

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ *

Р. Фаулер, Кембридж.

С точки зрения электронной теории, металлом называется всякое твердое тело, хорошо проводящее электричество. Настоящий очерк является кратким обзором современного состояния электронной теории металлов. Я не могу конечно гарантировать, что все сказанное здесь вполне соответствует сегодняшней постановке проблемы. Моей задачей является лишь обрисовать общее положение теории, в том виде, какой она приняла на основе квантовой механики.

Природа металла и классическая теория. Основоположителем электронной теории металлов был по существу Друде. Во всяком случае первым ее настоящим успехом было данное им блестящее объяснение соотношения между коэффициентами электро- и теплопроводности. Теория базировалась на том упрощающем предположении — сохранившемся и в современной трактовке — что металл состоит из некоторого числа положительных ионов, сравнительно мало отходящих от своих положений равновесия в кристаллической решетке, и из потерянных ими электронов, свободно двигающихся в этой решетке.

В случае одновалентных металлов — каковы например благородные и щелочные металлы — естественнее всего предположить, что каждый атом теряет в точности один электрон. Электроны и ионы взаимодействуют друг с другом по обычному Кулоновскому закону. В первом приближении можно считать, что в результате этого взаимодействия электрон движется в металле как в нейтральной области с постоянным положительным потенциалом, так что для того чтобы вырвать электрон из металла и перенести его во внеш-

* Suppl. to Nature, № 3181. Перев. С. П. Шубин.

нее пространство с потенциалом нуль, необходимо затратить некоторую работу. В этом приближении, свободные электроны ведут себя как идеальный газ, состоящий из нейтральных частиц массы m (масса электрона). В следующем приближении необходимо принять во внимание существование ряда правильно расположенных точек (ионов), в которых движение электрона более или менее резко меняется; классически эти изменения вызываются столкновениями электрона с ионами. Электрическое сопротивление металла определяется той долей движущихся в направлении электрического поля электронов, которые под влиянием столкновений меняют направление своего движения. Этот средний коэффициент рассеяния импульса— p зависит от средней длины свободного пробега λ :

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{p}{\lambda}.$$

Классической теории удалось даже, подбирая сравнительно естественным образом значения λ , получить правильный порядок величины для электропроводности. Однако ее пришлось отбросить вследствие одной решающей трудности: идеальный электронный газ, при числе электронов равном числу атомов, должен был бы обладать удельной теплоемкостью в $\frac{3}{2}R$, т. е. в 3 калории на грамм атом на градус. Фактически же вся теплоемкость металла вполне может быть сведена к колебаниям массивных ионов (рис. 1), так что о теплоемкости электронного газа практически совсем не приходится говорить. На ряду с этим существовал и ряд других трудностей. Большинство из них можно было обойти, предполагая, что все явления обуславливаются лишь небольшим числом свободных электронов, которым приходилось приписывать соответственно большие длины свободного пробега. На реальное существование этих больших длин указывало и странное влияние ничтожных неоднородностей металла на его сопротивление. Но классически совершенно невозможно было представить, чтобы длина свободного пробега могла быть заметно больше, чем расстояние между соседними атомами в решетке.

Изменения, внесенные квантовой механикой. Все упомянутые и аналогичные им трудности были совершенно сняты квантовой механикой, примененной к той же модели Друде. Оказалось, что плоха не физическая картина металла, а сама классическая динамика электрона. Правильное решение вопроса содержится в некоторых из самых тонких положений современной квантовой механики. Мы рассмотрим сперва, как ведет себя согласно квантовой механике один электрон, находящийся в таком силовом поле, которое обуславливается нашей картиной металла.

Как известно, квантовая механика приписывает каждой такой системе некоторое число возможных стационарных состояний, энергии

которых определены условием существования решений некоторого линейного дифференциального уравнения (уравнение Шредингера), удовлетворяющих некоторым физически необходимым требованиям. Если V есть потенциальная энергия электрона, $\hbar$ — постоянная Планка, Δ — обычный оператор Лапласа, то уравнение Шредингера гласит

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi m} \Delta \psi + (V - W) \psi = 0,$$

причем возможные значения параметра W суть возможные полные энергии электрона. Согласно нашей картине, V должно очень быстро изменяться у границы металла, причем оно равно 0 внутри металла и $-C$ вне его. Переходный слой обладает, вероятно, известной толщиной, которая однако нас сейчас не интересует, поскольку легко показать,

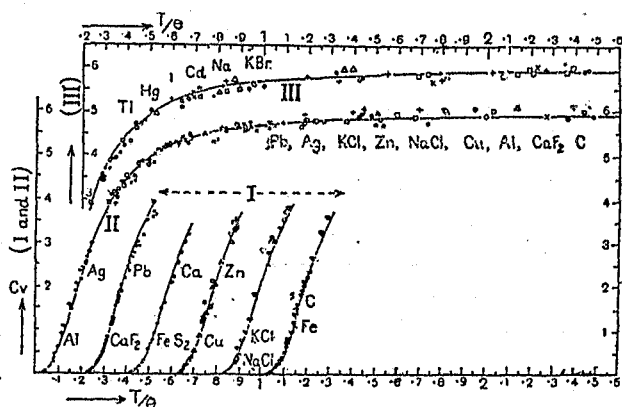


Рис. 1. Удельные теплоты различных твердых тел, как функция $\frac{T}{\theta}$.

что изменение V можно без заметной ошибки рассматривать как внезапный скачок. Далее, поскольку этот скачок довольно велик (величины порядка 10 вольт уже являются для нас большими), его можно практически считать бесконечно-большим. Тогда волновое уравнение принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi m} \Delta\psi - E\psi = 0,$$

где E — кинетическая энергия. Нам нужно найти его решение при условии $\psi = 0$ на границе и во внешнем пространстве, где V бесконечно велико.*

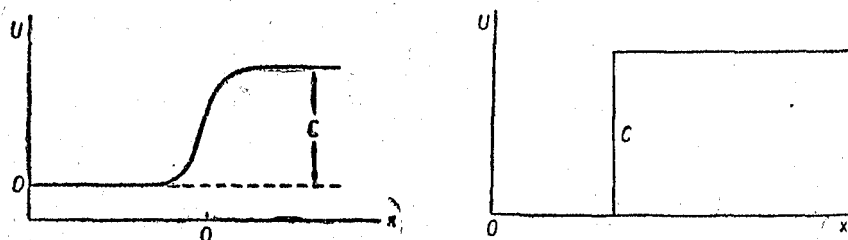


Рис. 2. Поверхностный потенциальный барьер.

Это уравнение легко решить в том случае, когда область, в которую заключены электроны, имеет вид параллелепипеда с ребрами a, b, c (для практических применений форма этой области не играет роли). Возможные кинетические энергии в таком параллелепипеде даются формулой

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} + \frac{t^2}{c^2} \right),$$

где r, s, t — целые положительные числа. Соответствующая функция ψ есть

$$\psi_{rst} = \sin \frac{\pi r x}{a} \sin \frac{\pi s y}{b} \sin \frac{\pi t z}{c}.$$

Легко видеть, что, благодаря малости $\hbar$ и несмотря на малость m , в небольшом ящике обычных размеров, напр., в 1 мм^3 , и даже в кубе с ребром в $0,5 \times 10^{-4} \text{ см}$ — порядка длины волны видимого света — энергии возможных стационарных состояний лежат так близко друг к другу, что рас-

* К этому сводятся наши физические требования в рассматриваемом предельном случае.

пределение их практически нельзя отличить от классического непрерывного распределения. Поэтому если поместить в такой ящик столько электронов, сколько примерно имеется атомов в соответствующем объеме металла, и если они никак не будут интерферировать друг с другом, то мы снова получим классическое (Максвелловское) распределение по скоростям, неспособное дать действительную картину происходящих в металле явлений.

Однако именно в этом пункте (в применении к металлам, на это впервые указал Зоммерфельд) квантовая механика и вносит существенно новый элемент. Дело в том, что даже в нулевом приближении — даже совершенно пренебрегая взаимной потенциальной энергией частиц — нельзя приписывать совокупности двух или нескольких электронов такие состояния, которые получаются простой комбинацией состояний одного электрона. Этот факт (по крайней мере по нашим сегодняшним воззрениям) никоим образом нельзя свести к простому Кулоновскому отталкиванию. Факт этот продолжает иметь место и в том предельном случае, когда это отталкивание можно предполагать нейтрализованным. Причину его нельзя искать и в тех гипотетических силах, которые обуславливают наличие конечного объема электрона. Он имеет гораздо более фундаментальное значение и входит в квантовую механику лишь потому, что уравнения ее линейны по отношению к волновой функции ψ , в противоположность уравнениям классической корпускулярной механики, которые, напр. по отношению к импульсам существенно нелинейны. Математически мы здесь имеем дело со своего рода интерференцией, обусловленной суперпозицией волн, примеры которой часто встречаются в обычных колебательных системах. Заметим однако, что этой аналогией нужно пользоваться с чрезвычайной осторожностью. Многие привыкли рассматривать де-Бройлевские волны, связанные с материальными частицами, как нечто аналогичное электромагнитным волнам в обычном физическом пространстве времени. Но напр. для пары электронов де Бройлевская волна есть, строго говоря, волна в шестимерном пространстве, причем число этих измерений для большего числа электронов

соответственно увеличивается. Ценность электромагнитных и оптических аналогий громадна, но при интерпретации их результатов в обычном пространстве-времени, необходимо соблюдать величайшую осторожность.

Во всяком случае, каково бы ни было правильное физическое истолкование, теория имеет такую форму, что возможные состояния двух или нескольких электронов, заключенных в одном ящике, представляют собою лишь определенным образом выбранную группу из всевозможных комбинаций состояний каждого отдельного электрона. Этот выбор можно проще всего характеризовать тем, что два электрона не могут одновременно находиться в одном и том же стационарном состоянии. Это правило справедливо для любой совокупности электронов, напр., для одного свободного атома, на котором оно и было впервые полуэмпирически установлено Паули. В настоящее время оно общеизвестно под названием принципа Паули. Для строгой формулировки этого принципа необходимо принять во внимание, что каждый электрон обладает механическим моментом собственного вращения и соответствующим магнитным моментом, который способен принимать две различных ориентации: вдоль и против магнитного поля. Эти две ориентации можно рассматривать как два возможных значения нового квантового числа, так что вместе с n , l и m получается всего 4 квантовых числа для каждого электрона. Строгая формулировка принципа Паули гласит, что в любом собрании электронов не может быть ни одной пары электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.

Я все время подчеркивал независимость принципа Паули от вида и характера взаимной потенциальной энергии электронов. Я считаю, что при нынешнем состоянии теории такая точка зрения является наиболее правильной. Но если последние исследования Эддингтона окажутся плодотворными, то возможно, что удастся слить принцип Паули и Кулоново взаимодействие в единую более понятную схему.

Квантовая механика не может показать, что все элек-

троны фактически должны подчиняться принципу Паули; она лишь утверждает, что если они подчинялись ему в каком-то начальном состоянии, то продолжают делать это всегда. Повидимому, так и обстоит дело в действительности. Как уже было сказано, именно введение этого принципа в теорию металлов, которым мы обязаны Зоммерфельду, дало последней толчок к новому развитию. Если принять во внимание принцип Паули, то окажется, что число свободных электронов в единице объема металла, кинетическая энергия которых лежит между E и $E + dE$, вместо обычной формулы Максвелла

$$n(E) dE = A' e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE, \quad (1)$$

дается слегка отличным законом Ферми-Дирака

$$n(E) dE = \frac{4\pi 2(m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (2)$$

A и A' суть константы, которые определяются полным числом электронов в единице объема; причем для одновалентных металлов можно принять, что на каждый атом приходится по одному электрону. Заметим, что при малых A ур-ние (2) сводится к (1), тогда как для больших A между ними имеется существенное различие. Когда A велико, то оно приближенно может быть выражено формулой

$$A = e^{\frac{\bar{E}}{kT}}; \quad \bar{E} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}},$$

где n — плотность электронного газа.

Именно здесь и сказывается малая величина массы электрона. Очевидно, A зависит от массы, и для плотностей порядка тех, какие мы имеем в металле, оказывается настолько большим, что, напр., для меди даже при 1500° abs распределение совершенно не похоже на классическое. Это ясно видно из рис. 3, принадлежащего Нордгейму. При обычных комнатных температурах и даже при более высоких мы приблизительно имеем такое распределение:

$$n(E) \sim E^{\frac{1}{2}} (E < \bar{E}); \quad n(E) \sim e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} (E > \bar{E}).$$

Это значит, что при всех практически достижимых температурах почти каждое возможное состояние для $E < \bar{E}$ занято одним электроном, тогда как для $E > \bar{E}$ почти все состояния пусты. Число имеющихся там электронов настолько невелико, что они не „стесняют“ друг друга и потому могут подчиняться закону Максвелла.

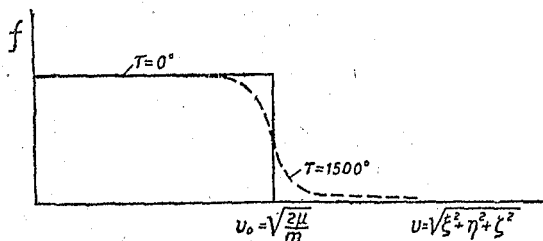


Рис. 3. Закон распределения при 0° и 1500° abs.

Отсюда сейчас же видно, что затруднение с теплоемкостью исчезнет. Действительно Нордгеймовский чертеж показывает, что зависимость энергии электронного газа от

температуры очень невелика. Детальное вычисление подтверждает это и приводит к такому выражению для полной кинетической энергии

$$E_{kin} = \frac{\pi}{40} \cdot \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} + \frac{2\pi^3 mk^2 T^2}{3h^2} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}},$$

в котором член, зависящий от температуры, ничтожно мал. Он оказывается даже слишком маленьким, и более точные вычисления Блоха делают его несколько бóльшим, а в некоторой области даже заметно бóльшим (это дает возможность дать теоретическое объяснение некоторым интересным аномалиям теплоемкости, обнаруженным при низких температурах Симоном (рис. 4) на олове и других металлах). Постоянный же член напротив очень велик; электроны обладают большой „нулевой энергией“. Но она не играет роли для явлений в металле.

Новая теория проводимости. До сих пор мы рассматривали только равновесные состояния, посмотрим теперь, что дает новая теория в применении к проблеме проводимости, т. е. к явлениям в стационарных токах.

В качестве предварительной работы, Зоммерфельд пересмотрел Лоренцовы вычисления с новым выражением для $n(E)$ вместо Максвелловского и показал, что правиль-

ный порядок величины для электропроводности получается только при очень больших длинах свободного пробега. Как мы уже видим, этого же требуют и другие экспериментальные соображения. Но классически длина свободного пробега порядка 10—100 атомных расстояний кажется совершенно невозможной. По квантовой же механике, как показали Хаустон, Блох и Пайерлс,

именно этого и следует ожидать. Действительно, если рассмотреть движение электрона не при постоянном, а при периодически меняющемся в пространстве потенциале, то окажется, что эти периодические изменения влияют только на энергии стационарных состояний электрона в ящике, но совершенно

не препятствуют его свободному передвижению по ящику в любом направлении.

Такое строго-периодическое изменение потенциала имеется только в идеально-чистом металлическом монокристалле при абсолютном нуле, когда все ионы этого кристалла покоятся друг относительно друга. В таком кристалле средняя длина свободного пробега электрона с кинетической энергией в несколько вольт была бы бесконечно велика, т. е. проводимость была бы бесконечной. С аналогичного рода явлением мы встречаемся в физической оптике. Когда свет проходит через оптически однородную среду, напр., через воздух

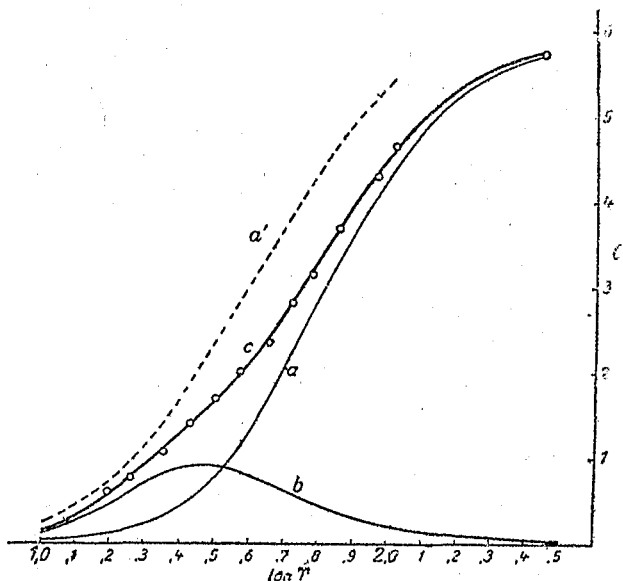


Рис. 4. Удельная теплота серого олова. Кружками показаны наблюдаемые значения. Кривые a и a' суть Дебаевские кривые, не совпадающие с наблюдениями, кривая $c = a + b$, где b —удельная теплота электронного газа.

или через некоторые кристаллы, то он в первом приближении почти совсем не рассеивается и не поглощается, хотя каждая молекула в отдельности и может быть рассеивающим центром. Как впервые показал лорд Рэлей, рассеяние света обуславливается отклонениями от равномерной плотности, которые в воздухе (помимо пыли) обуславливаются просто флюктуациями концентрации, и в кристалле — трещинами и посторонними примесями. Точно так же и де-

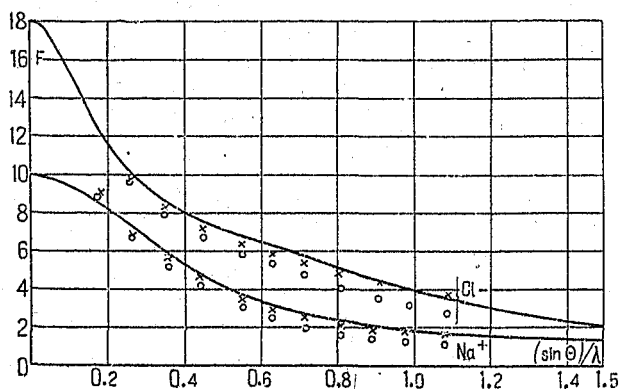


Рис. 5. Сравнение наблюдаемых значений F с теоретическими $\bar{F}$ нанесено как функция $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ для Na^+ и Cl^- ионов; θ — угол наблюдения; λ — длина волны в Å. На кривых нанесены теоретические значения $\bar{F}$ для тех распределений зарядов, которые дает волновая механика. Крестики означают значения F , выведенные из наблюдений в предположении существования нулевой энергии; кружки — значения $\bar{F}$, выведенные в предположении отсутствия нулевой энергии.

тически и экспериментально (при помощи рентгеновских лучей) установлено, что при абсолютном нуле температуры ионы металлического кристалла не покоятся в своих положениях равновесия, а колеблются около них, так что в кристалле остается „нулевая энергия“ заметной величины. Этот факт (см. рис. 5) на первый взгляд разрушает всю теорию и заслуживает более детального рассмотрения, так как при абсолютном нуле проводимость действительно стремится к бесконечности, даже в случае отсутствия сверхпроводимости. Для того чтобы понять, в чем

Бройлевские электронные волны рассеиваются не на правильных решетках, а только на неоднородностях этих решеток, вызываемых тепловым движением, деформациями или примесями.

Однако при ближайшем рассмотрении такая простая интерпретация оказывается не совсем пригодной. Дело в том, что и теорети-

тут дело, необходимо исследовать процессы обмена энергией и импульсом между электроном и решеткой, которые имеют место в начале и конце свободного пробега.

Движение ионов в решетке можно разложить на упругие волны, подобно тому как это делает Дебай в своей теории удельных теплот. Для того чтобы свободный пробег электрона прекратился, необходимо 1) чтобы энергия электрона E и импульс его p перешли в E' , p' , причем последним, по принципу Паули, должно соответствовать вакантное стационарное состояние; 2) чтобы колебательное состояние решетки перешло в другое состояние с абсорбцией энергии $E - E'$ и импульса $p - p'$.

При высоких температурах сравнительно легко удовлетворить обоим этим требованиям, но при низких температурах электрон, вследствие принципа Паули, может только приобретать энергию, тогда как колебания решетки, которые почти все находятся в самом низком состоянии, уже не могут больше терять ее. Таким образом, несмотря на существование нулевой энергии, вероятность обмена, а с ней и сопротивление, быстро уменьшаются.

Точное количественное исследование этого вопроса было проведено только для высоких температур. В этой области оно дает строгую пропорциональность между сопротивлением и T , что находится в прекрасном согласии с опытом: при низких температурах исследование делается значительно более трудным и для сопротивления получаются величины, пропорциональные T^3 , T^4 или T^5 . Хотя некоторые из этих результатов довольно хорошо согласуются с экспериментом (см. рис. 6), мне кажется, что окончательная теория здесь еще впереди. Мы могли бы однако удовлетвориться уже сделанным, если бы не оставалась открытой проблема сверхпроводимости, в которой пока еще ничего не сделано. Она повидимому связана с теорией магнитных эффектов, о которых мы так много узнали из опытов Капицы. Полученные им результаты еще до сих пор не объяснены, и как они ни интересны, мы не можем сейчас на них останавливаться.

Термоэлектрические эффекты. Прежде чем закончить с проводимостью, нужно отметить, что теория дает

в общем удовлетворительное объяснение обратимым термоэлектрическим явлениям. При этом сохраняются обычные термодинамические соотношения, причем для коэффициентов Томсона и Пельтье даже в простейшей теории Зоммерфельда получается правильный порядок величины и ход температурной зависимости. Уточнения, введенные

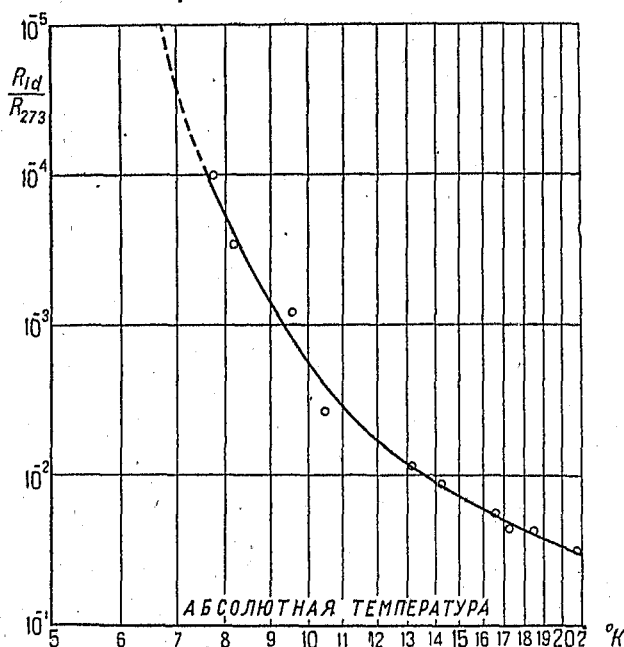


Рис. 6. Ход изменения идеального сопротивления свинца вблизи абсолютного нуля, нанесенный на логарифмическую шкалу. В области между 15° и 20° сопротивление пропорционально T^3 ; ниже 10° оно начинает меняться быстрее чем T^3 .

ные Блохом и Пайерльсом, могли бы безусловно дать еще более удовлетворительные результаты.

Эмиссия электронов. До сих пор мы молчаливо принимали, что все электроны все время находятся в металле, как это и имело бы место при бесконечно большом потенциальном барьере. В более общем случае, при конечной высоте барьера, почти все вышесказанное

остается в силе, с той только разницей, что согласно формуле (2) в металле всегда будет присутствовать некоторое (зависящее от температуры) число электронов с энергией достаточной для вылета. Поскольку длины свободного пробега сравнительно велики, можно отвлечься от периодического потенциала решетки и рассматривать просто падение электрона с кинетической энергией E на потенциальный барьер, высота которого есть функция только расстояния от границы. Легко показать, что в этом случае слагающая скорости

электрона параллельная поверхности металла не меняется, так что мы можем ограничиться рассмотрением одномерной проблемы. Таким образом задача сводится к исследованию движения пучка электронов, падающих нормально на поверхность с энергией W . На рис. 7 показаны различные (реальные и идеализированные) типы граничных потенциальных барьеров.

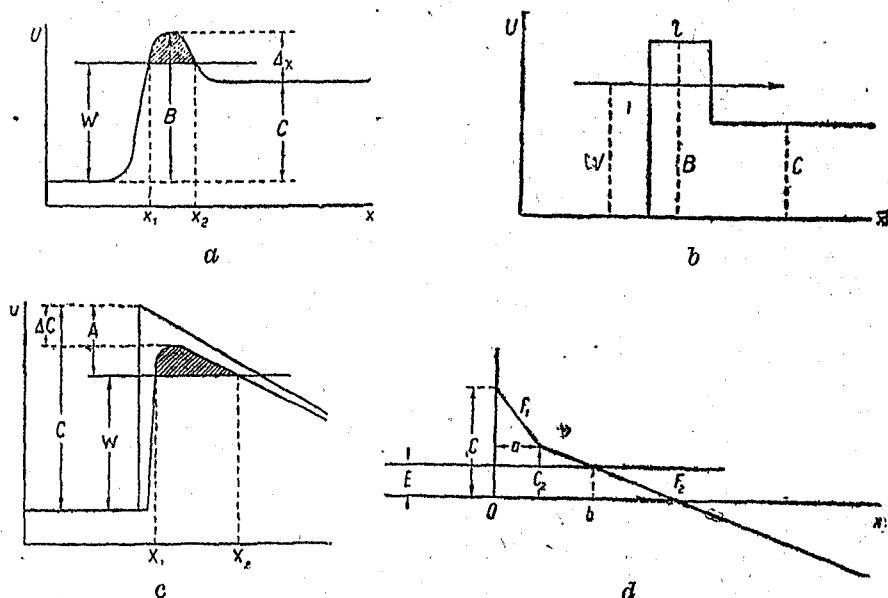


Рис. 7. Различные типы естественных и идеализированных граничных потенциальных барьеров (а). Естественный вид потенциального барьера в присутствии электроположительного мономолекулярного слоя (если пренебречь силой „зеркального отражения“); б — тот же барьер, несколько идеализированный для удобства вычислений, но сохранивший все свои основные черты; с — идеализированный барьер (вида пропасти) в присутствии сильного внешнего поля, вырывающего электроны, и тот же барьер с принятием во внимание силы зеркального отражения (первая из этих кривых содержит в себе теорию обычного холодного разряда, вторая — теорию эффекта Шоттки); д — барьер с двумя изломами: внутренним и внешним, объясняющий комбинированное действие сильных полей и мономолекулярных поверхностных слоев.

Классическое решение этой задачи несколько жестко и не охватывает всего разнообразия наблюдаемых явлений. По классической теории, электрон всегда выходит из металла, когда $W > B$ (B — высота наивысшей точки барьера)

и никогда не может выйти из него, когда $W < B$. В квантовой же механике дело обстоит иначе: электрон не может выйти из металла только если $W < C$, где C — конечная высота барьера, но всегда имеет определенную вероятность вылета при $W > C$, даже если $W < B$. Если обозначить эту вероятность через $D(W)$, а число электронов, падающих в единицу времени на единицу поверхности, энергия которых лежит между W и $W + dW$, через $N(W) dW$, то полный ток насыщения I с единицы поверхности металла будет равен

$$I = e \int_0^{\infty} N(W) D(W) dW.$$

Величина $N(W)$ может быть взята из теории Зоммерфельда (рис. 8), которая для данной цели является вполне

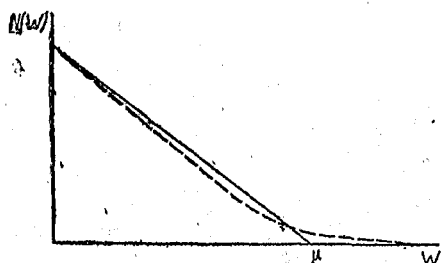


Рис. 8. Число электронов $N(W)$, падающих на поверхность металла с такой нормальной составляющей скоростью, которой соответствует кинетическая энергия W , при 0° и 1500° abs.

достаточным приближением. Далее можно вычислить и коэффициент $D(W)$, а с ним и весь термоионный ток I . Мне кажется, что результат этих вычислений можно считать вполне удачным. Он показывает, что $D(W)$ существенно зависит от вида барьера, т. е. от свойств поверхностного слоя, который часто может быть слоем

другого вещества, специально нанесенного на данный металл или попавшего на него случайно. Теоретическое выражение для тока имеет вид

$$I = AT^2 e^{-\frac{x}{kT}},$$

где A и x суть константы, характеризующие данный металл. Эта формула совпадает с хорошо известной эмпирической зависимостью. Но кроме этого теория дает возможность объяснить и связь между A и x (функцией работы), основываясь на свойствах потенциальных барьеров. Мне кажется, можно смело сказать, что при самых естественных предположениях о виде потенциальных барьеров, теория

вполне удовлетворительно для первого приближения объясняет все обычные явления эмиссии электронов при высоких температурах, под действием сильных электрических полей и под влиянием света.

Интересно отметить, что по квантовой механике электрон может проходить и через такие области, в которых его кинетическая энергия должна была бы быть отрицательной. Вероятность этого прохождения сравнительно велика, если рассматриваемая область очень узка, и экспоненциально падает по мере увеличения ее толщины. С точки зрения волновой природы электрона, как группы де-Бройлевских волн, это явление совершенно аналогично хорошо известному явлению из физической оптики. Когда на границу раздела двух сред падает луч света под углом падения большим критического, то происходит полное внутреннее отражение. Но если вторая среда представляет собою очень тонкий слой, за которым снова идет первая среда, то в этой третьей области все же получается слабый проходящий пучок.

Магнетизм и ферромагнетизм. До сих пор мы все время игнорировали наличие обычного Кулоновского взаимодействия между каждой парой электронов и ионов. Гейзенберг показал, что если учесть это взаимодействие и кроме того принять во внимание собственные магнитные моменты электронов, то можно, хотя бы самым грубым образом, объяснить ферромагнитные явления.

Первый шаг в этой области был сделан Паули. Он относился еще к той области приближения, в которой можно пренебречь Кулоновским взаимодействием. Как известно, изучение атомных спектров приводит к тому выводу, что каждый электрон обладает собственным моментом вращения в $\frac{h}{4\pi}$, т. е. в $1/2$ -кванта, и собственным магнитным моментом в один Боровский магнетон. Магнетоном Бора называется магнитный момент любой электронной орбиты в любом атоме, механический момент которой равен целому кванту, т. е. $\frac{h}{2\pi}$. Таким образом для собственного вращения электрона отношение магнитного момента к механическому оказывается вдвое большим, чем для орбитального враще-

ния. Этот факт получает блестящее истолкование в последнем варианте релятивистской квантовой механики, которым мы обязаны Дираку. Так как каждый из свободных металлических электронов несет с собой один Боровский магнетон, ось которого может быть ориентирована по магнитному полю или против него, то щелочные и благородные металлы должны быть сильно парамагнитны. Зависимость этого парамагнетизма от температуры определялась бы классической формулой Ланжевена, если бы здесь снова не выступал на сцену принцип Паули, который при обычных температурах запрещает большое скопление электронов в состояниях, соответствующих ориентации магнитного момента вдоль поля.

Нетрудно вычислить восприимчивость такого электронного газа. Оказывается, что он должен обладать небольшой не зависящей от температуры парамагнитной восприимчивостью того же порядка величины, что обычная диамагнитная восприимчивость. Если кроме того принять во внимание нормальный диамагнитный эффект ионов, то можно удовлетворительно объяснить все парамагнитные эффекты, наблюдаемые в легких щелочных металлах. Поскольку эти эффекты чрезвычайно малы, мы не будем в дальнейшем принимать их во внимание, т. е. будем считать, что идеализированный металл, в котором кулоновы взаимодействия отсутствуют, является магнитно-нейтральным. Заметим, что мы все время имеем здесь дело с инертными ионами, наподобие одновалентных ионов щелочных и благородных металлов, которые содержат только замкнутые группы электронов.

Излагая свою теорию ферромагнетизма, Гейзенберг прежде всего указывает, что вся область ферромагнитных явлений с формальной точки зрения может быть вполне удовлетворительно объяснена обычной теорией Вейсса. Согласно этой последней, полная внутренняя энергия всякого ферромагнитного вещества содержит большой добавочный член, который определенным образом зависит от степени намагничивания. Если принять существование этого так называемого Вейссова молекулярного поля, то все получа-

ется благополучно. Вся трудность заключалась до сих пор в том, чтобы как-то рационально обосновать его существование, поскольку те фактические магнитные энергии, с которыми мы имеем дело, в десятки тысяч раз меньше энергии этого гипотетического поля. Эта трудность и была устранена Гейзенбергом на основе квантовой механики.

Гейзенберг прежде всего обращает внимание на гироманнитную аномалию. Когда металлический стержень намагничивается, он получает некоторый механический момент вращения, который для достаточно подвижного стержня может быть измерен. Поскольку для всех электронных орбит отношение магнитного момента к механическому равно одной и той же постоянной величине $\frac{e}{2mc}$,^{*} нужно ожидать, что такое же постоянное отношение мы получим и для нашего стержня, откуда можно будет определить отношение $\frac{e}{m}$. Опыт показывает, что наблюдаемая величина этого отношения действительно получается одинаковой для всех ферромагнетиков, но вычисленное из нее значение $\frac{e}{m}$ оказывается ровно вдвое больше ожидаемого. Это и есть вышеуказанная аномалия. Таким образом дело обстоит так, как если бы все намагничение определялось исключительно ориентацией собственных моментов самих электронов, а не электронных орбит. Гейзенберг поэтому принимает, что весь магнетизм ферромагнетиков обуславливается ориентацией „спинов“ слабо-связанных или свободных электронов. При этом оказывается, что истинная природа Вейссова поля заключается в обычных Кулоновых взаимодействиях, т. е. в электростатических притяжениях и отталкиваниях, которые до сих пор не учитывались в нашей теории. В этом пункте мы встречаемся однако с одной из наиболее изящных тонкостей квантовой механики, которую я попытаюсь объяснить на самом простом примере.

Для того чтобы подойти к проблеме взаимодействия,

^{*} Здесь c есть скорость света, а $\frac{e}{m}$ — отношение заряда электрона к его массе.

Гейзенберг идеализирует металл несколько иначе, чем мы это делали до сих пор. Он считает, что кристаллическая решетка металла состоит не из ионов, а из атомов, находящихся на довольно больших расстояниях друг от друга. На первый взгляд кажется, что эта модель резко противоречит той, которой мы пользовались до сих пор. Но в действительности это разногласие является только внешним, поскольку Блох показал (мне лично по крайней мере его рассуждения представляются убедительными), что эффекты, аналогичные Гейзенберговским, можно получить и введением Кулоновского взаимодействия в нашу старую модель. Однако при таком методе рассмотрения техника вычислений значительно усложняется, так что мы в дальнейшем будем следовать Гейзенбергу, помня, что в его приближенной картине нет ничего такого, что противоречило бы нашей прежней модели, даже если считать, что ферромагнетизм обуславливается именно электронами проводимости (на что указывают последние опыты). Итак наша задача сводится к исследованию возможных стационарных состояний и энергий большого числа правильно расположенных одинаковых атомных систем, в каждой из которых имеется один или несколько электронов, настолько слабо связанных, что их взаимодействие играет заметную роль. Тот факт, что этих атомов очень много, осложняет лишь детали, но не влияет на существо проблемы; мы можем поэтому ограничиться случаем двух атомов, напр., двух атомов водорода в нормальном состоянии.

Здесь снова линейность волнового уравнения вносит существенно новый момент. Оказывается, что если принять во внимание электростатическое взаимодействие, то не может быть такого стационарного состояния, при котором один электрон находился бы все время в одном атоме, а другой электрон — в другом. Если бы такое состояние и существовало в начальный момент, то по истечении известного времени, зависящего от их взаимного расстояния, электроны поменялись бы местами. Когда атомы находятся сравнительно близко друг к другу, этот обмен происходит чрезвычайно часто и соответствующий член в выражении

энергии — так называемая электростатическая энергия обмена — делается очень большим и почти сравнимым по величине с невозмущенными энергиями. Действительные же стационарные состояния системы (их имеется два) можно рассматривать как результат суперпозиции невозмущенных состояний (т. е. таких, при которых каждый электрон находится в своем атоме).

Эти два состояния обладают совершенно различными энергиями, различным образом зависящими от межуатомного расстояния (см. рис. 9). В одном из них электронные „спины“ взаимно нейтрализуются, так что система в целом не обладает магнитным моментом. В другом эти „спины“ напротив параллельны друг другу, так что система обладает моментом в два Боровских магнетона. Различие в уровнях энергии этих состояний, обусловливаемое наличием электростатического обмена, значительно больше (по крайней мере, когда атомы находятся сравнительно близко друг к другу), чем сама магнитная энергия. Предположим теперь, что некоторое число таких пар атомов помещено в магнитное поле (причем каждая пара сравнительно удалена от других). Это поле изменит распределение всех электронных магнитов (рассчитать это изменение является одной из задач теории Гейзенберга), в частности изменит отношение числа нейтрализованных пар к числу пар, обладающих магнитным моментом, а также ориентацию последних. Иными словами, оно изменит распределение пар по своим стационарным состояниям, т. е. полную энер-

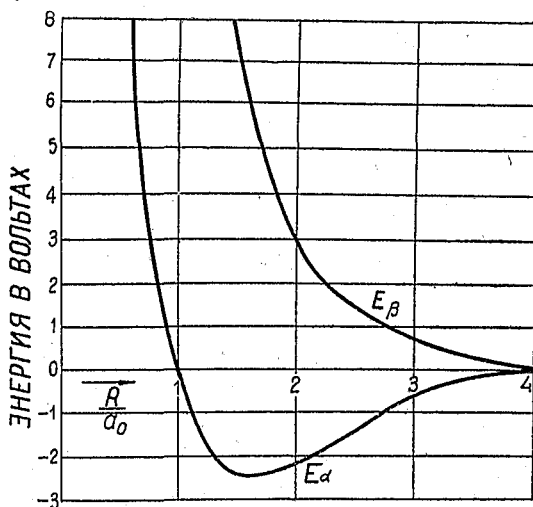


Рис. 9. Два различных возможных значения взаимной потенциальной энергии двух сталкивающихся атомов водорода.

гию. Различие в уровнях энергии этих состояний, обусловливаемое наличием электростатического обмена, значительно больше (по крайней мере, когда атомы находятся сравнительно близко друг к другу), чем сама магнитная энергия. Предположим теперь, что некоторое число таких пар атомов помещено в магнитное поле (причем каждая пара сравнительно удалена от других). Это поле изменит распределение всех электронных магнитов (рассчитать это изменение является одной из задач теории Гейзенберга), в частности изменит отношение числа нейтрализованных пар к числу пар, обладающих магнитным моментом, а также ориентацию последних. Иными словами, оно изменит распределение пар по своим стационарным состояниям, т. е. полную энер-

гию системы. Это изменение энергии, зависящее от степени намагничения, будет велико по сравнению с самими магнитными энергиями.

В этом и заключается истинное происхождение Вейссова молекулярного поля! Атом в реальной металлической решетке, каждый со своим „свободным“ электроном, представляют собою систему, совершенно аналогичную выше-разобранной, хотя для удобного проведения вычислений в этом случае требуется помощь абстрактной теории групп. Мы изложим здесь только результат этих вычислений. Гейзенберг показал, что для металла с одним „активным“ электроном на атом магнитная проницаемость является корнем уравнения, в основном совпадающего с Вейссовым. Гейзенберг учитывал только взаимодействие между соседними атомами, поэтому в его окончательные уравнения входит величина I_0 , характеризующая расщепление уровней энергии, вызванное этим взаимодействием. Для того чтобы металл вообще был ферромагнетиком, I_0 должно быть положительным, а для того чтобы его точка Кюри была при сравнительно высокой температуре, I_0 должно быть велико. Гейзенберг в самом общем виде показал, что оба эти условия сравнительно трудно выполнимы, так что ферромагнетики должны быть сравнительно редки и принадлежать к металлам с малым атомным объемом (как это и есть в действительности). Этот вывод является блестящим триумфом теории!¹

Итоги. Не надо думать, что в оценке нынешнего состояния теории металлов я являюсь слепым оптимистом. Многое в этой области еще недоделано. Меня можно считать оптимистом лишь постольку, поскольку я уверен, что квантовая механика, в своем современном состоянии, является вполне адекватным орудием для электронной теории металлов, как и для всякой другой физической теории, в которой скорость света можно считать бесконечно боль-

¹ Блох (ZS. Physik 61, 206, 1930) дал новое развитие теории, уточнив ее для низких температур, с помощью очень важного нового метода, введенного Слэтером (Phys. Rev. Март 1930).

шой. Но сама теория металлов далеко не закончена. В частности я думаю, что полная теория металлов должна быть в состоянии объяснить, исходя из известных свойств атомов и принципов квантовой механики, почему совокупность атомов меди с определенным запасом энергии образует металл, а не, напр., газ. Далее необходимо уточнить, какие упрощения могут быть сделаны в дальнейшей трактовке проблемы проводимости.

В тех работах, о которых я здесь говорил, эти более фундаментальные проблемы не затрагивались. По моему мнению, очень многообещающий шаг в этом направлении и был сделан Слэтером. Весьма вероятно, что в более полной теории та простая модель, которой мы до сих пор пользовались, будет значительно изменена. Но моя вера в квантовую механику основывается частично на том факте, что для всякой физически-приемлемой модели она дает результаты, хотя бы качественно совпадающие с опытом. Поэтому дальнейшее продвижение теории и эксперимента может совершаться в уверенности, что мы находимся на правильном пути и идем к верному, не очень отдаленному, успеху.
