



2.3. Некоторые применения квантовой механики в макрофизике. Электронная теория твердых тел

Работа, в которой был сделан первый шаг по реабилитации классической электронной теории Друде-Лоренца, изложенной нами в п. 1.9, принадлежит советскому физiku Я.И. Френкелю. Именно он в 1924 году разработал так называемую теорию «блуждающих» электронов. По его мнению, металлический пар в нормальном состоянии – это совокупность нейтральных атомов, испытывающих относительно редкие столкновения; электронов проводимости в металлическом газе нет, газ является диэлектриком. Однако наружные – валентные – электроны в атомах металла связаны с ионными остовами слабее, чем в атомах неметаллических твердых тел. По представлению Бора-Зоммерфельда орбиты валентных электронов атомов металлов имеют форму вытянутого эллипса. При сближении атомов, которое происходит при конденсации металлического пара в жидкий металл, а потом и в кристалл, среднее расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке металла становится по величине порядка большого диаметра эллиптических «орбит» валентных электронов или даже меньше. Поэтому эти орбиты могут сильно перекрываться и не остаются прочно связанными с каким-то одним ионным остовом. Появляется большая вероятность, что валентные электроны начинают легко переходить по перекрывающимся орбитам от одного ионного остова к соседнему и дальше.

Таким образом, валентные электроны при конденсации металлического пара превращаются в «блуждающие», которые Френкель и отождествил с электронами проводимости. Он предположил, что каждый из них, освободившись от «опеки» отдельного ионного остова, сильнее связывается со всей кристаллической решеткой (здесь он впервые правильно подошел к объяснению металлической связи). Далее им был решен вопрос о скорости блуждающих электронов. В изолированных атомах скорость валентных электронов на орбите по теории Бора была порядка 10^8 см/сек. При превращении электронов в блуждающие скорость не уменьшается, а даже увеличивается, что связано со скрытой теплотой возгонки, которая, как показывает опыт, составляет порядка 20–40 ккал/мольК. На один атом это дает, после деления на число Авогадро,



энергию порядка 1 эВ. Поскольку энергия валентного электрона в атоме равна около 7 эВ, отсюда получается увеличение скорости для блуждающих электронов на 10% по сравнению с валентным электроном в изолированном атоме. Заметим, что такую скорость мы принимали в п. 1.9, когда рассчитывали среднюю длину свободного пробега электрона проводимости в классической теории Друде.

Главным положительным результатом теории блуждающих электронов по Френкелю была «ликвидация катастрофы» с теплоемкостью в классической электронной теории металлов. Дело в том, что блуждающие электроны, благодаря большой скорости уже при своем рождении, при 0 К оказывались эффективно «нагретыми» до очень высокой температуры порядка 10^4 – 10^5 К, а обычный нагрев металла до комнатных температур порядка 300 К и выше меняет их энергию всего лишь на несколько процентов. Блуждающие электроны поэтому практически не участвуют в тепловом движении внутри металла и не влияют заметно на его теплоемкость. Количественно этот вывод был строго подтвержден А. Зоммерфельдом в последующей квантовой электронной теории свободных электронов в металле, которую он разработал в 1928 году.

Исходя из своих представлений, Френкель вывел все формулы, которые ранее получил Друде. Из-за межэлектронного взаимодействия движения блуждающих электронов оказываются связанными, в результате чего место, освобожденное одним из них, сразу же замещается другим, так что плотность электронов проводимости остается постоянной. Электрон проводимости движется как бы по огромной «орбите», распространенной по всему объему кристалла. Нарушения правильности ионной решетки металла, например, из-за тепловых колебаний ионов при $T > 0$ К «ломают» эту орбиту на участки, в среднем равные средним длинам свободного пробега l . Френкель даже смог получить правильную температурную зависимость удельной электропроводности $\sigma(T)$ при комнатных температурах и правильно оценить порядок величины удельной электропроводности для типичных металлов. Более точная квантовая теория электронов проводимости была разработана через четыре года после работы Френкеля и им самим, и, главным образом, Зоммерфельдом, который учел требования принципа Паули и использовал основные положения квантовой статистики Ферми-Дирака.



Рассмотрим систему из N электронов проводимости как систему свободного газа невзаимодействующих фермионов. Тогда волновая функция электрона проводимости имеет вид плоской волны с энергией, которая является квадратичной функцией импульса \mathbf{p} :

$$\varepsilon = p^2/2m \quad (3.1)$$

В достаточно большом кристалле импульс меняется практически непрерывно, и поэтому энергетический спектр свободного электрона (3.1) будет тоже непрерывным. Подсчитаем число состояний, в которых электроны проводимости обладают значениями импульса в пределах от p до $p + dp$, при всех возможных направлениях вектора \mathbf{p} . Этим состояниям в p -пространстве соответствует совокупность фазовых точек, заполняющих шаровой слой объема $4\pi p^2 dp$ (Рис.59а), который, в силу формулы (3.1), равен:

$$2^{5/2}\pi m^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon. \quad (3.2)$$

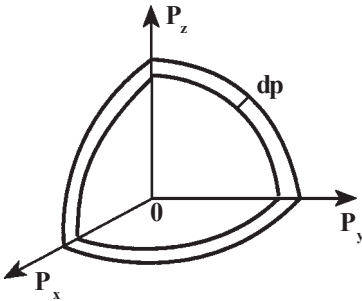


Рис. 59а. К расчету объема шарового слоя в пространстве импульсов.

Чтобы найти плотность состояний (число состояний, приходящихся на единичный интервал энергий) $g(\varepsilon)$, нужно разделить объем слоя на объем элементарной фазовой ячейки $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$, определяемый из соотношения неопределенностей Гейзенберга, которое имеет вид:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z \sim h^3 \quad (3.3)$$

Неопределенность местоположения, т.е. $\Delta x \Delta y \Delta z$, в данном случае равна всему объему металла, в котором находится электрон проводимости, т.е. V . Поэтому точность определения импульса, т.е. величина элементарной фазовой ячейки в p -пространстве, согласно (3.3), будет равна:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3/V. \quad (3.4)$$



Умножая частное от деления формулы (3.2) на формулу (3.4) и на 2 для учета спинового вырождения в отсутствии внешнего магнитного поля, будем иметь:

$$g(\epsilon) = 8\pi(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}V/h^3. \quad (3.5)$$

Для нахождения функции распределения $F(\epsilon)$ электронов проводимости по состояниям с различной энергией ϵ необходимо (3.5) умножить на среднее значение числа заполнения состояний с данным значением энергии при температуре T , которое мы обозначим через $\bar{n}(\epsilon)$. Эта величина в квантовой статистике Ферми-Дирака, которой подчиняются все фермионы, в том числе электроны проводимости, равна:

$$\bar{n}(\epsilon) = \{\exp[(\epsilon - \zeta(T))/k_B T] + 1\}^{-1}. \quad (3.6)$$

Таким образом, функция распределения (число электронов с данной энергией) равна

$$F(\epsilon) = 4\pi(2m)^{3/2}V\epsilon^{1/2}h^{-3} \{\exp[(\epsilon - \zeta(T))/k_B T] + 1\}^{-1}, \quad (3.7)$$

где $\zeta(T)$ называется *химическим потенциалом электронного газа*. Под этой величиной понимается термодинамическая функция состояния, определяющая изменения термодинамических функций при изменении числа частиц в системах на 1 и необходимая для описания свойств систем с переменным числом частиц. Ее можно определить из условия постоянства полного числа частиц, т.е. полного числа электронов проводимости в рассматриваемом образце металла:

$$N = \int F(\epsilon)d\epsilon.$$

Прежде всего рассмотрим случай абсолютного нуля температур, когда электроны проводимости находятся в основном состоянии с наименьшим значением энергии. В классической физике все электроны собрались бы в центральной ячейке, т.е. в начале координат p -пространства с нулевой энергией. Однако в квантовой статистике Ферми-Дирака это запрещено принципом Паули, и электроны могут лишь наиболее плотно заполнить ячейки в p -пространстве вокруг нулевой точки с $\epsilon = 0$, чтобы их суммарная энергия E была бы минимальной. Заполненный таким образом электронами проводимости объем в p -пространстве при квадратичном законе дисперсии (3.1) имеет вид шара с изоэнергетической сферической поверхностью, называемой *поверхностью Ферми*. При более слож-



2.3. Некоторые применения квантовой механики....

ном законе дисперсии, чем квадратичный типа (3.1), форма Ферми-поверхности может быть отличной от сферической. Этой поверхности и соответствует предельная при $T = 0$ К энергия Ферми $\varepsilon_\phi = \varepsilon_{o,max}$, ее величина определяется плотностью электронов проводимости $n = N/V$. Действительно, объем сферы Ферми, занятый электронами проводимости по два в ячейке из-за спинового вырождения, равен $(4\pi/3)p_{o,max}^3$, где $p_{o,max}$ – наибольшая величина импульса электрона проводимости при $T = 0$ К, т.е. она равна импульсу Ферми p_ϕ . Разделив этот объем на объем ячейки (3.4), получим:

$$4\pi p_\phi^3 / 3\mathcal{V}^3 = N/2. \quad (3.8)$$

Тогда импульс Ферми

$$p_\phi = \mathcal{V}(3\pi^2 n)^{1/3},$$

а соответствующие значения энергии и скорости электронов

$$\begin{aligned} \varepsilon_\phi &= (\mathcal{V}^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}, \\ v_\phi &= p_\phi/m = (\mathcal{V}/m)(3\pi^2 n)^{1/3}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Если для плотности электронов проводимости взять значение $n \sim 10^{22} \text{см}^{-3}$, то для ε_ϕ получаем величину порядка 1–10 эВ, а для скорости $v_\phi \sim 10^8 \text{см/сек}$.

Выясним теперь вид функций $F(\varepsilon)$ и $\bar{n}(\varepsilon)$ при $T = 0$ К. Из (3.6) видно, что $\bar{n}(\varepsilon)$ будет существенно зависеть от знака разности $\varepsilon - \zeta_o$, где ζ_o – значение химического потенциала при $T = 0$ К:

$$\text{при } \varepsilon < \zeta_o \text{ имеем } \lim \exp[(\varepsilon - \zeta_o)/k_B T] = 0 \text{ и } \bar{n}(\varepsilon) = 1,$$

$$\text{при } \varepsilon > \zeta_o \text{ } \lim \exp[(\varepsilon - \zeta_o)/k_B T] = 0 \text{ и } \bar{n}(\varepsilon) = 0.$$

Таким образом, при $\varepsilon = \zeta_o$ показатель степени у $\exp[(\varepsilon - \zeta_o)/k_B T]$ меняет знак и $\bar{n}(\varepsilon)$ скачком изменяется от 1 к 0 (рис. 59б). Соответствующую разрывную кривую называют *ступенькой Ферми*. Отсюда следует, что при $T = 0$ К химический потенциал ζ_o равен энергии Ферми: $\zeta_o = \varepsilon_\phi$. Функция распределения $F(\varepsilon)$ при $T = 0$ К, в силу (3.7), равна (рис. 59в)

$$F(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \text{при } \varepsilon > \zeta_o, \\ 4\pi(2m)^{3/2} \mathcal{V} \mathcal{V}^{-3} \varepsilon^{1/2}, & \text{при } \varepsilon < \zeta_o. \end{cases} \quad (3.10)$$

Средняя энергия электрона проводимости может быть вычислена с помощью функции распределения $F(\varepsilon)$:

$$\bar{\varepsilon} = (3/5)\varepsilon_\phi = (3/5)\zeta_o. \quad (3.11)$$

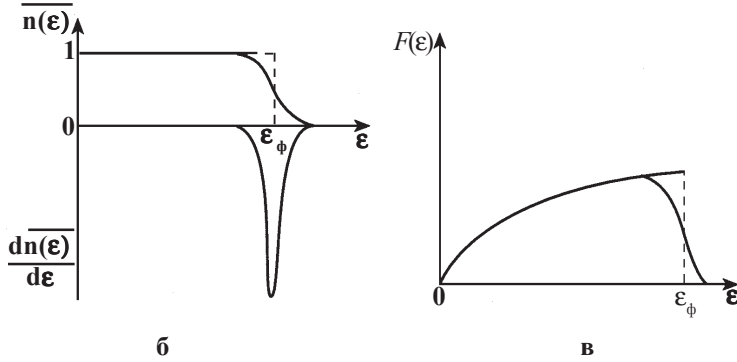


Рис. 59 б, в. Зависимость от энергии среднего статистического числа состояний $\bar{n}(\epsilon)$ и функции распределения $F(\epsilon)$ при $T = 0$ К и $T > 0$ К.

Отметим, что в классической теории при $T = 0$ К эта энергия была бы равна нулю. Значение же энергии (3.11) можно достигнуть лишь при очень высокой температуре, так называемой эффективной температуре вырождения квантового электронного газа $\Theta_{эл}$, которая определяется по формуле:

$$\bar{\epsilon} = 3k_B \Theta_{эл} / 2.$$

Принимая для энергии Ферми величину порядка $10^{-11} - 10^{-12}$ эрг, получаем:

$$\Theta_{эл} \sim 10^4 - 10^5 \text{ К.}$$

Итак, благодаря принципу Паули и статистике Ферми-Дирака, при всех температурах, значительно меньших температуры вырождения $\Theta_{эл}$, наблюдается существенное отклонение в статистическом поведении газа электронов проводимости металла от предсказаний классической теории. Классическое поведение можно было бы ожидать лишь при условии, что $T \geq \Theta_{эл}$, однако $\Theta_{эл}$ превосходит для всех реальных металлов не только температуру плавления, но и температуру испарения металла. Только при малых концентрациях электронов проводимости, например, в полупроводниках при низких температурах, электроны проводимости можно приближенно описывать и классически.

Рассмотрим теперь случай низких температур, отличных от абсолютного нуля $T > 0$ К, но еще гораздо меньших, чем температура вырождения, т.е. $T \ll \Theta_{эл}$. Воспользуемся



математическим приемом разложения в ряд по степеням малого параметра $T/\Theta_{эл}$, который применяют при количественных расчетах. Выясним, как изменится вид функций $\bar{n}(\epsilon)$ и $F(\epsilon)$ по сравнению со случаем $T = 0$ К (рис. 59б и в). С ростом T электроны будут занимать свободные ячейки в p -пространстве вне поверхности Ферми, а под ней останутся пустые места («дырки»), так что поверхность Ферми начнет «размываться». Ширина слоя размытия поверхности (см. рис. 59б, в) будет относиться к радиусу сферы Ферми, который был при $T = 0$ К, как T к $\Theta_{эл}$. Таким образом, при $T > 0$ К на кривых рис. 59б и в в местах разрыва при $\epsilon = \zeta_0$ появятся, хотя и резкие, но теперь уже непрерывные спады, которые называются «максвелловскими хвостами».

При температурах, отличных от абсолютного нуля, но еще достаточно далеких от температуры вырождения электронного газа, из простого анализа формул (3.6) и (3.7) следует, что кривые таких «хвостов» при $\epsilon \rightarrow \infty$ всегда стремятся к нулю. При $\epsilon = 0$ функция $\bar{n}(\epsilon) = 1$, а функция $F(\epsilon) = 0$ (если $\zeta > k_B T$). При $\epsilon = \zeta$ имеем $\exp(\epsilon - \zeta)/k_B T = 1$ и, следовательно, в точке перегиба на максвелловских хвостах обеих кривых имеем $\bar{n}(\zeta) = 1/2$ и $F(\zeta) = g(\zeta)/2$. Величина $\zeta(T)$ оказывается несколько меньше, чем ζ_0 .

По мере приближения температуры к температуре вырождения размытие кривых должно расти, а в пределе $T \rightarrow \Theta_{эл}$ обе кривые превращаются в функции классической статистики Максвелла.

Следуя Френкелю, можно ввести плотность возбужденных электронов проводимости над поверхностью Ферми n_T , которая в первом приближении относительно указанного выше малого безразмерного параметра равна:

$$n_T = (T/\Theta_{эл})n. \quad (3.12)$$

Функция распределения возбужденных электронов проводимости имеет вид максвелловских хвостов, и к ней можно применять классическую теорию. Проиллюстрируем это на примере расчета теплоемкости вырожденного газа электронов проводимости при $T > 0$ К, но гораздо ниже температуры вырождения, для чего в формуле Дюлонга и Пти $C_{кл} = 3nk_B/2$ вместо полной плотности электронов проводимости n подставим френкелевскую величину (3.12). Тогда:

$$C_{эл} = 3n_T k_B / 2 = 3nk_B T / 2\Theta_{эл}. \quad (3.13)$$



Отсюда видно, что в реальных металлах при комнатных температурах, где справедлив закон Дюлонга и Пти, отношение $T/\Theta_{эл} \sim 0,01 - 0,001$, и, следовательно, вклад электронов проводимости в теплоемкость составляет $0,1 - 1,0\%$ от ионного вклада, т.е. очень малую величину. Тем самым квантовая теория свободного электронного газа для металлов полностью разрешила «катастрофу» классической теории металлов Друде с теплоемкостью. Более строгие расчеты для случая $T > 0$ К, которые мы не будем здесь приводить, дают для электронного вклада в теплоемкость величину:

$$C_{эл} = \gamma T,$$

где коэффициент пропорциональности γ равен:

$$\gamma = \pi^2 k_B^2 g(\zeta_0)/3.$$

Опытное определение электронного вклада в теплоемкость при температурах, достаточно близких к 0 К, дает возможность непосредственно определить очень важную характеристику системы электронов проводимости – плотность состояний на уровне Ферми $g(\zeta_0)$.

Можно ли все-таки на опыте наблюдать изменяющуюся линейно с температурой электронную теплоемкость металла? Оказывается, такая возможность имеется. Дело в том, что закон Дюлонга и Пти о температурно независимой теплоемкости оказывается справедливым на практике лишь в ограниченной области температур, мало отличающихся от комнатных. По мере расширения интервала температур были замечены две тенденции: рост величины теплоемкости с повышением температуры по мере приближения к точке плавления и спад ее при охлаждении ниже комнатной. В последнем случае была обнаружена универсальная зависимость для всех тел: теплоемкость стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, как видно, например, из *рис. 60*, что является простым следствием тепловой теоремы Нернста или *третьего начала термодинамики*.

Первый, кто объяснил общий ход кривой теплоемкости при низких температурах, изображенной на *рис. 60*, был Эйнштейн, который еще в 1906 году использовал для этого квантовую теорию твердого тела. Он рассмотрел ионный кристалл как совокупность $3N$ линейных квантовых осцилляторов, являющихся независимыми частицами (т.е. как идеальный газ). Его расчет, который мы не приводим, дал



общий ход кривой температурной зависимости теплоемкости при $T \rightarrow 0$ К в виде экспоненциальной кривой. Однако опыт давал не показательный спад, а степенной $\sim T^3$. Расчет Эйнштейна был улучшен Дебаем, который и получил в своей теории точно кубический закон, соответствующий опыту.

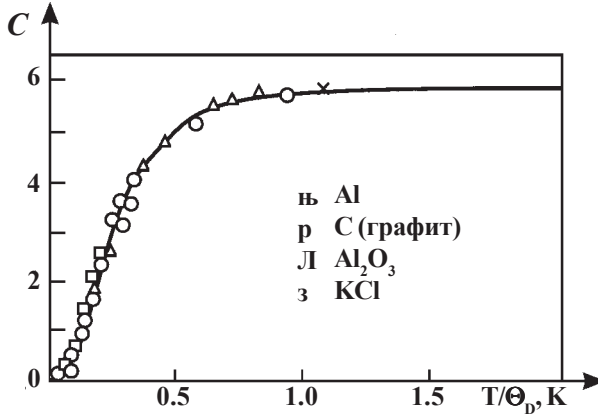


Рис.60. Температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме по теории Дебая (сплошная кривая) и экспериментальные точки для различных веществ.

Для металлов при очень низких температурах в непосредственной близости к абсолютному нулю зависимость теплоемкости от температуры имеет вид суммы двух слагаемых – линейного и кубического:

$$C_{мет} = C_{реш} + C_{эл} = aT^3 + \gamma T. \quad (3.14)$$

В области температур около 1 К кубическое слагаемое в выражении (3.14) стремится к нулю быстрее линейного. Поэтому здесь электронный вклад в теплоемкость начинает преобладать над ионным и его можно ясно почувствовать на ходе опытной кривой, что подтверждают многочисленные эксперименты различных авторов.

Не будем останавливаться на дальнейших применениях квантовой теории свободного электронного газа для объяснения различных свойств металлов (магнитных, термоэлектрических и многих других). Только отметим, что для удельной электропроводности σ получено в точности такое же значение, как и в классической теории Друде, но вместо среднего



2.3. Некоторые применения квантовой механики....

времени свободного пробега τ в аналогичной формуле для σ стоит ее значение для электронов проводимости с энергией, равной энергии Ферми $\tau(\xi_0)$. Более точных сведений теория свободного квантового электронного газа дать не может, поскольку в ней не рассматривается взаимодействие электронов проводимости с тепловыми колебаниями кристаллической ионной решетки. Не выясненным остается и вопрос о том, почему значения времени и длины свободного пробега электронов проводимости столь велики, несмотря на «тесноту» в реальных кристаллических решетках металлов.

Для разрешения этих трудностей нужно было построить последовательную квантово-механическую теорию движения электронов проводимости в периодическом потенциальном поле заряженной ионной решетки металлов и тем самым попытаться понять, почему, несмотря на сильное взаимодействие между электронами проводимости и ионными остовами, первые обладают такой большой свободой и не испытывают столкновений с каждым встречным узлом ионной решетки. Она должна была также ответить на вопрос, почему одни из твердых тел являются металлами, а другие – полупроводниками или изоляторами. Вышеуказанные затруднения удалось разрешить, хотя и не совсем в полной мере, следующему этапу квантовой теории твердых тел, именуемому *зонной моделью*, к краткому рассмотрению которой мы и приступаем.

Решая задачу о движении электрона в периодическом потенциальном поле ионной решетки, Ф. Блох установил, что его поведение в этом случае мало отличается от поведения свободного электрона. Электроны проводимости в такой идеальной решетке с правильным расположением ионов распределяются совершенно свободно, как бы не «замечая» их, несмотря на тесное расположение последних.

Сопrotивление движению электронов проводимости в металле оказывают статические или динамические дефекты решетки (примеси, деформация решетки, тепловые колебания ионов).

Но возникает обратная трудность: все твердые тела должны являться металлами. Для ее разрешения рассмотрим характер энергетического спектра электронов проводимости в ионной кристаллической решетке. Детальные исследования Ф. Блоха, Р. Пайерлса и других авторов показали, что каждому дискретному уровню энергии электрона в изолированном



атоме соответствует в кристалле твердого тела некоторая непрерывная полоса возможных значений энергий. Внутри этой полосы энергия зависит от импульса, т.е. имеет место некий закон дисперсии $\epsilon(\mathbf{p})$. Между отдельными полосами могут возникать разрывы – области *запрещенных* значений энергий. Образование энергетических полос разрешенных значений энергий из отдельных дискретных энергетических уровней изолированного атома показано схематически на *рис.61* в зависимости от расстояния a между атомами в кристалле.

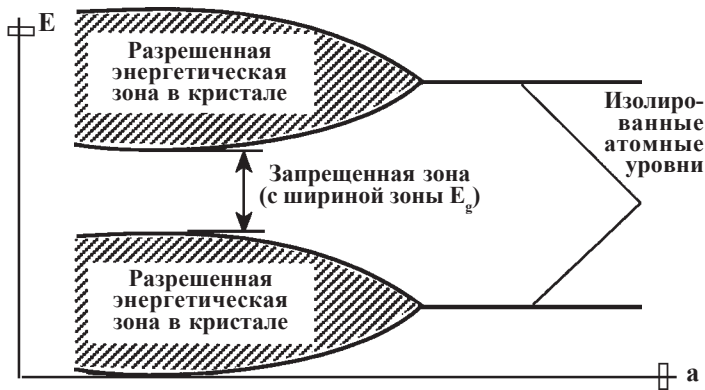


Рис. 61. Образование энергетических полос разрешенных значений энергий из отдельных дискретных уровней изолированного атома, в зависимости от расстояния между атомами в кристалле.

В каждой полосе разрешенных значений энергий имеется Ng мест, где N – общее число атомов, образующих кристаллы, а g – вес данного (в общем случае вырожденного) атомного состояния. Если атом металла или, в общем случае, любого кристалла имеет все электронные оболочки заполненными, то и в кристалле все нижние полосы энергетического спектра, по крайней мере при $T = 0$ К, будут заполнены. Если такой кристалл поместить во внешнее электрическое поле, то распределение электронов проводимости по различным состояниям полосы не может измениться по той простой причине, что свободных мест для ускоренных в поле электронов нет. Электрическое поле ничего не изменит в



2.3. Некоторые применения квантовой механики....

состоянии электронов и поэтому не может вызвать электрического тока, и кристалл будет вести себя как изолятор.

Если нагревать такой кристалл, то у некоторых электронов в заполненной верхней энергетической полосе появится возможность, получив от нагретой ионной решетки энергию, перейти на свободные места в ближайший сверху пустой полосе разрешенных энергий. Число таких «перепрыгнувших» в запрещенную полосу электронов будет пропорционально множителю $\exp(-\Delta E/k_B T)$, где $\Delta E = E_g/2$ – половина ширины полосы запрещенных энергий, т.е. полосы, которая находится над верхней заполненной полосой разрешенных значений энергий (рис. 62).

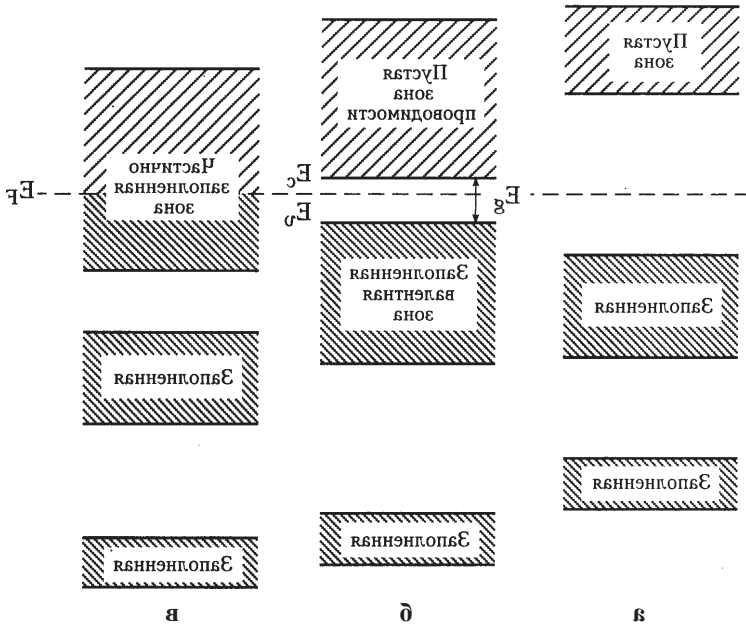


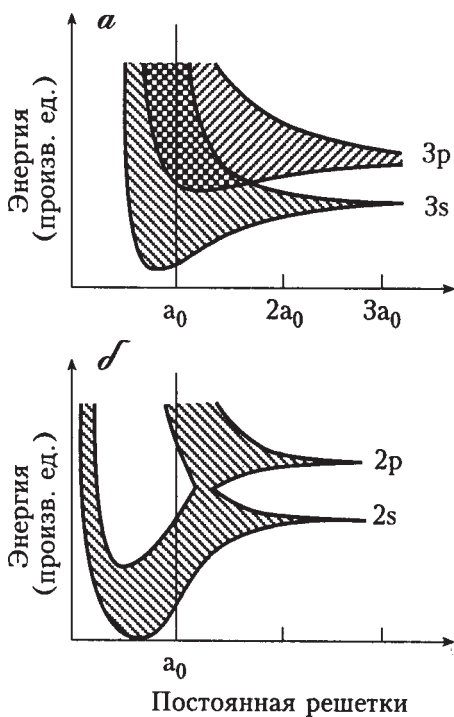
Рис. 62. Картина энергетических полос в кристалле. а) для изолятора; б) для полупроводника; в) для металла.

Здесь под числом электронов проводимости необходимо понимать их число вне полностью заполненных полос плюс число «дырок», которые они оставляют после своего перехода в верхнюю пустую разрешенную энергетическую полосу. Но полосы с дозволенными значениями энергий в реальных трехмерных кристаллах могут перекрываться и между ними



не будет запрещенной полосы. Поэтому критерий металла и неметалла в зонной теории в общем виде можно сформулировать так: неметаллами – изоляторами или полупроводниками – являются те кристаллы, в которых самая верхняя полоса разрешенных значений энергий заполнена полностью и отделена полосой запрещенных значений энергий от следующих, более высоких, разрешенных полос. Если ширина первой запрещенной полосы не очень большая (порядка $\Delta E \sim 1 - 3$ эВ), то это будет полупроводник, если же $\Delta E \geq 7$ эВ, то – изолятор.

Если верхняя занятая электронами полоса заполнена не полностью, то кристалл будет металлическим. Металлическим будет и всякий кристалл, в котором верхние полосы разрешенных энергий, где есть электроны, перекрываются, что показано на рис. 62. На рис. 63 изображены случаи образования перекрывающихся энергетических полос для металла натрия и непрерывающихся для кристалла алмаза.



кристалл, в котором верхние полосы разрешенных энергий, где есть электроны, перекрываются, что показано на рис. 62. На рис. 63 изображены случаи образования перекрывающихся энергетических полос для металла натрия и непрерывающихся для кристалла алмаза.

Рис. 63. Расщепление дискретных энергетических уровней в кристаллах в зависимости от расстояния между ближайшими соседними атомами, a_0 – параметр решетки. а) случай кристалла натрия; б) случай кристалла алмаза.

Таким образом, в зонной теории критерий металлического и неметаллического состояний зависит от характера заполнения разрешенных энергетических полос электронами, а также от характера взаимного расположения полос разре-



шенных значений энергии – без их перекрытия и с перекрытием.

Зонная теория твердых тел, несмотря на свою приближенность, позволила правильно понять и объяснить большую совокупность как статических, так и динамических (кинетических) свойств металлов и полупроводников, и тем самым дала возможность упорядочить и объяснить огромный экспериментальный материал. Успехи зонной теории кажутся удивительными, ибо трудно понять, почему при почти полном пренебрежении межэлектронным взаимодействием зонная теория дает хорошие результаты. Правда, есть еще много явлений в физике твердого тела, которые не поддаются объяснению в рамках зонной модели, например, описание многих свойств металлов переходных групп и особенно РЗМ, где учет межэлектронного взаимодействия совершенно необходим.

Здесь мы только назовем еще находящиеся в развитии и не завершенные попытки учета межэлектронного взаимодействия. В самой зонной модели делались довольно многочисленные попытки как-то его учесть. В частности, Ландау предложил общий метод трактовки системы электронов проводимости не как газа, а как квантовой жидкости, который оказался, в общем, весьма плодотворным. Особенно такой подход показал свои преимущества в области очень низких температур.

Первой квантово-механической работой, в которой с самого начала был предложен многоэлектронный подход, явилась работа В. Гейзенберга 1928 года, где он предпринял попытку объяснить явление ферромагнетизма. В ней было проведено обобщение квантово-механической задачи молекулы водорода H_2 на случай кристалла. Предполагалось, что у каждого узла решетки кристалла имеется один активный (валентный) электрон со своим спином, который мог совершать только процессы обмена с электронами соседних атомов. Поэтому многоэлектронная модель Гейзенберга не могла объяснить электрические свойства металлов, т.к. она исключала процессы переноса электронов от одного узла решетки к другому.

Рассмотренная так называемая *гомеополярная* модель Гейзенберга была в 1934 году обобщена С. Шубиным и С. Вонсовским, которые предложили полярную модель. В ней, в отличие от модели Гейзенберга, кроме простых узлов



2.3. Некоторые применения квантовой механики....

ионной решетки с одним валентным электроном учитываются отрицательно заряженные узлы с двумя электронами с противоположно направленными спинами, т.е. «двойки». Кроме того, появляются и положительно заряженные узлы или «дырки» с отсутствием валентного электрона. Наличием в основном состоянии двоек и дырок при условии их свободного распространения по кристаллу можно в принципе объяснить электропроводность металлов.

Тот факт, что при наличии двоек и дырок и их свободного движения по кристаллу последний не обязательно будет металлом, связан с тем, что из-за электростатического кулоновского притяжения между двойкой и дыркой возможно образование из каждой такой пары атомopodobного нейтрального электрически образования, не способного переносить электрический заряд по кристаллу, т.е. создавать электрический ток.

Отсюда следует, что даже при наличии в кристалле двоек и дырок мы будем иметь дело с диэлектриком или полупроводником. В общем случае полярная модель при учете различных взаимодействий в электронной системе четырех типов квазичастиц: двоек, дырок и простых узлов двух типов с правым и левым спином может объяснить в принципе многие эффекты в кристаллах различного типа – металлах, полупроводниках и изоляторах. Полярная модель дает и уточнение критерия металлического и неметаллического состояния, объясняя его как появление двоек и дырок, свободных или связанных в нейтральное образование, и их отсутствие в кристалле в основном состоянии.

Развитию исследований такого рода мы обязаны работам английского физика Н. Мотта, который первый попытался выяснить вопрос, почему зонная модель в некоторых случаях неправильно предсказывала «решение спора между металлическим и неметаллическим состояниями». Ввиду исторической важности этой проблемы остановимся на ее описании. В 1937 году физики д-р Бур и Фервей, исследуя неметаллическую окись никеля NiO, указали, что по зонной теории она должна быть металлом, поскольку восемь $3d$ -электронов иона Ni^{2+} могут заполнять d -энергетическую полосу разрешенных энергий лишь частично. Как указал Пайерлс, указанный эффект связан именно с учетом межэлектронного взаимодействия.



2.3. Некоторые применения квантовой механики....

Количественную оценку влияния эффектов межэлектронной корреляции впервые произвел Мотт, который показал, что правильный учет допускает существование состояния изолятора и при неполностью заполненной электронами разрешенной энергетической полосе кристалла. Если межатомное расстояние a оказывается меньше некоего критического расстояния a_0 , то кристалл обладает металлическими свойствами, при $a > a_0$, он является изолятором. Идеи Мотта далее развивались в работах М.Свирского и С.Вонсовского, а также Н.Боголюбова, С.Тябликова и других. Начиная с 1963 года, в литературе по квантовой теории твердого тела широко используется модель английского физика Дж. Хаббарда, которая является частным случаем общей полярной модели Шубина-Вонсовского. Наконец, еще упомянем, что для описания свойств электронной системы переходных металлов, в особенности РЗМ, также Шубиным и Вонсовским, и независимо от них Зинером, предложена гибридная $s-d$ или $s-f$ модель. В ней система d и f электронов описывается по гомеоплярной модели Гейзенберга, а система s -электронов – по зонной модели.