

БИБЛИОГРАФИЯ

Работы советских авторов по твёрдому телу, опубликованные за послевоенные годы *)

1. Теоретические работы

1. А. Бархатов, К вопросу о комптоновском рассеянии в литии. ЖЭТФ 18, 609 (1948).
2. Д. И. Блохинцев, Атом в поле зрения электронного микроскопа. ЖЭТФ 17, 814 (1947).
3. Н. Боголюбов, Кинетические уравнения. ЖЭТФ 16, 691 (1946).
4. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, Поверхностное натяжение металлов. ЖФХ 20, 355 (1946).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронные процессы в реальных кристаллах. УФН 28, 389 (1946).
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронные уровни атомов, адсорбированных на поверхности кристалла. 1. ЖФХ 21, 1317 (1947).
7. С. В. Вонсовский, Об обменном взаимодействии валентных и внутренних электронов в ферромагнитных (переходных) металлах. ЖЭТФ 16, 981 (1946).
8. С. В. Вонсовский, Теория ферромагнетизма бинарных сплавов. ЖТФ 18, 131 (1948).
9. В. Гинзбург, О диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков и титаната бария. ЖЭТФ 15, 739 (1945).
10. В. Л. Гинзбург, О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри. ЖЭТФ 17, 833 (1947).
11. И. И. Гольдман, Колебания электронного газа с функцией распределения Ферми в состоянии вырождения. ЖЭТФ 17, 681 (1947).
12. Л. Гуревич, Термоэлектрические свойства проводников. 1. ЖЭТФ 16, 193 (1946).
13. Л. Гуревич, Термомагнитные и гальваномагнитные свойства проводников. ЖЭТФ 16, 416 (1946).
14. Л. Гутин, К теории пьезоэлектрического эффекта. ЖЭТФ 15, 367 (1945).
15. А. С. Давыдов, Теория спектров поглощения молекулярных кристаллов. ЖЭТФ 18, 210 (1948).
16. Г. Ф. Друкарев, К теории окрашивания кристаллов рентгеновскими лучами. ДАН 52, 215 (1946).

*) Настоящая библиография составлена на основе статей, опубликованных только в 5 журналах (Доклады Академии наук СССР, Журнал Теоретической и Экспериментальной физики, Журнал Технической физики, Журнал Физической химии и Успехи физических наук). Распределение статей по 9 разделам носит несколько условный характер и сделано для облегчения наведения справок по различным разделам учения о твёрдом теле.

17. В. Жданов и В. Конусов, К теории механических свойств твёрдого тела. ЖЭТФ 17, 976 (1947).
18. В. Жданов и Л. Тихонова, Об устойчивости кристаллических решёток. ЖЭТФ 18, 552 (1948).
19. С. Т. Конобеевский, К теории фазовых превращений. III. Напряжения, возникающие при выделении фазы из твёрдого раствора. ЖЭТФ 13, 418 (1943).
20. А. И. Костарев, О расчётах тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения многоатомных газов (GeCl_4 , AsCl_3). ЖФХ 20, 1 (1946).
21. А. Костарев, Возможно ли существование анизотропии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения монокристаллов? ЖЭТФ 16, 739 (1946).
22. Л. Ландау, К теории фазовых переходов. ЖЭТФ 7, 19 (1937).
23. Л. Д. Ландау, К теории фазовых переходов. II. ЖЭТФ 7, 627 (1937).
24. Л. Д. Ландау и С. И. Пекар, Эффективная масса полярона. ЖЭТФ 18, 419 (1948).
25. Е. М. Лифшиц, К теории фазовых переходов второго рода. I. Изменение элементарной ячейки кристалла при фазовых переходах второго рода. ЖЭТФ 11, 255 (1941).
26. Е. М. Лифшиц, К теории фазовых переходов второго рода. II. Фазовые переходы второго рода в сплавах. ЖЭТФ 11, 269 (1941).
27. Е. Лифшиц, О фазовых переходах в мономолекулярных плёнках. ЖЭТФ 14, 353 (1944).
28. Е. Лифшиц, О магнитном строении железа. ЖЭТФ 15, 97 (1945).
29. И. М. Лифшиц, Рассеяние коротких упругих волн в кристаллической решётке. ЖЭТФ 18, 293 (1948).
30. И. М. Лифшиц и Л. Н. Розенцвейг, К теории упругих свойств поликристаллов. ЖЭТФ 16, 967 (1946).
31. И. М. Лифшиц и Л. Н. Розенцвейг, О рассеянии рентгеновских лучей упруго-деформированными поликристаллами. ЖЭТФ 17, 509 (1947).
32. И. М. Лифшиц и Л. Н. Розенцвейг, О построении тензора Грина для основного уравнения теории упругости в случае неограниченной упруго-анизотропной среды. ЖЭТФ 17, 783 (1947).
33. Б. Я. Любов, Вычисление скорости роста ферритного зерна при изотермическом распаде аустенита. ДАН 60, 795 (1948).
34. Л. Мандельштам, Групповая скорость в кристаллической решётке. ЖЭТФ 16, 475 (1945).
35. С. Рыжанов, К вопросу о распределении электрического потенциала в атомах примеси. ЖЭТФ 16, 855 (1946).
36. С. Пекар, Автолокализация электрона в диэлектрической инерционно поляризующейся среде. ЖЭТФ 16, 335 (1946).
37. С. Пекар, Локальные квантовые состояния электрона в идеальном ионном кристалле. ЖЭТФ 16, 341 (1946).
38. С. И. Пекар, Метод эффективной массы электрона в кристалле. ЖЭТФ 16, 933 (1946).
39. С. И. Пекар, Теория окрашенных кристаллов. ЖЭТФ 17, 868 (1947).
40. С. И. Пекар, Кристалл как многоэлектронная проблема и одноэлектронное приближение. ЖЭТФ 18, 525 (1948).
41. С. И. Пекар, Новый взгляд на электронную проводимость ионных кристаллов. ЖЭТФ 18, 105 (1948).
42. С. И. Пекар и М. Ф. Дейген, Квантовые состояния и оптические переходы электрона в поляроне и в центре окраски кристалла. ЖЭТФ 18, 481 (1948).
43. А. С. Перелешин, К теории кристаллического состояния. ЖЭТФ 18, 449 (1948).
44. С. Рыжанов, О механизме образования скрытого фотографического изображения. ЖЭТФ 15, 108 (1945).

45. С. Рыжиков, К теории фотоэлектрической проводимости аллохроматических кристаллов. ЖЭТФ 16, 229 (1946).
46. И. Сальников, Вычисление упругих констант монокристалла меди. ЖЭТФ 15, 301 (1945).
47. А. Самойлович, Замечания к теории антиферромагнетизма. ЖЭТФ 15, 184 (1945).
48. А. Самойлович, Электронная теория поверхностного натяжения металлов. ЖЭТФ 16, 135 (1946).
49. А. Г. Самойлович, К вопросу о поверхностном натяжении металлов. ЖФХ 21, 161 (1947).
50. В. К. Семенченко, Об определении свободной поверхностной энергии кристаллов. ДАН 48, 102 (1945).
51. В. К. Семенченко, Фазовые переходы II рода и критические явления. ЖФХ 21, 1461 (1947).
52. А. А. Смирнов, Задача о движении электрона в кристаллической решётке сплава с произвольным составом и степенью дальнего порядка. ЖЭТФ 17, 730 (1947).
53. А. А. Смирнов, Теория электросопротивления упорядочивающихся сплавов. ЖЭТФ 17, 743 (1947).
54. А. А. Смирнов, О влиянии дальнего порядка и состава на эффект Холла в упорядочивающихся сплавах. ЖТФ 18, 153 (1948).
55. С. В. Тябликов, Квантовомеханическое рассмотрение динамики кристаллической решётки. ЖЭТФ 18, 368 (1948).
56. Б. Н. Финкельштейн, Условия возникновения пластической деформации в телах простейшей формы, резко охлаждённых с поверхности. ЖТФ 18, 1026 (1948).
57. Я. И. Френкель, К теории релаксационных потерь, связанных с магнитным резонансом в твёрдых телах. ЖЭТФ 15, 409 (1945).
58. Я. И. Френкель, Вязкое течение в кристаллических телах. ЖЭТФ 16, 29 (1946).
59. Я. И. Френкель, О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней. ЖЭТФ 16, 39 (1946).
60. Я. И. Френкель, Теория электрических контактов между металлами. ЖЭТФ 16, 316 (1946).
61. Я. И. Френкель, Современная теория металлических тел. УФН 30, 11 (1946).
62. Я. И. Френкель, К теории поверхностного натяжения металлов. ЖФХ 22, 753 (1948).
63. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, К теории поверхностного натяжения металлов. ЖФХ 22, 757 (1948).
64. М. Ширококов, К теории механизма намагничивания ферромагнетиков. II. ЖЭТФ 16, 61 (1946).

2. Работы по структуре

1. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Электронная плотность никеля. ДАН 59, 65 (1948).
2. Н. К. Андрущенко, В. В. Тяпина и П. Д. Данков, Ориентация кристаллов серебра и иодистого калия на слюде. ДАН 59, 1113 (1948).
3. В. И. Архаров, Н. В. Ввель и К. А. Мольшев, Природа «ковочного креста» в стали. ЖТФ 18, 219 (1948).
4. В. И. Архаров и Ф. П. Бутра, О текстуре в железной окалинне. IV. Исследование «промежуточной» зоны температур. ЖТФ 18, 211 (1948).
5. В. И. Архаров и З. П. Кичигина, О текстуре окалинны меди. ЖТФ 18, 215 (1948).
6. Н. В. Белов, Ускоренные методы подсчёта структурного фактора. ДАН 59, 487 (1948).

7. Н. В. Белов, Алмазные плоскости симметричности и их изображение. ДАН 59, 701 (1948).
8. Н. В. Белов, Кристаллографические методы решения геометрических задач. ДАН 59, 897 (1948).
9. Н. В. Белов и В. А. Бутузов, Структура высокотемпературного халькозина. ДАН 54, 721 (1946).
10. Н. В. Белов и В. А. Бутузов, О непосредственном определении параметров в кристаллических структурах. ДАН 57, 819 (1947).
11. С. Боровик, Лабораторные опыты введения скандия в кристаллическую решётку берилла. ДАН 53, 67 (1946).
12. Н. Н. Буйнов, Рентгенографическое исследование упорядочения в сплаве Au—Cu. ЖЭТФ 17, 41 (1947).
13. В. П. Бутузов, О ковалентном радиусе кислорода. ДАН 58, 1411 (1947).
14. Б. К. Вайнштейн, Электронографическое определение структуры BaCl_2 . ДАН 60, 1169 (1948).
15. В. П. Верцнер, Г. О. Балдыкьянс и З. Г. Пинскер, О кристаллическом строении каолинита. ДАН 57; 893 (1947).
16. К. И. Горбунов и Т. В. Ивановская, Толщина элементарных слоёв роста на грани кристаллов по данным микроинтерферометрических измерений. ЖФХ 22, 1039 (1948).
17. В. Н. Гриднев, Растворимость углерода в α -железе. ЖТФ 16, 915 (1946).
18. Н. Н. Давиденков и М. Н. Тимофеева, Проверка эффекта Вуда и Смита. ЖТФ 16, 283 (1948).
19. Д. Данков, Кристаллохимический механизм взаимодействия поверхности кристалла с чужеродными элементарными частицами. ЖФХ 20, 853 (1946).
20. П. Д. Данков и Н. А. Шишakov, Электронографическое исследование величины кристаллов железа и толщины образующейся на них оксидной плёнки. ЖФХ 22, 956 (1948).
21. М. Дяткина, Межатомные расстояния и ионный характер связи. ЖФХ 20, 5 (1946).
22. Г. С. Жданов, Числовой символ плотной шаровой упаковки и его применение в теории плотных шаровых упаковок. ДАН 48, 40 (1945).
23. Г. С. Жданов, Определение симметрии кристалла по рентгеновской дифракционной картине. I. Однозначность определения симметрии кристалла по рентгеновской дифракционной картине и закону Фриделя. ЖЭТФ 15, 703 (1945).
24. Г. С. Жданов и З. В. Минервина, Расшифровка кристаллической структуры SiC V (51-слойная упаковка). ДАН 48, 192 (1945).
25. Г. С. Жданов и З. В. Минервина, Рентгеноструктурные исследования карборунда. ЖЭТФ 15, 655 (1945).
26. Г. С. Жданов и З. В. Минервина, О кристаллической структуре SiC VI и о геометрической теории структур карбида кремния. ЖЭТФ 17, 3 (1947).
27. Г. С. Жданов, В. А. Поспелов, Кристаллическое строение цианидов V. Определение элементарной ячейки и пространственной группы кристалла $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (тетрагональный тип). ЖФХ 21, 521 (1947).
28. Г. С. Жданов и М. М. Уманский, Кристаллическое строение динитронафталинов. I. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов 1—8-динитронафталина. ЖФХ 21, 523 (1947).
29. Г. С. Жданов и Ю. В. Шарвин, Текстура прессования металлического селена. ЖФХ 19, 160 (1945).
30. Г. С. Жданов и Е. А. Шугам, Кристаллическое строение цианидов. I. ЖФХ. 19, 433 (1945).
31. Г. С. Жданов и Е. А. Шугам, Кристаллическое строение цианидов. II. ЖФХ 19, 515 (1945).

32. Г. С. Жданов и Е. А. Шугам, Кристаллическое строение цианидов. III. ЖФХ 19, 519 (1945).
33. Т. П. Жузе и В. К. Покиди, Рентгенографическое исследование углеводородных систем при пониженных температурах. ДАН 50, 311 (1945).
34. А. И. Заславский и Ю. Д. Кондрашев, Кристаллическая структура 4-метил—5-фенил—1,2-дитиол—3-тиона. ДАН 59, 1441 (1948).
35. В. Касаточкин, С. Перлиа и К. Аблезова, Рентгенографическое исследование структуры перекиси бензоила. ДАН 147, 37 (1945).
36. А. И. Китайгородский, Кристаллическая структура нафтила. ДАН 50, 315 (1945).
37. А. И. Китайгородский, Топологический (динадный) анализ молекулярных кристаллов. ЖФХ 19, 523 (1945).
38. А. И. Китайгородский, О правиле органической кристаллохимии. ДАН 58, 81 (1947).
39. А. И. Китайгородский, Строение аценафта. ЖФХ 21, 1085 (1947).
40. А. И. Китайгородский, Упаковка молекул в кристаллах органических соединений. УФН 34, 122 (1948).
41. Е. Ковальский и Я. С. Уманский, Рентгеновское исследование псевдодвойных систем. I. ЖФХ 20, 769 (1946).
42. Е. Ковальский и Я. С. Уманский, Взаимодействие монокарбидов вольфрама, тантала и ниобия (рентгеноанализ). II. ЖФХ 20, 773 (1946).
43. Е. Ковальский и Я. С. Уманский, Исследование в области тройной карбидной системы NbC—TiC—WC (рентгеноанализ). ЖФХ 20, 929 (1946).
44. В. С. Каган и Б. Я. Пинес, К методу получения сплавов переменной концентрации. ЖТФ 18, 377 (1948).
45. А. Комар и Н. Буйнов, Зависимость степени дальнего порядка атомов в сплавах Au—Cu от температуры и концентрации. ЖЭТФ 17, 753 (1947).
46. С. Т. Конобеевский, Метод построения брэгговских проекций с помощью быстро сходящихся рядов. ДАН 59, 33 (1948).
47. С. М. Кочергин, Текстура электролитических осадков никеля и меди. ЖТФ 16, 1325 (1946).
48. В. К. Крицкая и Б. М. Ровинский, Распределение электронной плотности в решётке металлической меди. ЖЭТФ 18, 785 (1948).
49. Г. Курдюмов и Л. Лысак, Применение монокристаллов для изучения структуры отпущенного мартенсита. ЖТФ 16, 1307 (1946).
50. Г. Г. Леммлейн, Процесс геометрического отбора в растущем агрегате кристаллов. ДАН 48, 177 (1945).
51. Г. Г. Леммлейн, Обнаружение сверхтонкого рельефа кристаллической грани методом росы. ДАН 58, 1939 (1947).
52. Б. В. Лукин и В. И. Касаточкин, Рентгенографическое исследование кристаллизации вулканизированного каучука при растяжении. ЖТФ 16, 1383 (1946).
53. Е. С. Макаров, Кристаллическая структура InV. ДАН 59, 899 (1948).
54. Л. С. Мороз, О механизме влияния высокого отпуска на твёрдость закалённой стали. ЖТФ 16, 171 (1946).
55. С. А. Немнонов, Природа гексагонального хрома и структура электролитических хромовых осадков. ЖТФ 18, 239 (1948).
56. С. А. Немнонов, О характере сил связей в фазах, образованных переходными металлами с лёгкими металлами. ЖТФ 18, 247 (1948).
57. Б. Ф. Ормонт, Об образовании реальных кристаллов и их систематике. I. Сборник работ по физической химии, стр. 52—82. Из-во АН СССР, М.—Л., 1947.
58. Д. А. Петров и Т. А. Бадаева, Строение сплавов Al—Zn и структурные аналогии в других системах. ЖФХ 21, 785 (1947).
59. Д. А. Петров, Л. М. Кефети и С. Л. Лельчук, Исследование структуры медного скелетного катализатора. ДАН 57, 579 (1947).

60. З. Г. Пинскер и Е. Л. Лапидус, Исследование кристаллических фаз состава $CdBr_2-CdI_2$ и замечания к вопросу о переменной структуре. ЖФХ 21, 777 (1947).
61. З. Г. Пинскер, Е. Л. Лапидус и Л. И. Татарина, Электронографическое исследование структуры каолинита. ЖФХ 22, 1017 (1948).
62. З. Г. Пинскер, Л. И. Татарина и В. А. Новикова, Электронографическое исследование структуры иодистого цинка. ЖФХ 20, 1401 (1946).
63. Г. И. Покровский и В. И. Лихтман, Структурные изменения металла при действии конденсированного электрического разряда. ДАН 59, 687 (1948).
64. В. А. Поспелов и Г. С. Жданов, Кристаллическое строение цианидов. IV. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов $K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (гексацианотриа кворутенат калия) и $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (моноклинный тип). ЖФХ 21, 405 (1947).
65. В. А. Поспелов и Г. С. Жданов, Кристаллическая структура $K_4Me(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ($Me = Fe, Ru$). ЖФХ 21, 879 (1947).
66. М. А. Порай-Кошиц, О кристаллической структуре тетранитропалладата калия. ДАН 58, 603 (1947).
67. С. Л. Пупко и А. И. Фример, Применение электронного микроскопа для исследования алюминия и его сплавов. ДАН 57, 681 (1947).
68. И. Радченко, Модельное изучение жидкого состояния. ЖЭТФ 16, 881 (1946).
69. Б. М. Ровинский, Мозаичность кристаллитов в недеформированном металле. ЖТФ 16, 1291 (1946).
70. Б. М. Ровинский и Т. В. Тагунова, Пластическая деформация и размеры элементарной ячейки решётки. ЖТФ 17, 1137 (1947).
71. М. А. Румш, О дифракции электронов в «изогнутой» слюде. ЖТФ 18, 289 (1948).
72. Э. С. Саркисов, Расчёт атомных радиусов в кристаллах. ДАН 58, 1337 (1947).
73. Э. С. Саркисов, Расчёт межуатомных расстояний кристаллов и их сплавов. ДАН 58, 1645 (1947).
74. Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский, Кристаллическое строение динитронафталинов. II. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристалла 1—5-динитронафталина. ЖФХ 21, 525 (1947).
75. И. Седлецкий, М. Сумгин и А. Молочвичко, Рентгенографические исследования процессов замерзания грунтов. ДАН, 47, 296 (1945).
76. Я. П. Селицкий, Период кристаллической решётки твёрдых растворов железо—кремний—алюминий на основе железа. ЖФХ 20, 597 (1946).
77. Н. Н. Сирота, Некоторые предпосылки классификации влияния элементов на полиморфизм железа. ДАН 56, 607 (1947).
78. Н. Н. Сирота, К вопросу о молекулярном строении твёрдых растворов и расплавов. ДАН 59, 933 (1948).
79. Е. И. Совз, Рентгенографическое исследование «корочки разгара» мощных орудийных стволов. Структура корочки разгара. ЖТФ 16, 1337 (1946).
80. Ю. С. Терминасов, Рентгенографическое исследование остаточных напряжений II и III рода при усталости стали. ЖТФ 18, 517 (1948).
81. Н. А. Толстой, Флуктуация дальнего порядка в изотропной фазе параазоксанизола. ЖЭТФ 17, 724 (1947).
82. М. М. Уманский и С. Т. Конобеевский, О текстуре конденсированных слоёв металлов. ЖЭТФ 17, 408 (1947).
83. М. М. Уманский и М. П. Шаскольская, Определение предельных толщин материала, создающего дебаеграмму. ЖТФ 16, 1283 (1946).

84. Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Структура скелетных катализаторов и их получение. ДАН 55, 513 (1947).
85. И. И. Шафрановский, Число структурных разновидностей простых форм кристаллов. ДАН 48, 338 (1945).
86. И. И. Шафрановский, Важнейшие грани кубических, тетрагональных, тригональных и гексагональных кристаллов. ДАН 58, 285 (1947).
87. И. И. Шафрановский и Д. П. Григорьев, Исследование поверхностей соприкосновения кристаллических индивидов на примере кварца. ДАН 59, 131 (1948).
88. А. К. Шевелёв, О влиянии условий электрокристаллизации на структуру осадков цинка. ЖТФ 16, 1299 (1946).
89. А. К. Шевелёв, Влияние бора на структуру быстрорежущей стали (рентгенографическое исследование). ЖТФ 18, 99 (1948).
90. Н. А. Шишаков, О текстуре кристаллов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, возникающих при коррозии железа. ЖФХ 22, 953 (1948).
91. А. В. Шубников, чл. корр. АН СССР, О законе геометрического отбора при образовании кристаллического агрегата. ДАН 51, 679 (1946).
92. В. А. Эпельбаум и А. Х. Брегер, Рентгенографическое исследование нитрида ванадия. III. Система VN—VC.
93. В. А. Эпельбаум и Б. Ф. Ормонт, О некоторых свойствах реальных кристаллов нитрида ванадия. ЖФХ 21, 3 (1947).
94. Г. А. Эфендиев, Электронографическое изучение тонких плёнок сплавов системы Cu—Sn. ЖТФ 18, 1159 (1948).

3. Кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, диаграммы состояния

1. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Об обратимых процессах в явлении «возврата» стареющих сплавов. ДАН 50, 265 (1945).
2. Г. В. Акимов, чл.-корр. АН СССР и Ц. Л. Милиц, Структура аустенитной жароупорной стали. Процессы, происходящие при старении закалённой стали ЭИ69. ДАН 48, 593 (1945).
3. А. Г. Андреева, И. Е. Канторович и А. А. Совалова, Влияние размеров зерна на диффузию азота. ЖТФ 17, 1522 (1947).
4. В. И. Архаров и С. Т. Киселёв, К вопросу о выделении карбидов при отпуске закалённой легированной стали. ДАН 59, 1571 (1948).
5. Ю. А. Багаряцкий, Рентгенографическое исследование старения алюминиевых сплавов. ЖТФ 18, 827 (1948).
6. М. К. Баранов, Испарение твёрдых тел. ЖФХ 20, 399 (1946).
7. Г. М. Бартенев, К теории аномальных явлений вблизи точки плавления. ЖФХ 22, 587 (1948).
8. А. В. Белюстин, О скорости роста зерна в процессе рекристаллизации. ДАН 51, 693 (1946).
9. А. А. Бергман и Е. П. Дергунов, Диаграмма плавкости системы KF—NaF—MgF₂. ДАН 48, 350 (1945).
10. Р. Берлага, Влияние ультразвукового поля на кристаллизацию переохлаждённых жидкостей. ЖЭТФ 16, 647 (1946).
11. М. Е. Блантер, Механизм эвектоидного распада легированного аустенита. ЖТФ 18, 529 (1948).
12. М. Е. Блантер, Диффузия углерода в аустените. ЖТФ 17, 1331 (1947).
13. С. З. Бокштейн, Закономерности коагуляции карбидов при изотермическом отпуске. ЖТФ 17, 1513 (1947).
14. А. М. Борздыка, К вопросу об изменении теплоустойчивости металлических твёрдых растворов в зависимости от температуры. ДАН 60, 383 (1948).

15. А. М. Борздыка, О причинах повышенной теплоустойчивости (жаропрочности) хромоникелевого аустенита с крупным зерном. ДАН 60, 583 (1948).
16. А. Т. Ваграмян, Рост электролитического монокристалла серебра. ЖФХ 19, 305 (1945).
17. Л. А. Вайнштейн и М. И. Захарова, О связи диффузии и скорости роста новой фазы в твёрдых растворах. ДАН 58, 1621 (1947).
18. С. М. Винаров, Кинетика роста зерна аустенита в быстрорежущих сталях. ДАН 55, 821 (1947).
19. С. М. Винаров, Прокаливаемость стали с малыми добавками бора. ДАН 58, 1035 (1947).
20. Ф. К. Горский, О вероятности образования кристаллических зародышей, ЖЭТФ 18, 45 (1948).
21. В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах. ЖФХ 22, 69 (1948).
22. Е. П. Дергунов, Диаграммы плавкости тройных систем из фторидов лития, натрия, калия и рубидия. ДАН 58, 1369 (1947).
23. Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман, Комплексообразование и твёрдые растворы в тройной системе фторидов калия, рубидия и магния. ЖФХ 22, 624 (1948).
24. С. Герцрикен и И. Д. Дехтяр, О константах диффузии. ЖТФ 17, 871 (1947).
25. С. Герцрикен и И. Дехтяр, Влияние третьего элемента на диффузию в твёрдом состоянии. ЖТФ 17, 881 (1947).
26. К. М. Горбунова и П. Д. Даиков, Элементарные процессы электрокристаллизации. ДАН 48, 15 (1945).
27. А. М. Елистратов, О некоторых особенностях начальных стадий распада ϵ -твёрдого раствора в системе железо — азот. ЖТФ 18, 1173 (1948).
28. А. Б. Здановский, Скорости растворения кристаллов NaCl и KCl. ЖФХ 20, 379 (1946).
29. Д. С. Каменецкая, Зависимость диаграммы состояния бинарных сплавов от молекулярного воздействия. ЖФХ 22, 81 (1948).
30. И. Н. Кидиш, Превращение при нагревании токами высокой частоты. ЖТФ 18, 751 (1948).
31. Ю. А. Клячко, Зависимость между фазовым состоянием сплавов и коррозионной стойкостью. ДАН 56, 719 (1947).
32. И. И. Корнилов и А. И. Татьянчикова, Диаграмма плавкости системы Sr — Mn. ДАН 50, 228 (1945).
33. В. М. Кравченко, Твёрдые растворы и эвтектики парафинов. ЖФХ, Дополн. том, 329 (1947).
34. Е. Л. Кричевская, Скорость кристаллизации из пересыщенных растворов сульфата натрия. ЖФХ 19, 382 (1945).
35. Г. В. Курдюмов, О природе бездиффузионных (мартенситных) превращений. ДАН 60, 1543 (1948).
36. Г. В. Курдюмов, Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах. ЖТФ 18, 999 (1948).
37. В. И. Лебедев, К вопросу о последовательности кристаллизации в зависимости от энергетического состояния элементов в решётке. ДАН 56, 289 (1947).
38. Ю. М. Марголин, Изучение термоэлектрическим методом некоторых процессов, совершающихся в сплавах. 1. ЖТФ 18, 61 (1948).
39. Ц. Л. Минц и Г. В. Акимов, Структура аустенитной жароупорной стали. Кинетика роста зерна и растворения карбидов в стали ЭИ69 при нагреве. ДАН 48, 196 (1945).
40. В. И. Михеева и О. Н. Крюкова, Диаграмма плавкости системы Al — Mg — Zn. ДАН 50, 243 (1945).

41. В. И. Михеева и О. Н. Крюкова, Политермический объём кристаллизации твёрдого раствора на основе алюминия в системе Al—Mg—Zn. ДАН 56, 487 (1947).
42. Я. И. Ольшанский, К диаграмме состояния системы FeS—Fe₂SiO₄. ДАН 59, 513 (1948).
43. Б. Ф. Ормонт, О применении несимметричных диаграмм состояния при исследовании сложных систем. ЖФХ 20, 947 (1946).
44. Б. Ф. Ормонт, К теории рекристаллизационных процессов. 1. ЖФХ 21, 569 (1947).
45. К. А. Осипов, К вопросу о взаимной растворимости металлов. ДАН 58, 1055 (1947).
46. К. А. Осипов, Основные начала легирования жаропрочных легированных металлических сплавов. ДАН 60, 1535 (1948).
47. К. А. Осипов и А. В. Кузьмин, Кристаллизация химического соединения Al₃Ni из расплава в постоянном магнитном поле. ДАН 59, 273 (1948).
48. Д. А. Петров, Вопросы теории многокомпонентных диаграмм состояния. ЖФХ 20, 1161 (1946).
49. Д. А. Петров, Нарушения равновесия при кристаллизации твёрдых растворов. ЖФХ 21, 1449 (1947).
50. Д. А. Петров и Г. С. Берг, Исследование области распространения твёрдых растворов меди и магния в алюминии. ЖФХ 20, 1475 (1946).
51. П. П. Петросян, К вопросу о стабилизации переохлаждённого аустенита. ДАН 59, 1109 (1948).
52. В. Пешков, О кристаллизации растворов. ЖФХ 20, 835 (1946).
53. Б. Я. Пинес, О спекании (в твёрдой фазе). ЖТФ 16, 736 (1946).
54. Б. Я. Пинес, Изотермический рост зародышей при распаде пересыщенного твёрдого раствора. ЖЭТФ 18, 29 (1948).
55. Б. Я. Пинес, К кинетике двухфазной (эвтектической) кристаллизации. ЖТФ 18, 831 (1948).
56. Т. А. Попова, Опыт построения изотерм в конденсированных системах. ЖФХ 22, 255 (1948).
57. Т. А. Попова, О возможности критерия для распознавания типов кристаллизации. ЖФХ 22, 261 (1948).
58. Н. М. Родичи, Расчёт скорости превращения пластинчатого перлита в аустенит эвтектичной стали при электронагреве. ДАН 60, 53 (1948).
59. В. Д. Садовский и М. В. Якутович, Влияние изменений параметра кристаллической решётки переохлаждённого аустенита на температуру начала мартенситного превращения в сплавах железа с углеродом. ДАН 57, 369 (1947).
60. О. Я. Самойлов, О правильности, наблюдаемой при плавлении металлов Li, Na, K, Zn, Cd, Hg. ДАН 58, 1073 (1947).
61. В. Н. Свечников, О природе температурного минимума диаграмм равновесия бинарных металлических сплавов. ЖТФ 18, 679 (1948).
62. В. К. Семенченко и П. П. Пугачевич, Растворимость металлов и обобщённый момент. ЖФХ 22, 495 (1948).
63. Н. Н. Сирота, О промежуточных метастабильных состояниях при перекристаллизации в твёрдом теле и при дисперсионном твердении. ДАН 50, 337 (1945).
64. Н. Н. Сирота, О скоростях образования зародышей избыточной фазы в пересыщенных переохлаждённых твёрдых растворах. ДАН 50, 343 (1945).
65. Н. Н. Сирота, О скоростях возникновения зародышей новой фазы и гистерезисе превращения. ДАН 51, 295 (1946).
66. Н. Н. Сирота, Влияние объёмных изменений в процессе превращения на скорость возникновения зародышей новой фазы. ДАН 52, 151 (1946).
67. Н. Н. Сирота, Влияние посторонних включений на процессы перекристаллизации и на образование метастабильных состояний. Классификация модификаторов. ДАН 59, 519 (1948).

68. Н. Н. Сирота, К теории полиморфизма. ДАН 59, 1133 (1948).
69. Н. Н. Сирота, О неизбежном гистерезисе превращения при перекристаллизации. ДАН 59, 1309 (1948).
70. Н. Н. Сирота, О причинах появления метастабильных состояний при кристаллизации. ЖТФ 18, 1136 (1943).
71. В. А. Соколов, Вид кривой растворимости вблизи точки превращения твёрдого тела. ЖФХ 22, 633 (1948).
72. К. Ф. Стародубов, Упрочнение закалённой углеродистой стали при высоком отпуске. ДАН 53, 217 (1946).
73. О. М. Тодес и Л. Н. Сосновкин, Кинетика кристаллизации в диффузионной области при малых относительных пересыщениях. III. ЖФХ 20, 51 (1946).
74. А. А. Трапезников, Взаимодействие гидротированных кристаллов жирных кислот с электролитами, их полиморфизм и равновесие с монослоями. ДАН 47, 277 (1945).
75. А. А. Трапезников, Пермутонное превращение кристаллов жирных кислот в кристаллы металлических мыл и температурная зависимость двухмерного давления монослоя. ДАН 47, 349 (1945).
76. А. А. Трапезников, Равновесие двухмерных и трёхмерных гидратов высших спиртов и новые фазовые превращения. ДАН 47, 435 (1945).
77. А. А. Трапезников, Новые фазовые превращения в конденсированных монослоях и конденсированных гидратах высших спиртов. II. ЖФХ 20, 61 (1946).
78. С. Тябликов, К вопросу о кристаллизации. ЖЭТФ 17, 386 (1947).
79. Г. Г. Уразов и Д. А. Петров, Исследование диаграммы состояния системы Al—Cu—Mg. ЖФХ 20, 387 (1946).
80. А. М. Хачванкян и Б. Ф. Ормонт, К теории рекристаллизационных процессов. II. ЖФХ 21, 575 (1947).
81. Э. С. Яковлева и М. В. Якутович, О возникновении трещин в стали при мартенситном превращении. ЖТФ 18, 71 (1943).

4. Тепловые свойства

1. А. И. Ахнезер и И. Я. Померанчук, О теплопроводности висмута. ЖЭТФ 15, 587 (1945).
2. Г. М. Бартенев, Теплоёмкость легкоплавких металлов в твёрдом и жидком состоянии. ЖТФ 17, 1321 (1947).
3. Г. М. Бартенев, Теплоты плавления олова, свинца и эвтектики. ЖТФ 17, 1325 (1947).
4. А. Х. Брегер, О независимости поверхностного сгущения энергии собственных колебаний от формы тела. ЖФХ 21, 623 (1947).
5. А. Х. Брегер, Правила Этвеша и поверхностное сгущение теплоёмкости электронного газа. ЖФХ 22, 920 (1948).
6. А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий, Поверхностное сгущение теплоёмкости. ЖФХ 20, 1459 (1946).
7. Е. Н. Гапон, Стандартные энтропии ионов в кристаллическом состоянии. ЖФХ 29, 941 (1946).
8. Е. Н. Гапон, К вопросу о вычислении стандартных энтропий ионов в кристаллическом состоянии. ЖФХ 21, 759 (1947).
9. Асен Дацев, Об охлаждении стержня, составленного из двух однородных стержней конечной длины. ДАН 56, 255 (1947).
10. Асен Дацев, Об охлаждении стержня, составленного из конечного числа однородных частей. ДАН 56, 355 (1947).
11. А. Губанов, Тепловое движение в сферическом теле с учётом влияния поверхности (развитие теории Дебая). ЖЭТФ 16, 423 (1946).
12. Ю. А. Дунаев, Измерение теплопроводности сернистого свинца. ЖТФ 16, 1101 (1946).