

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ**ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ*)**
(Введение в теорию поверхностей Ферми)*Дж. Зиман*

Часть I. ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

1. ВВЕДЕНИЕ

Перелистывая книги, обзорные статьи и отчеты о научных конференциях, вы нередко встретите картинки, сходные с приведенной на рис. 1. Этот странный объект, который можно легко спутать с современной скульптурой, называется «поверхностью Ферми магния». Как надо понимать утверждение, что магний имеет поверхность Ферми, и как можно обнаружить вид этой поверхности? Предлагаемая статья является первой из серии задуманных статей, ставящих своей целью разъяснение этих вопросов.

Поверхность Ферми представляет собой математическое построение, связанное с динамическими свойствами электронов проводимости в металле. Чтобы понять смысл и значение введения поверхностей Ферми, мы должны прежде всего считать совокупность электронов проводимости газом, подчиняющимся статистике Ферми — Дирака. Именно такой газ мы и будем рассматривать в этой статье. Во второй статье**) мы имеем в виду учесть влияние, оказываемое на этот газ периодической кристаллической решеткой ионов металла, среди которых движутся электроны. Мы увидим, что это обстоятельство влечет за собой появление разрывов в тех значениях

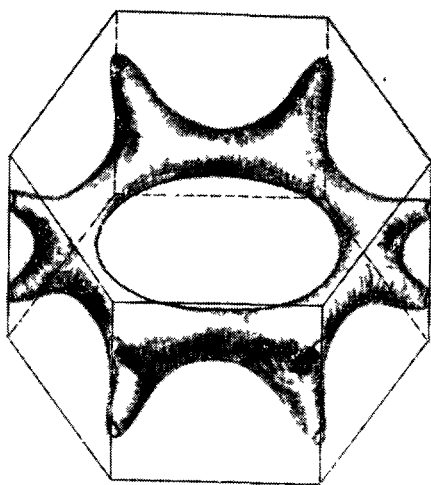


Рис. 1. «Поверхность Ферми» магния.

*) J. M. Z i m a n, Electrons in Metals: A Short Guide to the Fermi Surface, Contemporary Physics 3, 241 (1962). Перевод В. А. Угарова.

**) Ее перевод подготавливается для опубликования в декабрьском выпуске УФН.

энергии, которые может иметь электрон; мы покажем, как строятся зоны Бриллюэна — многогранники в импульсном пространстве, границы которых и определяют положение разрывов в значениях энергии.

Третья статья будет посвящена изучению динамических свойств электронов, находящихся в разрешенных энергетических зонах, их движению под действием приложенных электрического и магнитного полей. Мы выясним, какие свойства могут быть получены из известной формы поверхности Ферми; мы исследуем задачу определения вида поверхности Ферми, начиная с основных принципов ее построения. Мы обнаружим, что представление о том, что электроны в металле являются почти свободными, может быть математически оправдано, несмотря на то, что между электронами и ионами существует сильное взаимодействие, равно как существует сильное взаимодействие и между самими электронами проводимости. В четвертой статье мы обратимся уже к реальным металлам, в особенности к щелочным металлам, и покажем, как их свойства, такие как электрическая проводимость и термо-э. д. с., могут быть определены через форму поверхности Ферми. Эта статья будет заключать в себе описание аномального скин-эффекта, изучение которого впервые дало возможность обосновать в деталях сложнейшую форму поверхности Ферми меди.

В заключительной статье будут изложены другие способы экспериментального изучения поверхности Ферми. Все эти методы опираются на использование сильного магнитного поля, которое приводит к движению электронов в металле по спиральным траекториям. Эти траектории отображаются в импульсном пространстве в виде кривых на поверхности Ферми и позволяют объяснить такие характерные явления, как циклотронный резонанс, магнитное сопротивление, эффект де-Гааза—ван-Альфена, магнито-акустический эффект и др. Изучая поведение этих явлений при изменении направления магнитного поля, можно наносить на план сечения ферми-поверхности и строить ее модель для каждого металла.

Намечаемые статьи являются скорее беглым очерком, чем подробным изложением. Я пытался лишь более или менее убедительно изложить общую теорию; существует много превосходных книг, излагающих этот вопрос с различной степенью строгости; некоторые из этих книг указаны в списке в конце статьи. В связи с этим в основном тексте статей не приводятся ссылки на оригинальную литературу. Такие ссылки легко могут быть найдены в упомянутых книгах.

2. ПОДВИЖНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Рассмотрим натрий. Всем известно, что натрий является одновалентным элементом, так как сверх замкнутой оболочки у него имеется только один электрон. Этот электрон очень слабо связан с атомом и может быть легко удален; при удалении электрона образуется ион натрия. Почти вся повседневная химия натрия относится именно к этому иону — в воде, в кристаллах, таких как NaCl , и др.

Сближим теперь два нейтральных атома натрия. При сближении они начнут взаимодействовать друг с другом. Атом A может притянуть к себе валентный электрон от B и ионизовать этот атом. Возможно, что оба валентных электрона окажутся около атома B , оставив на время атом A обнаженным. Если два ядра (сохраняющих свои замкнутые оболочки) сближаются еще теснее, то оказывается возможным, что оба электрона движутся сразу около обоих ионов, в точности так же, как если бы мы имели дело с двукратно заряженным ядром (например, ядром He), на орбитах которого находятся два электрона. Фактически это оказывается наиболее предпочтительной комбинацией, поскольку два электрона образуют

почти замкнутую атомную оболочку; как правило, пары натрия образуются молекулами.

Будем теперь спрессовывать все большее и большее число атомов натрия, чтобы довести их до состояния твердого тела или жидкости. Каждая соседняя пара электронов предпочла бы образовать молекулу, с тем чтобы поделить себя между двумя атомами. Но у каждого атома восемь соседей и только один электрон, который должен быть поделен с каждым из этих соседей. Таким образом, этому электрону приходится совершать довольно сложный путь, посещая по очереди каждого из соседей. Другие восемь электронов этих соседей также перемещаются внутри комплекса, причем каждый из них проводит восьмую часть времени около центрального атома нашей маленькой группы. Далее, поскольку рассматриваемая ячейка является лишь одной ячейкой сложной кристаллической решетки, внутри комплекса будут попадать электроны из других ячеек и т. д. Другими словами, вместо того чтобы был удобный порядок, когда каждый ион имеет свой «собственный» электрон, прочно к нему привязанный, мы имеем некое обобщенное хозяйство, в котором все ионы обладают всеми электронами вместе, а электроны могут свободно перемещаться от одного иона к другому.

Эта идея вполне достаточна, чтобы в общих чертах объяснить многие характерные особенности металлов; большинство из этих особенностей непосредственно связаны с тем, что металлы являются хорошими проводниками электричества. Совершенно очевидно, что в условиях, когда электроны очень подвижны, можно приложить к металлу электрическое поле с тем, чтобы перемещать их с одного края кристалла на другой; этот процесс можно продолжать до тех пор, пока мы компенсируем на другом краю ушедшие электроны, так что в целом кристалл остается электрически нейтральным. Это и означает, что мы можем легко осуществить электрический ток через твердое тело.

Сорсем иную картину мы наблюдаем в изоляторах, например в таком изоляторе, как NaCl . В этом случае валентный электрон натрия захватывается атомом хлора, в результате чего образуются ионы Na^+ и Cl^- , каждый из которых имеет полностью замкнутую оболочку. Чтобы в этом случае возник ток, нужно либо заставить ион хлора отдать электрон обратно (а этот процесс требует значительной энергии, порядка нескольких электрон-вольт), либо нужно принудить ион целиком продвигаться через решетку; последний процесс происходит очень медленно, практически его можно осуществить лишь в несовершенном кристалле.

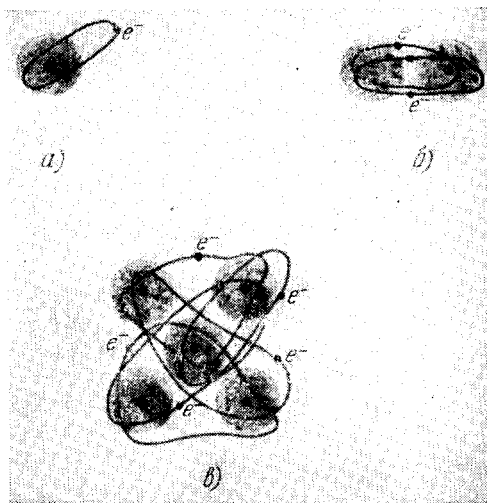


Рис. 2. а) Атом натрия; б) молекула натрия; в) металлический натрий.

3. ЖЕЛЕ

Для современных физиков весьма типично воздвигать теоретические небоскребы на хрупком фундаменте чрезвычайно упрощенных моделей. В металле в строгом порядке выстроены ионы, каждый из которых сам

по себе обладает зарядом, достаточным чтобы удержать около себя электрон; там же в равном количестве присутствуют электроны, которые по всей видимости способны легко передвигаться повсюду среди ионов. Следовательно, хотя мы великолепно представляем себе картину металла, мы тем не менее должны считать, что ионов в нем вовсе нет, или, скорее, мы должны размазать ионы в неподвижный однородный фон положительного заряда — некоторую разновидность желе, в котором электроны движутся совершенно свободно. Нам необходимо допустить существование такого желе, чтобы сделать нашу систему электрически нейтральной; иначе электроны немедленно разлетелись бы из-за сил кулоновского отталкивания. Иногда поучительно рассмотреть упругие волны в такой среде, но, вообще говоря, ими можно пренебречь. Таким образом, свойства этого желе и есть свойства свободного электронного газа.

Эта модель представляется крайне нереальной. Как можно попросту пренебречь теми значительными локальными силами, столь быстро изменяющимися в окрестности каждого иона? В третьей части статьи мы увидим, что эта модель описывает свойства металла гораздо лучше, чем на это можно надеяться с первого взгляда.

4. ЗАКОН ВИДЕМАНА—ФРАНЦА

Мы отметили, что высокая электропроводность является основным «металлическим» свойством. Естественно попытаться подсчитать проводимость металла, исходя из модели свободных электронов. Это совсем просто: проводимость окажется бесконечной. Но если мы рассматриваем желе, то следует вспомнить, что фон положительных ионов подвержен флуктуациям плотности, вызванным тепловыми колебаниями. Локальная конденсация желе (т. е. локальное увеличение средней упаковочной плотности ионов) будет проявляться как локальный положительный заряд. Этот заряд будет рассеивать электроны проводимости. Кроме того, в металле могут быть примеси в виде элементов другой валентности; ионы этих элементов не могут быть размазаны в положительный фон. Ко всему этому добавляются вакансии, атомы внедрения, линии дислокаций, границы зерен — во всех этих случаях среду уже нельзя считать однородной и ровной. Все эти объекты будут рассеивать электроны в желе *).

Чтобы учесть этот эффект, необходимо ввести в р е м я р е л а к с а ц и и; таким образом, принимается, что электрон свободно движется τ секунд (в среднем), после чего он рассеивается. Пусть к металлу приложено электрическое поле E . Сила, действующая на электрон, равна eE ; под действием этой силы электрон ускоряется. За время τ электрон приобретает скорость регулярного движения u , равную

$$u = \frac{eE\tau}{m}$$

и направленную по полю. После каждого столкновения с атомом примеси и др. электрон утрачивает эту скорость вообще или так изменяет направление своего движения, что его скорость эффективно обращается в нуль. Если в единице объема содержится n электронов и заряд каждого электрона равен e , то регулярное движение электронов эквивалентно

*) Собственные ионы решетки не рассеивают электронов, они просто изменяют их динамические свойства. Это будет выяснено в статьях II и III.

электрическому току с плотностью

$$\mathbf{J} \sim ne\mathbf{u}. \quad (1)$$

Другими словами, проводимость σ , соответствующая рассматриваемому электронному газу, равна

$$\sigma = \frac{J}{E} \sim \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2)$$

Эта очень простая и вместо с тем очень важная формула указывает на то, что, как и следовало предполагать, проводимость металлов пропорциональна числу свободных электронов в единице объема. Но чтобы сравнить эту формулу с экспериментальными данными, мы должны получить из теории сведения, касающиеся времени релаксации τ ; однако это далеко выходит за пределы наших возможностей в настоящее время. Тем не менее весьма поучительно провести одно очень простое сравнение.

Подумаем о том, что произойдет, если вместо электрического поля, приложенного к образцу, создать температурный градиент ($\text{grad } T$), направленный вдоль этого же самого образца. При температуре T электрон обладает энергией $\frac{3}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана. Электрон, находящийся в «горячей» области, где температура, скажем, равна $T + \delta T$, будет обладать избыточной энергией $\frac{3}{2}\delta kT$ и будет стремиться диффундировать в «холодную» область. Указанный избыток энергии изменяется по мере перемещения вдоль образца, в точности так же, как если бы вдоль образца было направлено потенциальное поле. Это поле должно было бы действовать на электрон с силой, равной $\frac{3}{2}k(\text{grad } T)$. Эта сила термодинамического происхождения вызывает регулярное движение электронов по образцу, прерываемое в случае электрического тока столкновениями с примесями и пр. Средняя скорость регулярного движения $\mathbf{u}$ на основании тех же самых рассуждений равна

$$\mathbf{u} \sim \frac{3}{2}k(\text{grad } T) \frac{\tau}{m}.$$

Каждый электрон переносит с собой энергию (тепло) $\frac{3}{2}kT$. Следовательно, поток тепла $\mathbf{U}$ в этом случае равен

$$\mathbf{U} \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 nk^2T\mathbf{u}, \quad (3)$$

так, как если бы электронный газ обладал коэффициентом теплопроводности

$$\kappa = \frac{U}{|\text{grad } T|} \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 nk^2T \frac{\tau}{m}. \quad (4)$$

Прелесть этих формул состоит в том, что из них можно исключить неизвестное время релаксации τ и получить общее выражение следующего вида:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{k^2}{e^2}. \quad (5)$$

Из этого выражения видно, что коэффициент электропроводности и коэффициент теплопроводности свободного электронного газа не являются независимыми: это обстоятельство было хорошо известно в виде эмпирического закона, установленного в 1853 г. Видеманом и Францем. Приведенный нами вывод не очень строг (как это и подчеркивается знаком пропорциональности вместо знака равенства), но он дает вполне разумные результаты. Строгий вывод, с применением всей мощи статистической квантовой механики, ведет лишь к появлению множителя $\pi^2/3$ вместо нашего $(\frac{3}{2})^2$,

однако указывает на то, что этот закон не верен, если рассеяние электронов происходит с изменением их энергии.

Таким образом, мы убеждаемся, что высокая теплопроводность также является характерной особенностью металлов; эта особенность тесно связана с высокой электропроводностью электронного газа. Экспериментальное подтверждение этого соотношения доказывает, что ответственными за оба явления следует считать одни и те же носители — электроны.

5. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Существует еще одно явление переноса, которое может быть рассмотрено с помощью простой классической модели. Представим себе полосу металла, вдоль которой совершенно равномерно течет электрический ток. Приложим магнитное поле, направленное перпендикулярно к этой полоске. Электроны, которые представляют собой электрические заряды, движущиеся в магнитном поле, будут отклоняться к одной из сторон полоски. Можно

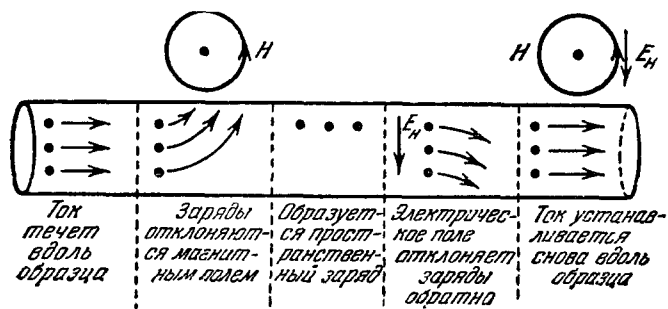


Рис. 3. Эффект Холла.

думать, что это затруднит движение потока электрических зарядов. При этом вдоль края полоски образуется электрический заряд. В дальнейшем электроны, приближающиеся к этому краю, будут отклоняться в обратном направлении, и скоро будет достигнуто стационарное состояние, при котором отклонение, вызываемое магнитным полем, уравнивается электрическим полем зарядов, собравшихся на краях полоски, и электрический ток будет течь так же, как и раньше. Это электрическое поле проявляется как разность потенциалов между точками, расположенными под прямым углом к направлению тока и к направлению магнитного тока; оно называется полем Холла.

Такое поле легко рассчитать. Каждый электрон движется со скоростью регулярного движения u и согласно известной формуле Лоренца из электродинамики испытывает со стороны магнитного поля действие силы

$$F = \frac{e}{c} [u, H]. \quad (6)$$

Эта сила должна быть уравновешена силой, действующей со стороны поля Холла:

$$eE_H = -F = -\frac{e}{c} [u, H]. \quad (7)$$

Формулу (7) мы можем записать иначе, вводя плотность электрического тока $J \sim neu$, умножив числитель и знаменатель правой части на плотность электронов в образце. Таким образом, мы получим

$$E_H = +\frac{1}{nc} [H, J]. \quad (8)$$

В обычных условиях, когда **J** и **H** располагаются под прямым углом друг к другу, можно считать, что напряжение Холла пропорционально напряженности магнитного поля и величине тока; коэффициентом пропорциональности является коэффициент Холла

$$R = \frac{1}{nec} \quad (9)$$

Вывод этой формулы опять-таки достаточно элементарен, но результат вполне правилен для газа свободных электронов, как классического, так и квантового. Этот результат представляет интерес потому, что он указывает путь, на котором можно обнаружить как знак носителей заряда, так и их плотность. Коэффициент Холла линеен относительно заряда e и поэтому будет отрицателен для электронов (будет весьма полезным упражнением рассмотреть рис. 3, где всем зарядам придан обратный знак)! Большинство металлов обладает «нормальным» коэффициентом Холла. Однако некоторые ничем не примечательные металлы (Pb, Zn) ведут себя так, как если бы носители заряда в них обладали положительным зарядом. Даже в самом обычном случае мы вовсе не всегда обнаруживаем, что плотность электронов соответствует полному числу валентных электронов, попадающих в общее пользование. Эти аномалии нельзя объяснить в рамках модели свободных электронов. Позже мы увидим, как эти аномалии возникают в результате взаимодействия электронов с ионной решеткой.

Следует отметить еще одну аномалию. Поле Холла в точности уравнивает действие магнитного поля, так что в конце концов электроны не испытывают никакого действия поперечного поля. Следовательно, проводимость металлов, измеренная вдоль направления тока, не зависит от приложенного магнитного поля. Экспериментально, однако, все металлы обнаруживают поперечное магнитное сопротивление (увеличение электрического сопротивления образца, расположенного перпендикулярно к магнитному полю), которое не должно иметь место для свободного электронного газа.

6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Ионная решетка, содержащая в единице объема N ионов при высоких температурах, обладает теплоемкостью, равной $3Nk$. Если электроны внутри ионной решетки свободны, они должны дать свой вклад в теплоемкость металла, равный $\frac{3}{2}nk$, так как мы предположили, что они образуют классический газ частиц, не имеющих внутренних степеней свободы. Но этот вклад практически не обнаруживается; металлы, так же как и изоляторы, подчиняются известному закону Дюлонга и Пти (1819 г.): атомная теплоемкость при высоких температурах стремится к значению

$$3Nk = 3R.$$

Это обстоятельство является серьезным аргументом против модели металла как газа свободных электронов. Более того, в рамках классической физики это затруднение оказывается непреодолимым. Действительно, если электроны достаточно свободны, чтобы осуществлять электрический ток, то соответствующие степени свободы должны вносить свой вклад в теплоемкость металла.

Более тонкое расхождение с теорией свободных электронов, имеющее ту же основу, возникает при определении т е р м о-э. д. с. Согласно классической теории она должна быть значительно больше той, какая фактически наблюдается. Легко получить нужную формулу из приведенных соотношений (1) и (3), в которых плотность электрического тока и поток

тепла выражены через скорость регулярного движения электронов. Для любого значения u мы получаем отношение

$$\Pi = \frac{U}{J} \sim \frac{3}{2} \frac{kT}{e}. \quad (10)$$

Предположим, что мы составили замкнутую электрическую цепь, состоящую из двух металлов A и B , и создали в этой цепи ток с плотностью J (рис. 4). Если вся цепь поддерживается приблизительно при

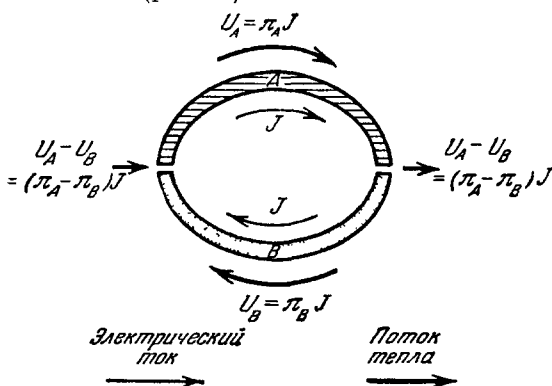


Рис. 4. Эффект Пельтье.

одинаковой температуре, то в этой цепи возникает также тепловой поток, переносимый электронами, величина которого составляет ΠJ . Но допустим, что по каким-то причинам в металлах A и B значение Π различно. Тогда тепловой поток $U_A = \Pi_A J$, достигая границы металлов A и B , оказывается не равным тепловому потоку $U_B = \Pi_B J$, уходящему от этой границы. Отвлекаясь от выделяемого джоулева тепла (его величина зависит от J квадратично и поэтому может быть

сделана пренебрежимо малой за счет уменьшения J), мы должны обнаружить на этой границе выделение тепла, равное величине $(\Pi_A - \Pi_B) J$. На другой границе то же самое количество тепла должно поглощаться.

Это — так называемый пельтье-эффект; соотношение (10) непосредственно дает нам коэффициент Пельтье для рассматриваемого классического газа. На основе хорошо известного рассуждения, заимствованного из термодинамики (соотношение Кельвина), можно связать эффект Пельтье с эффектом Зеебека, в котором рассматривается абсолютная термо-э.д.с.:

$$Q = \frac{\Pi}{T} \sim \frac{3}{2} \frac{k}{e}. \quad (11)$$

Таким образом, на основе модели свободных электронов все металлы должны иметь одинаковую постоянную термо-э. д. с., равную по своей величине примерно 100 мкв/град . Наблюдаемые значения термо-э. д. с. значительно меньше; они доходят примерно лишь до 10 мкв/град и пропорциональны абсолютной температуре *). Ко всему этому нужно добавить и то, что в некоторых металлах Q положительно, вместо того чтобы иметь отрицательный знак, соответствующий заряду электрона.

7. ПРИНЦИП ЗАПРЕТА ДЛЯ ГАЗА

Загадочное поведение теплоемкости электронного газа можно понять только на основе квантовой теории. Оно является следствием принципа запрета Паули. В одном и том же состоянии не могут находиться два электрона. Когда строится атом, в каждом состоянии оказывается один

*) Разумеется, это расхождение в свое время не было чересчур кричащим, поскольку фактически всегда измеряется разность термо-э. д. с. Обнаруживаемая э. д. с. термопар могла быть приписана небольшим отклонениям от классических формул для различных металлов

электрон (каждое состояние, определяемое орбитой электрона, удваивается из-за наличия спина у электрона); когда в данной оболочке все возможные состояния заполнены электронами, приходится переходить к заполнению следующей оболочки.

Для нас вопрос заключается в следующем. Как приложить принцип Паули к рассматриваемому свободному электронному газу? Как мы можем быть уверены в том, что каждый электрон находится в своем особом «состоянии»?

Один из очевидных способов состоит в том, чтобы заключить каждый электрон между непроницаемыми стенками и тем самым ограничить каждый электрон своей ячейкой (рис. 5). Но на такую локализацию электрона

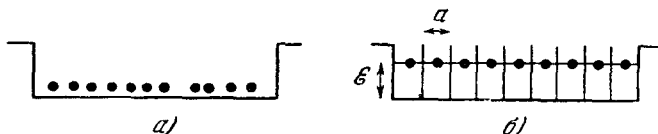


Рис. 5. а) Классическое желе; б) ячейкообразное желе.

необходимо затратить энергию. Если ширина ячейки равна a , то эта величина составляет максимальную неопределенность в положении электрона, скажем, по оси x . Соответственно импульс электрона в этом направлении будет иметь минимальную неопределенность $\langle p_x \rangle$, определяемую соотношением

$$a \langle p_x \rangle \sim \pi \hbar. \quad (12)$$

Строго говоря, эти неопределенности представляют собой среднеквадратичные отклонения, поэтому следует писать так:

$$\langle p_x^2 \rangle \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{a^2}. \quad (13)$$

Совершенно аналогичные соотношения могут быть написаны для компонент по осям y и z . Принимая их во внимание, мы можем записать формулу для средней кинетической энергии электрона в виде

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{2m} \{ \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle \} \sim \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2}. \quad (14)$$

(В соотношении неопределенности пришлось подогнать постоянные так, чтобы получился точный результат.)

Это значение энергии оказывается довольно большим — примерно несколько электрон-вольт. Следовательно, мы много выигрываем, рассматривая модель желе, когда убираем непроницаемые стенки и позволяем электронам перемещаться, как им угодно. Вместо того чтобы разделять состояния электронов в пространстве, мы теперь позволяем электронам свободно подходить друг к другу. Фактически мы ударились теперь в другую крайность и рассматриваем теперь волновые функции электрона, перекрывающие весь «сосуд», в котором заключен электронный газ — всю массу металла. Точно так же, как при построении атомов, мы можем представлять себе «различные» волновые функции, которые могут быть построены в одной и той же части пространства; затем в каждое состояние мы помещаем по два электрона с противоположно направленными спинами.

Но задача «подсчета числа состояний» в сосуде отнюдь не нова; она возникла уже в теории упругих и оптических колебаний. Для наших целей проще всего воспользоваться формулой де Бройля: длина волны

электрона λ , обладающего импульсом p , определяется формулой

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (15)$$

Рассмотрим сосуд кубической формы со стороной La . На стороне куба уложится целое число длин волн s при условии

$$s\lambda = La. \quad (16)$$

Если волна, распространяющаяся в сосуде, удовлетворяет условию (16), то, отразившись от одного края сосуда (а также и при повторных отражениях), она в точности воспроизведет себя. Поэтому такая волна

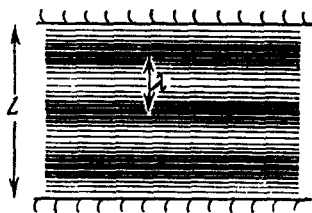


Рис. 6. Условие, налагаемое на длину волны, когда волна распространяется параллельно стенке сосуда.

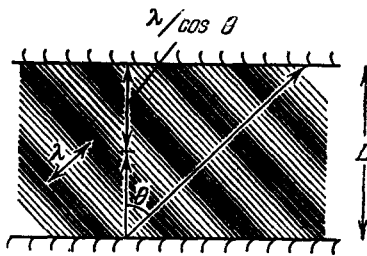


Рис. 7. Условие, налагаемое на длину волны, когда волна в сосуде распространяется в произвольном направлении.

может быть стационарным состоянием системы. Если волна распространяется под углом к ребрам куба, то можно записать аналогичное соотношение, определяющее расстояние между максимумами, отсчитываемое по направлению нормали к стенкам (рис. 6 и 7):

$$s \frac{\lambda}{\cos \theta} = La. \quad (17)$$

Таким образом, если принять направление нормали за ось x , мы получим следующее соотношение для компоненты импульса по оси x :

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \cos \theta = 2\pi \frac{\hbar s_x}{La}, \quad (18)$$

где s_x — некоторое целое число. В точности такие же правила получаются для компонент импульса по осям y и z , каждый из которых является целым кратным величины $2\pi\hbar/La$. Таким образом, состояния «квантованы по импульсу», а квантовыми числами будут s_x , s_y , s_z , принимающие положительные и отрицательные целочисленные значения *).

*) Здесь следует указать на те упрощения, к которым нам пришлось прибегнуть. Когда ищутся стационарные состояния в сосуде с идеально отражающими стенками здесь образуются стоячие волны типа $\cos(xp_x/\hbar + \dots)$ и т. д., которые имеют узлы на расстояниях в половину длины волны. В этом случае p_x квантуется в единицах $\hbar/La$, так что на первый взгляд кажется, что состояний оказывается вдвое больше, чем получено нами. Однако отрицательные значения p_x , p_y , p_z лишь повторяют уже учтенные значения функций, так что их не следует подсчитывать отдельно. Более удобно разбить стоячие волны на две бегущие волны вида $\exp(ip_x/\hbar + \dots)$ и $\exp(-ip_x/\hbar + \dots)$, обладающие той же самой энергией, но представленные разными функциями. Бегущие волны не удовлетворяют граничным условиям, соответствующим отражению, но можно сформулировать другие граничные условия (условия Борна—Кармана, или «циклические» условия), которые не столь очевидны, но приводят к правилам квантования, приведенным в основном тексте. Существует теорема, утверждающая, что в сосуде больших размеров всегда получается одно и то же распределение уровней энергии, независимо от формы граничной поверхности и условий на границе.

Нам нужно подсчитать число состояний и заполнить их по порядку. Следует выразить энергию каждого состояния через квантовые числа s_x, s_y, s_z . Ясно, что

$$\mathcal{E}(s_x, s_y, s_z) = \frac{p^2}{2m} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \frac{(s_x^2 + s_y^2 + s_z^2)}{L^2}. \quad (19)$$

В формуле (12) под a понимался размер маленькой кубической ячейки, в которой находился один электрон. Если в сосуде со стороной La находится n электронов, то очевидно, что $n=L^3$. Мы в состоянии построить почти точно n состояний, если числа s_x, s_y, s_z пробегут все целые значения от $-1/2L$ до $+1/2L$, потому что это дает нам почти в точности L^3 различных комбинаций квантовых чисел. В этом случае высшее состояние будет обладать энергией

$$\mathcal{E}\left(\pm \frac{1}{2}L, \pm \frac{1}{2}L, \pm \frac{1}{2}L\right) = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \quad (20)$$

Очень интересно, что мы получили тот самый результат, который у нас уже был (см. формулу (14)), когда мы рассматривали энергию отдельного электрона, заключенного в кубическую ячейку. Это наивысшее состояние действительно представляет собой решение задачи с ячейками, разделенными непроницаемыми стенками (барьерами); эти барьеры образуют узловые поверхности волновых функций. То, что мы фактически сделали, состоит в том, что мы заменили «локализацию в координатном пространстве» «локализацией в импульсном пространстве». Поскольку теперь электрон может находиться в любом месте в пределах La , можно определить его импульс только с точностью, заключенной в пределах $\pm \hbar/La$. Если раньше мы различали состояния, не допуская перекрытия волновых функций в реальном пространстве, теперь можно различать состояния только по величине импульса электрона; импульсы в различных состояниях отличаются на удвоенную величину неопределенности в их измерении. Вместо того чтобы квантовать нашу систему серией указателей, определяющих, в какой пространственной ячейке находится электрон (например, в l -й комнате, m -м коридоре n -го этажа), мы отмечаем каждое состояние квантовыми числами, определяющими положение электрона в ячейке «импульсного пространства».

Эта новая схема квантования совсем не меняет энергетической шкалы. Невозможно отделаться от нулевой энергии этого порядка величины никакими способами. Однако имеется прямой выигрыш от высвобождения электронов из их ячеек. Энергия $3/2 \pi^2\hbar^2/ma^2$ представляет собой энергию каждого электрона в схеме ячеек; та же самая энергия определяет наивысшую энергию электрона в схеме газа. Таким образом, средняя энергия электрона в газе может быть меньше этого значения фактически на величину $2/5 \pi^2\hbar^2/ma^2$, а это очень значительная энергия — порядка одного-двух вольт для обычных металлов. Грубо говоря, в этом и содержится причина появления энергии связи металлов. Точные вычисления довольно затруднительны, но с достаточным приближением можно утверждать, что при сближении атомов, когда валентные электроны получают возможность покинуть свои пространственные ячейки, возникает выигрыш в энергии примерно этого порядка. Можно убедиться в том, что возникновение сил связи обусловлено в основном образованием электронного газа достаточно высокой плотности, а не деталями кристаллической структуры. Нет никакой необходимости придумывать специальные «связи» между соседними ионами; электронный газ ведет себя как вездесущая клейкая жидкость, которая связывает между собой более или менее

произвольное образование из ионов, лишь бы они были достаточно плотно упакованы.

Это обстоятельство объясняет тенденцию кристаллов металла к «плотной упаковке», не отдавая явного предпочтения одной структуре с плотной упаковкой перед другой. Мы можем понять сложные фазовые диаграммы систем сплавов, когда баланс энергии в пользу какой-либо структуры может быть легко нарушен в пользу другой фазы сравнительно небольшим изменением температуры или состава.

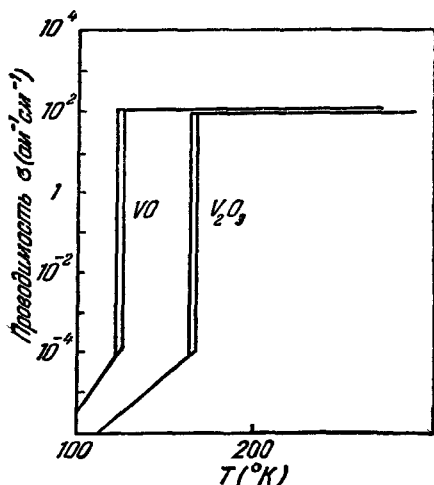


Рис. 8. Проводимость оксидов ванадия в зависимости от температуры (схематически).

Те же самые общие соображения позволяют объяснить, почему характерными особенностями металлов являются ковкость и тягучесть. Не существует никаких специальных связей, которые нужно было бы разрушить, чтобы атомы могли течь пластично, не нарушая при этом связей, присущих твердому телу.

Вовсе не следует думать, что квантование момента неизбежно в качестве наиболее удобной схемы для рассмотрения валентных электронов во всех твердых телах. В ионных кристаллах, например, притяжение свободного электрона металлического атома к атому галогена и его локализация в замкнутой оболочке галогена легко перевешивает преимущества образования электронного газа. Представляется весьма заманчивым установить

критерий, определяющий пригодность той или иной схемы, а также дать описание переходов между этими схемами, которые могут иметь место в некоторых случаях при сжатии образцов или изменении их температуры. Лучшим доказательством существования таких переходов является то, что эти переходы происходят очень резко (рис. 8). Валентные электроны могут быть либо жестко локализованы каждый в пространственной области размера порядка единичной ячейки кристалла, либо должны быть совершенно делокализованы и находиться в состояниях, которые можно различить только по значениям импульса. Обе эти схемы резко различаются между собой, и промежуточных между ними случаев, по-видимому, не существует.

8. ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

Если оценить по формуле (20) ту энергию, которая достигается, когда мы располагаем все электроны по различным состояниям импульса, то она окажется слишком высокой. Прежде всего распределение квантовых чисел $-1/2 L \leq s_x, s_y, s_z \leq +1/2 L$ не является оптимальным. Это можно легко обнаружить, если нанести на рисунок точки, соответствующие каждому набору значений s_x, s_y, s_z в трехмерном пространстве (рис. 9). Таким образом мы получим пространственно правильное расположение точек, отстоящих на равных расстояниях друг от друга; все состояния, которыми мы интересуемся в заданном интервале и число которых мы должны подсчитать, заключены внутри куба (квадрата), изображенного на рис. 9. Но из формулы (19) следует, что энергия состояния, соответствующего точкам этого рисунка, представляет собой в точности квадрат

расстояния от изображающей точки до начала координат. Но в этом случае точки, расположенные в углах куба, будут обладать большей энергией, чем точки в центрах граней. Очевидно, предпочтительнее с энергетической точки зрения заменить состояния с высокой энергией другими незаполненными состояниями, обладающими меньшей энергией. Действительно, наилучшим расположением будет такое, когда мы заполним только те состояния, которые расположены внутри сферы, причем число этих состояний должно быть таким же, как и в исходном кубе.

Теперь, как и раньше, каждый электрон обладает двумя состояниями спина, которые с точки зрения принципа Паули существенно различны между собой. Таким образом, если в единице объема содержится n электронов, нам необходимо всего лишь $n/2$ различных волновых функций.

Поэтому наша сфера по объему должна быть вдвое меньше исходного куба. Пренебрегая небольшими ошибками, связанными с дискретностью распределения точек, можно утверждать, что эта сфера должна иметь радиус D , определяемый равенством

$$\frac{4}{3} \pi D^3 = \frac{1}{2} L^3. \quad (21)$$

Точка вблизи поверхности сферы будет обладать тогда энергией

$$\frac{4\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{D^2}{L^2} \right) = \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \right). \quad (22)$$

Последнее выражение дает правильное значение энергии наивысшего занятого состояния при принятом нами распределении электронов.

Перепишем выражение (22) для энергии в несколько ином виде:

$$\mathcal{E}_F = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (23)$$

где мы заменили величину a^3 (объем кубической ячейки, которую занимает один электрон) через $1/n$. Из этого ясно, что энергия Ферми фактически не зависит от размера большого кубического сосуда или от размера маленькой кубической ячейки, на которые мы разделили сосуд. Эта энергия является лишь функцией плотности электронного газа n и не зависит от таких случайных обстоятельств, как форма и размеры сосуда, в который заключен газ. Все строительные леса из сосудов, ячеек, стационарных состояний и граничных условий могут быть теперь убраны, обнаружив следующий простой факт: если приложить принцип Паули к свободному электронному газу, то можно предположить, что электроны заполняют все состояния, кинетическая энергия в которых доходит до значения $\mathcal{E}_F$ — энергии, которая составляет лишь небольшую часть той энергии, которой обладал бы электрон, заключенный в ячейку объема $1/n$.

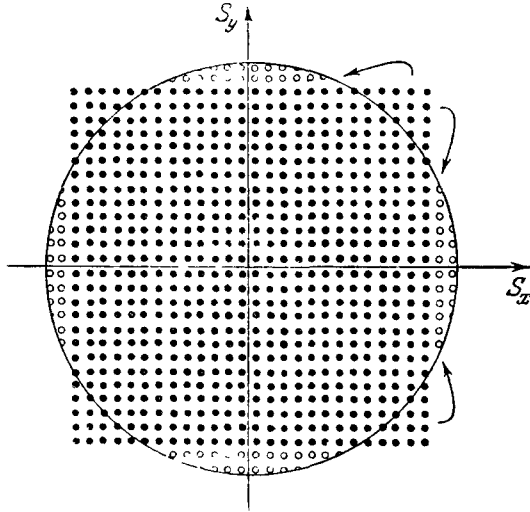


Рис. 9. Распределение квантовых чисел допустимых состояний в «импульсном» пространстве.

9. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ—ДИРАКА

Энергия Ферми — это просто кинетическая энергия; она равна по порядку величины нескольким электрон-вольтам, скажем, 5 эв. Это значительно больше, чем обычная энергия теплового возбуждения: при комнатной температуре $kT = 0,03$ эв. С точки зрения скорости электронов электронный газ выглядит чрезвычайно горячим; его температура определяется из равенства

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k} \sim 50\,000^\circ. \quad (24)$$

Свободные электроны в металле должны двигаться со скоростями, в тысячу раз большими, чем скорости ионов; это вытекает из того, что их масса меньше массы ионов примерно в 10^4 раз, а их энергия больше энергии ионов в 10^2 раз. Это очень существенно для многих теоретических

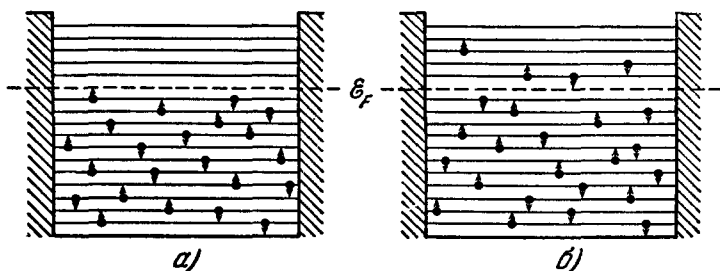


Рис. 10. Распределение Ферми—Дирака а) при $T = 0$; б) при конечных температурах.

исследований: зачастую можно принимать ионы за неподвижные, замороженные в некоторую типичную конфигурацию, возникающую в процессе тепловых колебаний. Электроны движутся среди таких неподвижных ионов. Эти соображения являются основой так называемого а д и а б а т и ч е с к о г о п р и н ц и п а, применяемого в подобных вычислениях.

Хотя система электронов всегда обладает значительной кинетической энергией, она вовсе не обязательно является «горячей». Например, высокая энергия Ферми будет сохраняться и в том случае, если система электронов рассматривается при абсолютном нуле; в этом случае вся система будет находиться в основном энергетическом состоянии. Это, очевидно, и есть то самое состояние, которое мы имели в виду, подсчитывая энергию Ферми: все уровни ниже этой энергии были заняты, а все уровни выше этой энергии — пусты. Такая система заведомо не является «горячей», так как она не может передать какую-либо часть своей энергии более холодному телу.

Пусть мы нагрели такую систему; спрашивается, что теперь можно сделать с распределением электронов? Электроны смогут уже обмениваться энергией с решеткой, передавая каждый раз энергию порядка kT . Это очень нетрудно для тех электронов, которые расположены в верхней части распределения — они могут передвинуться на свободные уровни выше уровня $\mathcal{E}_F$. Для электронов, расположенных ниже уровня Ферми, такой возможности нет. Уровни, расположенные под ними, уже заняты и согласно принципу Паули не могут принять ни одного электрона больше. Следовательно, эти электроны лишены возможности обмена энергией с окружающей средой, если только не найден способ перевести их в незаполненные состояния, расположенные выше уровня Ферми. Но для этого требуется значительно большая энергия, чем энергия, которую можно

почерпнуть из обычных тепловых флуктуаций. Это будут, быть может, оптические переходы, с энергией в несколько электрон-вольт.

Таким образом, хотя система состоит из очень большого числа электронов, кинетическая энергия которых изменяется от нуля до $\mathcal{E}_F$, когда мы нагреваем эту систему, мы оказываем действие только на те электроны, которые находятся в самой верхней части распределения. Это утверждение справедливо для всякого возбуждения с малой энергией, например для приложенного электрического поля, магнитного поля или для акустических колебаний. Воздействие оказывается только на электроны, находящиеся в тонком слое вблизи уровня Ферми. Остальные электроны можно трактовать так, как будто они абсолютно инертны и способны к возбуждению не более, чем те электроны, которые находятся в связанном состоянии глубоко внутри, в замкнутых оболочках металлических ионов. Сведения, которые мы можем получить относительно состояний электронов в металле, таким образом, достаточно ограничены. Из свойств явлений переноса, а также из некоторых магнитных измерений можно узнать кое-что об электронах вблизи уровня Ферми; чтобы изучать остальные состояния электронов, нужно использовать либо оптическое возбуждение, либо возбуждение рентгеновскими лучами; но эти воздействия очень сильны и с трудом поддаются интерпретации.

Формальной теорией — статистической механикой системы частиц, подчиняющейся (подобно рассмотренной) принципу Паули, мы обязаны Ферми и Дираку. Согласно полученному ими правилу среднее число частиц в состоянии с энергией $\mathcal{E}$ определяется формулой

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/kT\} + 1}. \quad (25)$$

Нетрудно видеть, что это число почти в точности равно единице, если $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_F$ и что оно экспоненциально мало (точно так же, как хвост, соответствующий высоким энергиям в классическом больцмановском распределении), когда $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_F$. Единственной областью, где $f(\mathcal{E})$ существенно отличается от нуля или единицы, является область вблизи $\mathcal{E}_F$, простирающаяся в ширину на расстояние, зависящее от температуры; эта ширина составляет небольшое кратное от kT . Мы будем говорить, что имеем дело с вырожденным «ферми газом», если $\mathcal{E}_F \gg kT$. Термины «уровень Ферми», «энергия Ферми» и «поверхность Ферми» появились в связи с этой формулой; Энрико Ферми в дальнейшем непосредственно в области теории металлов не работал.

10. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ

Теперь мы уже можем объяснить загадочную историю с теплоемкостью электронов. Когда мы повышаем температуру металлов до T , мы вовсе не увеличиваем энергию всех электронов на величину kT . Это нагревание действует только на небольшую часть их порядка $kT/\mathcal{E}_F$. Таким образом, избыточная энергия, приобретаемая единицей объема металла, равна

$$\delta W \sim \frac{kT}{\mathcal{E}_F} nkT. \quad (26)$$

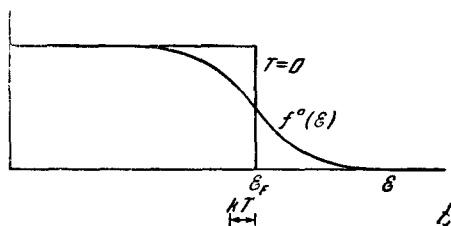


Рис. 11. Функция Ферми—Дирака.

Это соответствует теплоемкости

$$C_{эл} = \frac{\partial(\delta W)}{\partial T} \sim \frac{2\pi k^2 T}{\mathcal{E}_F} = \gamma T. \quad (27)$$

Таким образом электронный вклад в теплоемкость

а) не является постоянным, а линейно зависит от T и

б) меньше на множитель порядка $kT/\mathcal{E}_F$ (т. е. примерно на $1/100$), чем классическая теплоемкость $^{2/3}nk$. Вовсе не удивительно поэтому, что эта теплоемкость не была обнаружена при обычных температурах. Следует спуститься к очень низким температурам, где, согласно правилу Дебая (закон T^3), теплоемкость решетки становится очень малой, прежде чем линейный относительно T член может быть обнаружен.

Весьма малая теплоемкость электронов позволяет объяснить также малость термо-э.д.с. металлов. Действительно, если мы введем множитель $2kT/\mathcal{E}_F$ в формулу (11), то получим

$$Q \sim 3 \frac{k}{e} \frac{kT}{\mathcal{E}_F}, \quad (28)$$

что является прекрасной аппроксимацией как по порядку величины, так и по зависимости от температуры для экспериментально обнаруженной термо-э.д.с. у простых металлов, таких как натрий. Электроны переносят значительно меньший поток тепла по сравнению с тем, что мы подсчитали в § 6, потому что их теплоемкость оказывается весьма низкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structures, New York, McGraw Hill, 1946 (см. перевод с французского издания: Л. Бриллюэн и М. Пироди, Распространение волн в периодических структурах. М., ИЛ, 1959).
2. W. A. Harrison and M. B. Webb, Eds., The Fermi Surface, New York, J. Wiley, 1960; H. Jones, Theory of Brillouin Zones, Amsterdam, North-Holland, 1960.
3. C. Kittel, An Introduction to Solid State Physics, 2nd Edition, New York, J. Wiley, 1956 (см. перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела. М., Гостехиздат, 1957; готовится к печати перевод нового издания).
4. N. F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, Clarendon Press, 1936.
5. R. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford, Clarendon Press, 1955 (см. перевод: Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел. М., ИЛ, 1956).
6. A. B. Pippard, Experimental Analysis of the Electronic Structure of Metals, Repts. Progr. Phys. (Lnd., Phys. Soc.) **23**, 176 (1960).
7. F. Seitz, Modern Theory of Solids, New York, McGraw Hill, 1940 (см. перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела. М., Гостехиздат, 1949).
8. T. C. Slater, Quantum Theory of Matter, New York, McGraw Hill, 1951.
9. T. C. Slater, The Electronic Structure of Solids, Handb. d. Phys., Bd. 19, Berl., Springer, 1956.
10. G. H. Wannier, Elements of Solids State Theory, Cambridge Univ. Press, 1959.
11. A. H. Wilson, Theory of Metals, 2nd Edition, Cambridge Univ. Press, 1953 (есть русский перевод издания 1936 г.: А. Вильсон, Квантовая теория металлов. М.—Л., 1941).
12. J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford, Clarendon Press, 1960.

См. также обзор И. М. Лифшица и М. И. Каганова «Некоторые вопросы электронной теории металлов. Часть I. Классическая и квантовая механика электронов в металлах», УФН **69**, 419 (1959). Часть II готовится к опубликованию в ноябрьском выпуске УФН. (Прим. перев.)