

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ *).

Я. И. Френкель.

§ 1. Сведение многоэлектронной задачи к совокупности одноэлектронных в случае сложных атомов. § 2. Сведение многоэлектронной задачи к одноэлектронной в случае кристаллов: металлы и диэлектрики. § 3. Критика зональных теорий Блоха-Пайерлса. § 4. Возбуждённые состояния и частичная коллективизация электронов; диэлектрики, полупроводники, металлы. § 5. Типичные металлы со сплошной коллективизацией электронов. § 6. Простейшая модель кристаллических тел и электрическая теория сил сцепления. § 7. Кинетическая теория сил отталкивания в металлах. § 8. Усовершенствование статистической теории металлов (Гомбас и другие). § 9. Применение зональной теории к силам сцепления в металлах и сплавах (Джонс). § 10. Теория ячеек Вигнера-Зейца. § 11. Интерметаллические сплавы. 12. Заключение.

§ 1. СВЕДЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ЗАДАЧИ К СОВОКУПНОСТИ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ В СЛУЧАЕ СЛОЖНЫХ АТОМОВ.

Квантовая механика возникла, как известно, в связи с учением о движении простейшей механической системы, способной испускать и поглощать свет определённой частоты колебаний — гармонического вибратора. В 1913 г. Бор распространил эту теорию на более сложные механические системы — реальные атомы, или, вернее, на электронные оболочки атомов, оставив в стороне вопрос о строении атомного ядра, практически не связанный с поведением электронов и всеми теми свойствами атомов, молекул и материальных тел, которые определяются этим поведением и для которых существенными характеристиками ядер являются лишь их заряд и масса.

В случае задачи о движении одного электрона в кулоновском поле положительного ядра («водородный» атом) теория Бора, при учёте релятивистских эффектов, сразу же обеспечила полное и притом абсолютно точное количественное объяснение всех наблюдаемых явлений (и, в частности, спектральных закономерностей).

В случае сложных атомов, содержащих два и более электронов, теория Бора вынуждена была отказаться от поисков точного реше-

*) Переработанный текст доклада, прочитанного 7/XII-45 г. в Химическом отделении АН СССР, в качестве первого Курнаковского чтения.

ния и удовольствоваться приближёнными решениями, основанными на сведениях многоэлектронной задачи к совокупности одноэлектронных.

При этом движение каждого электрона рассматривается независимо от движения остальных, а взаимодействие их друг с другом учитывается приближённым образом, путём введения некоторого добавочного внешнего поля, частично экранирующего кулоновское поле положительного ядра. В наиболее грубом приближении это экранирование сводится к уменьшению эффективного заряда ядра на величину, принимающую различные значения для электронов, движущихся по разным орбитам. В более точной теории действие, испытываемое каждым из электронов со стороны остальных, характеризуется средним значением силы, оказываемой последними, при невозмущённом движении их по своим орбитам, на первый. Подбирая эти средние силы, определяемые орбитами других электронов и определяющие орбиту данного электрона надлежащим образом, можно добиться того, чтобы квантованное движение каждого электрона в соответствующем силовом поле приводило именно к рассматриваемым квантованным орбитам. Это силовое поле, описывающее наилучшим образом взаимодействие электронов (совместно с притяжением, оказываемым на них положительным ядром) называется «самосогласованным». Пользуясь методом эффективных электрических зарядов ядра или методом самосогласованного поля, с учётом принципа Паули (согласно которому по одинаковым квантованным орбитам могут двигаться максимум два электрона при условии противоположности их спинов), удалось, как известно, дать не только качественное, но, в значительной мере, и количественное объяснение химических, оптических, магнитных и других свойств атомов.

Этот успех рассматривается обычно как полное искупление «первородного греха» квантовой теории сложных атомов, который связан с заменой многоэлектронной задачи совокупностью одноэлектронных задач. В действительности, однако, эта замена *a priori* ограничивает точность тех результатов, которые могут быть получены с помощью подобной теории, делая иллюзорными попытки повысить точность последней путём более точного решения совокупности одноэлектронных задач, к которым она приводится.

Замена боровской теории современной волновой механикой не меняет существенным образом указанного положения вещей. Непреодолимые математические трудности, связанные с точным решением многоэлектронной задачи, заставляют и в этом случае прибегнуть к замене её совокупностью одноэлектронных задач, причём квантованным электронным орбитам старой теории соответствуют волновые функции, характеризующие движение отдельных электронов. Волновая функция всей электронной системы определяется произведением этих индивидуальных волновых функций, или же линейной комбинацией подобных произведений, получающихся друг из друга перетасовкой электронов между разными индивидуальными квантованными со-

стояниями, причём самосогласованное поле подбирается наилучшим способом, исходя из условия минимума вероятного значения полной энергии рассматриваемой системы (метод Хартри-Фока). Этому условию удовлетворяет, как известно, не только «нормальное» состояние, для которого полная энергия имеет абсолютный минимум, но и возбуждённые стационарные состояния атома.

Применение метода самосогласованного поля к возбуждённым состояниям затрудняется тем обстоятельством, что различным состояниям этого рода соответствуют различные самосогласованные поля, так что волновые функции, характеризующие их, оказываются неортогональными друг к другу. Это обстоятельство затрудняет сколько-нибудь точное вычисление возмущений, вызываемых внешними силами и, в частности, вычисление вероятности переходов (между невозмущёнными состояниями), вызываемых силами, меняющимися во времени, делая результаты подобных вычислений крайне ненадёжными.

§ 2. СВЕДЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ЗАДАЧИ К ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ В СЛУЧАЕ КРИСТАЛЛОВ; МЕТАЛЛЫ И ДИЭЛЕКТРИКИ.

В случае многоатомных систем теория, основанная на том же приближённом приёме сведения задачи о системе N электронов к N задачам о движении отдельных электронов в заданном — или, вернее, более или менее удачно подобранном — внешнем поле, становится ещё более неточной, чем в случае отдельных атомов. Это относится, в частности, к современной электронной теории кристаллов. Применительно к монокристаллам теория развивалась до сих пор, исходя из того, на первый взгляд весьма естественного, предположения, что потенциал самосогласованного электрического поля обладает в этом случае трёхмерной периодичностью и, следовательно, может быть разложен в тройной ряд Фурье по параметрам обратной кристаллической решётки. Коэффициенты этого ряда, однако, фактически не вычисляются, так что метод самосогласованного поля используется лишь в схематической форме. При этом предполагается, что в случае возбуждённых состояний кристалла, как целого, движение электронов происходит в том же самом самосогласованном поле, как и в случае нормального состояния. Это упрощение обеспечивает ортогональность волновых функций, описывающих различные стационарные состояния кристалла, но приводит к дополнительным ошибкам при вычислении энергетических уровней и вероятности различных переходов, вызываемых внешними возмущениями.

В случае многоатомной системы, каковой является кристалл, замена взаимодействия электронов друг с другом (и с положительными ядрами) внешним «самосогласованным» полем приводит к несравненно более грубым ошибкам, чем в случае отдельного атома,

так что понятие самосогласованного поля в значительной степени утрачивает свой смысл и практическую полезность. В самом деле, если движение каждого электрона считать независимым от движения остальных (учитывая их взаимодействие друг с другом лишь с помощью выбранного тем или иным образом периодического поля), то не исключается возможность скопления их около одних и тех же ядер в количестве, сколь угодно превышающем норму, и наоборот, более или менее значительное — или даже полное — оголение других ядер. При этом вероятность подобных флуктуаций оказывается чрезвычайно большой, тогда как в действительности, при правильном учёте взаимодействия между электронами, она должна быть весьма мала, так чтобы каждая элементарная ячейка, содержащая одно ядро (в случае одноатомного кристалла), являлась практически всегда нейтральной.

Эта трудность совершенно игнорируется в современной «зональной» теории движения электронов в кристаллах, которая учитывает лишь статистическое (а не динамическое) взаимодействие электронов, выражающееся в том, что при распределении их по различным энергетическим уровням, соответствующим рассматриваемому периодическому (якобы «самосогласованному») полю, они распределяются попарно (с противоположными направлениями спина) на каждом из $\frac{1}{2} N$ нижних уровней, тогда как все остальные, более высокие уровни, остаются вакантными (в нормальном состоянии кристалла). Эта схема реализуется обычно в двух вариантах. В первом варианте, развитом Пайерлсом, все электроны считаются, в первом приближении, совершенно свободными, так что действие периодического поля (играющего роль поля самосогласованного) сводится к слабому возмущению их движения. Это возмущение приводит к возникновению ряда «зон», границы между которыми соответствуют таким невозмущённым движениям электронов, при которых последние испытывают селективное отражение, аналогичное дифракции рентгеновых лучей с той же длиной волны. Ширина этих «запрещённых» зон, в случае электронных волн, несколько больше, чем в случае рентгеновых лучей (при соответственной одинаковой длине и направлении распространения волн), увеличиваясь с уменьшением энергии электронов. Совокупность энергетических уровней, заключённых между двумя соседними запрещёнными зонами, образует так называемую «бриллюэнову зону». Первая из бриллюэновых зон, соответствующая самому низкому энергетическому уровню электрона в отдельном атоме, ограничена запретной зоной лишь снаружи (или «сверху»).

Этот вариант зональной теории применяется в некоторых случаях ко всем электронам кристалла, что, в случае кристаллов со сложными атомами, содержащими большое число электронов, даёт чрезвычайно искажённое карикатурное изображение действительности. Обычно, впрочем, рассматриваемая схема применяется лишь к тем

электронам, которые в отдельных атомах связаны наименее прочно, т. е. «валентным» электронам, тогда как движение остальных «внутренних» электронов описывается таким же образом, как в случае изолированных атомов. Такое «умеренное» пользование зональной схемой в отношении одних лишь наружных электронов в некоторых случаях — особенно в случае металлов с их относительно слабо связанными наружными электронами — приводит к результатам, которые по ряду пунктов более или менее согласуются с действительностью, если не количественным, то качественным образом.

Второй вариант зональной теории, развитый Блохом, на первый взгляд представляющийся несколько менее радикальным, чем предыдущий, исходит из приближения связанных электронов. Однако, при количественном развитии теории эта связь учитывается заведомо неправильным образом. А именно, предполагается, что электрон, связанный с каким-либо атомом, может перейти от этого атома к другому, например, соседнему и связаться с ним таким же точно образом, в частности, с той же самой энергией. Это предположение было бы вполне справедливо в случае постороннего электрона, прибавляющегося к тем электронам, которые составляют нормальную оболочку рассматриваемых атомов. В теории Блоха, однако, оно применяется не к постороннему электрону, а к одному из «своих» электронов, входящих в состав оболочки какого-либо атома. При этом игнорируется то обстоятельство, что этот атом по отношению к принадлежащему ему электрону является положительным ионом, тогда как другие атомы по отношению к тому же самому, «чужому» для них, электрону являются нейтральными атомами. Таким образом, индивидуальный персход одного электрона от «своего» атома к «чужому» может иметь место лишь при возрастании энергии на величину, равную разности энергии ионизации атома и сродства его к постороннему электрону; при этом переходе изменяется как энергия связи, так и её характер.

Эти, совершенно очевидные, соображения полностью игнорируются в теории Блоха; ценой этого игнорирования она приходит к представлению о том, что электроны, находившиеся на одном и том же энергетическом уровне в изолированных атомах, при сближении этих атомов друг с другом утрачивают связь с отдельными атомами, как бы обобществляясь ими, и становятся подобными свободным электронам теории Пайерлса. Движение их в идеальной кристаллической решётке может быть при этом описано как последовательный переход от одного атома к соседнему в неизменном направлении, чему, с точки зрения волновой механики, соответствуют плоские волны, испещрённые мелкой рябью, с периодичностью, равной периодичности самой решётки. При этом каждый уровень энергии электрона в изолированном атоме расщепляется в случае кристалла, состоящего из N атомов, на N уровней, расстояние между которыми обратно пропор-

ционально N ; все эти уровни образуют, таким образом, полосу постоянной (не зависящей от N) ширины, или «зону», аналогичную до некоторой степени зоне Бриллюэна. Разным энергетическим уровням электронов в изолированных атомах соответствуют, в случае кристалла, разные блоховские зоны, отделённые друг от друга более или менее широкими интервалами — запрещёнными зонами — так же, как и в случае теории Пайерлса. При этом нижние зоны считаются заполненными электронами (в смысле принципа Паули), тогда как верхняя зона, соответствующая валентным электронам, может оставаться незаполненной. В последнем случае кристалл ведёт себя как металл, в противном — как диэлектрик.

§ 3. КРИТИКА ЗОНАЛЬНЫХ ТЕОРИЙ БЛОХА-ПАЙЕРЛСА.

В то время как теория Пайерлса *a priori* отказывается от представления о связи электронов с отдельными атомами кристалла, трактуя электроны в первом приближении как свободные, теория Блоха, рассматривая их в первом приближении как связанные, подвергает их затем процессу «коллективизации», в результате которого они ведут себя практически таким же образом, как и свободные электроны теории Пайерлса.

Сущность обеих теорий заключается в том, что при сближении атомов — или, вернее, атомных ядер — друг с другом электроны, входившие в состав определённых атомов, переходят в общее пользование, становясь способными двигаться по всему кристаллу, независимо друг от друга.

Эту коллективизацию электронов не следует смешивать с эффектом квантового обмена, когда два или более электронов одновременно меняются своими местами или орбитами. Подобный «обмен», выражающийся математически в соответствующей симметризации волновых функций, должен осуществляться как для связанных, так и для свободных или коллективизированных электронов, сводясь, в последнем случае, к перестановке их между различными квантованными уровнями энергии, которые характеризуют движение каждого из них в периодическом поле всего кристалла.

Симметризация, или, вернее, антисимметризация волновых функций (при учёте спина электронов) автоматически обеспечивает соблюдение принципа Паули для всей совокупности электронов, движение которых описывается этими функциями. При отнесении электронов к отдельным атомам, принцип Паули применяется обычно лишь к тем электронам, которые принадлежат одному и тому же атому; принадлежность двух электронов к разным атомам или ядрам является при этом эквивалентной нахождению их в разных квантованных состояниях, хотя бы они двигались по квантованным орбитам одного и того же вида (но с разными центрами). При коллективизации электронов принцип Паули должен применяться ко всем им одновре-

менно, поскольку состояния их не могут отличаться принадлежностью к тому или иному ядру.

При точном решении вопроса о движении системы электронов с учётом фактического взаимодействия между ними, можно было бы, наряду с обычным методом волновых функций от координат электронов, воспользоваться методом волновых функций от их импульсов. При этом потенциальная энергия электронов как по отношению к положительным ядрам, так и по отношению друг к другу свелась бы к дифференциальным операторам от соответствующих импульсов (подобно тому как кинетическая энергия выражается дифференциальным оператором в случае обычного, координатного, представления). Теорию Пайерлса можно рассматривать как попытку подойти к решению задачи о движении электронов в кристаллической решётке именно с этой стороны, но попытку весьма грубую, не учитывающую должным образом взаимодействие между электронами и совершенно необоснованным образом заменяющую это взаимодействие, совместно с действием положительных ядер, периодическим полем с симметрией кристаллической решётки.

Теория Блоха, исходящая из представления о связанных электронах, т. е. представления о движении их в конфигурационном пространстве, переходит, путём незаконного принципа коллективизации, при составлении волновых функций индивидуальных электронов, к представлению об их движении в импульсном, или, вернее, квазиимпульсном пространстве, используя вместо координат квазиимпульсы электронов, соответствующие волновым векторам электронных волн (без учёта мелкой ряби, обусловленной кристаллической решёткой и обладающей периодичностью последней).

Обе теории представляют собой попытки с негодными средствами, предпринятые в правильном направлении, но без надлежащего учёта конкретных особенностей задачи, связанных с сильным взаимодействием электронов с ядрами и друг с другом.

Неудовлетворительность этих теорий выступает особенно отчётливо при попытке применения их ко всем электронам — как тем, которые в изолированных атомах занимают наружные положения, так и тем, которые, находясь в непосредственной близости к ядрам, образуют практически неотъемлемую собственность последних. Совершенно очевидно, что трактовка притяжения, испытываемого этими электронами со стороны соответствующих ядер, как слабого возмущения — как это делается в теории Пайерлса — не может привести к сколько-нибудь удовлетворительным результатам. Не лучше, однако, обстоит дело и в теории Блоха. Ошибочность её представления о том, что переход электрона со «своего» атома на «чужой» не сопровождается изменением энергии, достаточно грубая в том случае, когда речь идёт о наружных электронах, становится совершенно недопустимой при коллективизации внутренних электронов. Так например,

при коллективизации электронов, образующих самую внутреннюю группу оболочки отдельных атомов (K -группу), волновая функция одного из этих электронов заменяется линейной комбинацией этой функции и аналогичных функций, соответствующих нахождению того же самого электрона в K -группе всех других атомов. Но, поскольку каждая из этих групп заполнена парой «своих» электронов, присоединение к последним постороннего — третьего — электрона является недопустимым не только с точки зрения энергетического баланса, как в случае наружных электронов, но и с точки зрения принципа Паули. Соблюдение этого принципа так же, как и принципа сохранения энергии, требует, чтобы при переходе данного электрона со своего атома на чужой один из электронов, принадлежавших второму атому, перешёл на освободившееся место первого атома, т. е. чтобы оба электрона обменялись местами. Однако такой «обмен мест» ничего общего с коллективизацией в настоящем смысле слова не имеет: он приводит лишь к «обезличиванию» электронов, совершенно не меняя характера их движения в отдельных атомах.

§ 4. ВОЗБУЖДЁННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЧАСТИЧНАЯ КОЛЛЕКТИВИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ; ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, МЕТАЛЛЫ.

Эти недостатки теорий Пайерлса и Блоха могут быть устранены, если ограничить процесс коллективизации лишь незначительной частью всех наружных (валентных) электронов, связав его с переходом коллективизируемого электрона от «своего» положительного иона, с которым он составлял нейтральный атом, к «чужому» нейтральному атому, который он превращает в отрицательный ион.

Если расстояние между «пересаженным» электроном и оставленной им «положительной дыркой» достаточно велико и если общее число подобных электронов и дырок мало в сравнении с общим числом атомов, то каждый пересаженный электрон должен вести себя среди окружающих нейтральных атомов практически так же, как посторонний электрон, внесённый в кристалл извне. При этом он должен коллективизироваться этими нейтральными атомами — в том самом смысле, в каком это понятие мыслится в теории Блоха, где оно, однако, применяется незаконным образом, основанным на отождествлении возбуждённого состояния электрона, присоединившегося к чужому атому, с нормальным состоянием его в своём атоме.

Заметим, что аналогичным образом коллективизируются и положительные дырки: при замещении каждой дырки электроном, принадлежавшим ранее одному из окружающих её атомов, эта дырка переходит на место последнего, перемещаясь подобным «эстафетным»

образом по всему кристаллу; она ведёт себя, как коллективизированный электрон с положительным зарядом («позитрон»).

Эта картина частичной коллективизации, связанной с затратой энергии на переселение электронов с положительных ионов на нейтральные атомы, применяется обычно к кристаллам диэлектриков и электронных полупроводников. Находясь в подобном «возбуждённом» состоянии, кристалл приобретает способность проводить электрический ток путём перемещения коллективизированных электронов и дырок в противоположные стороны, тогда как в нормальном состоянии он обладает изолирующими свойствами, подобно газу. В случае настоящих диэлектриков энергия, необходимая для переселения электронов, а, следовательно, и для их коллективизации, имеет значение порядка нескольких вольт; она может быть получена за счёт энергии квантов видимого или ультрафиолетового света, тогда как нагревание до нескольких тысяч градусов является мало эффективным. В случае же электронных полупроводников, характеризующихся относительно малой величиной «энергии коллективизации» — порядка нескольких сотых вольт — значительная степень коллективизации может быть достигнута уже при комнатных температурах*). Однако и в этом случае так же, как и в предыдущем, электропроводность кристалла должна стремиться к нулю при пониженных до абсолютного нуля температурах.

Приложимость вышеизложенной концепции к металлическим телам, электропроводность которых при понижении температуры не уменьшается, но, наоборот, увеличивается, представляется на первый взгляд совершенно исключённой. Однако Слейтер¹ (в Америке), а также Шубин и Возсовский² (в СССР) пытались распространить её на этот случай, исходя из предположения, которое до сих пор не удалось ни доказать, ни опровергнуть, что затрата энергии на переселение электронов может компенсироваться благодаря расщеплению энергетических уровней коллективизированных электронов при достаточно большом опускании нижней границы образуемой ими зоны (в смысле теории Блоха или Пайерлса).

К аналогичному результату приводит рассмотрение влияния, оказываемого коллективизированными электронами и дырками друг на друга. А именно, нетрудно показать, что с увеличением числа — или вернее концентрации — коллективизированных атомов (дырок) энергия, необходимая для их дальнейшей коллективизации, уменьшается; в некоторых случаях она может при этом оказаться отрицательной. При таких условиях коллективизация электронов должна устанавливаться спонтанным образом и сохраняться при абсолютном нуле температуры на некотором определённом уровне. Соответствующие тела являются, очевидно, металлами.

*) Напомним, что энергия теплового движения при комнатной температуре соответствует 0,03 вольта.

§ 5. ТИПИЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ СО СПЛОШНОЙ КОЛЛЕКТИВИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ.

Возможность объяснения металлического состояния в духе вышеизложенной концепции является бесспорной. Однако, остаётся открытым вопрос о том, оказывается ли при этом степень коллективизации достаточно малой для того, чтобы можно было считать каждый коллективизированный электрон или положительную дырку «затерянными» среди моря нейтральных атомов, например, щелочных металлов; этот вопрос решается, бесспорно, в отрицательном смысле. В этом случае мы имеем дело со сплошной коллективизацией всех валентных электронов, так что понятие о переселённых электронах и положительных дырках утрачивает смысл вместе с понятием о нейтральных атомах.

Подобный типичный металл следует представлять себе гораздо проще, а именно как совокупность положительных ионов, погружённых в газ или жидкость, образованную коллективизированными электронами.

Это представление, развитое мною ещё в 1925 г.³, не поддаётся, однако, адекватному математическому оформлению. Движение коллективизированных электронов описывалось мною вначале как комбинация вращения около одного из атомов по некоторой квантованной орбите с переходом от этого атома к одному из его соседей. Многократное повторение этого комбинированного движения обеспечивает перемещение каждого электрона по всему объёму металла. Движение электрона может быть при этом уподоблено движению точки на окружности катящегося колеса: вращению этой точки вокруг центра колеса соответствует вращение электрона вокруг центра атома, временным гостем которого он является, а движению центра колеса — перемещение электрона от одного атома к другому.

Основная трудность в этом представлении заключается в установлении такой корреляции в движении различных электронов, которая обеспечивала бы возможность каждому из них совершать описываемое движение без существенных помех со стороны других электронов. Строгое выполнение этого требования приводит к представлению о вполне согласованном движении всех электронов, или, по крайней мере, отдельных электронных цепочек, замкнутых или же тянущихся через весь металл от одной точки поверхности до другой. Такое представление, повидимому, применимо к металлам, находящимся в сверхпроводящем состоянии *); в обычном же состоянии, при котором

*) Эта точка зрения на природу сверхпроводимости была развита мной в двух заметках, опубликованных в 1933 и в 1935 гг. В первой заметке⁴ электростатическое взаимодействие между электронами проводимости было дополнено электромагнитным, которое, при наличии результирующего тока, способно стабилизировать их движение в случае достаточно низких температур⁵. Во второй заметке⁶ было показано, что сверхпроводник следует трактовать как сверхдиэлектрик (или сверхдиамагнетик), т. е. как тело, электропроводимость которого равна нулю, так как магнитная проницаемость равна нулю, а диэлектрическая постоянная равна бесконечности.

они обладают конечным электрическим сопротивлением, согласованность в движении различных электронов должна иметь ограниченный характер, не исключаяющий временные и местные помехи, которые можно трактовать как результат их «столкновения» друг с другом из-за права «погостить» в одном и том же атоме.

Проблема корреляции электронов осталась неразрешённой и при дальнейшем развитии электронной теории металлов на основе волновой механики, т. е. при введении представления об «электронных волнах», распространяющихся в металле по всем направлениям. Это представление, введённое мной в 1927 г.^{7*)}, позволило, однако, уточнить влияние тех «помех», которые испытывают электроны при своём движении в металлическом теле, вследствие неоднородности среды, образуемой этим телом, — неоднородности, обусловленной отчасти посторонними примесями, а, главным образом, — при не слишком низких температурах — флуктуациями плотности, связанными с тепловым движением. Так же как и при распространении световых волн в жидкой или твёрдой среде, эти флуктуации вызывают рассеяние электронных волн, т. е. ослабление в $e^{\mu x}$ раз при прохождении пути x . При этом величина, обратная коэффициенту рассеяния μ , может быть определена с корпускулярной точки зрения как средняя длина свободного пробега электронов в металлическом теле. Зная эту длину как функцию температуры, нетрудно вычислить электропроводность металла. При этом теория согласуется с опытными данными как в отношении температурной зависимости электропроводности, так и её абсолютной величины.

Дальнейшее развитие электронной теории металлов на основе волновой механики, предложенное в уже рассмотренных выше работах Блоха и Пайерлса, не привело к сколько-нибудь существенному улучшению её как с принципиальной стороны, так и в смысле согласия её результатов с данными опыта. Можно даже сказать, что в некоторых отношениях это согласие ухудшилось. А именно, теории Блоха и Пайерлса относятся, строго говоря, лишь к кристаллическим телам (точнее — к монокристаллам). Представления об электронных «зонах», характерные для этих теорий, отпадают при переходе от кристаллических тел к расплавленным, т. е. к жидким металлам. Между тем, в большинстве случаев, плавление металла сопровождается лишь сравнительно небольшим изменением его электрических свойств (а также плотности и энергии сил сцепления, см. ниже). А именно, электропроводность металла при плавлении обычно падает в несколько раз, увеличиваясь лишь в случае таких металлов, объём которых при этом уменьшается (например, сурьма и висмут). Характер температурной зависимости выше температуры плавления также несколько изменяется. Эти изменения не являются, однако, существ-

*) В этой работе мной также было введено, в зачаточном виде представление о зонах, разработанное позже более подробно Пайерлсом и Бридгманом.

венными. В частности, скачкообразное увеличение электропроводности при плавлении может быть объяснено увеличением сжимаемости металла (связанным с увеличением его удельного объема) и вытекающим отсюда увеличением величины флуктуаций плотности.

Отсюда видно, что акцентирование периодичности электрического поля в твёрдых металлах и использование вытекающей отсюда зональной структуры энергетических уровней электронов, составляющее отличительную черту теорий Блоха и Пайерлса, отнюдь не может считаться достоинством этих теорий. Сопоставление свойств твёрдых и жидких металлов показывает, что зональные эффекты, связанные с кристаллическим строением, имеют второстепенное значение и что для понимания наиболее существенных свойств металлов их можно вовсе игнорировать.

§ 6. ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛ СЦЕПЛЕНИЯ.

Одним из наиболее существенных свойств металлических тел является их междучастичное сцепление и связанные с ним механические и тепловые свойства. Ключом к пониманию этих свойств служит рассмотренное в предыдущем параграфе представление о коллективизации электронов в металлах.

В ранних работах Габер⁸ и Томсона⁹ (в 1916 — 1925 гг.), трактовавших металлический кристалл как гетерополярное соединение типа NaCl, в котором роль отрицательных ионов играют коллективизированные электроны (образующие решётку, подобную решётке положительных ионов), силы сцепления вычислялись по той же схеме, которая была впервые применена Борном для кристаллов солеобразных соединений. При этом силы притяжения сводились к электростатическим силам между положительными ионами и электронами, природа же сил отталкивания оставалась невыясненной. При таких условиях вычисление нормального расстояния между соседними атомами (т. е. плотности металла) оказывалось невозможным, а для вычисления его энергии или сжимаемости приходилось пользоваться эмпирическими константами. Недостатком теории Габера-Томсона являлась также необоснованность предположения о правильном расположении коллективизированных электронов в узлах кристаллической решётки. При неучёте иных сил, кроме электрических, такое расположение является неустойчивым и, следовательно, не может длительно сохраняться. Кроме того, представляется совершенно непонятным, каким образом оно может возникнуть в процессе образования твёрдого металла путём конденсации металлического пара.

В моей первой работе (1925 г.) была дана новая концепция коллективизированных электронов, которая частично устраняла указанные недостатки. В этой концепции валентные электроны при конденсации металлического пара не переходят в какие-либо равно-

весные положения, но сохраняют своё квантованное вращательное движение, осложняя его лишь (более или менее согласованными) переходами от одних атомов к соседним. Именно в этом и заключается явление коллективизации. Применение клаузиусовской теоремы вириала к кулоновским силам, действующим между электронами и положительными ионами, показывает, что коллективизация электронов должна сопровождаться увеличением их кинетической энергии на величину, равную энергии, выделяющейся при этой коллективизации, т. е. при переходе пара в жидкий или твёрдый металл.

Таким образом, в отличие от классической теории Друде, оказалось, что свободные электроны в металлических телах сохраняют при абсолютном нуле температуры кинетическую энергию, отличную от нуля и притом даже несколько большую, чем та, которой они обладают в изолированных атомах.

Отвлекаясь от вращательной составляющей движения коллективизированных электронов и рассматривая лишь их поступательное движение (от атома к атому), можно уподобить их, следуя Друде, идеальному газу, заключённому внутри непроницаемой оболочки, образованной поверхностью металла *). При этом электроны, благодаря своему движению, оказывают на эту «оболочку» такое же давление, как и частицы обыкновенного газа, обладающие в среднем такой же самой кинетической энергией. Давление электронного газа и представляет собой те силы отталкивания, которыми уравниваются электрические силы притяжения между положительными ионами и снующими между ними коллективизированными электронами. Заметим, что эти силы несколько ослабляются, но отнюдь не компенсируются взаимным отталкиванием между одноимённо заряженными частицами ввиду того, что ближайшие расстояния между последними меньше, нежели ближайшее расстояние между частицами разноимёнными, т. е. положительными ионами, с одной стороны, и коллективизированными электронами — с другой.

Коллективизация электронов происходит спонтанным образом при достаточном сближении атомов металлического пара (на расстояния, сравнимые с размерами орбит наружных валентных электронов) по той причине, что она сопровождается уменьшением потенциальной энергии кулоновых сил, лишь наполовину компенсируемым увеличением кинетической энергии электронов (согласно теореме вириала). Уменьшение полной энергии совокупности металлических атомов при конденсации образуемого ими пара в жидкое или твёрдое тело представляет собой не что иное, как энергию связи между этими

*) Вблизи этой поверхности электроны испытывают силы, направленные внутрь, причём работа, которую нужно затратить для их преодоления, больше максимальной кинетической энергии электронов при абсолютном нуле температуры. Как было показано мной ещё в 1917 г., дополнительной потенциальной энергией электронов на поверхности жидкого металла определяется поверхностное натяжение последнего.

атомами, т. е. меру работы соответствующих сил сцепления (с учётом сил отталкивания инерциального происхождения, обусловленных движением электронов).

Мы видим, таким образом, что коллективизация электронов является одновременно следствием сближения атомов металлического пара и причиной этого сближения, вернее сохранения близости между ними при определённых устойчивых расстояниях, на которых электрические силы притяжения уравниваются инерциальными силами отталкивания.

Неметаллические тела отличаются, с этой точки зрения, от металлических тем, что связь между их атомами устанавливается либо без коллективизации электронов, за счёт взаимной поляризации атомов («дисперсионные» силы), либо путём парного обобществления электронов между соседними атомами (гомополярная связь), либо, наконец, в случае солеобразных соединений, путём перехода электронов от металлических атомов к металлоидальным. В первом случае связь между атомами оказывается слабой; во втором и третьем — столь же сильной, как и в случае металлов. При этом, однако, она имеет существенно другой характер, выражающийся в различии кристаллического строения металлических и неметаллических тел.

Для наиболее типичных металлов характерными являются компактно упакованные структуры, в которых каждый атом окружён двенадцатью соседями. Эти структуры реализуются в виде границентрированной кубической решётки или гексагональной решётки с вполне определённым отношением осей. Подобные структуры непосредственно вытекают из представления о твёрдом металле как совокупности положительных ионов, плавающих в отрицательной жидкости, образованной коллективизированными электронами. Прижимая их друг к другу, эта жидкость действует на них таким же образом, как внешнее давление на совокупность одинаковых дробинok, располагающихся при этом наиболее компактным образом, т. е. так, чтобы каждая дробинка соприкасалась с двенадцатью соседними дробинками.

Вопрос о том, почему ряд металлических тел и, в частности, щелочных металлов, кристаллизуется менее компактным образом — в виде объёмно-центрированной кубической решётки, в которой каждый атом окружён 8-ю соседями, остаётся до сих пор неразрешённым. В этом отношении различные усовершенствования, которые вносились в электронную теорию металлов на основе волновой механики, оказались совершенно бесполезными.

§ 7. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ В МЕТАЛЛАХ.

В предыдущем параграфе было указано, что в твёрдом металлическом теле при абсолютном нуле температуры и отсутствии внешнего давления электрические силы притяжения между ионами и

коллективизированными электронами уравниваются инерционными силами, обусловленными (поступательным) движением последних и сводящимися к давлению образуемого ими газа.

Для того, чтобы это равновесие имело устойчивый характер, силы отталкивания должны с увеличением расстояния R между соседними атомами уменьшаться быстрее, чем силы притяжения, так, чтобы при $R < R_0$, где R_0 — равновесное расстояние, перевес имели силы отталкивания, а при $R > R_0$ — силы притяжения.

Нетрудно показать, из самых общих соображений, что это условие оказывается выполненным.

При адиабатическом расширении обыкновенного газа, последний охлаждается (а при адиабатическом сжатии — нагревается). Это означает, что при этом средняя кинетическая энергия его частиц уменьшается (или возрастает). В случае одноатомного газа соотношение между кинетической энергией E и объемом газа V (при адиабатических процессах) выражается известной формулой $EV^{2/3} = \text{const}$ *). Эта формула остается в силе и для электронного газа при абсолютном нуле температуры. В то время, однако, как в случае обыкновенного газа энергия является мерой абсолютной температуры, в случае электронного газа она представляет собой величину атермическую.

Так как объем металла пропорционален кубу расстояния между соседними атомами, то предыдущую формулу для кинетической энергии электронного газа можно переписать в виде $E = A/R^3$, где A — постоянная. Что касается потенциальной энергии электрических сил U , то, согласно закону Кулона, зависимость её от R определяется формулой $U = -\frac{B}{R}$. При этом коэффициент пропорциональности B имеет порядок $e^2 N$, где e — заряд электронов, а N — общее число их.

Производная энергии по объёму, взятая со знаком минус, представляет собой давление, обусловленное соответствующими силами. Полагая $V = \gamma R^3$, где γ — численный коэффициент порядка 1, получаем для кинетического давления электронного газа положительное значение $\frac{2}{3} \frac{A}{\gamma R^5}$, а для потенциального (электрического) давления — отрицательное значение $-\frac{B}{3\gamma R^4}$, характеризующее величину сил сцепления. Алгебраическая сумма их обращается в нуль при значении R , равном $R_0 = \frac{2A}{B}$, которое соответствует равновесному со-

*) Эта формула выводится следующим образом. Приравнявая внешнюю работу pdV , совершаемую газом при увеличении его объёма на dV , уменьшению $-dE$ его кинетической энергии и выражая давление газа через его энергию и объём известной формулой кинетической теории газов $pV = \frac{1}{3} NmV^2 = \frac{2}{3} E$, получаем: $-dE = \frac{2}{3} \frac{E}{V} dV$, т. е. $d \lg E = \frac{2}{3} d \lg V$, откуда следует $EV^{2/3} = \text{const}$.

стоянию. Устойчивость этого состояния вытекает из того обстоятельства, что положительное давление (отталкивание) изменяется с R быстрее, чем отрицательное давление (притяжение). К тому же результату приводит рассмотрение полной энергии металла $W = E + U$, которая при $R = R_0$ достигает минимального значения, равного $-\frac{B}{2R_0}$, т. е. $\frac{1}{2} U_0$.

Отсюда, между прочим, следует, что в состоянии равновесия кинетическая энергия равна половине потенциальной, взятой с обратным знаком — в согласии с теоремой вириала.

Предыдущие соображения достаточны для понимания природы сил, связывающих атомы в металлическом теле и обеспечивающих устойчивое равновесие последнего; однако, они недостаточны для количественного определения этих сил, а равным образом и нормального объёма, характеризуемого равновесным значением межуатомного расстояния R_0 . Для вычисления этого расстояния и связанных с ним величин — сжимаемости металла, его прочности энергии испарения и т. д., необходимо знать величину коэффициента A в формуле $E = \frac{A}{R^2}$ для кинетической энергии электронов. Эта задача была впервые разрешена Ферми в 1927 г. путём применения принципа Паули к свободным (или коллективизированным) электронам в металлических телах. Результат, полученный Ферми, был применён мною в 1928 г.¹⁰ для приближённого вычисления размеров, сжимаемости и других свойств металлов при обычных температурах, при которых тепловой энергией электронов можно пренебречь по сравнению с их атермической энергией, т. е. при температурах, практически неотличимых от нуля.

При таких условиях распределение Ферми сводится к парному замещению электронами нижних $N/2$ энергетических уровней, соответствующих их свободному движению внутри металлического тела (N — общее число электронов). При этом максимальная скорость электронов $v_{\max}$ соответствует минимальной де-Броглевской длине волны $\lambda_{\min}$, приблизительно равной удвоенному значению расстояния между соседними электронами $2 \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$, или, точнее $\left(\frac{8\pi}{3} \frac{V}{N}\right)^{1/3}$. Полагая $mv = \frac{h}{\lambda}$, где h — постоянная Планка, получаем для максимального значения энергии электрона при $T = 0$, $\epsilon_{\max} = \frac{(mv_{\max})^2}{2m}$ выражение

$$\epsilon_{\max} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Среднее значение энергии одного электрона составляет $3/5$ от предыдущего; таким образом, полная энергия всех свободных (или коллективизированных) электронов E может быть представлена в виде

$A/V^{1/2}$, как это было сделано нами выше, причём постоянная A оказывается равной $\frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} N$. Пользуясь этим значением и приближённым значением постоянной B в выражении для энергии кулоновых сил, указанным выше ($B \cong e^2 N$), я вычислил в 1928 г. межатомные расстояния для ряда типичных металлов, а также коэффициенты их сжимаемости и величину их прочности (на разрыв), получив при этом удовлетворительное согласие с опытными данными как в отношении зависимостей, существующих между этими величинами, так и в отношении их абсолютных значений.

§ 8. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ (ГОМБАС И ДР.)

В последующие годы появилось большое количество работ, имеющих целью более точное вычисление энергии металлических тел и связанных с ней величин.

Часть этих работ (напр., работы Гомбаса¹¹⁾) представляет собой, по существу, лишь попытку уточнения электронной теории, изложенной в двух предыдущих параграфах, не связанную с какими бы то ни было новыми соображениями и представлениями. Так, например, в своей первоначальной теории (1925 и 1928 гг.) я предполагал, для простоты, что «отрицательная жидкость», образованная свободными электронами, распределяется по всему объёму металла равномерно, т. е. с постоянной плотностью, за исключением, быть может, той части этого объёма, которая заключается внутри положительных ионов (последнее предположение приводит к добавочным силам отталкивания, энергия которых обратно пропорциональна кубу расстояния). К таким же выводам десять лет спустя пришёл и Гомбас, применяя к задаче о пространственном распределении свободных электронов статистическое уравнение Ферми, с учётом «обменного эффекта» (который сводится практически к исключению из объёмного отрицательного заряда, действующего на данный электрон, той части этого заряда, которая обуславливается этим же самым электроном). При вычислении электрической энергии металла Гомбас определил не только порядок величины коэффициента $B (\cong e^2 N)$, но его точное значение, отождествив потенциальную энергию одного из положительных ионов по отношению ко всем окружающим зарядам с потенциальной энергией его по отношению к шару отрицательного заряда равной величины, в центре которого этот ион находится (поскольку действие, испытываемое им со стороны остальных ионов, компенсируется действием соответствующих им отрицательных шаров)*).

В одной из своих статей Гомбас пытался применить статистический метод Ферми не только к валентным электронам, но и к

*) В моей первой работе (1925 г.) тот же самый результат был получен более сложным путём.

внутренним, определив энергию образования кристаллической решётки металла как разность между энергией последнего и суммой энергий образующих его атомов, взятых в отдельности. При этом оказалось, что плотность электронной жидкости внутри ионов (т. е. на малых расстояниях от атомных ядер) практически не меняется при конденсации металлического пара, т. е., следовательно, что соответствующие «внутренние» электроны практически не затрагиваются процессом коллективизации «наружных» (валентных) электронов, которые распределяются почти равномерно в промежутках между положительными ионами, образуя как бы дисперсную среду, в которой эти ионы взвешены, подобно коллоидным частицам дисперсной фазы.

Несколько раньше Гомбаса аналогичный метод был применён Иенсеном¹² для вычисления энергии образования гетерополярных (ионных) кристаллов типа NaCl; при этом Иенсен предполагал, что распределение отрицательного заряда в кристаллической решётке может быть представлено как сумма зарядов, образованных электронными оболочками ионов обоих знаков, при сохранении сферической симметрии этих оболочек (по отношению к соответствующим атомным ядрам), но изменении плотности электронов в радиальном направлении в зависимости от постоянной решётки. Исходя из условия максимума полной (т. е. потенциальной и кинетической) энергии, Иенсен определил для ряда гетерополярных кристаллов нормальные размеры и энергию образования в удовлетворительном согласии с опытными данными.

§ 9. ПРИМЕНЕНИЕ ЗОНАЛЬНОЙ ТЕОРИИ К СИЛАМ СЦЕПЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ (ДЖОНС).

Преимущество статистического метода по сравнению с более строгими методами волновой механики заключается, главным образом, в его простоте, которая в ряде случаев позволяет достигнуть с его помощью результатов, не уступающих в точности тем, которые могут быть получены исходя из более точной квантово-механической формулировки соответствующей задачи, при необходимости ограничиваться грубо приближённым её решением, игнорирующим эффекты корреляции при движении различных электронов (в статистической теории эти эффекты отпадают)*). Однако, некоторые характерные волновые эффекты, обнаруживающиеся в движении отдельных электронов, не могут быть учтены при описании этого движения статистическим методом (который основан на использовании классической механики в связи со статистикой Ферми).

Естественно поэтому, что вопрос о силах сцепления в твёрдых металлах решался рядом авторов с помощью тех же методов квантовой

*) Поскольку, учитывая взаимодействие электронов друг с другом, мы при этом вовсе не рассматриваем движение каждого из них в отдельности,

механики, которые оказываются необходимыми для понимания и вычисления электропроводности металлических тел, а также других более «тонких» свойств их — электрических, магнитных, гальваномагнитных, оптических и т. д. При этом, однако, неизбежно возникают в той или иной форме все те трудности, о которых мы говорили выше в связи с зональными теориями Блоха и Пайерлса, и, прежде всего, трудность правильного учёта взаимодействия между электронами и корреляции в их движении.

Применением этих теорий (или, вернее, теории Пайерлса) к проблеме строения металлических тел — в особенности интерметаллических сплавов — и сил сцепления, обуславливающих это строение, занимался, главным образом, Джонс¹³. Исходным принципом его теории являлось при этом согласование числа валентных (коллективизированных) электронов с объёмом первой бриллюэновской зоны (отделённой от следующей достаточно большим скачком энергии), в которой эти электроны должны быть размещены в соответствии с принципом Паули и требованием минимума энергии. Именно последнее требование и приводит к необходимости размещения электронов внутри первой зоны, так как проникновение их во вторую связано со скачкообразным увеличением энергии.

Изложенные принципы позволили Джонсу дать теоретическую интерпретацию известного правила Юма-Розери, связывающего кристаллическую структуру сплавов различного типа с числом электронов, приходящихся на элементарную ячейку кристаллической решётки. Однако, распространение теории Джонса на разбавленные твёрдые растворы разновалентных металлов натолкнулось на непреодолимую трудность не математического, а принципиального характера. Представим себе, например, что в решётку одновалентного металла, скажем серебра, вкраплены двувалентные атомы цинка (по принципу замещения). Согласно основным принципам зональной теории Пайерлса, оба валентных электрона каждого атома Zn, так же как и валентные электроны атомов Ag, должны поступить в «общий котёл» сплава, т. е. подвергнуться коллективизации. Так как, однако, ион цинка должен при этом обладать удвоенным положительным зарядом по сравнению с ионом меди, то такая коллективизация оказывается невозможной (согласно Мотту избыточный заряд иона примеси должен частично экранироваться близлежащим электроном, который таким образом остаётся фактически в связанном состоянии).

К вопросу о теории и строении сплавов мы ещё вернемся ниже. Здесь необходимо отметить то обстоятельство, что в применении к чистым металлам теория Джонса позволила — и то не без некоторой натяжки *) — объяснить строение такого промежуточного элемента, как висмут, между тем как строение типичных металлических эле-

*) Связанной с заменой первой бриллюэновской зоны зоной более высокого порядка, характеризуемой большей величиной скачка энергии на её границе.

ментов и, в частности, щелочных металлов с их объёмно-центрированными кубическими решётками (вместо ожидаемых на основании элементарной теории решёток «компактно-упакованного» типа), не получило никакого объяснения.

§ 10. ТЕОРИЯ ЯЧЕЕК ВИГНЕРА-ЗЕЙЦА.

Более серьёзный интерес, нежели теория Джонса, представляет теория Вигнера и Зейца¹⁴. Эта теория, строго говоря, вовсе отказывается от представления о коллективизации электронов и заменяет его представлением о том, что каждый атом в кристаллической решётке металла имеет нормальный комплект валентных электронов. Разница между подобным «решётчатым» атомом и изолированным атомом (в металлической паре) заключается в том, что в последнем случае валентные электроны могут находиться на сколь угодно большом расстоянии от ядра, тогда как в первом они должны оставаться внутри некоторой многогранной ячейки, отделяющей «сферу влияния» этого ядра от таких же сфер влияния соседних ядер. Заменяя многогранник равновеликим шаром, Вигнер и Зейц вводят в качестве граничного условия для валентного электрона, «приписанного» к соответствующему атому, обращение в нуль производной волновой функции электрона в радиальном направлении на поверхности шара (вместо обычного условия $\psi = 0$ при $r = \infty$). Этим условием они пытаются выразить то обстоятельство, что электрон, «приписанный» к данному атому, т. е. находящийся в его сфере влияния, в действительности может перейти в сферу влияния соседнего атома, заменив тот электрон, который находился там ранее. Если считать, что подобная «подстановка» или, вернее, «перестановка» обоих электронов не имеет принципиального значения (ввиду неразличимости электронов), и если, соответственно этому, рассматривать волновые функции ψ_i электронов, приписанных к различным атомам i , как значения волновой функции ψ одного (любого) из них в соответствующих областях (ячейках), то граничное условие Вигнера-Зейца обеспечивает непрерывность функции ψ во всём объёме кристалла, а самая функция ψ описывает движение электрона так, как если бы он мог перемещаться по всему этому объёму, т. е. находился бы в коллективизированном состоянии. Фактически, однако, как мы только что видели, подобное перемещение возможно лишь при надлежащей корреляции в движении различных электронов, обеспечивающей сохранение в каждой ячейке неизменного (нормального) числа электронов.

В теории Вигнера-Зейца эта корреляция учитывается весьма неполным образом, а именно чисто статистически — путём описания всей совокупности валентных электронов с помощью волновой функции Ψ , составленной из произведений «локальных» волновых функций ψ_i для отдельных электронов, симметризованных в соот-

ветствии с требованиями статистики Ферми-Паули-Дирака. При этом взаимное отталкивание электронов учитывается лишь косвенным образом, при определении локальных функций ψ_i , которое осуществляется в предположении, что сила, испытываемая каждым электроном, со стороны остальных компенсируется действием соответствующих положительных ионов так, что результирующее поле, действующее на данный электрон, сводится к полю ядра, к которому он считается приписанным (т. е. так же, как в случае, изолированного атома).

Такая модель металлического тела — по существу ничем не отличающаяся от модели какого-либо металлоидального (например инертного) элемента в твердом состоянии несовместима с существованием обычной электрической проводимости, связанной с более или менее несогласованными переходами отдельных электронов из одной ячейки в другую и, следовательно, аномальным увеличением числа электронов в одних ячейках за счёт других, т. е. образованием отрицательных ионов и положительных дырок (ср. § 4)*).

Впрочем, если число подобных полярных (т. е. отрицательно или положительно заряженных) ячеек мало в сравнении с их общим числом, то на величине сил сцепления и строении металла это обстоятельство не может отразиться сколько-нибудь существенным образом, так что относящиеся сюда выводы теории Вигнера-Зейца остаются в силе при неучёте этого обстоятельства.

Выводы эти для одновалентных металлов — лития и натрия, — если исходить из того строения, которым они обладают в действительности, — находятся в хорошем согласии с опытом как в отношении величины удельного объёма (т. е. междоузельного расстояния R_0), так и в отношении энергии конденсации. Однако, вопрос о том, почему они имеют именно такую структуру, а не какую-либо иную, остаётся невыясненным; для этого нужно было бы провести аналогичные вычисления, исходя из других возможных типов решётки, и показать, что для них всех энергия рассматриваемых металлов оказалась бы больше, чем в случае объёмно-центрированной кубической решётки, наблюдаемой на опыте. Ввиду их сложности подобные вычисления не были, однако, произведены кем-либо до сих пор.

Естественно, возникает вопрос: оправдывают ли результаты такого рода вычислений труд, который нужно затратить на их выполнение.

По моему мнению, на этот вопрос следует ответить отрицательно. Точность результатов возрастает в несравненно меньшей степени, нежели сложность и утомительность вычислений, и является, к тому же, принципиально ограниченной неизбежной неточностью исходных приближений (связанных, например, со сведением многоэлектронной задачи к одноэлектронным). Увеличение точности вычислений имеет

* Она не исключает, однако, возможности существования «сверхпроводимости», связанной с согласованным «цепочным» перемещением электронов.

смысл лишь в том случае, если оно позволяет объяснить такие принципиально важные стороны рассматриваемого явления, которые не поддаются объяснению при менее точных расчётах. При этом, конечно, многое зависит от того, какие вопросы считать принципиально важными и какие несущественными.

Как уже было отмечено в § 3, плавление металлических тел сопровождается сравнительно небольшим увеличением объёма (около 10⁰%, что соответствует увеличению межатомных расстояний всего лишь на 3⁰%) и незначительным увеличением внутренней энергии (скрытая теплота плавления металлов составляет несколько процентов от скрытой теплоты испарения). Если, следовательно, при вычислении энергии, плотности и других связанных с ними свойств металлических тел довольствоваться точностью порядка нескольких процентов, то нет надобности учитывать различие между твёрдым и жидким состоянием этих тел. Статистическая теория, даже в той наиболее грубой форме, в которой она была впервые развита мною, даёт, при таких условиях, вполне достаточное приближение к действительности.

§ 11. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.

В § 9, при рассмотрении теории Джонса, мы уже вкратце коснулись вопроса об интерметаллических сплавах. Вопрос этот, несмотря на его капитальное значение для металлофизики, находится в настоящее время в очень слабо разработанном состоянии. В случае сплавов стехиометрического состава ($A_m B_n$, где m и n — небольшие целые числа), представляющих собой химические соединения между соответствующими металлическими элементами, мы имеем пока лишь теорию Джонса и ещё неопубликованную работу Смирнова*), который так же, как и Джонс, исходит из зональной теории Пайерлса (в приближении почти свободных электронов) и Блоха (в приближении сильно связанных электронов). В отличие, однако, от Джонса, Смирнов, развивая идею, высказанную мною ещё в 1937 г. и эскизно оформленную до него Рудницким¹⁵, а также, независимо от него, японским физиком МUTO¹⁶, обобщил теорию зон Бриллюэна на случай бинарного сплава типа $A_m B_n$ (или близкого к нему), введя, наряду с основными зонами, которые соответствуют наиболее интенсивным отражениям рентгеновых лучей, дополнительные зоны, соответствующие (в случае вполне упорядоченного сплава) «сверхструктурным» рентгеновским линиям. На этой основе оказывается возможным не только определить тип кристаллической структуры сплава (этой задачей, рассматривавшейся Джонсом, Смирнов и МUTO, впрочем, не занимались), но также вычислить — с ограниченной степенью точности, допускаемой зональным методом, — энергию

*) Докторская диссертация, Ленинград, 1946 г.

образования сплава, постоянную решётки, а также электропроводность и различные другие электрические и гальваномагнитные коэффициенты.

Главный интерес этих работ заключается, однако, не в подобных вычислениях, приводящих к численным результатам весьма сомнительной ценности, а в выяснении влияния, оказываемого на различные свойства сплава уменьшением степени порядка в расположении образующих его атомов обоого сорта по соответствующим (и несоответствующим) узлам кристаллической решётки (в предположении, что последняя остаётся неизменной). Влияние такого «разупорядочивания» на электрическое сопротивление сплава рассматривалось отчасти и ранее (например, Нордгеймом), а именно в той части, в которой это разупорядочивание вызывает дополнительное рассеяние электронов, сообщая сплаву свойства мутной среды по отношению к электронным волнам — помимо той «мутности», которая обуславливается тепловыми флуктуациями плотности (см. § 5)*).

Наряду, однако, с этим непосредственным влиянием разупорядочения, оно оказывает на электрическое сопротивление и, в особенности, на гальваномагнитные свойства (эффект Холла, добавочное сопротивление в магнитном поле) косвенное влияние, зависящее от постоянного ослабления границ между дополнительными бриллюэновскими зонами, соответствующего ослаблению сверхструктурных рентгеновских линий на рентгенограммах сплава. Этим косвенным влиянием разупорядочения оказывается возможным объяснить, по крайней мере качественно, аномальное изменение эффекта Холла с уменьшением степени порядка (например, при повышении температуры сплава, в особенности вблизи температуры Кюри)**).

Другим весьма интересным моментом работы Смирнова является указание на возможность стехиометрических интерметаллических соединений, которые, при полном упорядочении атомов обоих компонент, являлись бы диэлектриками и электропроводность которых должна резко возрастать по мере их разупорядочения или же при отклонении состава от стехиометрического. Этот результат был получен Смирновым для сплавов с объёмно-центрированной кубической решёткой, в предположении одинаковой валентности обоих металлических элементов и малого различия между их ионизационными потенциалами.

Этот парадоксальный вывод подтверждается рядом недавно обнаруженных экспериментальных фактов, на которые указал

*) Дополнительная «мутность», зависящая от неправильного распределения примесей, обуславливает в случае слабых растворов дополнительное сопротивление, определяемое правилом Матиссено и теоретически объяснённое мной ещё в 1928 г.

**) В опытах А. П. Комара влияние степени порядка на гальваномагнитные свойства исследовалось при постоянной температуре путём сравнения сплавов, закалённых быстрым охлаждением от различных исходных температур.

А. Ф. Иоффе *). Факты эти относятся, однако, не к таким сплавам, для которых их следовало бы ожидать согласно теории Смирнова, а к сплавам между некоторыми типичными металлами и элементами со слабо выраженным металлическим характером (например, свинец и сера, таллий и сера, цинк и сурьма).

Я думаю, что отсутствие проводимости, вернее, весьма малое значение её — в сплавах этого рода объясняется вовсе не теми соображениями зональной теории, из которых исходил Смирнов (и которые связаны с расположением поверхности максимальной кинетической энергии, по Ферми, относительно границы первой дополнительной Brillouin-зоны), а гораздо более простыми и наглядными соображениями, связанными с относительным характером металлических и металлоидальных свойств при взаимодействии разных атомов друг с другом в молекулах или кристаллах.

Можно показать, что при неодинаковости обеих компонент сплава АВ, плотность электронной жидкости вблизи атомов одного сорта должна быть несколько больше, чем вблизи атомов другого сорта, подобно тому, как это имеет место в более резко выраженной форме, в случае солеобразных соединений, вроде NaCl, в которых атомы металлоида экспроприируют валентные электроны у атомов металла. В случае интерметаллических сплавов металлов разные атомы ведут себя таким образом, как если бы одни из них имели избыточный отрицательный, а другие — положительный заряд, — т. е., другими словами, так, как если бы одни из них вместе с окружающей их электронной жидкостью представляли собой отрицательные ионы, а другие — положительные ионы. Заряд этих «ионов» в случае сплавов между металлическими элементами с одинаковой валентностью, может составлять небольшую долю элементарного заряда, т. е. заряда электрона или протона **).

При таких условиях представляется вполне естественной возможность того обстоятельства, что вполне упорядоченный стехиометрический сплав двух металлов может обладать такими же электрическими и механическими свойствами, как ионный диэлектрик. Условия реализации этой возможности остаются, однако, неясными ввиду отсутствия в настоящее время удовлетворительной количественной теории явления коллективизации электронов в твёрдых телах, которая бы надлежащим образом учитывала взаимодействие электронов друг с другом и корреляцию в их движении.

Неудовлетворительность в этом отношении современной электронной теории металлических тел и, в частности, различных вариантов зональной теории уже неоднократно отмечалась нами выше и не может быть устранена уточнением и усложнением этой теории в рам-

*) В докладе на сессии Отделения физ.-мат. наук АН СССР в Ленинграде, в декабре 1945 г.

**) Согласно вычислениям Ю. П. Булашевича, канд. диссертация, Ленинград, 1939 г.

как её основных исходных предположений, связанных со сведением многоэлектронной задачи к одноэлектронным. Это обстоятельство иллюстрируется неспособностью современной теории объяснить явление сверхпроводимости*), а также дать количественные критерии для решения основного вопроса о принадлежности какого-либо элемента (не говоря уже о химических соединениях) к классу проводников или диэлектриков. Так например, вопрос о том, почему алмаз представляет собой диэлектрик, а не проводник, в то время как гомологичные ему элементы: кремний, германий и, в особенности, олово и свинец имеют более или менее резко выраженные металлические свойства, остаётся в настоящее время открытым. Несомненно лишь то обстоятельство, что в случае диэлектрических элементов, например, того же алмаза, связь между атомами имеет не металлический, а гомополярный характер, т. е. обуславливается не полной коллективизацией всех наружных электронов, а попарным обобществлением их между соседними атомами, приводящим к образованию направленных «химических» связей. Несомненно также, что этот характер она сохраняет, в большей или меньшей степени, и в случае элементов с явно выраженным металлическим характером, так что «металлическая связь» представляет собой не особый вид межатомной связи, существенно отличный от ковалентной, но лишь некоторую модификацию последней, связанную со способностью отдельных электронов переходить от одних атомов (или вернее пар атомов, которые они связывают друг с другом) к другим атомам (или парам атомов) более или менее независимо от остальных электронов. Факторы, обуславливающие разрыхление ковалентной связи, соответствующие её «металлизации», в настоящее время ещё не выяснены. Ясно, однако, что важнейшим из них является величина связи валентных электронов в изолированных атомах рассматриваемого элемента: чем слабее эта связь (измеряемая величиной энергии ионизации), тем больше степень металлизации при соединении атомов в твёрдый или жидкий агрегат**).

В предельном случае наиболее типичных металлов — например, щелочных — ковалентная связь модифицируется в наибольшей степени, утрачивая свой обычный характер и сводясь к типичной «металлической связи», которая осуществляется притяжением отрицательной жидкости, образованной коллективизированными электронами, к плавающим в ней положительным ионам.

*) Во всяком случае количественным образом.

**) Много лет тому назад Герцфельд высказал мысль, что металлические элементы могут быть охарактеризованы аномально большой поляризуемостью своих атомов, приводящей, согласно формуле Лорентца $(\epsilon - 1)(\epsilon + 2) = \frac{3}{4\pi} \alpha N$ к бесконечно большому (или отрицательному) значению диэлектрической постоянной в твёрдом состоянии. Эта точка зрения находится в полном соответствии с нашей, поскольку поляризуемость атома α тем больше, чем слабее связь его валентных электронов.

Тот факт, что последние располагаются при этом не компактным образом, а в виде объёмно-центрированной кубической решётки, свидетельствует, однако, о том, что даже и в этом предельном случае дело обстоит не так просто. По мнению А. Ф. Иоффе, эта характерная структура щелочных элементов объясняется тем, что спины электронов у соседних атомов имеют тенденцию ориентироваться противоположным образом — что было бы невозможно в том случае, если бы каждый из них был окружён двенадцатью соседями. Что же касается указанной тенденции, характеризующей антиферромагнитные вещества, то она может быть объяснена так же, как и тенденция к одинаковой ориентации спинов у ферромагнитных веществ, исходя из рассмотрения величины или, вернее, знака «обменной энергии», соответствующей перестановке обоих электронов, связывающих два соседних атома в кристаллической решётке.

Эта точка зрения вполне соответствует представлению о химическом или ковалентном характере межуатомной связи даже в случае наиболее типичных металлических тел *).

Противопоставление гомеоплярной и металлической связей в случае элементарных веществ столь же неправильно, как и весьма распространённое в настоящее время противопоставление гомеоплярной и гетероплярной связей в случае химических соединений. Представление о том, что в молекуле или кристалле типа NaCl атомы металла полностью отдают свой валентный электрон атому металлоида, образуя соединение чисто ионного характера, является неточным. В действительности, как указал Коссель в 1916 г., валентные электроны обоих атомов обобществляются ими, причём, однако, центр тяжести системы обобществлённых электронов смещается в сторону «более сильного» партнёра, каковым является металлондный атом. В случае одинаковости обоих партнёров (например в молекуле H_2 или O_2) обобществлённые электроны распределяются симметричным образом в соответствии с обычным представлением о чисто гомеоплярном характере ковалентной химической связи. При неодинаковости обоих атомов эта связь «поляризуется», приобретая более или менее выраженный ионный характер, но оставаясь по существу ковалентной, т. е. обусловленной обобществлением валентных электронов у соседних атомов, так же как и обычная гомеоплярная связь. Таким образом, полярность представляет собой некоторое свойство ковалентной связи, исчезающее в предельном случае одинаковых атомов и отнюдь не могущее служить основанием для противопоставления гомеоплярной связи гетероплярной, которую следует рас-

*) Аналогичные соображения были высказаны мной на докладе о теории антиферромагнетизма в г. Киеве в 1936 г. По всей вероятности, однако, они не имеют непосредственного отношения к вопросу о кристаллической структуре щелочных металлов. В самом деле, железо, являющееся прототипом ферромагнитного вещества, обладает той же самой структурой объёмно-центрированной кубической решётки.

смагивать как ковалентную связь с резко выраженным полярным характером.

В таком же самом смысле «металлическую связь» следует рассматривать как ковалентную связь с резко выраженным металлическим характером, обусловленным способностью создающих её электронов переходить более или менее независимо друг от друга от одной пары атомов к другой (уменьшая её наполовину в первом случае и настолько же увеличивая — во втором).

В интерметаллических сплавах ковалентная связь осложняется не только этой металлизацией, но и поляризацией, т. е. связью гетерополярного типа, причём, как мы видели выше, эта поляризация может осуществиться за счёт металлизации, приводя к образованию интерметаллических сплавов стехиометрического состава, обладающих резко выраженными диэлектрическими свойствами.

Эти осложнения обнаруживаются не только в электрических, но также в магнитных и механических свойствах металлических элементов и сплавов. Однако, удовлетворительного объяснения всех этих осложнений теория металлов не сможет дать до тех пор, пока она будет базироваться на методе самосогласованного поля, т. е. на сведении многоэлектронной задачи к совокупности одноэлектронных.

§ 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Чем сложнее рассматриваемая система, тем, по необходимости, упрощённое должно быть её теоретическое описание. Невозможно требовать от теоретического описания сложного атома — а тем более молекулы или кристалла — результатов столь же высокой точности, как от теории простейшего водородного атома. Впрочем, подобное требование является не только невыполнимым, но, по существу, и «никчёмным». Физическая теория может ставить себе двоякого рода задачи: принципиальные и практические. Принципиальные задачи сводятся к объяснению и предвидению физических явлений, а практические — к расчёту тех величин, которыми эти явления характеризуются, с целью более удобного их технического использования.

Точное вычисление констант, характеризующих простейшие физические системы, имеет существенное значение в качестве испытания правильности основных принципов теории. После того как, однако, она блестяще выдержала это испытание, нет никакого смысла подвергать её новым испытаниям в применении к более сложным системам. Подобного испытания не может выдержать самая идеальная теория из-за практически непреодолимых математических трудностей, на которые она неизбежно наталкивается в применении к сложным системам. В этом случае от теории требуется лишь правильное истолкование общего характера величин и закономерностей, относящихся к подобной системе. Физик-теоретик в этом отношении подобен художнику-карикатуристу, который должен воспроизвести

оригинал не во всех его деталях — подобно фотографическому аппарату, — но упростить и схематизировать его таким образом, чтобы выявить и подчеркнуть его наиболее характерные черты. Фотографической точности можно — и следует — требовать лишь от теоретического описания простейших систем. Хорошая теория сложных систем должна представлять собой лишь хорошую карикатуру на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типическими и умышленно игнорирующую все остальные несущественные свойства.

Подходя к оценке современной электронной теории металлов с этой точки зрения, мы видим, что в отношении ряда свойств металлических тел теория, данная мной ещё в 1925 — 1929 гг., является в достаточной мере удовлетворительной, и что дальнейшая математическая разработка её на основе квантовой механики и статистики не может привести к существенному её улучшению. Хорошая карикатура на какого-либо человека не может существенно улучшиться от более аккуратного и точного изображения нехарактерных деталей его лица и фигуры.

Зональная теория Блоха-Пайерлса, статистическая теория Гомбаса-Иенсена, «ячеистая» теория Вигнера-Зейца позволяют добиться несколько более точных результатов, несколько более полного сходства карикатуры или «модели» с оригиналом, однако лишь в весьма ограниченной степени и притом ценой совершенно неадекватной затраты труда, а главное, явного игнорирования других черт оригинала, связанных с коллективизацией электронов, типом структуры, характером связи, механическими свойствами и т. д., по отношению к которым эти сложные теории оказываются столь же беспомощными, как и элементарная теория.

Последняя нуждается, таким образом, в дальнейшей разработке в совершенно другом направлении, оставшемся до сих пор без должного внимания и связанном с более точным учётом взаимодействия электронов и корреляции в их движении. При этом задача теории должна заключаться не в более точном вычислении различных величин, характеризующих металлические тела, но в более правильном понимании отличительных свойств этих тел по сравнению с телами неметаллическими. Иными словами, теорию следует развивать далее не столько в количественном, сколько в качественном направлении. Гораздо существеннее понять сущность связи между электропроводностью металлов и их пластичностью (природа которой остаётся до сих пор совершенно неясной), чем вычислить точнее, чем это было сделано до сих пор, величину электропроводности или энергию сил сцепления.

Гораздо интереснее и важнее объяснить различие между алмазом и свинцом в отношении их электрических свойств или различие между обычным металлическим состоянием и сверхпроводящим состоянием, чем пытаться уточнить расчёт гальваномагнитных или термоэлектрических коэффициентов различных металлических тел.

Так обстоит дело при подходе к современной теории металлов с принципиальной точки зрения*). Что касается практического подхода к этой теории, то здесь дальнейший путь её развития может быть иллюстрирован сопоставлением с новейшим развитием гидродинамики и теории теплопередачи в применении к сложным проблемам современной техники. В обоих случаях развитие теории пошло по пути создания полуэмпирических методов расчёта, не игнорирующих эксперимент, но влетающих его результаты в теоретическое исследование с использованием различных теоретических «критериев» или безразмерных чисел Рейнольдса, Прандтля, Нуссельта и т. д. — соотношения между которыми устанавливаются экспериментально. По этому пути пошло новейшее развитие теории внутреннего строения звёзд. Я думаю, что по этому же пути должно пойти и развитие теории металлов, как практического орудия для металловедения и металлургии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930)
2. С. П. Шубин и С. В. Вонсовский, *Pros. Roy. Soc.*, **145**, 159 (1934).
3. Я. И. Френкель, *ЖРФХО*, ч. физическ., 1924; см. также: *Zs. f. Phys.*, **26**, 117 (1924).
4. J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **43**, 907 (1933).
5. J. Frenkel, *Nature*, **133**, 730, (1934).
6. W. Band, *Phys. Rev.*, **69**, 41 (1946).
7. J. Frenkel, *Congress International de Physique á Como* (1927); см. также: *Zs. f. Phys.*, **47**, 819 (1928) Frenkel u. Mirolubow., *Zs. f. Phys.*, **48**, 835 (1928).
8. F. Haber, *Ber. Berl. Akad.* (1919) S. 506 u. 909.
9. J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **43**, 736 и **44**, 657 (1922).
10. J. Frenkel, *Zs. f. Phys.*, **49**, 31 (1928); см. также Волновая механика, ч. I, стр. 304.
11. P. Gombas, *Zs. f. Phys.*, **93**, 378 (1935); **94**, 473 (1935); **99**, 749 (1936); **100**, 599 (1936); **104** 81, 543 (1937).
12. H. Jensen, *Zs. f. Phys.*, **77**, 722 (1932).
13. H. Jones, *Pros. Roy. Soc.*, **144**, 225 (1934), **147**, 396 (1934); см. также Mott. a. Jones: *Theory of Metals and Alloys* (1936).
14. E. Wigner u. F. Seitz, *Phys. Rev.*, **43**, 804 (1933).
15. В. Рудницкий, *ЖЭТФ* (1940).
16. T. Mitó, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, **34**, 377 (1938).

*) Совершенно аналогичную ситуацию мы имеем в современной квантовой химии даже относительно простых молекул. Применяемые в ней методы расчёта энергии связи, межуатомных расстояний и т. д. имеют грубо приближённый характер, достаточный, однако, для принципиального выяснения соответствующих явлений и закономерностей.