

МАГНЕТИЗМ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

С. В. Вонсовский

Настоящая статья посвящена обзору современного состояния физической теории магнитных и электрических свойств веществ, находящихся в металлическом состоянии. В этом обзоре нельзя не упомянуть о том большом вкладе, который внес в развитие современной квантовой теории твердого тела вообще и теории металлов в частности Яков Ильич Френкель — крупнейший физик-теоретик первой половины нашего столетия.

К началу научного творчества Я. И. Френкеля (двадцатые годы) в электронной теории металлов, ведущей свое начало от работы Друде—Лоренца (см., например, ¹), возникла тяжелая ситуация, поскольку классические статистические основы этой теории были полностью скомпрометированы известной катастрофой с теорией теплоемкости электронного газа. Вместе с тем в это же самое время уже получила развитие боровская квантовая теория атома и началось построение последовательной квантовой механики. Именно в этот период появились работы Я. И. Френкеля, в которых он с присущей ему глубокой интуицией физика и талантом физика-теоретика заложил первые камни в прочный фундамент, на котором в дальнейшем выросло стройное здание современной квантовой теории твердого тела. В связи с темой настоящей статьи из многих трудов Я. И. Френкеля упомянем четыре работы, имеющие основополагающее значение; в них в зародыше были заложены многие элементы современной теоретической трактовки магнитных и электрических свойств металлов.

Первая из этих работ ² была опубликована в 1924 г. и носит название «Теория электропроводности металлов». В ней впервые, на основе боровских представлений о ядерной структуре атома, была количественно сформулирована идея о блуждающих (бродячих) электронах в металле, возникающих благодаря коллективизации бывших валентных электронов изолированных атомов металлических элементов при их конденсации в металл. Расчет Френкеля полностью сохранил все положительные результаты классической электронной теории металлов Друде—Лоренца (выплоть до знаменитого вывода закона Видемана—Франца) и вместе с тем полностью ликвидировал трудности с теплоемкостью, поскольку электроны боровского атома и при 0° К обладают большой нулевой энергией. Именно эта работа Я. И. Френкеля и должна считаться началом современной теории коллективизированных электронов проводимости кристаллов металлического класса. Теория блуждающих электронов, разрешив трудность с теплоемкостью и реабилитировав тем самым гипотезу об электронах проводимости в металлах, не могла, однако, в то время объяснить различия между металлами и диэлект-

риками (для диэлектриков приходилось вводить добавочное предположение об отсутствии коллективизированных электронов). Кроме того, оставался открытым вопрос о том, почему столь велика длина свободного пробега электронов проводимости при низких температурах, если ее определять по величине удельной электро- и теплопроводности металлов. Подход к разрешению этих трудностей теории блуждающих электронов был указан в другой работе Я. И. Френкеля³, написанной им в 1927 г. и доложенной на Международном физическом конгрессе в Комо (Италия); эта работа была озаглавлена «Новое развитие электронной теории металлов». В этой работе впервые к решению задачи о металле была привлечена современная квантовая механика; именно было показано, что специфические свойства электронов в кристаллической решетке и, в частности, аномально большое значение средней длины свободного пробега электронов проводимости (по сравнению с величиной постоянной решетки a) следует объяснять, исходя из представлений о волновой природе электрона. Идеально правильная решетка по законам квантовой механики «прозрачна» для электронных волн. Лишь нарушения правильности кристаллов (атомы внедрения и замещения, вакансии в узлах решетки, дислокации, беспорядочные тепловые колебания атомов решетки и т. п.) приводят к рассеянию электронных волн. Именно эти представления, приведенные в докладе Я. И. Френкеля в Комо, и лежат в основе всей современной теории кинетических эффектов в кристаллах.

Третья работа Я. И. Френкеля, которую уместно упомянуть здесь, была опубликована им в 1928 г.⁴ и носит название «Элементарная теория магнитных и электрических свойств металлов при абсолютном нуле температуры». Самым значительным в этой исключительно простой и ясной по форме, но вместе с тем глубокой по физическому содержанию работе является § 2, в котором дается первое квантовое объяснение явления ферромагнетизма в металлах как чисто электрического эффекта, обусловленного обменным электростатическим взаимодействием между электронами в металлах переходных групп. Этот вывод можно с полным основанием считать началом всей современной квантовой теории ферромагнетизма (теории спонтанной намагниченности)*). В модельном отношении эта работа может рассматриваться как исходный пункт в построении теории ферромагнетизма на основе так называемой модели коллективизированных электронов⁶.

Наконец, четвертая работа Я. И. Френкеля⁷ была написана им совместно с Я. Г. Дорфманом в 1930 г. и носит название «Самопроизвольная и индуцированная намагниченность в ферромагнитных телах». Авторам этой работы принадлежит заслуга первого теоретического объяснения гипотезы областей самопроизвольной намагниченности, которая лежит в основе всей современной физической теории процессов намагничивания в ферромагнитных телах (см., например,⁸).

Естественно, конечно, что упомянутые здесь четыре работы не исчерпывают всего богатого вклада в науку о твердом теле и о металлах, который внес Я. И. Френкель своим научным творчеством, но этих работ уже вполне достаточно, чтобы с полным правом считать Я. И. Френкеля одним из родоначальников современной квантовой теории металлов**).

*) Работа В. Гейзенберга⁹, в которой было дано аналогичное объяснение квантовой природы ферромагнетизма на основе модели локализованных электронов, была опубликована позже работы Я. И. Френкеля⁴.

**) Для знакомства с оригинальными трудами Я. И. Френкеля по проблеме физики металлов рекомендуем читателям его монографию по этому вопросу⁹, а также второй том Собрания избранных работ (раздел I)¹⁰; см. также его доклад на Курнаковских чтениях¹¹.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Прежде чем охарактеризовать современное положение теории магнитных свойств и электропроводности металлов, необходимо напомнить об основном физическом признаке металлического состояния вещества, существование которого и позволяет говорить о металлах как о веществах определенного класса, который можно однозначно выделить из совокупности всех других тел. Таким основным признаком является наличие в металлических кристаллах системы электронов проводимости, о которых уже шла речь выше *). Какими же свойствами обладают эти электроны проводимости? Прежде всего следует указать, что эти микрочастицы относятся к классу ферми-частиц, имеющих особые квантовые характеристики¹⁴. Многоэлектронная волновая функция системы ферми-частиц, описывающая квантовые состояния, антисимметрична **) относительно перестановки координат любой пары частиц системы, от которых

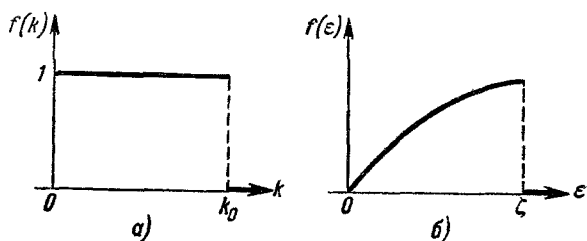


Рис. 1. Функция распределения для идеального газа ферми-частиц: а) в зависимости от квазиимпульсов $\hbar k$ (волновых чисел k); б) в зависимости от энергии ϵ для случая квадратичного закона дисперсии. k_0 и ζ соответственно граничное волновое число и энергия Ферми.

зависит эта функция. Уже одно это обстоятельство вносит в систему весьма существенную статистическую корреляцию в движение ферми-частиц (принцип Паули¹⁴). Энергетический спектр этой системы также имеет ряд характерных свойств. Их можно наиболее просто выяснить, если сначала вспомнить свойства идеального газа ферми-частиц, т. е. газа динамически невзаимодействующих электронов проводимости. Благодаря антисимметричности волновой функции газа (которая для идеального газа имеет вид детерминанта, составленного из волновых функций отдельных электронов), в нем действует принцип Паули, согласно которому в каждом квантовом состоянии с данным квазиимпульсом k не может находиться больше одного электрона с данной проекцией спина σ^z ($\sigma^z = \pm \hbar/2$). Как хорошо известно, отсюда следует¹⁴, что функция распределения (значения которой дают относительное число занятых состояний с данным k) $f(k)$ в основном состоянии с наинизшим значением энергии системы (при 0°K) будет иметь вид «ступеньки Ферми»¹⁴ (рис. 1, а). Таким образом, в пространстве квазиимпульсов $\hbar k$ возникает некоторая поверхность — поверхность Ферми, которая соответствует квантовым состояниям с максимальной энергией электронов $\epsilon(k) = \epsilon_0$, занятых ими при 0°K . «Внутренняя» область k -пространства, ограниченная ферми-поверхностью, (с меньшими значениями энергии: $\epsilon < \epsilon_0$), соответствует занятым состояниям, т. е. с $f(k) = 1$, а «внешняя» область, вне ферми-поверхности (с большими энергиями: $\epsilon > \epsilon_0$), соответствует свободным состояниям, т. е. с $f(k) = 0$. Если газ электронов проводимости идеальный, то закон дисперсии

*) Более подробно об эмпирическом критерии металлического состояния вещества см., например, обзор автора¹² или автора и В. И. Архарова¹³.

**) То есть волновая функция системы меняет знак при перестановке координат любой пары $\{i, k=1, 2, 3, \dots, N\}$ частиц:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_k, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k, \dots, r_i, \dots, r_N).$$

имеет обычный квадратичный характер*):

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (1,1)$$

где $2\pi\hbar$ — постоянная Планка, m — масса свободного электрона. Поверхность Ферми в этом случае имеет вид сферы, радиус которой $(\hbar k_0)^3$ определяется плотностью электронного газа n , поскольку $n = \frac{8\pi}{3} k_0^3$.

В реальном кристалле электроны проводимости не образуют идеального газа свободных частиц, движущихся в нулевом потенциальном поле. В этом случае каждый электрон проводимости движется в периодическом самосогласованном поле, создаваемом, во-первых, атомными ядрами и неколлективизированной внутренней частью электронной оболочки

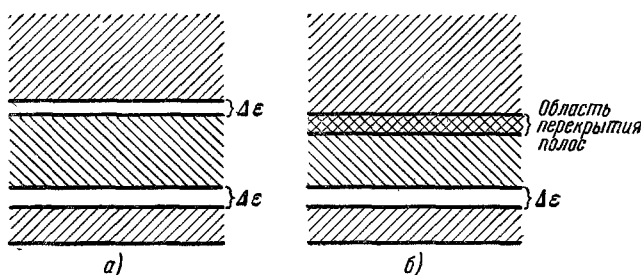


Рис. 2. Энергетический спектр коллективизированных электронов в кристаллической решетке в виде квазинепрерывных полос разрешенных значений энергий (заштрихованные участки): а) разделенные запрещенными участками (энергетическими щелями $\Delta\varepsilon$) или б) частично перекрывающимися.

атомов, образующими в совокупности кристаллическую решетку «тяжелых» положительно заряженных ионов, и во-вторых, всеми остальными коллективизированными электронами. Квантово-механическое решение задачи в таком самосогласованном периодическом поле (Блох¹⁵, Пайерлс¹⁶) показало, что энергетический спектр одного электрона $\varepsilon(\mathbf{k})$ имеет зонную структуру, т. е. представляет собой ряд энергетических квазинепрерывных полос, разделенных участками запрещенных энергий (щелями) или частично перекрывающихся (рис. 2). Волновая функция электрона при этом имеет вид плоской волны, модулированной в такт с решеткой:

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1,2)$$

где $\hbar\mathbf{k}$ — вектор квазиимпульса, играющий роль квантового числа, n — номер полосы (зоны), а $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — функция с периодом кристаллической решетки. Из вида функции (1,2) следует, что электрон с равной вероятностью может находиться у любого узла решетки. Это и определяет «свободу» электрона проводимости в периодическом поле решетки. Вид модулирующей функции $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, кроме ее свойств симметрии, определяемых симметрией кристалла, зависит от конкретного вида и величины потенциальной энергии электрона в решетке. Существенно также отметить, что закон дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ для электрона в решетке уже не носит простого квадратичного характера (1,1), а может иметь весьма сложный вид, который определяется и свойствами симметрии кристалла (так, функция $\varepsilon(\mathbf{k})$

*) Функция распределения по энергии $f(\varepsilon)$ в этом случае будет иметь вид «параболы», обрывающейся при $\varepsilon_0 = \zeta$ (см. рис. 1, б).

является периодической функцией \mathbf{k} с периодом, пропорциональным периоду обратной решетки¹⁴, а так же многозначной функцией \mathbf{k} — для различных полос и конкретной формы потенциала решетки). Сложный характер закона дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ электрона в кристалле является математическим и физическим выражением того факта, что электрон в этих условиях не является «свободной» микрочастицей и что, по существу, мы имеем дело с более сложной квантовой системой: электрон + решетка ионных остовов (последняя в силу ее большой массы считается неподвижным источником силового поля *)); поэтому электрон проводимости в металле в рамках зонной модели следует рассматривать как некоторую квазичастицу (см. ниже), обладающую более сложным законом дисперсии, чем свободный электрон. В некоторых частных случаях (и для ограниченной области значений квазиимпульсов, например, вблизи экстремумов энергетических поверхностей $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{const}$) энергии электрона в решетке удается формально придать вид, аналогичный (1,1), но в котором вместо массы свободного электрона m стоит уже другая величина, $m_{\text{эфф}}$, называемая эффективной массой электрона в решетке:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{эфф}}} k^2 \quad (1,3)$$

и рассматривается вся совокупность электронов как газ квазичастиц с эффективными массами **). Поскольку и в случае сложного закона дисперсии электроны проводимости зонной теории являются ферми-частицами, то и для них в основном состоянии имеет место та же функция распределения (см. рис. 1) и существует поверхность Ферми: $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 = \zeta$. Только уже теперь эта поверхность в общем (не изотропном) случае не имеет вид сферы, а представляет собой сложную поверхность, определяемую видом функции $\varepsilon(\mathbf{k})$. Поскольку энергетический спектр электрона в кристалле имеет вид полос, разделенных запрещенными участками, то при заполнении энергетических уровней электронами в основном состоянии можно ожидать двух случаев: либо энергия Ферми ζ соответствует уровню внутри разрешенной полосы, либо она как раз совпадает с верхним уровнем одной из полос у края щели *** (рис. 3). В первом случае энергии возбужденных состояний системы не будут отделены от энергии основного состояния щелью (случай металла), а во втором такая щель будет иметь место (случай изолятора или полупроводника). Таким образом, зонная теория дает критерий металлического и неметаллического состояния вещества¹². Большим успехом зонной теории является также достижение следующих важнейших результатов: определение линейной зависимости от температуры для электронной части теплоемкости металла¹⁹, температурного хода электро- и теплопроводности¹⁴, слабо зависящий от температуры парамагнетизм металлов (Паули²⁰), диамагнетизм электронов проводимости (Ландау²¹) и др. Существенно отметить, что все результаты зонной теории, совпадающие с опытом,

*) То есть мы имеем дело с так называемым адиабатическим приближением. Учет движения ионной решетки необходим при расчетах кинетических коэффициентов, которые существенно зависят от колебаний решетки, явления сверхпроводимости или эффектов поляризации решетки, например, в ионных кристаллах и т. п.

**) Метод эффективных масс¹⁷ является частным случаем перенормировки массы, которой широко пользуются в квантовой электродинамике¹⁸.

**) Не следует думать, что энергия $\varepsilon_0 = \zeta$ в очень редких, исключительных случаях может совпасть с верхним краем разрешенной полосы. Дело в том, что число уровней (мест) в полосе равно удвоенному (из-за спинового вырождения) числу узлов решетки, поэтому для двухвалентных атомов число электронов точно равно числу уровней в полосе. Однако не для всех кристаллов, построенных из двухвалентных атомов, будет иметь место такая ситуация, поскольку полосы могут перекрываться и тогда $\varepsilon_0 = \zeta$ всегда будет лежать «внутри» полосы (см. рис. 3, e).

вытекают не из конкретного вида закона дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$, который обычно выбирался из грубо модельных представлений, а из общих статистических свойств электронов проводимости, из того факта, что они образуют систему ферми-частиц *).

В связи с последним замечанием можно а priori представить себе следующие две альтернативные возможности для дальнейшего развития теории металлов. В о-п е р в ы х, можно было бы, опираясь на успехи зонной теории в ее одноэлектронном варианте, просто постулировать, что электроны проводимости образуют систему н е в з а и м о д е й с т в у ю щ и х ферми-частиц со с л о ж н ы м и теоретически неизвестным законом дисперсии. Далее, исходя из этой гипотезы и привлекая общие соображения о симметрии кристаллов и фермиевскую статистику, постараться

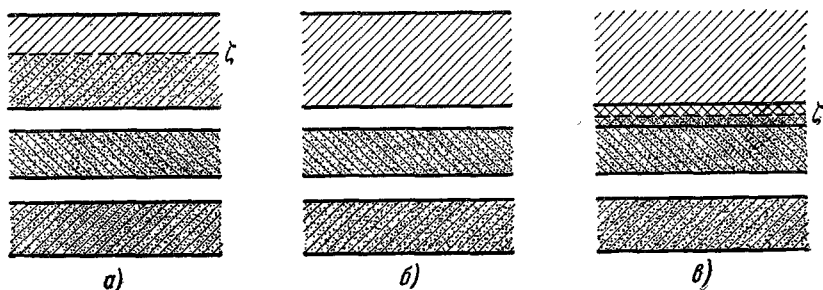


Рис. 3. Заполнение энергетических уровней полос разрешенных значений энергий электронного энергетического спектра в кристаллах в основном состоянии (при 0°K).

а) Случай металла при неперекрывающихся полосах; б) случай полупроводника или изолятора; в) случай металла при перекрывающихся полосах.

развить квантовую механику движения таких квазичастиц во внешних статических электрических и магнитных полях, в переменном электромагнитном поле, при учете влияния колебаний решетки и т. п., и на основании этих расчетов произвести вычисление как равновесных статистических величин металла (теплоемкость, намагнитченность, силы связи и т. п.), так и кинетических коэффициентов (электро- и теплопроводность, гальваномагнитные эффекты, циклотронный резонанс и т. п.); кроме того, используя сравнение полученных результатов с опытными данными, попытаться восстановить вид энергетического спектра квазичастиц и форму их поверхности Ферми. Именно по такому пути пошел И. М. Лифшиц с сотрудниками²³, в большой серии работ **) развил последовательную феноменологическую теорию металлов на основе гипотезы о сложном характере энергетического спектра ферми-квазичастиц — электронов проводимости металлических кристаллов. В этих работах подробно исследованы различные топологические возможности ферми-поверхностей, в частности, введена классификация для них, в которой проводится разделение на открытые и закрытые поверхности. Подробно развита квазиклассическая и квантовая механика ферми-частиц с произвольным законом дисперсии. Введено новое, физически более содержательное определение для эффективной массы через геометрические характеристики ферми-поверхностей, уточнено понятие «дырки» в зависимости от характера закона дисперсии. Произведены расчеты магнитной восприимчивости (эффект де-Хааза—ван-

*) Этот вопрос подробно обсуждался в обзоре В. Л. Бонч-Бруевича²².

**) Подробное изложение метода и библиография работ приведены в обзорной статье И. М. Лифшица и М. И. Каганова²³.

Альфена, см. ниже § 2), гальваномагнитных явлений, электропроводности, циклотронного резонанса и т. д. *).

Эти работы открыли новое плодотворное направление в современной электронной теории металлов, в котором еще далеко не исчерпаны все возможности дальнейших конкретных приложений. Однако при феноменологическом подходе остается не решенным важнейший вопрос теории металлов — о г е н е з и с е сложного закона дисперсии, о виде этого закона, о влиянии межэлектронного взаимодействия на свойства системы электронов проводимости. Решение этих вопросов и составляет предмет в т о р о г о из мыслимых и разрабатываемых в настоящее время направлений в теории металлов.

Попытки учесть межэлектронное взаимодействие делались неоднократно и уже давно**), но в виду сложности этой проблемы многоэлектронная теория пока еще находится в начальной стадии своего развития. Трудность проблемы при решении многоэлектронной задачи заключается в том, что энергии межэлектронного взаимодействия нельзя рассматривать малой по сравнению с кинетической энергией системы. Действительно, энергия кулоновского отталкивания двух электронов в кристаллах при обычных средних расстояниях между электронами порядка постоянной решетки ($a \sim 10^{-8}$ см) равна $\frac{e^2}{a} \sim \frac{10^{-20}}{10^{-8}} \sim 10^{-12}$ эрг, а энергия Ферми ζ электрона в металле при нормальных плотностях ($n \sim 10^{22}$ см $^{-3}$) также равна этой величине. Следовательно, отношение этих энергий ~ 1 . Поэтому мы лишены возможности ввести в теорию малый безразмерный параметр, который учитывал бы межэлектронное взаимодействие, и использовать его для проведения схемы расчета по обычной теории малых возмущений.

В общем случае система из N взаимодействующих электронов с помощью потенциала $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ описывается гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + U(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq n} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_n), \quad (1,4)$$

где \mathbf{r}_j и p_j соответственно координаты и импульсы электронов, $U(\mathbf{r})$ — их потенциальная энергия в поле решетки. Таким образом, каждая частица движется в поле, равном сумме «внешнего» поля решетки и поля взаимодействия со всеми другими электронами $\sum_{n \neq j} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_n)$. Именно в этой

последней сумме и заключается вся трудность теории, поскольку она вносит неаддитивность в задачу, благодаря чему не удается в волновом уравнении для определения волновой функции системы $\hat{H}\Psi = E\Psi$ (где E — энергия системы) воспользоваться методом Фурье и искать решение

*) Ландау²⁴ обратил внимание, что в системе квазичастиц фермионов не всегда последовательно пренебрегать взаимодействием между квазичастицами. Поэтому он предложил более последовательную феноменологическую трактовку свойств системы фермионов — теорию ф е р м и - ж и д к о с т и. Основное предположение этой теории сводится к тому, что взаимодействие фермионов в жидкости учитывается самосогласованным полем окружающих частиц, поэтому энергию системы уже нельзя представить как сумму энергий отдельных фермионов, а лишь как функционал от их функции распределения. Энергия отдельных частиц при этом определяется как вариационная производная от плотности энергии всей жидкости в импульсном пространстве. Силин²⁵ рассмотрел специально вопрос о распространении общей схемы теории ферми-жидкости по Ландау (в первоначальном варианте она была разработана для системы фермионов типа атомов He³) на случай электронов проводимости в металлах. Теория ферми-жидкости также подтвердила все выводы («статистические») зонной модели, внося в них, конечно, некоторые уточнения.

**) Одной из первых работ по многоэлектронной трактовке кристаллов является уже упоминавшаяся статья Гейзенберга⁵. О развитии этих работ см. обзорные статьи автора^{12, 26}, Бонч-Бруевича²², тер-Хаара²⁷, где имеется подробная библиография.

уравнения в виде произведения волновых функций $\Psi(\mathbf{r})$, зависящих от координат только одной частицы. Поэтому все усилия физиков-теоретиков направлены на «борьбу» с двойной суммой, входящей в (1,4).

Как было указано С. П. Шубиным (см. стр. 38 в обзоре ²⁶, а также ¹²), для системы электронов в кристалле можно установить ряд свойств, нечувствительных к конкретному виду взаимодействия между частицами. А именно можно показать, что, независимо от вида взаимодействия, электроны в кристалле не локализуются, что энергетический спектр должен носить также зонный характер и, наконец, что ускоряющий эффект постоянного электрического поля определяется в общей теории той же формулой, что и в одноэлектронном приближении (подробнее см. § 5 в обзоре ¹²). Однако эти выводы столь общи, что их невозможно использовать практически для расчета конкретных величин, характеризующих свойства металлов. Таким образом, мы снова приходим к необходимости как-то учитывать влияние бинарной суммы в (1,4). Одним из способов может явиться просто отбрасывание этой суммы или, в более «мягкой» формулировке, включение ее каким-то способом в первую аддитивную сумму правой части (1,4). В этом случае мы будем иметь дело с одноэлектронной теорией со «словесно перенормированным» аддитивным потенциалом. Таковой, по существу, и является обычная формулировка зонной теории Блоха—Пайерлса ¹⁴. В квантовой механике, однако, уже давно разрабатывались более корректные приближенные методы решения задачи многих взаимодействующих микрочастиц. При изучении свойств многоэлектронных атомов было выяснено, что в них можно с достаточной точностью вводить понятия об индивидуальных состояниях отдельных электронов, движущихся в некотором эффективном, так называемом с а м о с о г л а с о в а н н о м поле, созданном совокупным действием ядра и всех остальных электронов (метод Хартри—Фока *). За последнее время было также выяснено, что нуклоны в атомных ядрах, подобно электронам в оболочке атомов, образуют замкнутые слои и ведут себя так, как если бы они двигались в самосогласованном поле. Бракнер в ряде статей ²⁹ разработал новый более совершенный вариант метода самосогласованного поля для нуклонов в ядрах. В отличие от метода Хартри—Фока, где рассматривается движение отдельных частиц в эффективном поле всех $(N-1)$ остальных электронов, в методе Бракнера взаимодействие между парами частиц учитывается точно и рассматривается движение таких пар в согласованном эффективном (самосогласованном) поле остальных $(N-2)$ частиц. Недостаток этих методов при применении их к кристаллу, по сравнению с их использованием в задачах, касающихся атомов и ядер, заключается в том, что если в случае атомов и ядер сравнительно просто осуществить непосредственное сравнение между вычисленными энергиями дискретных уровней и их опытными значениями, получаемыми из спектроскопических опытов, то в кристалле такое сравнение затруднительно. В последнем случае приходится сравнивать с опытом, как правило, вычисленные микроскопические характеристики: энергию связи, теплоемкость, кинетические коэффициенты, при вычислении которых приходится делать много промежуточных упрощающих предположений, и остается неизвестной ошибка, которую они вносят в окончательный результат.

За последние годы в квантовой теории многих частиц был разработан и с успехом применяется еще один приближенный метод, носящий название метода квазичастиц или метода коллективных переменных (см., например, ^{22, 30, 27}). Этот метод особенно удобен для описания движения системы многих частиц, связанного с осо-

*) См., например, работу ²⁸.

бой группой ее степеней свободы, которые носят ярко выраженный коллективный характер и в которых индивидуальность исходных частиц в значительной степени отходит на задний план, поскольку главную роль играет их взаимодействие. Типичным примером этого метода является описание (в линейном, гармоническом приближении) тепловых колебаний кристаллических решеток, с помощью фононов, определяющих коллективные степени свободы связанных между собой в решетке ионных остовов. Другим примером этого метода может служить описание слабых возбуждений (колебаний) самопроизвольной намагниченности в ферромагнетике с помощью ферромагнонов или спиновых волн (которые также представляют собой коллективные степени свободы), связанных обменным взаимодействием электронных спинов в кристаллах. В общем случае в сложной системе взаимодействующих квантовых частиц все степени свободы можно разделить на индивидуальные (например, электроны в атоме или кристалле, движущиеся в самосогласованном эффективном поле) и коллективные (типа фононов, ферромагнонов, экситонов в полупроводниках и т. п.) *).

Метод коллективных переменных, однако, непригоден для поставленной задачи — объяснить генезис сложного закона дисперсии для электронов проводимости в кристаллах металлического класса, поскольку этот метод «работает» в основном при расчете ветвей в энергетическом спектре системы для таких элементарных возбуждений (квазичастиц), которых либо мало (так что отношение их числа к полному числу степеней свободы можно выбрать в качестве малого безразмерного параметра в теории), как это имеет место в случае теории спиновых волн в ферромагнетиках при низких температурах, либо вид энергии взаимодействия допускает такое унитарное преобразование координат, при котором все «неприятные члены», связанные с двойной суммой в (1,4), исчезают, как это имеет место в гармоническом приближении для случая тепловых колебаний кристаллической решетки (см., например, § 105 в работе ³¹). В случае же системы взаимодействующих электронов проводимости оба эти условия не реализуются, поскольку число квазичастиц в системе равно числу исходных частиц, а энергия не носит гармонического характера.

Все же теория коллективного поведения системы многих частиц **) была с известным успехом использована для металлов и позволила

*) В обзоре тер-Хаара ²⁷ приводится простой пример такого разделения степеней свободы для системы двух частиц масс m_1 и m_2 с радиусами-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 , взаимодействующими через потенциал $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ и помещенными в поле тяготения с ускорением \mathbf{g} . Гамильтониан этой системы по (1,4) имеет вид

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + m_1 \mathbf{g} \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{g} \mathbf{r}_2 + U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Если ввести относительные координаты частиц \mathbf{r} и центра масс \mathbf{R} и сопряженные им импульсы \mathbf{p} и \mathbf{P} , то H примет вид

$$H = \frac{P^2}{2M} + M(\mathbf{g} \mathbf{R}) + \frac{p^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}), \quad M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{M},$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2.$$

Этот гамильтониан описывает коллективное движение центра масс и индивидуальное движение квазичастицы с эффективной (приведенной) массой μ , движущейся в самосогласованном эффективном поле с потенциалом $U(\mathbf{r})$. Этот метод хорошо известен; им, например, пользуются при решении задачи простейшей атомной системы — одноэлектронного атома водорода (для учета движения ядра), при рассмотрении экситонов в полупроводнике как пары электрон — дырка и т. п.

**) Здесь следует упомянуть работы Бома и Пайнса ³², Зубарева ³³, Зырянова ³⁴, Томонаги ³⁵; см. также обзор Пайнса ³⁶ и тер-Хаара ²⁷.

уточнить наши представления об основном состоянии электронов проводимости и внести поправки, связанные с их динамической корреляцией, в расчет некоторых статистических и кинетических величин металлов. Эти успехи связаны с плазменным вариантом метода коллективного описания взаимодействия. Экспериментальные и теоретические исследования плазмы*) показали, что электроны в плазме испытывают сильную корреляцию и поэтому последняя скорее напоминает жидкость, а не газ. Благодаря своей большой подвижности электроны оказывают сильное экранирующее действие, поэтому потенциал взаимодействия между зарядами в плазме имеет не кулоновский $\sim \frac{e^2}{r}$, а вид экранированного потен-

циала: $\sim \frac{e}{r} e^{-\frac{r}{\lambda_D}}$, где $\lambda_D = \left(\frac{m \langle v^2 \rangle}{12\pi n e^2} \right)^{1/2}$ — радиус экранировки, или дебаевская длина волны (здесь n — плотность частиц в плазме, $\langle v^2 \rangle$ — средняя квадратичная скорость частицы). По величине λ_D при нормальных плотностях электронов проводимости в металлах ($n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) составляет величину порядка постоянной решетки ($\sim 10^{-8} \text{ см}$). Второй эффект, возникающий в плазме, носит характер колебаний зарядов около их равновесного распределения — п л а з м е н н ы е к о л е б а н и я. Для них существует отличная от нуля минимальная частота, величина которой равна $\omega_{\text{плаз}} = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$. Для обычных плотностей электронов проводимости в металлах $\omega_{\text{плаз}}$ составляет величину $\sim 10^{16} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, энергия кванта этих колебаний (п л а з м о н а) равна $\hbar \omega_{\text{плаз}} \cong 10^{-11} \text{ эрг} \cong 10 \text{ эв}$. Из плазменной модели металла следует, что электроны проводимости могут участвовать как в коллективных движениях (плазменные колебания), так и в индивидуальных. При этом дебаевская длина волны λ_D является удобным характерным параметром теории при изучении этих двух типов движений. Для явлений, связанных с расстояниями, большими λ_D , система ведет себя «коллективно», как газ осцилляторов — плазмонов. Для явлений с характерным расстоянием, меньшим λ_D , система ведет себя как собрание квазииндивидуальных частиц, слабо взаимодействующих с помощью экранированного потенциала. Эти выводы получаются как в классической теории плазмы, так и в квантовой. Последнее, однако, имеет место только при условии, что дебаевская длина волны λ_D достаточно велика по сравнению с де-бройлевской длиной волны соответствующей частицы $\lambda_B = \hbar/p$. Например, в обзоре по плазменной модели металла Пайнса³⁸ подробно изложены вычисления корреляционных добавок к энергии электронного газа (т. е. поправок от динамического взаимодействия), связанных с «далекой» и «близкой» (по отношению к λ_D) частью кулоновского отталкивания электронов с антипараллельными спинами. Там же рассматривается влияние межэлектронного взаимодействия на различные физические свойства металлов и вопрос о возбуждении плазменных колебаний в связи с характеристическими потерями быстрых электронов при их прохождении через металл. Некоторые из этих «поправок» мы приведем ниже в § 2 и 3 в связи с изложением конкретных результатов по описанию магнитных свойств металлов и электропроводности.

Плазменная модель внесла свежую струю в проблему металла и позволила в какой-то мере преодолеть модельную ограниченность зонной теории в ее одноэлектронном варианте. Однако и она не свободна от мо-

*) Под плазмой понимают газ из положительно и отрицательно заряженных частиц с плотностью порядка 10^{12} см^{-3} , имеющий большое значение в явлениях электрического разряда, термоядерных процессах и т. п. Электронный газ в металле отличается тем, что в нем положительные заряды образуют кристаллическую решетку, а плотность электронов достигает очень большой величины, $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

дельных упрощений, которые не дают права считать плазменную трактовку металла последовательной и законченной, а потому и пригодной для строгого объяснения свойств сильно взаимодействующей системы электронов проводимости и в первую очередь для выяснения генезиса их сложного закона дисперсии, формы поверхностей Ферми и т. п. Наиболее уязвимым, слабым местом плазменной модели металлов является тот факт, что при фактических плотностях электронов проводимости в реальных металлах характеристическая плазменная длина волны Дебая λ_D сравнима по порядку величины с длиной волны де Бройля λ_B для электронов у поверхности Ферми. Поэтому нельзя перенести на случай электронов проводимости металла выводы классической теории плазмы. В областях пространства с линейными размерами порядка $\lambda_D \sim \lambda_B$ уже необходимо явно учитывать специфически квантовые эффекты (типа дифракции электронных волн и т. п.). Поэтому выводы плазменной модели более близки к реальному положению в металле в случае тяжелых металлов, где условие $\lambda_D > \lambda_B$ уже более или менее выполняется. Именно благодаря той же причине плазменная модель дает неплохие результаты при объяснении тех эффектов, характерная длина которых l удовлетворяет условию $l > \lambda_D$ (например, рассеяние звуковых волн с длиной волны $\lambda > \lambda_D$ и т. д.).

В последние годы началась интенсивная разработка строгих квантостатистических методов трактовки в задачах физики твердого тела. В связи с этим следует сделать одно существенное замечание об особенностях твердого тела (в том числе и металлов) как системы многих взаимодействующих квантовых частиц²⁶. Эти тела обладают очень большим числом степеней свободы ($\sim 10^{23}$), благодаря этому их энергетический спектр обладает необычной густотой уровней. Из квантовой статистики хорошо известно (см., например, § 5, 7 в работе³⁷), что среднее расстояние между соседними уровнями $D(E)$ определяется формулой:

$$D(E) \cong e^{-S(E)},$$

где $S(E)$ — энтропия системы, пропорциональная числу частиц последней. Поэтому расстояние между уровнями является исчезающе малой величиной $\sim e^{-10^{23}}$. Из такой сверхгустоты уровней вытекает, что конденсированные тела не находятся в строго стационарных состояниях. Это обусловлено, во-первых, тем, что энергетические уровни системы всегда испытывают уширение из-за неизбежного взаимодействия с окружающей средой. Это уширение всегда больше определенного выше расстояния между уровнями. Во-вторых, имеет место еще естественное квантовое уширение уровней энергии, связанное с соотношением неопределенности энергия — время: $\Delta E \Delta t \sim \hbar$. Отмеченные обстоятельства приводят к выводу, что при микроскопическом объяснении физических свойств конденсированных макротел следует, как правило, пользоваться не квантовой механикой, а квантовой статистикой: не заниматься определением собственных функций квантовомеханической системы и ее энергетического спектра, а находить статистически оператор или матрицу плотности³⁷, являющиеся квантовыми аналогами функций распределения классической статистики. Именно по этому направлению и идет развитие наиболее последовательной квантовой трактовки задач твердого тела в настоящее время*). Прежде чем перейти к изложению результатов применения квантостатистических методов к интересующей нас здесь проблеме металла, рассмотрим, следуя Херрингу⁴¹, чисто

*) Кроме уже упоминавшихся обзоров^{12,26,27}, в которых частично используется метод матрицы плотности, следует еще указать специальные обзоры, посвященные этой проблеме³⁸⁻⁴⁰.

качественное объяснение влияния межэлектронного взаимодействия на характер распределения электронов по квазиимпульсам, которое в невзаимодействующей системе фермионов имеет вид ступеньки Ферми (см. рис. 1). Если представить себе на момент, что вначале во взаимодействующей системе функция распределения имела вид такой ступеньки, то при учете электростатического отталкивания электронов они уже не могут постоянно находиться в состояниях с определенными значениями вектора \mathbf{k} . Благодаря действию сил между частицами они испытывают ускорение и поэтому какое-то время могут двигаться быстрее, чем это им было положено в случае отсутствия взаимодействия. В силу этого функция распределения $f(\mathbf{k})$ «ниже» поверхности Ферми уже будет несколько меньше 1, а «выше» нее — отлична от нуля. На первый взгляд можно было бы думать, что фермиевская ступенька (см. рис. 1) благодаря этому полностью «размоется» (подобно тому как для идеального ферми-газа это должно происходить при температурах, значительно больших температуры вырождения $T \gg \frac{\epsilon}{k}^{14}$).

Однако, как показали теоретические расчеты с помощью новых квантово-статистических методов (матрица плотности, функции Грина и т. д.), такого размывания может и не произойти, или же оно будет сравнительно небольшим. Поэтому в реальных многоэлектронных системах с произвольным взаимодействием в каком-то смысле сохраняется понятие ферми-поверхности, как поверхности, на которой функция распределения испытывает резкое скачкообразное изменение. Следовательно, и в случае системы взаимодействующих частиц имеются возбужденные состояния многоэлектронной системы, которые хотя и в несколько видоизмененном, но строгом смысле могут быть описаны как обладающие дырками, в некоторых состояниях непосредственно под поверхностью Ферми, а также возбужденными электронами непосредственно над поверхностью Ферми. Однако эта аналогия состояний многоэлектронной системы с состояниями идеального газа ферми-частиц имеет силу только для состояний в непосредственной близости от поверхности Ферми. Дело в том, что если представить себе состояния системы взаимодействующих электронов, имеющих возбужденный электрон или дырку в состояниях, очень удаленных от поверхности Ферми, то электрон-электронные «столкновения» будут в них столь интенсивны и так скоро сместят возбужденный электрон или дырку в другие «импульсные» состояния, что начальные состояния (очень удаленные от поверхности Ферми) уже нельзя будет рассматривать как стационарные. Однако по мере приближения возбужденных состояний к поверхности Ферми столкновения становятся очень редкими, и такие начальные состояния очень слабо отличаются от стационарных. Таким образом, в пространстве квазиимпульсов будет существовать поверхность, при переходе через которую вероятности заполнения возможных одноэлектронных состояний терпят разрывы и по соседству с которой могут существовать квазичастицы типа электрон и дырка, могущие переносить ток, ускоряясь во внешнем поле и т. п. Эта поверхность и есть поверхность Ферми; она существует в металле и не существует в изоляторе, у которого энергия основного состояния отделена щелью от энергий первых возбуждений. Однако поверхность Ферми существует не для всякой системы фермионов. Например, как отмечает Латтинджер⁴², система взаимодействующих атомов дейтерия, подчиняющаяся статистике Ферми, в основном состоянии образует молекулярный кристалл из молекул D_2 и не имеет никаких следов поверхности Ферми в своем распределении частиц по импульсам. Поэтому существование поверхности Ферми, по-видимому, зависит от природы сил между фермионами. Здесь пока еще нет полной ясности в теории. Например, Латтинджер⁴² исследовал случай, когда силы между

частицами допускают разложение в ряды теории возмущения (в известном смысле сходящиеся). Однако пока остается открытым вопрос, удовлетворяет ли этому условию система электронов проводимости в металле. Можно только опять апеллировать к хорошему согласию с опытом многочисленных результатов зонной теории и феноменологической теории ферми-частиц. Математически квантостатистические трактовки в настоящее время, как правило, проводятся с помощью метода функций Грина (см., например, обзоры ⁴³⁻⁴⁵ *). Этот метод аналогичен известному методу функций Грина в математической физике, где эти функции играют вспомогательную роль в процессе нахождения решения дифференциальных уравнений. Особый интерес приобрели так называемые температурные функции Грина ⁴⁶, с помощью которых очень удобно определять статистические характеристики квантовых систем многих частиц в широком интервале температур. С помощью температурных функций Грина в случае системы взаимодействующих электронов можно найти функцию распределения в такой общей форме:

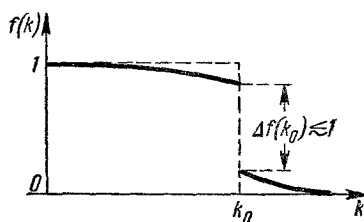


Рис. 4. Схематическое изображение функции распределения $f(\mathbf{k})$ для системы взаимодействующих фермионов ($0 < \Delta f(k_0) \leq 1$).

$$f(\mathbf{k}, \sigma^z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{e^{E/kT} + 1} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}\sigma^z}(E)}{[E - \tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}, \sigma^z) + \mathfrak{M}_{\mathbf{k}\sigma^z}(E) + \zeta]^2 + \Gamma_{\mathbf{k}\sigma^z}^2(E)}, \quad (1,5)$$

где k — постоянная Больцмана, $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}, \sigma^z)$ — перенормированная энергия квазичастицы, $\mathfrak{M}_{\mathbf{k}\sigma^z}$ — массовый оператор, учитывающий взаимодействие между частицами, а $\Gamma_{\mathbf{k}\sigma^z}$ — величина, описывающая затухание квазичастиц, обусловленное всеми их взаимодействиями (между собой и с другими источниками полей), ζ — химический потенциал системы, т. е. энергия Ферми. Если пренебречь затуханием и массовым оператором, то выражение (1,5) переходит в обычную функцию распределения Ферми для газа не взаимодействующих фермионов с законом дисперсии

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}, \sigma^z): f_0(\mathbf{k}, \sigma^z) = \frac{1}{e^{\frac{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}\sigma^z)}{kT}} + 1}.$$

Как, например, показано в работе ⁴², и при учете величин \mathfrak{M} и Γ , оказывается, имеет место скачкообразное изменение функции распределения; поверхность, где это имеет место, и есть ферми-поверхность системы взаимодействующих частиц. Есть все основания считать, что этот скачок мало отличается от единицы и функция распределения имеет вид, схематически изображенный на рис. 4. Можно также показать, что объем в пространстве \mathbf{k} , ограниченный поверхностью разрыва функции распределения в системе взаимодействующих фермионов, равновелик объему, ограниченному ферми-поверхностью идеального газа фермионов. Таким образом, взаимодействие может деформировать ферми-поверхность, но не менять ограничиваемый ею объем. В изотропном же случае ферми-поверхность сохраняет свою сферическую форму и при взаимодействии. Эти расчеты можно обобщить и на случай, когда система взаимодействующих

*) Метод функций Грина получил свое первоначальное развитие в задачах теории квантованных полей ^{18,47}, откуда он и был заимствован для решения задач многих взаимодействующих частиц в нерелятивистской квантовой теории конденсированных тел. Первые работы, где этот метод применен к системам взаимодействующих ферми-частиц, принадлежат Мигдалу и Бонч-Бруевичу ⁴⁸ (см. также сб. переводных статей ⁴⁹).

фермионов помещена в периодическое поле ионной решетки. Здесь могут быть три случая: один из них соответствует металлу, когда ферми-поверхность лежит внутри полосы энергий, и два других — полупроводнику или изолятору, когда имеется полностью заполненная или полностью пустая полоса. Таким образом, можно с некоторым основанием считать, что многоэлектронная теория уже дала обоснование зонной теории в ее феноменологическом варианте. Следует также отметить, что феноменологическая теория ферми-жидкости Ландау²⁴ также находит свое обоснование в микроскопической квантостатистической теории многих частиц (см., например, добавление к обзору^{24б}).

До сих пор предполагалось, что металлический кристалл состоит из системы коллективизированных электронов проводимости (возникших из бывших в а л е н т н ы х электронов изолированных атомов) и решетки ионных остовов с замкнутой электронной оболочкой, находящейся в s -состоянии, т. е. со скомпенсированными полностью орбитальными и спиновыми моментами (механическими и магнитными). Это — случай так называемых нормальных или непереходных металлов. Кроме этого, существуют еще металлы, построенные из атомов п е р е х о д н ы х элементов, которые имеют недостроенные внутренние d - или f -слои электронной оболочки. Эти металлы принято называть п е р е х о д н ы м и. Электроны недостроенных слоев оболочек атомов при их конденсации в кристалл принимают активное участие в формировании коллективных электронных свойств последнего и тем самым вносят много особенностей в физические свойства переходных металлов по сравнению со свойствами непереходных. Здесь следует также различать переходные металлы, построенные из атомов с недостроенными d -слоями (металлы группы железа с недостроенным $3d$ -слоем, группы палладия — с $4d$ -слоем, группы платины — с $5d$ -слоем) и с недостроенными f -слоями (редкоземельные металлы с недостроенным $4f$ -слоем и актиниды с недостроенным $5f$ -слоем), т. е. d -металлы и f -металлы. Это различие обусловлено различием эффективных радиусов этих слоев по отношению к расстоянию между узлами — ближайшими соседями в кристалле. В d -металлах d -слои электронов заметно перекрываются для соседних узлов, а это влечет за собой коллективизацию этих электронов, которые вместе с бывшими валентными электронами и образуют сложную систему электронов проводимости переходных d -металлов. Эти металлы обладают заметно повышенной плотностью электронов проводимости, что сказывается, например, на повышении значений электронной теплоемкости¹⁹, более сложным распределением электронной плотности в пространстве, а также более сложной формой ферми-поверхности — закона дисперсии. В них электроны проводимости, возникшие от коллективизации бывших d -слоев, также обладают заметно повышенной величиной эффективной массы (в зонной картине d -электронам отвечает очень узкая полоса энергии в спектре). В случае же f -металлов радиусы f -слоев столь малы, что соответствующие им электронные облака в кристаллах почти совершенно не перекрываются и поэтому недостроенные f -слои практически крепко связаны с ионными остовами. Таким образом, в f -переходных металлах эти остовы имеют незамкнутую электронную оболочку с отличными от нуля спиновыми и орбитальными механическими и магнитными моментами. Это обстоятельство также вносит много специфических черт в электронные свойства f -металлов. Изложенное выше ясно показывает, что проблема переходных металлов имеет самостоятельное значение в общей проблеме теории металлического состояния вещества (подробнее см. обзор⁵⁰).

Итак, мы можем подвести некоторые итоги рассмотрения общих свойств системы электронов проводимости в металлах. Эта система пред-

ставляет собой совокупность взаимодействующих фермионов. Основному состоянию системы отвечает большая нулевая энергия (энергия Ферми). В пространстве квазиимпульсов имеется поверхность разрыва функции распределения — поверхность Ферми. Энергетический спектр этой системы непрерывный *). Возбуждения индивидуального типа носят характер возбужденных электронов и дырок (из-за сложного закона дисперсии эти возбуждения также носят более сложный характер, чем это было принято считать в элементарной зонной модели). Кроме того, в спектре возбуждений могут быть также и бозевские ветви, связанные с плазменными колебаниями электронной системы, а также с колебаниями спиновой системы (спиновые волны **). В качестве иллюстрации рассмотрим теперь качественно объяснение двух типичных электронных свойств металлов: магнитных (§ 2) и электропроводности (§ 3).

§ 2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Система электронов проводимости и решетка ионных остовов кристалла, как всякая система движущихся электрически заряженных частиц, обладает определенными магнитными свойствами. В этой системе, как и во всяком магнетике, сосуществуют две магнитные «тенденции» — диа- и парамагнитная. Первая связана с индуцированным действием внешних электромагнитных полей на молекулярные токи в веществе, которые создают в теле диамагнитный момент, направленный противоположно создавшему его полю (правило Ленца). Парамагнитная тенденция связана с ориентационным эффектом внешних магнитных полей на собственные магнитные моменты микрочастиц вещества. Кроме того, на магнитные свойства существенно влияют и внутренние взаимодействия между частицами системы. Итак, носителями магнетизма в металлах, как и в других телах, являются электроны и атомные ядра. По своей величине магнетизм ядер и электронов существенно различается. Это обусловлено тем, что кванты электронного магнетизма (магнетон Бора $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \cong 10^{-20}$ CGSM) и ядерного (ядерный магнетон $\mu_{\text{яд}} = \frac{e\hbar}{2Mc} \cong 10^{-23}$ CGSM; здесь M — масса нуклона, равная 1836,5 массы электрона m) отличаются почти в 2000 раз ($\frac{\mu_B}{\mu_{\text{яд}}} = 1836,5$). Поэтому мы рассмотрим только более сильный магнетизм электронов ***).

*) Во многих металлах, однако, благодаря взаимодействию электронов проводимости с колебаниями решетки (фононами) между ними возникают эффективные силы притяжения, которые создают в спектре энергии щель и приводят к явлению сверхпроводимости. Более подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящего обзора (см. например, обзоры ^{51, 52} или монографию ⁵³).

**) Принципиально мыслимо также существование бозевской ветви в спектре коллективизированных электронов кристалла с возбуждениями, обладающими зарядом (в отличие от беззарядовых возбуждений типа экситонов, ферромагнонов и т. п.). Однако пока на опыте таких ветвей электронного спектра не обнаружено. (См. по этому вопросу работу ⁵⁴.)

***). Естественно, что магнитные свойства системы атомных ядер в металлах обладают рядом специфических свойств, связанных с взаимодействием электронов проводимости и ядрами типа сверхтонкой связи для изолированных атомов. Отличие волновой функции электронов проводимости от нуля в области пространства, занятого ядрами, делает это взаимодействие (контактное взаимодействие Ферми) весьма заметным, что и является причиной специфических особенностей ядерных магнитных свойств в металлах. См. по этому вопросу обзоры ^{99, 100}. Особый интерес магнитное взаимодействие между электронами проводимости и атомными ядрами в ферро- и антиферромагнитных металлах приобрело в связи с открытием эффекта Мессбауэра ¹⁰¹, который дает возможность измерить экспериментально величину и знак магнитного эффективного поля, действующего на ядра со стороны электронной системы кристалла. Более подробно этот вопрос освещен, например, в обзоре ⁵⁰, а также в обзоре ¹⁰².

Здесь следует различать магнетизм электронов проводимости, ионных остовов, а также случаи непереходных и переходных металлов.

А. Магнитные свойства электронов проводимости и ионных остовов непереходных металлов. Как известно, электрон обладает собственным магнитным моментом, связанным с его спином. Величина этого момента равна $\sqrt{3} \mu_B$, а по направлению он может иметь только две проекции относительно оси квантования — направления внешнего магнитного поля: $\pm \mu_B$. Кроме того, электроны в металле совершают «орбитальные» движения, связанные с квазиимпульсом \mathbf{k} . Внешнее поле \mathbf{H} будет менять это движение, создавая ларморовскую прецессию электронов, магнитный момент которой и обуславливает диамагнитный эффект. Квантовая природа электрона, в первую очередь фермиевский характер его энергетического спектра, приводит к особым пара- и диамагнитным эффектам в металлах. Вообще говоря, оба эти эффекта всегда сосуществуют вместе и их следует, строго говоря, рассматривать одновременно. Но поскольку, как правило, парамагнитный эффект больше диамагнитного, то приближенно можно рассматривать их и по отдельности.

А1. Парамагнетизм (спиновый) электронов проводимости (Паули²⁰). Система электронов проводимости в приближении идеального ферми-газа в основном состоянии не обладает результирующим спиновым магнитным моментом, поскольку все ячейки в пространстве квазиимпульсов заняты двумя электронами с разными проекциями спина. Этот факт является одним из примеров того, что принцип Паули (антисимметричный характер волновой функции) в системах фермионов приводит к существенной зависимости их энергии от их магнитных характеристик, даже в том случае, когда не учитывается ни магнитное, ни электрическое динамическое взаимодействие фермионов. Именно это обстоятельство и делает специфическими магнитные свойства металлов. Я. И. Френкель в своей упомянутой выше работе⁴ дал строгий, но вместе с тем весьма простой вывод для восприимчивости парамагнитного спинового идеального газа электронов проводимости. При намагничивании такого газа затрачивается большая энергия, поскольку поле должно перемещать электроны из полностью занятых уровней ниже энергии Ферми на свободные уровни, лежащие выше этой энергии, при каждом изменении знака проекции спина. До включения поля функции распределения $f^-(\epsilon)$ для электронов с различной проекцией спина не отличаются друг от друга (рис. 5), при включении поля происходит снятие спинового вырождения и функции $f^+(\epsilon)$ и $f^-(\epsilon)$ «сместятся» друг относительно друга на величину $2\mu_B H$ вдоль оси энергий (т. е. на величину энергии, которая нужна, чтобы изменить знак проекции спина в поле на обратный). Это смещение уровней нарушает энергетическую равноправность состояний с различными проекциями спина и поэтому одинаковая заполненность состояний с различными проекциями уже не соответствует минимуму энергии системы. Электроны из «поднятого» распределения перейдут в «опущенное», так, чтобы у них опять была общая энергия Ферми (см. рис. 5), но при этом в газе фермионов возникнет намагниченность. Если пренебречь изменением функции распределения $f(\epsilon)$ на интервале энергий $\sim \mu_B H$ (это законно делать до полей $\lesssim 10^4$ эрстед, поскольку энергия $\mu_B H$ при этом равна $\sim 10^{-20} \cdot 10^4 \sim 10^{-16}$ эрг и, следовательно, в 10^4 — 10^5 раз меньше энергии

*) Здесь речь идет о функции распределения по энергиям $f(\epsilon)$, а не по волновым векторам $f(\mathbf{k})$. В случае квадратичного закона дисперсии она имеет вид $f(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}$ для $\epsilon \leq \xi$ и $f(\epsilon) = 0$ для $\epsilon \geq \xi$ (см. рис. 1, б)

Ферми $\sim 10^{-12} - 10^{-11}$ арг), то намагненность, созданная полем, будет равна

$$I \sim \{f^+(\xi) - [-f^-(\xi)]\} \mu_B H \mu_B \approx f(\xi) \mu_B^2 H \quad (2,1)$$

и, следовательно, парамагнитная восприимчивость

$$\chi_{\text{пм (эл)}} \sim \mu_B^2 f(\xi), \quad (2,2)$$

т. е. будет в первом приближении определяться плотностью электронных уровней вблизи поверхности Ферми. Можно также показать, что в том же приближении $\chi_{\text{пм (эл)}}$ не зависит от температуры T . Действительно, в силу большого вырождения электронного газа активное участие в парамагнетизме будут играть только термически возбужденные электроны,

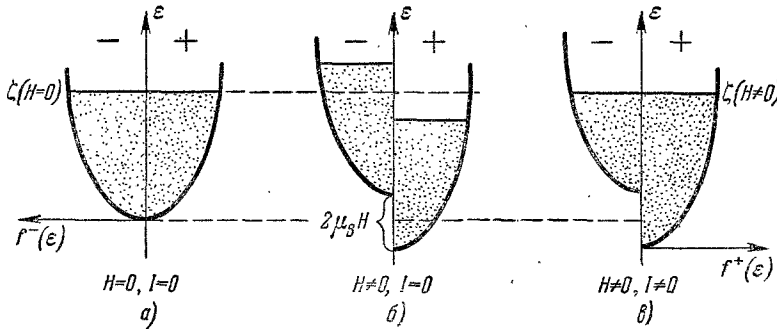


Рис. 5. Функции распределения электронов с различными проекциями спина без учета обменных и корреляционных поправок.

а) При отсутствии магнитного поля ($H=0$); б) в присутствии магнитного поля в размагниченном состоянии ($H \neq 0$, $l=0$); в) в намагненном состоянии ($H \neq 0$, $l \neq 0$).

плотность которых в первом приближении определяется отношением T к температуре вырождения ферми-газа $\theta = \frac{\xi}{k}$, т. е. $n_T = n \frac{kT}{\xi}$. Каждый электрон из числа n_T будет вести себя как классическая частица с магнитным моментом μ_B , т. е. будет подчиняться закону Кюри⁸ для восприимчивости: $\chi = \frac{n_T \mu_B^2}{3kT}$. Заменяя здесь n_T его выражением, написанным выше, находим для восприимчивости паулевского парамагнетизма газа Ферми

$$\chi_{\text{пм (эл)}} \sim \frac{n \mu_B^2}{3\xi}. \quad (2,3)$$

Отсюда видно, что $\chi_{\text{пм (эл)}}$ действительно в этом приближении не зависит от T . Более точный расчет показывает, что $\chi_{\text{пм (эл)}}$ слабо зависит от T . Учет взаимодействия несколько изменяет величину $\chi_{\text{пм (эл)}}$. Так, например, обменные добавки к энергии по Хартри—Фоку увеличивают восприимчивость $\chi_{\text{пм (эл)}}$, поскольку они уменьшают энергию Ферми. С другой стороны, корреляционные кулоновские поправки увеличивают $\chi_{\text{пм (эл)}}$ и поэтому частично компенсируют влияние обменных поправок. Например, для щелочных металлов в табл. I приведены значения $\chi_{\text{пм (эл)}}$, рассчитанные для идеального ферми-газа и с учетом поправок на корреляцию. Там же приведены значения среднего расстояния между «соседними» электронами r_s в единицах радиуса боровской орбиты. Из табл. I видно, что компенсация «поправок» на корреляцию усиливается с ростом r_s *).

*) См. в связи с этим замечание в § 1 об области справедливости плазменной модели.

Опыт по определению $\chi_{\text{пм}}$ (методом парамагнитного резонанса), например, для лития⁵⁵ дает величину $\chi_{\text{пм}}=2,0\pm0,3\cdot10^{-6}$ (при комнатной температуре), что хорошо согласуется с рассчитанной теоретически величиной $1,87\cdot10^{-6}$. Многоэлектронная теория системы фермионов⁴² и теория

ферми-жидкости^{24б} также дают корреляционные поправки, как и плазменная модель.

А2. Д и а м а г н е т и з м (о р б и т а л ь н ы й) э л е к т р о н о в п р о в о д и м о с т и (Ландау²¹). Из классической электродинамики известно, что магнитное поле **H**, направленное вдоль оси z, будет вызывать у электрона, движущегося в этом поле, прецессионное движение с ларморовской частотой $\omega_H = \frac{eH}{mc}$.

Круговую прецессию вокруг оси z можно разложить на сумму двух взаимно перпендикулярных линейных периодических движений вдоль осей x и y. Как впервые указал Ландау²¹, в квантовой механике эти движения квантуются по закону линейного гармонического осциллятора с дискретным энергетическим спектром

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_H = \frac{e\hbar}{mc} H \left(n + \frac{1}{2}\right) = 2\mu_B H \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (2,4)$$

где $n=1,2,3,4,\dots$ — квантовые числа осцилляторов. Движение же вдоль оси z не квантуется и остается свободным с непрерывным спектром энергии $p^2/2m$. Зная спектр энергии электрона в магнитном поле, можно, используя обычные формулы статистической физики^{8б}, вычислить диамагнитную восприимчивость $\chi_{\text{дм}}(\text{эл})$ электронного ферми-газа. Она оказывается равной одной трети от его парамагнитной восприимчивости (2,3). В зонной теории, где учитывается влияние ионной решетки, выражение для $\chi_{\text{дм}}(\text{эл})$ оказывается более сложным. В частности, добавка к $\chi_{\text{дм}}(\text{эл})$ существенно зависит от формы (кривизны) поверхности Ферми и может иметь как положительный, так и отрицательный знаки, а также быть существенно анизотропной. В табл. II приведены сравнения теоретически рассчитанных значений $\chi_{\text{дм}}(\text{эл})$, $\chi_{\text{пм}}(\text{эл})$ и $\chi_{\text{дм}}(\text{ион})$ ионных остовов с экспериментальными измерениями полной восприимчивости щелочных металлов при комнатных температурах. Из табл. II видно, что теория

Т а б л и ц а II
Диамагнитная восприимчивость электронов проводимости щелочных металлов (для комнатной температуры)

Металлы	$\chi_{\text{пм}}(\text{эл}) \times 10^6$	$\chi_{\text{дм}}(\text{эл}) \times 10^6$	$\chi_{\text{дм}}(\text{ион}) \times 10^6$	$\chi_{\text{пол}}^{\text{теор}} \times 10^6$	$\chi_{\text{эксп}} \cdot 10^6$
Li	1,87	—0,18	—0,05	1,64	$1,97 \div 2,11$
Na	0,84	—0,25	—0,18	0,41	$0,65 \div 0,74$
K	0,59	—0,21	—0,31	0,07	$0,36 \div 0,49$
Rb	0,51	—0,21	—0,32	—0,02	$0,11 \div 0,33$
Cs	0,42	—0,21	—0,42	—0,21	$—0,20 \div 0,44$

дает завышенные (по абсолютной величине) значения для диамагнетизма Ландау. Это, по-видимому, указывает на грубость теории в этом вопросе.

А3. Эффект де-Хааза — ван-Альфена. С диамагнетизмом электронов проводимости в металлах в области низких температур связано весьма интересное явление, заключающееся в периодической (осцилляционной) зависимости магнитной восприимчивости большого числа металлов (бериллия, висмута, цинка, олова, магния, индия, кадмия, галлия и др.), открытое де-Хаазом и ван-Альфеном⁵⁶. Этот эффект является чисто квантовым (впрочем, как и все равновесные магнитные свойства вещества⁸⁶) и обусловлен, во-первых, сильным вырождением электронов проводимости и, во-вторых, эффектом квантования энергии этих электронов в магнитном поле (см. (2,4)). Действительно, в отсутствие магнитного поля энергетический спектр, отвечающий слагающей движения электронов проводимости в плоскости (x, y) , непрерывен (см. рис. 6). При включении внешнего магнитного поля H вдоль оси z спектр для этих степеней свободы согласно (2,4) разбивается на узкие дискретные полосы шириной $\Delta E = 2\mu_B H[(n+1/2)+1] - (n+1/2)] = 2\mu_B H$, каждая из которых «сжимается» в один дискретный уровень, $2\mu_B H$ — кратно вырожденный.

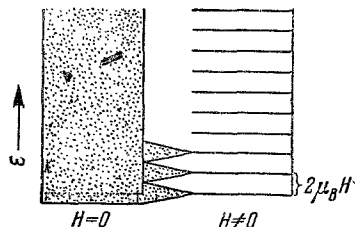


Рис. 6. Схематическое изображение квантования энергии электронов проводимости во внешнем магнитном поле.

При данном значении поля H уровень Ферми попадает в какой-то из этих дискретных уровней. Если теперь менять величину поля, то будет меняться степень вырождения дискретных уровней, т. е. они будут сжиматься из полосок другой величины $2\mu_B H$, и уровень Ферми будет при этом периодически скачкообразно переходить с одного уровня на другой. Это и должно привести к осцилляционным эффектам всех равновесных и кинетических характеристик электронов проводимости при изменении величины магнитного поля. С ростом температуры, когда ступенька Ферми начинает размываться, осцилляции будут уменьшаться. Лифшиц и Косевич⁵⁷ в рамках феноменологической теории металлов с произвольным законом дисперсии фермионов разработали последовательную и детальную теорию эффекта де-Хааза — ван-Альфена. Самым важным выводом этой теории является установление закономерной связи между периодом осцилляций $\Delta(1/H)$ (выраженным в величинах обратного поля $1/H$) и экстремальной площадью сечения поверхности Ферми S_m , перпендикулярного к полю H . Поэтому подробные исследования эффекта де-Хааза — ван-Альфена в монокристаллах позволяют воспроизводить форму поверхности Ферми и определять скорость электронов у этой поверхности и др. Сравнение теории и опыта в статических полях порядка 10^3 — 10^4 эрстед показало, что в металлах, в которых наиболее ярко наблюдается эффект осцилляции магнитного момента, существуют аномально малочисленные группы электронов (дырок) с малыми эффективными массами. Дальнейшее уточнение и расширение экспериментов и теоретических расчетов этого эффекта представляется весьма актуальной задачей для дальнейшего развития квантовой теории металлов. Следует отметить, что Латтинджер в рамках многоэлектронных расчетов по методу функций Грина показал⁵⁸, что осцилляционные эффекты в магнитном поле в смысле своих периода и амплитуды получаются такими же как и в расчете Лифшица и Косевича⁵⁷, однако фазы осцилляций имеют более сложный вид.

А4. Диамагнетизм ионных остовов с замкнутой оболочкой. В случае непреходных металлов электронная

оболочка ионных остовов кристаллов металлов находится в S -состоянии с полностью скомпенсированными орбитальными и спиновыми магнитными моментами. Поэтому ионные остовы могут вносить в электронный магнетизм кристалла только диамагнитный вклад (см., например, табл. II). Расчет диамагнитной восприимчивости ионных остовов производится обычно методами теории самосогласованного поля для изолированных атомов. В принципе, конечно, в кристаллах следует учитывать взаимную поляризацию ионных остовов и влияние на распределение заряда в них электронов проводимости.

Б. Магнитные свойства электронов проводимости и ионных остовов переходных металлов⁵⁰. Как уже отмечалось в конце § 1, переходные металлы должны обладать специфическими электронными свойствами, поскольку у них в формировании электронной системы активную роль играют не только бывшие валентные электроны изолированных атомов, но и электроны незаполненных d - и f -слоев. При этом, как уже отмечалось выше, в случае d -переходных металлов имеет место существенное увеличение плотности электронов проводимости за счет активного участия в этой системе бывших d -электронов, поэтому магнитные свойства этих металлов определяются изменениями в системе электронов проводимости. В случае же f -переходных металлов f -электроны практически не коллективизируются и остаются прочно связанными с ионными остовами, поэтому магнитные свойства этого класса переходных металлов будут в основном определяться изменениями в структуре ионных остовов, их сильным парамагнетизмом. Прежде чем приступить к перечислению основных типов магнитных состояний, реализуемых в переходных металлах, рассмотрим общий вопрос о возможных магнитных свойствах системы взаимодействующих фермионов. На примере идеального газа ферми-частиц мы видели, что в нем имеется очень сильная «антимагнитная» тенденция, поскольку основное состояние такого газа не имеет магнитного момента (происходит полная компенсация спиновых моментов внутри объема, ограниченного поверхностью Ферми). Если, однако, учесть обменное взаимодействие между электронами проводимости, то, как на это впервые указал Я. И. Френкель⁴, появится и тенденция, благоприятствующая намагничиванию ферми-газа. В приближении метода Хартри—Фока, где учитывается это взаимодействие, энергия (выраженная в единицах ридбергов) единицы объема электронного газа для размагниченного состояния равна³⁶

$$E_{(I=0)} = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s}. \quad (2,5)$$

В выражении (2,5) первый член — кинетическая энергия (энергия Ферми), а второй — обменная энергия. Для полностью намагниченного состояния энергия равна

$$E_{(I=I_{\max})} = \frac{3,52}{r_s^2} - \frac{1,156}{r_s}. \quad (2,6)$$

Из сравнения (2,5) и (2,6) можно просто определить, что при $r_s \geq 5,47$ газ ферми-частиц должен быть намагниченным до насыщения, т. е. ферромагнитным. Однако, например, в случае щелочного металла цезия, где $r_s = 5,57$, ферромагнетизма не наблюдается. Это несогласие с опытом, как указал впервые Вигнер⁵⁹, объясняется тем, что в приведенных выражениях для энергии ферми-газа недостаточно точно учтено взаимодействие. Разность между точной энергией и выражениями (2,5) или (2,6) называется корреляционной энергией. Эта энергия также, оказывается, благоприятствует размагниченному состоянию электронной системы. Во всех

непереходных металлах обменное взаимодействие не может победить размагничивающих тенденций со стороны энергии Ферми и корреляционной энергии, поэтому в этих металлах и не наблюдается явлений ферро- и антиферромагнетизма. В случае же переходных металлов, где мы имеем высокую плотность электронных уровней у ферми-поверхности, узкие энергетические полосы и большие эффективные массы электронов, ситуация может стать более благоприятной для обменной энергии и система электронов может получить спонтанный магнитный момент, т. е. мы будем иметь дело с ферромагнетизмом (или антиферромагнетизмом). Эти представления и лежат в основе так называемой модели коллективизированных электронов в теории ферромагнетизма. Наиболее современная трактовка этой модели дана в работе Шимицу⁶⁰ (см. также обзор⁵⁰).

Б1. Парамагнетизм (спиновый) коллективизированных электронов в переходных d -металлах. Если в системе коллективизированных электронов d -металлов намагничивающая тенденция обменного взаимодействия полностью подавлена, то металл будет находиться в парамагнитном состоянии (если, конечно, спиновый парамагнетизм электронов кристалла превышает сумму диамагнитных эффектов Ландау и ионных остовов с замкнутой оболочкой). Электронный парамагнетизм переходных d -металлов, как правило, значительно больше, например, парамагнетизма щелочных металлов. Это можно понять хотя бы из формулы (2,2), из которой видно, что $\chi_{\text{сп}}$ пропорциональна плотности электронных уровней у поверхности Ферми. Эта же величина в переходных d -металлах заметно больше, чем у непереходных щелочных металлов, чем и определяется увеличение $\chi_{\text{сп}}$ у первых. Этот вывод подкрепляется и тем, что у d -металлов заметно выше значения для электронной теплоемкости, чем у щелочных металлов, а теплоемкость также пропорциональна плотности электронов у поверхности Ферми. (Этот вопрос подробно рассмотрен в работе⁶¹, а также в обзоре⁵⁰.)

Б2. Состояния атомного магнитного порядка в переходных d -металлах и сплавах. В тех случаях, когда обменное взаимодействие в системе бывших d -электронов, испытавших заметную коллективизацию в кристалле, «побеждает» антимагнитные тенденции энергии Ферми и корреляционных эффектов, то в области низких температур (от 0°K и до критической точки Кюри или Нееля) может возникнуть атомный магнитный порядок. Это может быть либо ферромагнетизм, когда система обладает отличным от нуля результирующим магнитным моментом (спонтанной намагниченностью), либо антиферромагнетизм, когда результирующий момент отсутствует, но имеет место пространственное упорядоченное распределение электронов с противоположными проекциями спиновых моментов *)

*) Ландау³⁷ указал, что в общем случае симметрия кристалла определяется не только симметрией скалярной функции $\rho(\mathbf{r})$ электронной плотности, но также и симметрией векторной функции средней по времени микроплотности электрического тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. В связи с этим, все тела можно разбить на два класса: $\mathbf{j} \neq 0$ и $\mathbf{j} = 0$. При $\mathbf{j} = 0$ интеграл от \mathbf{j} по элементарной ячейке кристалла $\int \mathbf{j} d\tau$ равен нулю, ибо в противоположном случае появилась бы большая положительная энергия магнитного поля макроточек, которая росла бы с объемом тела, что термодинамически невыгодно. Однако в телах с $\mathbf{j} \neq 0$ может возникнуть отличный от нуля макроскопический магнитный момент $\mathbf{M} = \int \mathbf{r} \mathbf{j} d\tau \neq 0$. Поэтому тела с $\mathbf{j} \neq 0$ можно в свою очередь разбить на два класса: с $\mathbf{M} \neq 0$ (ферромагнетики) и с $\mathbf{M} = 0$ (антиферромагнетики). Симметрию векторной функции $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ можно рассматривать как симметрию в ориентациях атомных магнитных моментов. В диамагнетиках (при $H=0$) $\mathbf{j} = 0$ и, следовательно, магнитные моменты также отсутствуют. В диамагнетиках их вообще нет, а в парамагнетиках магнитные моменты (тоги¹) ориентированы беспорядочным образом и в среднем по времени равны нулю. В телах

Опыт показывает, что из 24-х переходных элементов d -металлов (группы железа, палладия и платины) только в пяти металлах группы железа реализуется состояние с атомным магнитным порядком: ферромагнитное в железе, кобальте и никеле и антиферромагнитное в хrome и марганце. Кроме того, имеется большое число сплавов этих металлов, обладающих ферро- или антиферромагнетизмом. Ферро- и антиферромагнетики этой группы веществ обладают характерными особенностями. Укажем из них наиболее типичные. Во-первых, средние атомные магнитные моменты в этих веществах *) существенно отличаются по величине от значений магнитных моментов изолированных атомов и ионов этих элементов или от моментов этих ионов в неметаллических соединениях. Кроме того, средние атомные моменты оказываются дробными (в единицах μ_B), например, в случае железа $\bar{\mu}_{\text{атFe}} = 2,22 \mu_B$, никеля $\bar{\mu}_{\text{атNi}} = 0,61$ и т. п. Существенно также отметить, что ферро- и антиферромагнетизм d -металлов и сплавов, как правило, носит чисто спиновый характер, орбитальные моменты практически не участвуют в магнетизме этих веществ **). Исследования по магнитной нейтронографии показали ⁶², что в случае как ферро-, так и антиферромагнитных d -металлов имеет место пространственно упорядоченное распределение спиновых магнитных моментов. Обычная теория коллективизированных электронов дает простое качественное объяснение явлению дробности средних атомных моментов (см., например, ⁶, а также обзор ⁵⁰). Обменное взаимодействие смещает друг относительно друга электронные энергетические уровни для состояний с $+$ и $-$ спинами (так же, как это делает внешнее поле в парамагнитных металлах, см. рис. 5), а это и приводит к появлению результирующей, отличной от нуля намагниченности. При этом, конечно, средний атомный магнитный момент, как правило, должен отличаться от значений момента для изолированных атомов или ионов, а также и для случая неметаллических соединений. Причина отсутствия примеси орбитального магнетизма в d -металлах до сих пор точно не выяснена. С точки зрения модели коллективизированных электронов (в рамках простейших представлений о «газе» ферми-частиц) весь вклад орбитальных состояний в магнетизм сводится к диамагнетизму Ландау. Точно так же зонная модель коллективизированных электронов не может дать простого объяснения антиферромагнетизма в d -металлах (см. по этому вопросу работы ⁶³, а также обзор ⁵⁰). Объяснение антиферромагнетизма (а также результатов нейтронографических исследований для d -металлов) требует уточнения зонной модели и прежде всего учета пространственной неоднородности в распределении электронной плотности бывших d -электронов в кристалле. Эта неоднородность уже заложена в принципе в самом виде волновой функции электрона в кристалле (см. выше формулу (1,2)). Очевидно, что для d -электронов, которые испытывают меньший эффект коллективизации, чем наружные валентные s -электроны, модулирующий фактор в (1,2) $-u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ будет играть большую роль, чем фактор плоской волны $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, и в большей степени приближать пространственное распределение электронной плотности в кристалле к локализованному

же с «магнитной атомной структурой» (т. е. с $\mathbf{j} \neq 0$) моменты $\int [\mathbf{r}\mathbf{j}] d\tau$ в каждой элементарной ячейке кристалла могут быть отличны от нуля для ферромагнетиков и равны нулю для антиферромагнетиков.

*) Под средним атомным магнитным моментом ферромагнетика понимается отношение величины спонтанной намагниченности (проэкстраполированной до значений, соответствующих 0° K) к числу магнитно-активных атомов в единице объема. В случае антиферромагнетиков то же самое относится к спонтанной намагниченности магнитной подрешетки.

**) Экспериментальным доказательством спиновой природы магнетизма в металлах является известный результат гиромангнитных опытов (см., например, ⁸).

распределению электронов в изолированных атомах и ионах, а также в ионных или валентных соединениях. В связи с этим весьма важную роль приобретают исследования, как теоретические, так, особенно, и экспериментальные, по измерению форм-факторов для сечений рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в d -металлах (см., например, работу⁶⁴, где приведена подробная библиография таких исследований, и обзор⁵⁰), которые могут дать исчерпывающую информацию о фактическом виде электронной плотности в кристаллах переходных металлов. Однако в этом вопросе еще далеко не достигнута полная ясность*). Проблема электронной плотности в кристаллах тесно связана с задачей о расчете параметра обменного взаимодействия (интеграла обмена) в случае d -металлов. Здесь пока имеются лишь две грубейшие аппроксимации: расчет по элементарной зонной модели⁶ и по модели локализованных электронов, ведущей свое начало от работы Гейзенберга⁵ (см., например, работу⁶⁶, а также обзор⁵⁰). Конечно, эти аппроксимации не могут считаться сколько-нибудь удовлетворительными в количественном отношении. С другой стороны, без решения этой проблемы останется не разрешенным вопрос о критерии состояния с атомным магнитным порядком в d -металлах, т. е. не будет выяснен вопрос, почему в этих металлах столь редко реализуются такие состояния.

Важным также является вопрос об участии бывших валентных s -электронов в магнетизме d -металлов. Здесь возможны две формы участия этих электронов в магнитно-упорядоченных состояниях. Во-первых, благодаря их обменному взаимодействию с d -электронами, обладающими спонтанным моментом (так называемый s - d -обмен)⁶⁷, эти электроны будут поляризованы и поэтому будут вносить свой вклад в общий момент кристалла. Это, так сказать, пассивная роль s -электронов в ферромагнетизме d -металлов. Но, кроме того, мыслима и их более активная роль, а именно, их участие в косвенном обменном взаимодействии между d - d -электронами⁶⁸. Последний эффект, по-видимому, особенно важен в случае ферромагнетизма сильно разбавленных растворов d -металлов в «диамагнитных растворителях» (например, растворы Mn в меди, серебре и т. п.⁶⁹), когда ионы d -металла разъединены на расстояниях \sim десятка межатомных расстояний и о «прямом» их обмене говорить не приходится (подробнее см., например, обзор⁵⁰). Этот же эффект косвенного обмена через электроны проводимости, по-видимому, играет ведущую роль и в установлении ферромагнетизма в редкоземельных металлах, к рассмотрению магнитных свойств которых мы и переходим.

Б3. Состояния атомного магнитного порядка в переходных f -металлах. Среди естественных элементов в таблице Менделеева имеется всего 18 f -металлов, из них 14—редкоземельных (с недостроенным 4 f -слоем электронной оболочки атома) и 4 актиниды (с недостроенным 5 f -слоем). Опыт показывает, что почти все редкоземельные металлы при низких температурах либо ферромагнитны, либо антиферромагнитны, либо могут находиться как в ферро-, так и антиферромагнитном состоянии (конечно, в различных температурных интервалах). В отличие от d -металлов f -слои благодаря своему малому радиусу практически не испытывают эффекта кристаллической коллективизации, они ведут себя и в кристалле как локализованные образования. Здесь следует только, конечно, учитывать, что эти слои находятся в определенном окружении, на них действуют поля со стороны соседних атомов. Эти кристаллические поля обладают определенной симметрией, поэтому их действие может приводить к снятию вырождения «свободных»

*) Здесь достаточно упомянуть, например, о проходившей недавно дискуссии в связи с работой Вейсса и де-Марко⁶⁵ по измерению рентгеновских форм-факторов в d -металлах группы железа.

ионных состояний, что в свою очередь может приводить к изменению магнитных свойств (подробнее см., например, монографию Ван-Флека⁷⁰ или обзор⁵⁰). Исследования магнитных свойств редкоземельных металлов, по существу, только еще начинаются. Это объясняется тем, что до сих пор не удавалось получить эти металлы в достаточном количестве и в очень чистом состоянии. Однако их изучение таит в себе много интересного благодаря их специфической электронной структуре. Самым интересным в случае этих металлов является косвенный характер обменного взаимодействия между f -слоями с активным участием $6s$ -электронов проводимости *).

§ 3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Металлы, обладая непрерывным энергетическим спектром электронов проводимости, испытывают ускоряющий эффект со стороны внешнего электрического поля $E_{\text{внешн.}}$. Конечность электросопротивления, как уже отмечалось выше в § 1, определяется эффектами неупругого рассеяния электронов в кристаллах, при которых электроны передают накопленную в ускоряющем поле энергию решетке (тепло Джоуля — Ленца). Еще в рамках классической электронной теории металлов Друде — Лоренца¹, а также в работах Я. И. Френкеля² была получена известная формула для удельной электропроводности σ через атомные характеристики:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}, \quad (3.1)$$

где n — плотность электронов проводимости, m^* — их эффективная масса, e — заряд и τ — время релаксации (среднее время свободного пробега между столкновениями). Первые три величины характеризуют механические параметры носителя тока, определяемые из закона дисперсии и внутренней структуры частицы, а последняя — время релаксации — является чисто кинетической величиной, определяемой характером неравновесных статистических процессов, лежащих в основе явления электропроводности металлов. Таким образом, задача теории электропроводности металлов заключается, во-первых, в получении достаточно точного механического описания носителей тока в металлах (т. е. определения их энергетического спектра, или равновесной матрицы плотности и т. п.) и, во-вторых, в корректной постановке и достаточно точном решении чисто статистической (кинетической) задачи о поведении системы носителей тока, подверженных действию внешнего электрического поля, и взаимодействию внутри самой системы токоносителей, а также с другими частицами, образующими кристалл (ионными остовами, различными инородными включениями и т. п.). Расчет электропроводности (3.1), как и других кинетических коэффициентов (теплопроводности, эффекта Холла и т. п.), начиная с работ Лоренца¹, проводился обычно с помощью кинетического уравнения Больцмана¹⁴, где определяется функция распределения $f(\mathbf{k})$ носителей тока для неравновесных процессов при одновременном действии внешнего ускоряющего поля и «тормозящих» процессов столкновений. Это уравнение имеет для установившегося (стационарного) неравновесного процесса следующий общий вид:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{поле}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}} = 0; \quad (3.2)$$

*) Следует также считаться с возможностью возникновения косвенного обмена между электронами $4f$ -слоев при активном участии не только $6s$ -электронов проводимости, но и электронов внутренних спин-замкнутых $5s$ - и $5p$ -слоев⁷¹. О редкоземельных металлах см. обзоры^{19, 50, 72}.

первое слагаемое в левой части уравнений (3,2) («дрейфовый» член) определяет изменение функции распределения (равновесной) под действием внешнего электрического поля, а второе слагаемое описывает эффекты «столкновений», которые испытывают ускоряемые полем носители тока в металле. Для решения уравнения (3,2), т. е. нахождения неравновесной функции распределения и затем вычисления величины электрического тока по известной формуле Лоренца¹: $\mathbf{j} = e n \bar{\mathbf{v}}$ (где черта означает среднее статистическое значение от произведения $n\mathbf{v}$), необходимо раскрыть конкретный вид величин $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{поле}}$ и $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн.}}$. При этом в самом выводе кинетического уравнения делается ряд приближений, требующих в каждом конкретном случае своего обоснования (см. подробнее, например § 3, 8 гл. 6 и § 3 и 4 гл. 7 в монографии¹⁴, а также обзоры^{97, 98}).

Исходным пунктом для «вывода» кинетического уравнения является общее статистическое уравнение для матрицы плотности (представляющее собой аналог уравнения Лиувилля классической статистической механики; см., например, § 6 в монографии³⁷):

$$i\hbar \dot{\hat{u}} = \hat{\mathcal{H}} \hat{u} - \hat{u} \hat{\mathcal{H}}, \quad (3,3)$$

где \hat{u} — матрица (оператор) плотности квантовой системы, а $\hat{\mathcal{H}}$ — ее оператор Гамильтона *). Если в гамильтониане системы выделить член, зависящий от внешнего электрического поля, который имеет вид $-e(\mathbf{E}_{\text{внешн}} \sum_j \mathbf{r}_j)$, где \mathbf{r}_j — координаты частиц системы ($j=1, 2, \dots, N$), то уравнение (3,3) примет вид

$$i\hbar \dot{\hat{u}} = \hat{\mathcal{H}}' \hat{u} - \hat{u} \hat{\mathcal{H}}' + e\mathbf{E}_{\text{внешн}} \left[\left(\sum_j \mathbf{r}_j \right) \hat{u} - \hat{u} \left(\sum_j \mathbf{r}_j \right) \right]. \quad (3,4)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}'$ — часть гамильтониана без членов, содержащих внешнее поле, она в свою очередь распадается на аддитивную часть $\sum_j \hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{r}_j)$ и взаимодействие $\hat{V} = \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ между частицами. Далее, если от матрицы плотности для всей системы (зависящей от координат всех частиц) перейти к сокращенным матрицам плотности^{12, 39, 40} $\varrho(\mathbf{r})$, зависящей от одной координаты, и $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, зависящей от координат двух частиц, то уравнение (3,3) окончательно примет вид

$$i\hbar \dot{\hat{\varrho}} = \hat{\mathcal{H}}_0 \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \hat{\mathcal{H}}_0 + \text{Sp}_{\mathbf{r}'}(\hat{V} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \hat{V}) + e\mathbf{E}_{\text{внешн}} (\mathbf{r} \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \mathbf{r}), \quad (3,5)$$

где $\text{Sp}_{\mathbf{r}'}$ — след (шпур) оператора $(\hat{V} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \hat{V})$, при взятии которого суммирование по одной из координат, а именно \mathbf{r} , не производится. Появление в (3,5) «бинарной» матрицы плотности $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ выражает собой специфику системы взаимодействующих частиц. Как отмечено в предыдущем примечании, в работе⁷³ были указаны те приближения, которые обычно используются, чтобы из «точного» уравнения (3,5) получить кинетическое уравнение бальцмановского типа. Важнейшим предположением последнего является условие, что время между столкновениями τ (входящее, например, в формулу (3,1)) заметно превышает время продолжительности самого столкновения Δt . Как показали Пайерлс и Ландау (см.¹⁴), например, для «столкновений» электронов проводимости с тепловыми колебаниями

*) Вопрос о выводе кинетического уравнения в квантовой механике рассмотрен, например, в работе автора⁷³. Эти вопросы рассмотрены также в монографиях⁷⁴⁻⁷⁶.

кристаллической решетки время длительности столкновения $\Delta t = \frac{\hbar}{kT}$. Только при условии $\tau \gg \Delta t$ справедливы предположения, лежащие в основе вывода^{14, 73} кинетического уравнения из (3,3).

За последние годы, начиная с известных работ Боголюбова⁷⁴, начались систематические теоретические исследования по уточнению методов расчета кинетических коэффициентов в твердых телах, в том числе и электропроводности металлов. Остановимся кратко на перечислении некоторых из этих методов.

Прежде всего нужно упомянуть работы, в которых делаются попытки улучшить решение обычных кинетических уравнений, которыми пользуются в зонной теории металлов и которые впервые были использованы в работах Блоха¹⁵ и Пайерлса^{14, 16}. Однако эти работы вряд ли можно считать очень плодотворными, поскольку в них не устранены исходные грубые предположения, лежащие в самом методе больцмановского кинетического уравнения, используемого в элементарной зонной теории металлов.

Представление об этом направлении читатель может получить в работе Макдональда, Уайта и Вудса⁷⁷, где приведены библиография соответствующих статей и сравнение теоретических расчетов с опытными данными для электропроводности щелочных металлов.

Физически гораздо более интересным и последовательным является направление, связанное с уточнением самого исходного кинетического уравнения. Здесь прежде всего следует отметить уже упомянутые выше работы Боголюбова⁷⁴, а также Климонтовича и Темко⁷⁸, Силина⁷⁹, Елеонского, Зырянова и Силина⁸⁰. Существенным в этих работах является более корректный учет бинарной функции распределения, а также более точный расчет интегралов столкновений без предположения о малости внешнего поля. Безусловно, этот метод улучшения кинетической трактовки статистических явлений в кристаллах является очень перспективным.

Очень важное направление в статистической механике необратимых процессов было положено работами Кубо и Томита⁸¹ и Кубо⁸². В этих работах был предложен метод, в котором формально не вводится кинетическое уравнение, а производится определение неравновесных кинетических коэффициентов непосредственно с помощью матрицы плотности, которая описывает неравновесную систему взаимодействующих частиц (в случае электропроводности металлов это электронно-фононная система). Удобство метода Кубо—Томита заключается в том, что он позволяет просто найти обобщенное распределение Гиббса для неравновесной системы, а затем использовать все преимущества универсального гиббсовского метода на случай необратимых процессов. Метод Кубо специально для случая электропроводности был использован в работах Накано⁸³, Клингера⁸⁴, Ван-Хове и Фербовена⁸⁵.

Другой вариант теории неравновесных процессов в твердых телах был развит в работах Ван-Хове⁸⁶ и Кона и Латтинджера⁸⁷. В этом методе также отказываются от использования кинетического уравнения типа Больцмана. Делается попытка решить уравнение типа (3,4) для матрицы плотности с помощью теории возмущения (в линейном приближении по полю), в которой учитывается затухание. Эта методика позволяет получить более общее уравнение переноса, учитывающее часть недиагональных элементов матрицы плотности (которые отбрасываются при получении обычного кинетического уравнения, см.⁷³). Особенно привлекательным такой подход является в тех случаях, когда необходим учет высших членов по взаимодействию носителей тока с рассеивателями в ряду теории возму-

щения (например, в случае расчета аномального эффекта Холла в ферромагнетиках⁸⁸).

Заметим также, что, по существу, метод Кубо эквивалентен методу температурных функций Грина (см. по этому вопросу § 4 в обзоре⁴³). В работе Константинова и Переля⁸⁹ в рамках метода температурных функций Грина⁴⁵ была также использована диаграммная техника квантовой электродинамики¹⁸ для расчета кинетических коэффициентов.

Таково вкратце положение дела с методической стороны. Перечислим теперь также очень бегло основные результаты, полученные в теории электропроводности металлов.

Для случая нормальных (непереходных) металлов еще в рамках зонной теории были решены два конкретных важнейших вопроса о температурной зависимости фононной части электросопротивления этих металлов. А именно, для области высоких температур $T > \theta_D$, где θ_D — температура Дебая металла, был получен линейный закон $\rho = \alpha T$. Этот результат был получен еще Я. И. Френкелем⁴ из элементарных соображений о том, что сечение рассеяния электронов на колебаниях решетки пропорционально квадрату амплитуды последних, которая в свою очередь пропорциональна средней энергии $\sim kT$. Отсюда и находим для вероятности рассеяния $1/\tau \sim T$, а в силу (3,1) получаем линейный рост с температурой для удельного электросопротивления $\rho \sim \alpha T$. В области низких температур ($T \ll \theta_D$) получается иной результат, найденный в работах Блоха¹⁵ и Пайерлса^{14,16} и связанный с квантовой статистикой ферми- и бозе-частиц. С одной стороны, сечение рассеяния пропорционально изменению числа фононов с температурой, которое при $T \ll \theta_D$ пропорционально кубу температуры $\sim T^3$. Кроме того, эффективность каждого столкновения меняется пропорционально квадрату температуры, поэтому сечение рассеяния или $1/\tau$ меняется $\sim T^5$. Отсюда и следует, что в области низких температур фононная часть электросопротивления непереходных металлов меняется по закону T^5 . Эти оба вывода имеют общий характер и не связаны с какими-либо грубыми модельными представлениями. Однако кроме фононной части электросопротивления в реальных металлах имеют место и другие механизмы рассеяния электронов проводимости, вносящие свой вклад в электросопротивление. Здесь прежде всего следует упомянуть механизм рассеяния на нетепловых дефектах решетки (чужеродные атомы, вакансии в узлах решетки, дислокации и т. п.). В таком механизме всегда присутствует заметная атермическая часть, вносящая основной вклад в так называемое остаточное электросопротивление металлов, которое получается экстраполяцией кривой $\rho(T)$ на $T = 0^\circ \text{ К}$. Большой интерес также представляет и температурно зависимая часть электросопротивления, обусловленная указанным механизмом рассеяния (на искажениях решетки). Эта температурная зависимость может определяться, во-первых, некоторой интерференцией фононного и примесного механизма рассеяния⁹⁰, а также тем фактом, что величина, потенциал и характер распределения искажений кристаллической решетки могут меняться с температурой⁹¹.

Рассмотрен также вопрос об отклонении от закона Ома в металлах при сильных полях и плотностях тока. Этому вопросу, например, посвящена работа Шабанского^{92 *}.

*) Мы не имеем возможности даже перечислить названия всех результатов, полученных в теории электропроводности металлов. Упомянем только некоторые из них, представляющие общий физический интерес. Прежде всего, как уже отмечалось в § 2, п. АЗ, из фермиевского характера системы электронов проводимости вытекает возможность осцилляционных эффектов для кинетических коэффициентов металлов, в том числе и для электропроводности. Этот эффект и был на опыте открыт Шубнико-

Из опыта известно, что электропроводность жидких металлов мало отличается от электропроводности твердых кристаллических металлов. Только в точке плавления имеет место скачок электропроводности, связанный со скачком удельного объема металла в этой точке превращения. Ландау и Компанеев⁹³ отметили необходимость для случая жидких металлов различать электросопротивление при постоянном объеме и постоянном давлении. Первый квантовомеханический расчет электросопротивления для жидких металлов был проведен в работе Шубина⁹⁴. В этой работе было показано, что электрон проводимости в поле неперiodического почти однородного потенциала будет вести себя как электрон в слабо-периодическом потенциале («почти-свободный электрон» в зонной теории¹⁴). В работе также показано, что если тепловое движение в жидком металле рассматривать как малые колебания около положений устойчивого равновесия, то (несмотря на хаотичность расположения центров колебаний) удельное сопротивление должно изменяться с температурой по линейному закону $\rho \sim T$. Кроме того, был указан еще один механизм рассеяния электронов на ионах решетки путем непосредственного рассеяния, который объясняет добавочное остаточное сопротивление жидких металлов. Температурная зависимость этого вклада в электросопротивление имеет также линейный характер $\rho \sim T$. Дальнейшее развитие теории электросопротивления жидких металлов получила в работе Зырянова⁹⁵, который, используя плазменную модель металла и свои расчеты обычной фононной части электросопротивления (см. его работу³⁴), учел рассеяние электронов проводимости на «мелкомасштабных» (релаксационных) флуктуациях ионной решетки и получил количественное объяснение температурной зависимости электросопротивления жидких металлов и ее скачка в точке плавления.

Были проведены также исследования по расчету электросопротивления металлических неупорядоченных и упорядочивающихся сплавов. Мы не имеем возможности останавливаться здесь на этом интересном вопросе и отсылаем читателя к обобщающей монографии по этой проблеме, недавно написанной А. А. Смирновым⁹⁶.

Существенными особенностями относительно электросопротивления обладают также переходные металлы. Эти особенности связаны, во-первых, со сложным характером электронной системы этих металлов (участие в системе электронов проводимости, кроме бывших валентных электронов, также электронов недостроенных d -слоев), и, во-вторых, с добавочными возможностями рассеяния на внутренних (d - и f -) слоях электронной оболочки атомов и на их спиновых состояниях. Более подробный обзор этого вопроса можно найти в статье автора и Изюмова⁵⁰.

В заключение можно констатировать, что теория электропроводности и магнитных свойств металлов, так же как и их экспериментальное изучение, получила весьма широкое развитие после работ Я. И. Френкеля, заложивших основы этой области современной физики твердых тел.

вым и де-Хаазом¹⁰²; наиболее полное теоретическое объяснение это явление нашло в рамках метода И. М. Лифшица¹⁰³. Большое внимание уделяется зависимости электропроводности металлов от частоты внешнего переменного электромагнитного поля. Особое внимание было уделено изучению открытого явления аномального скин-эффекта в металлах¹⁰⁴, который возникает, когда длина свободного пробега (при достаточно низких температурах и высоких частотах) становится сравнимой и больше глубины скин-слоя. В связи с этим приобрели интерес исследования электропроводности с учетом пространственно-временной дисперсии в металле¹⁰⁵. Производился также учет влияния электрон-электронных столкновений на электросопротивление металлов. Проведенные расчеты показывают, что добавочная часть в электросопротивлении, обусловленная этими столкновениями, зависит от температуры по закону T^2 (см., например, § 5 в гл. 6 монографии¹⁴).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Лоренц, Теория электронов, Л.—М., Гостехиздат, 1934, гл. I, пп. 47—50 и примечания 28, 29.
2. Я. И. Френкель, Ж. Русск. Физ.-Хим. О-ва, часть физ. 56, 505 (1924); см. также Z. Phys. 26, 117 (1924).
3. Я. И. Френкель, Сб. Atti del Congressi Internazionale dei Fisici Como (Bologna), 1927, Spt. IV, стр. 66; см. также Я. И. Френкель, Z. Phys. 47, 819 (1928); Френкель и Миролюбов, Z. Phys. 48, 835 (1928).
4. Я. И. Френкель, Z. Phys. 49, 31 (1928).
5. W. Heisenberg, Z. Phys. 49, 619 (1928).
6. F. Bloch, Z. Phys. 57, 545 (1929); E. Stoner, Repts. Progr. Phys. (London) 11, 43 (1948); E. P. Wohlfarth, Revs. Mod. Phys. 25, 211 (1953); J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537, 931 (1936); Revs. Mod. Phys. 25, 199 (1953).
7. Я. Г. Дорфман и Я. И. Френкель, Nature 126, 274 (1930).
8. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм. М.—Л., Гостехиздат, 1948; С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме. М., Гостехиздат, 1953.
9. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 3-е изд., М., Физматгиз, 1958.
10. Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, т. II. М.—Л., Изд. АН СССР, 1958, раздел I, стр. 21—227.
11. Я. И. Френкель, УФН 30, 11 (1946).
12. С. В. Вонсовский, УФН 48, 289 (1952).
13. В. И. Архаров, С. В. Вонсовский, Сб. «Советская металлургия за 40 лет». Изд. ВИНТИ, М., 1958, стр. 406.
14. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердого тела. М., ИЛ, 1956; см. также Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела. М.—Л., Гостехиздат, 1949; Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов. Л.—М., ОНТИ, 1937.
15. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928); см. также Н. Bethe, Ann. d. Phys. 87, 55 (1928).
16. R. Peierls, Ann. d. Phys. 4, 121 (1930).
17. B. Segarhin, Halbleiterprobleme 2, 40 (1955).
18. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, 2-е изд., М., Физматгиз, 1959; Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантовых полей. М., Гостехиздат, 1957.
19. D. H. Parkinson, Repts. Progr. Phys. (London) 21, 226 (1958); J. G. Daunt, Progr. Low Temper. Phys., vol. I (Amsterdam), 1955, стр. 202.
20. W. Pauli, Z. Phys. 41, 91 (1927).
21. Л. Д. Ландау, Z. Phys. 64 (1930).
22. В. Л. Бонч-Бруевич, УФН 56, 55 (1955).
23. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, УФН 69, 419 (1959).
24. а) Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 30, 1058 (1956); б) А. А. Абрикосов, И. М. Халатников, УФН 66, 177 (1958).
25. В. Н. Силин, ЖЭТФ 33, 495 (1957).
26. С. В. Вонсовский, Тр. Ин-та физ. металлов АН СССР, Изд. АН СССР, вып. 20, 13 (1958).
27. Д. тер Хаар, Введение в физику систем многих частиц. М., ИЛ, 1961.
28. В. А. Фок, Z. Phys. 61, 126 (1930); Д. Хартри, Расчеты атомных структур. М., ИЛ, 1961; R. K. Nesbet, Revs. Mod. Phys. 33, 28 (1961).
29. К. А. Врускнер, Phys. Rev. 96, 508 (1954); 97, 1353; 100, 36 (1955); К. А. Врускнер, R. J. Eden, N. C. Francis, Phys. Rev. 99, 76 (1955); К. А. Врускнер, C. A. Levinson, Phys. Rev. 97, 1344 (1955); К. А. Врускнер, C. A. Levinson, H. M. Mahmoud, Phys. Rev. 95, 217 (1954); К. А. Врускнер, K. Sawada, Phys. Rev. 106, 1117, 1128 (1957).
30. С. В. Вонсовский, Сб. памяти С. И. Вавилова, М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 363.
31. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 2-е изд., М.—Л., Гостехиздат, 1949.
32. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 82, 625 (1951); 92, 609 (1953); D. Pines, D. Bohm, Phys. Rev. 85, 338 (1952); D. Pines, Phys. Rev. 92, 626 (1954).
33. Д. Н. Зубарев, ЖЭТФ 25, 548 (1953); 29, 88 (1955); ДАН СССР 95, 757 (1954).
34. П. С. Зырянов, ЖЭТФ 25, 441 (1953).
35. S. Tomonaga, Progr. Theor. Phys. 5, 544 (1950); 13, 467, 482 (1955).
36. D. Pines, Solid State Phys. 1, 367 (1955).
37. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
38. D. ter Haar, Repts. Progr. Phys. (London) 24 (1960) (Preprint).

39. R. McWeeny, *Revs. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
40. U. Fano, *Revs. Mod. Phys.* **29**, 74 (1957).
41. C. Herring, *J. Appl. Phys.* **31**, 3 (1960).
42. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **119**, 1153 (1960).
43. Д. Н. Зубарев, *УФН* **71**, 71 (1960).
44. А. И. Алексеев, *УФН* **73**, 41 (1961).
45. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, *Метод функций Грина в статистической механике*. М., Физматгиз, 1961.
46. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, *ДАН СССР* **126**, 53 (1959); С. В. Тябликов, *Укр. матем. ж.* **11**, 287 (1959).
47. Сб. «Проблемы современной физики» (Квантовая теория поля), вып. 3, 1955; см. также Ю. Швингер, *Теория квантованных полей*, М., ИЛ, 1956.
48. В. Л. Бонч-Бруевич, *ДАН СССР* **105**, 689 (1955); *ЖЭТФ* **28**, 121 (1955); **30**, 342; **31**, 254, 522 (1956); **36**, 924 (1959); *Физ. мет. и металловед.* **4**, 546 (1957); **6**, 590, 769 (1958); **7**, 174 (1959); *ДАН СССР* **124**, 1233; **126**, 539; **129**, 529 (1959); В. Л. Бонч-Бруевич, Ш. М. Коган, *Ann. Phys.* **9**, 125 (1960); А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **32**, 399 (1957); В. М. Галицкий и А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**, 159 (1958).
49. Сб. «Вопросы квантовой теории многих тел», под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, М., ИЛ, 1959.
50. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *УФН* (1962) (будет опубликовано).
51. M. R. Schafroth, *Solid State Phys.* **10**, 295 (1960).
52. Сб. «Теория сверхпроводимости». М., ИЛ, 1960.
53. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, *Новый метод в теории сверхпроводимости*, М., Физматгиз, 1958.
54. С. П. Шубин и С. В. Вонсовский, *Phys. Z. UdSSR* **7**, 292 (1935); **10**, 348 (1936); *Тр. Ин-та физ. металлов АН СССР*, вып. **12**, 9 (1949); С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, *ЖЭТФ* **35**, 1447 (1958); **36**, 1259 (1959).
55. R. Schumacher, T. Carver, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **95**, 1089 (1954).
56. Cm. D. Shoenberg, *Prog. Low Temper. Phys.*, vol. 2 (Amsterdam), 1957, стр. 226—235.
57. И. М. Лифшиц, А. М. Росевич, *ЖЭТФ* **29**, 730 (1955); *ДАН СССР* **96**, 963 (1954); И. М. Лифшиц, А. В. Погорелов, *ДАН СССР* **96**, 1143 (1954).
58. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **121**, 1251 (1961).
59. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934); *Trans. Farad. Soc.* **34**, 678 (1938).
60. M. Shimizu, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 376 (1960).
61. C. J. Kriessman, H. B. Callen, *Phys. Rev.* **94**, 837 (1954).
62. C. G. Shull, M. K. Wilkinson, *Revs. Mod. Phys.* **25**, 100 (1953); C. G. Shull, *J. phys. et radium* **20**, 169 (1959).
63. A. B. Lidiard, *Proc. Phys. Soc.* **A66**, 1188 (1953); *Proc. Roy. Soc.* **A224**, 161 (1954); E. W. Elcock, *Proc. Phys. Soc.* **A67**, 295 (1954); J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, *J. Appl. Phys.* **32**, 325 (1961), New York, Novemb., 14—17 (1960).
64. R. E. Watson, A. J. Freeman, *Acta Crystallogr.* **14**, 27 (1961).
65. R. J. Weiss, J. J. de Marco, *Revs. Mod. Phys.* **30**, 59 (1958); *Phys. Rev. Lett.* **2**, 148 (1959); B. W. Batterman, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 47 (1959); *Phys. Rev.* **115**, 81 (1959); Y. Komura, Y. Tomiie, R. Nathans, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 268 (1959); *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1434 (1960); B. W. Batterman, D. R. Chipman, J. J. de Marco, *Phys. Rev.* **122**, 68 (1961).
66. R. Stuart, W. Marshall, *Phys. Rev.* **120**, 353 (1960); A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **124**, 1439 (1961).
67. С. В. Вонсовский, *ЖЭТФ* **16**, 981 (1946).
68. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
69. J. Owen, M. Browne, V. Arp, A. F. Kip, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 85 (1956).
70. J. H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.
71. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *Физ. мет. и металловед.* **10**, 321 (1960).
72. F. H. Spedding, S. Legvold, A. H. Daane, L. D. Jennikses, *Progr. Low Temper. Phys.* (Amsterdam), vol. 2, 1957, стр. 368.
73. С. В. Вонсовский, *ЖЭТФ* **16**, 908 (1946).
74. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, М., Гостехиздат, 1946.
75. R. C. Tolmen, *The principles of statistical mechanics*, Oxford, 1938.
76. D. ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics*, New York, 1954; Д. тер Хаар, *УФН* **59**, 619, **60**, 3 (1956).

77. D. K. C. MacDonald, G. K. Whith, S. B. Woods, Proc. Roy. Soc. A235, 358 (1956).
 78. Ю. Л. Климонтович, С. В. Темко, ЖЭТФ 33, 132 (1957).
 79. В. П. Силин, Физ. метал. и металловед. 11, 805 (1961); ЖЭТФ 40, 1768 (1961).
 80. В. М. Елеонский, П. С. Зырянов, В. П. Силин, Физ. метал. и металловед. 11, 955 (1961); см. также ЖЭТФ 42 (1961) (в печати).
 81. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan 9, 888 (1954).
 82. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
 83. Н. Накао, Progr. Theor. Phys. 15, 145 (1957).
 84. М. И. Клингер, Физ. тв. тела 1, 861 (1959); А. Г. Самойлович, М. И. Клингер, Л. Л. Коренблит, Физика тв. тел, вып. 2, М., Изд-во АН СССР, М.—Л., 1959, стр. 121.
 85. L. Van Hove, E. Verboven, Physica 27, 418 (1961).
 86. L. Van Hove, Physica, 21, 517 (1956); 23, 441 (1957).
 87. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 108, 590 (1957); 109, 892 (1958).
 88. R. Karplus, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
 89. С. В. Константинов, В. И. Перель, ЖЭТФ 37, 786 (1959); 39, 197 (1960).
 90. А. А. Смирнов, ЖЭТФ 4, 229 (1934);
 91. J. W. Corbett, R. M. Welker, Phys. Rev. 117, 970 (1960).
 92. В. П. Шабанский, ЖЭТФ 31, 657 (1956).
 93. Л. Д. Ландау, А. Компанеец, Электропроводность металлов, Харьков, 1935.
 94. С. П. Шубин, ЖЭТФ 3, 461 (1933).
 95. П. С. Зырянов, ЖЭТФ 29, 334 (1955).
 96. А. А. Смирнов, Теория электросопротивления сплавов, Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
 97. F. J. Blatt, Solid State Phys. vol. 4, New York, 1957, стр. 199.
 98. H. W. Lewis, Solid State Phys., vol. 7, New York, 1958, стр. 353.
 99. Г. Р. Хуцшвили, УФН 71, 9 (1960).
 100. W. D. Knight, Solid State Phys. 2, 93 (1956).
 101. Р. Л. Мессбауэр, УФН 72, 658 (1960); Ф. Л. Шапиро, УФН 72, 685 (1960); R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
 102. Л. В. Шубников, W. de Haas, Proc. Amsterdam Acad. 33, 418 (1930).
 103. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, ЖЭТФ 33, 88 (1957).
 104. См., например, обзор в сб. «Физика низких температур». М., ИЛ, 1959, стр. 153.
-