

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

99101

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ¹⁾

Ф. Зейц и Р. П. Джонсон, Нью Йорк

Часть I

Введение

- I. Развитие теории твердых тел до квантовой теории
- II. Теория металлов Паули-Зоммерфельда
- III. Зонная теория твердых тел

Часть II

- IV. Пять типов твердых тел
- V. Зонная теория и объемные свойства

Часть III

- VI. Поверхность кристалла
- VII. Влияние загрязнений на объемные свойства
- VIII. Пластичность и разрушение кристаллов

Часть I

ВВЕДЕНИЕ

До последнего времени не было единой теории, объясняющей свойства различных твердых тел. Например, чтобы интерпретировать свойства меди, алмаза и каменной соли, необходимо было придумывать три совершенно различные картины их внутреннего строения. Попытки установить связь между этими картинками или связать их со свойствами изолированных атомов не приводили к удовлетворительным результатам. В современной теории атомное ядро и электроны рассматриваются в качестве первичных частиц и предполагается, что их поведением всегда руководят одни и те же квантовые законы независимо от того, изолированы ли частицы, или соединены в небольшие группы, образующие атом или молекулу, или скопляются в больших количествах, образуя макроскопическое твердое тело. Теория твердого состояния, основанная на этой точке зрения, является, конечно, единой теорией. Насколько удовлетворительно она объясняет свойства действительных твердых тел, будет зависеть от достаточности квантовых законов для теории твердого тела, от той точности, с которой эти законы из-

¹⁾ J. Appl. Phys., 8, 84, 186, 246, 1937. Перевод Т. П. Козляковской.

вестны, и от возможности вывести из них требующиеся многочисленные заключения. Единственным решающим испытанием для этого является согласие теоретических предсказаний с экспериментальными наблюдениями. Поэтому одной из наших задач будет показать, насколько успешно квантовая теория интерпретирует многие из наблюдаемых свойств твердых тел, остающиеся в классической картине необъясненными.

Наконец, мы хотим дать в нематематическом изложении обзор современного состояния и развития этой теории, чтобы показать, где она имеет успех и где в наших знаниях существуют еще большие пробелы.

Около половины настоящей статьи посвящено обсуждению объемных свойств твердых тел, таких, как сцепление, порядок величины электропроводности и пр., определяемых совместным действием основных атомов, составляющих твердое тело. Как раз в этой области современная теория наиболее удовлетворительна. Поверхностные свойства, включающие в себя явления фотозффекта, термоэлектронной эмиссии, адсорбции и т. д., обсуждаются нами в последней части статьи. Этот класс свойств изучен сравнительно не так хорошо, как объемные свойства.

Свойства, зависящие от структуры твердого тела и определяемые присутствием загрязнений или малыми искажениями в кристаллической решетке, только еще становятся объектами теоретического исследования. Однако, они чрезвычайно важны для техники; мы отметим в качестве областей, в которых прежде других были учтены свойства, зависящие от структуры: флуоресценцию, фотографическую чувствительность и разрывное напряжение материалов. В последней части мы рассмотрим современное объяснение этих свойств.

1. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ДО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

I. Классификация твердых тел

Назначение общей теории твердых тел — дать объяснение многочисленным фактам, накопленным в течение последних двухсот лет. Эти исследования (по необходимости эмпирические) приводили к разделению различных твердых тел на группы. Классификация основывалась на химическом строении, на кристаллографической симметрии и таких (тензорных) свойствах, как проводимость, вязкость и диэлектрическое поведение твердых тел. На основании рассмотрения всех этих свойств было найдено, что твердые тела довольно естественно могут быть сгруппированы в следующие пять основных групп: 1) металлы, 2) ионные кристаллы, 3) валентные кристаллы, 4) полупроводники, 5) молекулярные кристаллы.

Металлы отличаются высокой электро- и теплопроводностью. Большинство электроположительных элементов образует твердые тела этой группы. Ионные кристаллы характеризуются хорошей ионной проводимостью при высокой температуре, сильным поглощением в инфракрасной части спектра и хорошей раскаляемостью. Практически в эту группу попадают все соли типа NaCl , MgO и т. д.

Валентные кристаллы, как, например, алмаз и карборунд, обладают низкой электропроводностью, большой твердостью и плохой раскаляемостью; образуются они из наиболее легких элементов средних колонок периодической таблицы элементов. Полупроводящие кристаллы отличаются, главным образом, слабой электронной проводимостью, растущей с температурой; примерами этой группы являются CuO , Cu_2O , ZnO . Полупроводники по раскаляемости, твердости и структуре решетки напоминают валентные кристаллы, но не всегда подчиняются правилам валентности при реакциях. Наконец, молекулярные кристаллы представляют собой класс, к которому принадлежит большинство твердых органических соединений. Они имеют низкую температуру плавления и кипения, испаряются обычно в форме устойчивых молекул и, коротко говоря, ведут себя как правильные агрегаты слабо связанных молекул.

Существует, конечно, большое количество твердых тел, по своим свойствам лежащих в промежутке между этими пятью основными группами. Однако, при дальнейшем обсуждении мы будем придерживаться этой классификации.

2. Теория металлов Лоренца

До 1900 г. теоретические работы по твердым телам были, главным образом, феноменологическими. Для установления связи между различными физическими свойствами использовались термодинамика и электромагнитная теория. Итог этой ступени развития теории подведен в книгах Друде¹, Фохта² и др. Немногочисленные в то время попытки интерпретировать физические свойства твердых тел на основе картины их внутреннего строения³ интересны, главным образом, как исторические этапы.

Первая работа, которую мы хотим здесь обсудить, это теория металлической проводимости Лоренца, предложенная им в 1905 г.⁴ Лоренц рассматривал валентные электроны в металле, как частицы идеального газа, свободно движущиеся в решетке и распределенные по энергиям согласно закону Максвелла. Число частиц определенной энергии и изменение энергии в зависимости от импульса показаны на рис. 1. Средняя энергия электрона равна $\frac{3}{2} kT$, где k постоянная Больцмана и T абсолютная температура. При $T=0$ все электроны имеют энергию и скорость, равные нулю. Когда к металлу

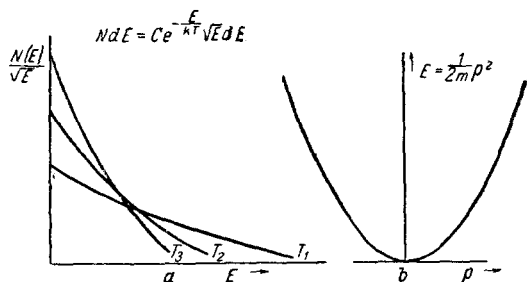


Рис. 1.

a — распределение по энергиям при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > 0^\circ\text{C}$) свободного электронного газа в металле (теория Лоренца, статистика Максвелла-Больцмана). Средняя энергия $\frac{3}{2} kT$ равна примерно 0,04 eV при комнатной температуре. *b* — зависимость энергии электронов от их импульса p

прикладывается разность потенциалов, электронный газ, по взглядам Лоренца, движется сквозь решетку металла под действием силы, которую поле оказывает на отдельные частички, в результате чего получается электрический ток. Сопротивление интерпретируется, как результат упругих соударений электронов с ионами решетки. Лоренц показал, что величину сопротивления и его температурный коэффициент в области температур, близких к комнатной, можно было бы объяснить в предположении, что все валентные электроны свободны и что среднее расстояние, проходимое ими между соударениями, равно приблизительно постоянной решетки.

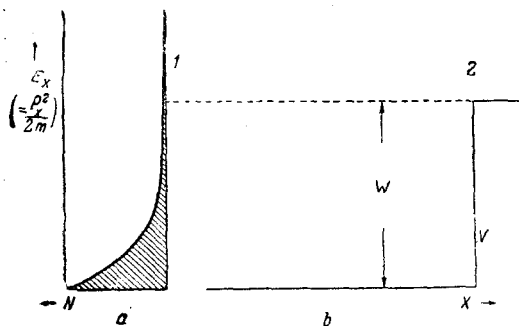


Рис. 2.

Термоэлектронная эмиссия по теории Лоренца. Из металла может выйти лишь небольшое число электронов в максвелловском распределении (рис. а), достигающих поверхности с энергиями E_x ($E_x = \frac{p_x^2}{2m}$), большими, чем работа выхода W (показана на рис. б).

1 — электроны, могущие участвовать в термоэлектронной эмиссии, 2 — поверхность

Эта картина внутреннего электронного газа также удовлетворительно согласовалась с наблюдениями над эмиссией электронов из нагретых металлов. Если потенциальная энергия электронов вне металла принимается за нуль, то полная энергия электронов внутри металла есть $E = W + \frac{p^2}{2m}$, где W — отрицательная внутренняя потенциальная энергия и p — импульс. При абсолютном нуле температуры $p = 0$ и W равно работе, требуемой для удаления электрона из металла.

При более высоких температурах электроны в максвелловском распределении, достигающие поверхности (при $x=0$) с такой составляющей импульса p_x , что $W + \frac{p_x^2}{2m}$ — величина положительная, могут выйти из металла; при этом может быть измерен соответствующий термоэлектронный ток. Работа Ричардсона⁵ показывает, что эта простая картина в состоянии описать все главные черты термоэлектронной эмиссии.

Однако, теория встречает большую трудность, приписывая теплоемкость $\frac{3}{2} k$ каждому валентному электрону. Удельная теплоемкость большинства металлов, так же как и других твердых тел, экспериментально, с точностью до нескольких процентов, равняется $3R$ на моль, что связано только лишь с термическим движением ионной решетки. В отношении удельной теплоемкости валентные электроны в металле ведут себя не так, как если бы они все были свободными,

но так, как если бы примерно только один электрон из ста был свободен. Чтобы избежать этой трудности, можно было бы предположить, что большинство валентных электронов связано с атомами и только немногие остаются свободными и проводят электрический ток; но тогда, для того чтобы объяснить наблюдаемую электропроводность, необходимо, чтобы средний свободный пробег между соударениями увеличился от величины, близкой к постоянной решетки, до величины, примерно в сто раз большей. Приходилось допустить, что, хотя теория правдоподобно трактует целый ряд основных явлений, в целом она все же является неудовлетворительной. До развития теории квантов не было сделано никаких новых исследований, освобождающих теорию металлов от указанного противоречия.

3. Ионная модель Маделунга

Следующий важный шаг в развитии теории твердых тел начинается с попытки Маделунга⁶ подсчитать энергию связи ионных кристаллов, рассматривая их как решетчатую систему положительных и отрицательных точечных зарядов и определяя электростатическую энергию такой конфигурации. Борн, Карман и многие другие пользовались для различных расчетов такой ионной моделью в течение долгого и плодотворного периода⁷. Они имели возможность объяснить многие свойства ионных кристаллов полуколичественно. Так, например, частоты инфракрасного поглощения связывались с упругими константами посредством рассмотрения зависимости тех и других от предполагаемых сил в решетке. Модель Маделунга была наиболее удовлетворительна для рассмотрения одновалентных щелочногалогидных кристаллов, но становилась несостоятельной для двухвалентных соединений, как, например, MgO . Как теперь выяснилось, причина этого недостатка теории лежит в том, что модель ионной решетки все менее и менее правильно передает свойства твердого тела по мере того, как атомы тела приближаются к центру периодической таблицы элементов.

4. Валентность и ван-дер-ваальсова связь

Развитие электронной теории валентности в работах Льюиса⁸, Лэнгмюра⁹ и других в период, следующий за 1916 г., естественно привело к теориям электронной структуры валентных кристаллов. Эти теории валентности не пытались динамически интерпретировать электронную связь, а стремились объяснить свойства ряда кристаллов «тенденцией атомов образовывать замкнутые группы». Какое отношение имела эта «тенденция» к другим свойствам атомов, как, например, к его спектру, — не было известно.

Квантовая теория частично обосновала эту гипотезу, но также показала, что правила валентности не универсальны и что каждое вещество требует специального и, к сожалению, сложного рассмотрения.

Связь в полупроводниках оставалась необъясненной до 1925 г. Модель Маделунга не приложима к этим телам; правилам валентности

они подчиняются не всегда. Связь в молекулярных кристаллах была также недостаточно подробно известна. Обычно считалось¹⁰, что молекулы удерживаются друг около друга так называемыми силами Ван-дер-Ваальса, введенными впервые для объяснения отклонений в поведении реальных газов от идеального. Предполагалось, что эти силы вызываются взаимодействием мгновенно наведенных дипольных или квадрупольных моментов в соседних молекулах; никакой точной картины динамического поведения валентных электронов создано не было.

5. Проблема электропроводности

Прежде чем закончить этот исторический обзор, следует отметить, что во всех классических картинах непроводящих кристаллов валентные электроны считались связанными с некоторыми атомами или молекулами или с определенными областями между соседними атомами. Отсутствие проводимости объяснялось тем, что электроны не могли передвигаться на большие расстояния. С другой стороны, теория Лоренца, несмотря на

Таблица 1

Величины удельного сопротивления для некоторых металлов и других твердых тел (из International Critical Tables)

Твердые тела	T°С	ρ ом см
Ag	20	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Al	20	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Be	20	$10,1 \cdot 10^{-6}$
W	0	$5 \cdot 10^{-6}$
B	0	$1,8 \cdot 10^6$
C (алмаз)	15	$\sim 10^{14}$
SiO ₂ (кристалл)	20	$\sim 10^{15}$
Слюда	—	$10^9 - 10^{11}$
Парафин	—	$10^{16} - 10^{19}$

ее недостатки, твердо поддерживала взгляд, что некоторая часть электронов в металле может сравнительно свободно двигаться сквозь решетку. В табл. 1 мы приводим для сопоставления величины проводимости для некоторых металлов и некоторых типичных непроводников при комнатной температуре.

Из табл. 1 очевидно, что огромная разница в величинах про-

водимости между металлами и другими твердыми телами должна быть приписана какому-то фундаментальному их различию. Если валентные электроны свободны в металле и связаны в непроводниках, то представляется резонным предполагать сильное отличие и других их свойств, кроме проводимости. Однако, в большинстве других свойств проводники и непроводники очень сходны между собой. В частности, в различных группах твердых тел (исключая молекулярные кристаллы) имеются вещества как с низкими, так и с высокими точками плавления, и это заставляет предполагать, что силы связи в проводниках и непроводниках обусловлены одинаковыми причинами. Объяснение резкого различия величины проводимости в металлах и непроводниках составляет одно из наиболее значительных достижений современной теории.

II. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ПАУЛИ-ЗОММЕРФЕЛЬДА

Квантовые законы для атомных систем вскоре после их открытия были применены для объяснения свойств твердых тел. Впервые такое применение было сделано Паули, которому удалось объяснить слабый парамагнетизм металлов, казавшийся ранее загадочным.

Так же как Лоренц, Паули предполагал, что все валентные электроны в металле свободны, и принимал, что энергия E каждого валентного электрона дается классическим соотношением

$$E - \frac{1}{2} V_0^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (1)$$

где V_0 — потенциальная энергия, считавшаяся постоянной внутри металла, и p — импульс. По аналогии с квантовыми законами атомных систем он принимал, что не все значения вектора импульса $\mathbf{p}$ дозволены, а только те, для которых компоненты p_x , p_y и p_z удовлетворяют соотношениям:

$$p_x = \frac{n_x \cdot \hbar}{L_x}, \quad p_y = \frac{n_y \cdot \hbar}{L_y}, \quad p_z = \frac{n_z \cdot \hbar}{L_z}.$$

Здесь n_x , n_y и n_z — произвольные целые числа, L_x , L_y и L_z — длины ребер образца кристалла вдоль направлений x , y и z соответственно и $\hbar$ — константа Планка, деленная на 2π .

Это означает, что допустимые значения энергии электронов в кристалле конечных размеров распределены не непрерывно, как в теории Лоренца, а дискретно. Однако, разность энергий между соседними энергетическими уровнями оказывается столь малой для кристаллов размером порядка 1 см, что энергетический спектр можно считать всегда непрерывным, за исключением случая применения другого квантового правила — принципа исключения Паули.

Согласно принципу Паули на энергетическом уровне, характеризуемом тройкой чисел n_x , n_y , n_z , могут находиться лишь два электрона с противоположным направлением вектора спина. Не более двух электронов во всем кристалле могут иметь одинаковый вектор импульса и одинаковую энергию. При абсолютном нуле температуры в отсутствии внешнего поля заполнены только самые нижние уровни ($n_x = n_y = n_z = 0$), и для металла с одним валентным электроном на атом мы получим диаграмму уровней энергии, изображенную на рис. 3. Заполненная полоса уровней непосредственно соприкасается с пустыми квазинепрерывными уровнями. Средняя энергия электронов при $T=0$ не равна нулю, как в теории Лоренца, а равна нескольким электрон-вольтам, и средний импульс электрона оказывается соответственно больше классической величины. В заполненной полосе каждой тройке зна-

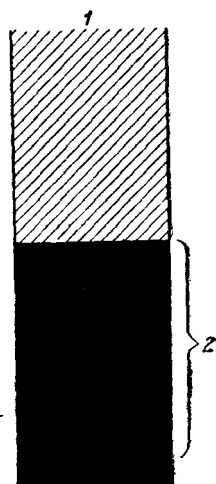


Рис. 3.

Распределение по энергиям при $T=0$ в случае, когда свободные электроны подчиняются принципу исключения. Заполненные уровни захватывают область в несколько электрон-вольт.

1 — энергетический спектр, 2 — занятые уровни

чений n соответствуют два электрона. Полный магнитный момент кристалла равен нулю, так как каждый электрон со спином в одном направлении компенсируется другим со спином обратного направления.

В присутствии внешнего магнитного поля напряженности H энергия свободного электрона не может больше определяться простым соотношением (1), а изменяется на величину $\pm \frac{e\hbar}{2mc} \cdot H$, где $\frac{e\hbar}{2mc}$ — маг-

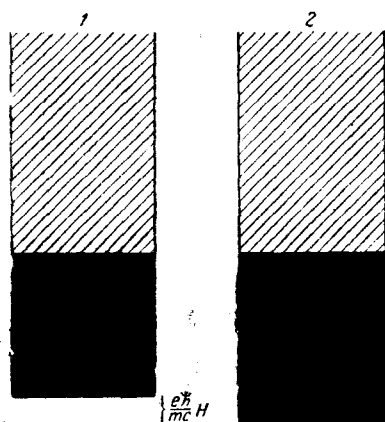


Рис. 4.

Смещение энергетических состояний с различным спином в магнитном поле (сильно увеличено). В равновесии обе полосы заполнены до одинаковой высоты, так что при наложении магнитного поля получается больше электронов с магнитным моментом, параллельным полю, чем с антипараллельным.

1 — антипараллельный момент, 2 — параллельный момент

нитный момент вращающегося электрона. Знак этой величины зависит от того, будет ли момент электрона параллельным или антипараллельным полю H . Уровень энергии, связанный с данным импульсом, распадается, таким образом, на два уровня; один, соответствующий моменту, параллельному полю, уменьшается на величину $\frac{e\hbar}{2mc} H$,

другой, соответствующий моменту, антипараллельному полю, увеличивается на ту же величину (рис. 4). В распределении, дающем минимум полной энергии, обоим направлениям спина уже не соответствуют равные количества электронов. Число электронов, имеющих момент, параллельный полю, увеличивается, число электронов с антипараллельным моментом уменьшается, и кристалл получает магнитный момент.

Величина магнитной восприимчивости, вычисленная из этой модели, согласуется по порядку величины (10^{-6} CGS) с измеренными величинами восприимчивости простых металлов. Расхождения (в пределах порядка величины) могут быть приписаны, главным образом, взаимодействию электронов, которое в этой картине не учитывается.

Успех первого приложения квантовой теории навел Зоммерфельда на мысль пересмотреть теорию металлической проводимости Лоренца, используя новые концепции. Если частицы газа подчиняются принципу исключения, то распределение по энергиям изменяется с температурой согласно функции Ферми-Дирака, а не Максвелла. Разница между этими двумя статистиками становится заметной при низких температурах или в случае высокой плотности газа. Плотность же электронного газа (валентных электронов) в металлах так велика (например, для Na $2,56 \cdot 10^{22}$ частиц/см³), что закон Максвелла в этом случае совершенно неприменим. Распределение Ферми-Дирака (более правильное для электронов в металле) показано на рис. 5 для нескольких температур. Увеличение температуры изменяет функцию распределе-

ния по сравнению с функцией для $T=0$ только вблизи более высоких энергий, и притом так, что резкое падение сменяется экспоненциально спадающим хвостом. Большинство свободных электронов имеет энергии, соответствующие плоской части этих кривых. Хотя эти электроны свободно двигаются сквозь решетку, но в двух отношениях они ведут себя так, как если бы они были связанными.

Во-первых, как видно из рис. 5, они не участвуют в удельной теплоемкости. При повышении температуры металла только электроны, находящиеся уже вблизи границы распределения по энергиям, могут получить еще большую энергию. Действительно, по принципу исключения, электрон, находящийся на одном из нижних уровней, не может увеличивать свою энергию малыми порциями, так как ближайший уровень, на который он мог бы перейти, уже занят. Таким образом, главная трудность теории Лоренца автоматически исключается.

Во-вторых, если к металлу приложена эдс (а это и приводит к появлению тока в направлении поля), то изменить свой импульс могут только те электроны, которые находятся на верхних заполненных уровнях энергетического спектра, вблизи незаполненных состояний. Как показал Блох, вероятность того, что под действием поля электрон изменит свою энергию на величину большую, чем некоторая небольшая доля вольта, исчезающе мала, за исключением случаев чрезвычайно сильных полей. Электроны, находящиеся на нижних энергетических уровнях, не возмущаются полем и не участвуют в переносе тока, так как каждому из них, имеющему импульс $+\mathbf{p}$, соответствует другой с импульсом $-\mathbf{p}$.

Уравнение проводимости Зоммерфельда очень напоминает уравнение Лоренца, но оно учитывает лишь небольшое число электронов в состояниях, граничащих с незанятыми уровнями, которые играют ту же роль, что свободные электроны в теории Лоренца.

В уравнении Зоммерфельда, как и в уравнении Лоренца, присутствует параметр, имеющий смысл среднего свободного пробега. Для того чтобы удовлетворить экспериментально найденным значениям электропроводности, эта величина должна быть порядка сотен межатомных расстояний решетки, так как примерно лишь 10% свободных электронов участвует в электропроводности. Так же как и в теории Лоренца, в теории Зоммерфельда такая большая величина свободного пробега должна быть принята произвольно. Из более точных расчетов, принимающих во внимание волновые свойства

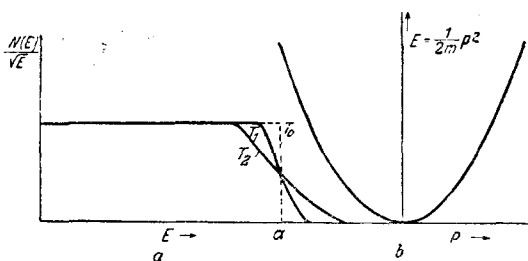


Рис. 5.

a — распределение по энергиям для нескольких температур ($T_2 > T_1 > T_0 = 0^\circ\text{K}$) свободного электронного газа, подчиняющегося принципу исключения (теория Паули-Зоммерфельда, статистика Ферми-Дирака). Энергия α равна нескольким электрон-вольтам. b — зависимость энергии электронов от импульса (та же, что и в теории Лоренца — см. рис. 1).

электрона (о которых мы будем скоро говорить), следует, что такой порядок величины свободного пробега необходимо ожидать в действительности. Оказывается, в отличие от мысли Лоренца, что электроны проводимости не испытывают соударений с ионами решетки, пока последние находятся в покое. Блох нашел, что электроны

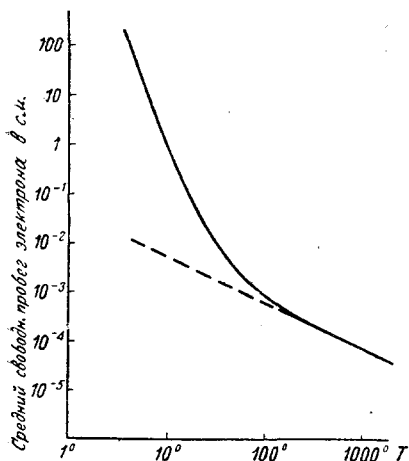


Рис. 6.

Температурная зависимость среднего свободного пробега электронов в металле (T в °K) согласно расчетам Блоха. Пунктирная линия изображает зависимость, предсказываемую теорией Лоренца

испытывают *неупругие* соударения с ионами, находящимися в состоянии тепловых колебаний. Свободный пробег между такими соударениями не связан непосредственно с межатомным расстоянием и при низких температурах сильно зависит от температуры. Температурная зависимость, полученная Блохом, показана на рис. 6. При комнатной температуре величина свободного пробега имеет порядок величины, согласующийся с наблюдениями, но при низких температурах согласие оказывается не вполне удовлетворительным. Это несогласие было впрочем более или менее устранено последующими подсчетами.

Для термоэлектронной эмиссии картина Паули-Зоммерфельда согласуется с наблюдениями столь же полно, как и теория Лоренца. Распределения Ферми-Дирака и Максвелла имеют одинаковую экспоненциальную форму для больших энергий, а как раз лишь электроны больших энергий участвуют в термоэлектронной эмиссии.

Теория Паули-Зоммерфельда позволяет, таким образом, дать внутренне согласованную интерпретацию большинства свойств металлов. Главный же вопрос о том, какова основная разница между металлом и непроводником, не был разрешен этой теорией.

Теория Паули-Зоммерфельда позволяет, таким образом, дать внутренне согласованную интерпретацию большинства свойств металлов. Главный же вопрос о том, какова основная разница между металлом и непроводником, не был разрешен этой теорией.

III. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ¹²

1. Электроны в периодическом поле

За последние несколько лет общая теория твердого состояния сильно развилась; она оказалась в состоянии объяснить различие между проводниками и непроводниками и имела значительный успех в интерпретации многих других свойств твердых тел. Современная теория отличается от теории Паули-Зоммерфельда учетом двух важных факторов: волновой природы электрона и периодического распределения потенциала в решетке твердого тела.

Основное представление волновой механики может быть сформулировано в нескольких словах следующим образом: с каждой частицей, движущейся с импульсом p , ассоциируется волна длины $\lambda = h/p$. Квад-

рат амплитуды этой волны в каждой точке пространства пропорционален вероятности нахождения там частицы. Для электрона массы m , движущегося с постоянной полной энергией E в потенциальном поле $V(x, y, z)$, волновая функция $\psi(x, y, z)$ дается уравнением Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0.$$

Читатель, несомненно, знаком с успехом этих представлений в интерпретации атомного спектра — с правилами квантования, правилами отбора и принципом неопределенности, естественно вытекающим из него, а также с экспериментами Девиссона и Джермера, Томсона и других в области дифракции электронов, которые продемонстрировали правильность этого уравнений.

Нам необходимо прежде всего обсудить спектр возможных энергий электронных волн, движущихся в периодическом потенциальном поле, и затем — вопрос о том, как заполнены эти энергетические уровни.

Решения уравнения Шредингера для электрона, находящегося в твердом теле, наиболее удобно описываются при помощи волнового вектора σ (абсолютная величина $\sigma = 1/\lambda$). Эта величина имеет размерность импульса, деленного на действие. Если электрон движется с постоянной полной энергией E , в постоянном потенциальном поле V_0 (аналогично тому, как в теориях Лоренца и Паули-Зоммерфельда для внутренней области металла), то

$$E - V_0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2\sigma^2}{2m} \text{ и } p = h\sigma.$$

Отсюда следует, что энергия E изменяется параболически с импульсом p , а следовательно, и с величиной σ (рис. 7).

Однако, в истинной решетке твердого тела потенциальное поле, в котором движется данный электрон, не однородно, а является сложной функцией положения электрона. Оно зависит не только от того, каким образом расположены атомные ядра, но также и от того, как движутся все остальные электроны. Распределение потенциала, волновые функции ψ отдельных электронов и распределение заряда должны вычисляться одновременно приближенными методами, в которые мы не будем углубляться. Однако, вполне ясно, что распределения потенциала и электрического заряда должны иметь ту же периодичность, что и симметрия решетки. Стрэтт, Морз, Пайерлс, Бриллюэн¹³ и др. нашли, что в таком периодическом потенциальном

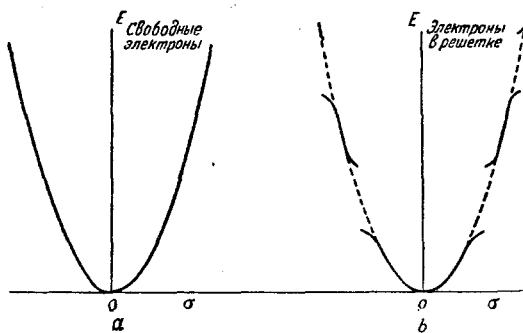


Рис. 7.

Зависимость E от волнового числа σ :

a — для электрона в однородном поле, b — для электрона в простом одномерном периодическом поле

поле энергия E электрона не пропорциональна σ^2 , как в однородном поле, а зависит от конфигурации поля, а также от направления и величины σ . Для данного направления σ , $E(\sigma)$ имеет форму, показанную на рис. 7, *б*. При определенных значениях σ энергия E имеет разрывы; некоторые области энергии оказываются запрещенными для электрона, если его волновой вектор имеет соответствующее направление. Для различных направлений вектора σ эти разрывы

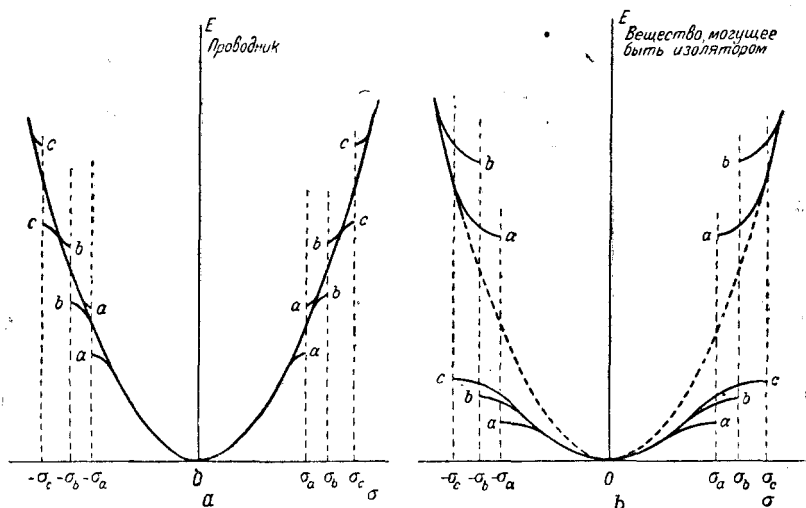


Рис. 8.

a — $E(\sigma)$ для трех типичных направлений в кубической решетке [например, для направлений (111), (110) и (100)]. Разрывы имеют место в разных точках: $\pm\sigma_a$; $\pm\sigma_b$ и $\pm\sigma_c$; дозволённые области перекрываются так, что не остается полностью запрещенных областей энергии. *b* — разрывы настолько широки, что сплошного перекрытия нет и некоторые области энергии остаются запрещенными

будут, вообще говоря, определять различные запрещенные области энергий. Если запрещенная область энергий для одного из направлений σ не перекрывается полностью допустимыми областями для других направлений, то в энергетическом спектре существует разрыв, в который не может попасть ни один электрон, какой бы импульс он ни имел. Чтобы найти, может ли иметь место перекрытие допустимых областей, необходимо исследовать $E(\sigma)$ для каждого из возможных направлений σ . По счастью, на этот вопрос можно ответить, подсчитав $E(\sigma)$ для выделенного направления в решетке, так как можно ожидать, что энергетическая функция ведет себя в этом направлении наиболее характерно. На рис. 8 показаны два таких возможных случая. Дозволённые области для трех направлений σ на рис. 8, *a* перекрываются таким образом, что абсолютно запрещенных значений энергии не существует. На рис. 8, *b* дозволённые области перекрываются не полностью, и запрещенные области существуют.

На рис. 9 представлены те же энергетические кривые для электрона, движущегося в простом двухмерном периодическом потенциальном поле. Разрывы в функции $E(\sigma_x, \sigma_y)$ имеют место на сторонах правильных многоугольников с центром в точке $\sigma_x = \sigma_y = 0$. Для

трехмерного периодического поля соответствующие равноэнергетические поверхности являются сложными поверхностями в пространстве σ и имеют разрывы на границах правильных многогранников с центрами в начале координат.

В теории Паули-Зоммерфельда энергетический спектр представлял собой практически континуум из дискретных уровней — дискретных потому, что компоненты импульса p_x , p_y и p_z были квантованными. В новой картине дискретные уровни еще имеются, но квантование теперь получается автоматически, как результат волновой природы электрона. Оказывается, что уровни энергии более не расположены столь однородно. Если у нас имеется кристалл, содержащий N единичных ячеек, то энергетический спектр электронов должен быть разделен на группы по N уровней. В пределах каждой такой группы N уровни всегда так тесно расположены, что для всех практических целей они образуют непрерывную полосу так же, как в картине Паули-Зоммерфельда. Мы будем называть такую полосу N уровней зоной. В одномерном случае (рис. 7, б) каждая непрерывная область энергии между разрывами функции $E(\sigma)$ содержит N уровней энергии, сжатых в одну зону; подобное же имеет место и в трехмерном случае. Распределение дискретных уровней по энергиям, таким образом, прямо зависит от того, как меняется энергия с волновым числом. Если запрещенные области энергии для одного направления σ перекрываются дозволенными областями для других направлений, то можно сказать, что зоны перекрываются. Если дозволенные области так не перекрываются, то зоны разделены энергетическими разрывами, в которых не существует ни одного дозволенного уровня.

Какие же уровни в этого типа зоне энергетического спектра заняты электронами? Каждый уровень в зоне двукратно вырожден в том смысле, что он может содержать два электрона с противоположно направленными спинами. Населенность данного уровня согласно принципу исключения ограничивается только этими двумя электронами; таким образом, электроны распределяются среди уровней согласно функции Ферми-Дирака, как в модели Зоммерфельда. При $T=0$ самые нижние уровни все заполнены и притом каждый двумя электронами, а все уровни над ними совершенно пусты. При более высоких температурах некоторые из этих пустых уровней могут, под влиянием термического возбуждения, заполняться электронами, перешедшими с ниже лежащих уровней.

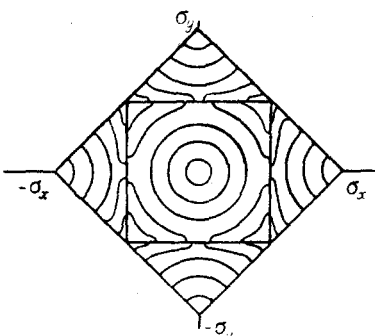


Рис. 9.

Равноэнергетические линии (начерчены тонко) для электронов в простом двухмерном периодическом поле. Разрывы энергии имеют место на границах правильных многоугольников (показано 2 квадрата). Для трехмерного периодического поля разрывы имеют место на поверхностях правильных многогранников

Нужно заметить, что если запрещенные области энергии узки (рис. 8, *a*), кривая $E(\sigma)$ всюду, за исключением непосредственной близости к разрывам, имеет почти параболическую форму, аналогично тому, как и для свободных электронов (т. е. для электронов в однородном поле). Соответственно мы можем ожидать, что электроны движутся в основном так, как если бы вместо периодического одно-

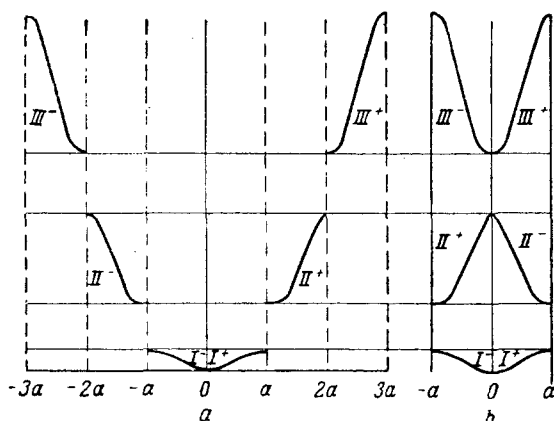


Рис. 10.

Непрерывные области кривых $E(\sigma)$ для развернутой зонной схемы *a* смещены горизонтально, чтобы получить более компактную приведенную зонную схему *b*

родным было потенциальное поле. Однако, мы можем ожидать меньше сходства с поведением свободных электронов, если разрешенные зоны узки, а запрещенные широки. Эта ситуация изображена, например, на рис. 8, *b*.

Существует другой способ изображения связи между E и σ , который не подчеркивает отклонений от поведения свободных электронов, но имеет компенсирующие преимущества. Мы иллюстрируем его на примере одномерного случая и затем покажем результат его обоб-

щения на действительную трехмерную решетку. Кривая $E(\sigma)$ для одномерного периодического потенциального поля показана на рис. 10, *a*. Разрывы имеют место при $\sigma = \pm a, \pm 2a, \pm 3a \pm \dots \pm na$. Если мы теперь сдвинем кривую между a и $2a$ горизонтально назад в область $-a > \sigma > 0$, сдвинем затем участок между $-2a$ и $-a$ горизонтально в область $0 > \sigma > a$ и сделаем то же для всех непрерывных кусков между разрывами, мы получим схему рис. 10, *b*. E является тогда многозначной функцией в области $-a > \sigma > a$, и каждая ветвь ее непрерывна. Каждая ветвь соответствует одной зоне, и мы можем перенумеровать эти ветви последовательно, обозначив: зона I, II и т. д. Мы будем называть этот ход кривых $E(\sigma)$ приведенной зонной схемой, в противоположность развернутой зонной схеме, обсуждавшейся до сих пор.

Точно тот же процесс может быть проведен в двух- и трехмерном случаях. В двух измерениях разрывы имеют место на границах правильных многоугольников, центрированных около $\sigma = 0$. Простой случай показан на рис. 9. Площадь между каким-либо из этих многоугольников и следующим, большим, всегда равна площади первого наименьшего многоугольника; таким образом, энергетическая функция для каждой такой области может быть перенесена в этот первый многоугольник. Тогда E будет многозначной функцией в первом

многоугольнике, а соответствующий способ перенесения дает непрерывные энергетические поверхности, подобные непрерывным кривым в одномерном случае. В трех измерениях разрывы непрерывности имеют место на границах правильного многогранника, центрированного около $\sigma = 0$; объем между последующими соседними многогранниками равен объему первого и все энергетические функции этой области могут быть перенесены в первый многогранник в виде набора непрерывных функций $E_1(\sigma)$, $E_2(\sigma)$ и т. д. с σ , распространенной только по этому многограннику. Если это сделано, кривые типа, показанного на рис. 8, могут быть заменены системой рис. 11. Оказывается, что две соседние энергетические функции вообще не равны для некоторой одинаковой величины σ , что означает, что они, вообще говоря, не пересекаются. Однако, в частных, вырожденных случаях, они могут быть равны при $\sigma = 0$ или при всех значениях σ данного направления, как, например, вдоль оси симметрии решетки. В невырожденных случаях они часто равны при разных значениях σ ; этот род равенства как раз соответствует перекрывающимся зонам в энергетическом спектре.

Приведенные зонные схемы имеют некоторые преимущества, в частности, компактность. Это преимущество делается ощутимым, если приходится изобразить четыре или пять зон. Правила отбора для Поглощения света выражаются также очень просто при помощи этой схемы.

Подчеркнем здесь, что мы рассматриваем твердое тело как большую молекулу ¹содержащую, например, $8,5 \cdot 10^{22}$ атомов, если образец кристалла состоит из меди (Cu) и имеет грани по 1 см]. Каждый валентный электрон находится в определенном энергетическом состоянии, совершенно так же, как в изолированном атоме; такой электрон свободно движется сквозь твердое тело, так же как электрон в изолированном атоме может передвигаться в потенциальном поле ядра и других электронов.

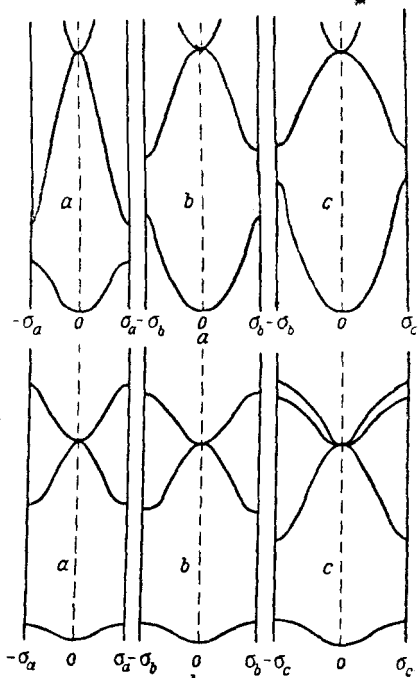


Рис. 11.

Приведенные зонные кривые для соответствующих развернутых зонных схем рис. 8, а и 8, б. Чтобы показать характерное поведение верхних зон, взята большая область энергий. В нижнем примере вторая полоса содержит 3 зоны. Две из них вырождены в направлениях а и б, так что показаны только 2 кривые. В направлении с вырождения нет. Случай этот подобен случаю LiF

Вероятность нахождения электрона в некоторой точке решетки зависит от конфигурации потенциального поля и имеет периодичность этого поля (рис. 12). Этот способ описания для изучения металлов первым применил Блох.

Мы полагали до сих пор, что каждый электрон движется в усредненном потенциальном поле ядер и всех остальных электронов и зонная структура энергетического спектра основана на этом предположении. Более подробное исследование показывает, что такая картина не вполне верна.

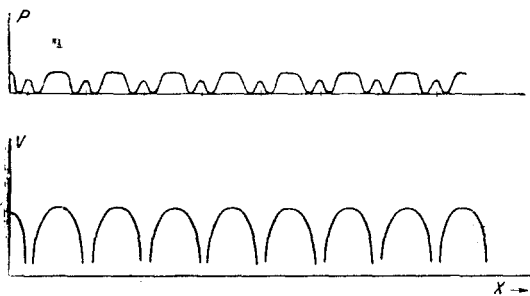


Рис. 12.

Нижняя кривая символически изображает потенциальное поле в решетке, верхняя кривая — соответствующее периодическое распределение электронного заряда

С классической точки зрения вокруг каждого электрона имеется область, в которой вероятность нахождения другого электрона мала вследствие электростатического отталкивания их друг от друга. Принцип исключения также запрещает двум электронам сближаться слишком близко в пространстве; величина соответствующего виртуально-

го отталкивания зависит от того, насколько близки импульсы обоих электронов друг к другу, и от того, параллельны или антипараллельны их спины. Оба эти электронные взаимодействия аналогичны в волномеханической картине, и обоими пренебрежено в вышеописанной зонной теории. Однако, оказывается, что для многих целей зонная картина является очень хорошим приближением для всех валентных электронов, в металлах и в непроводниках (например, даже для восьмивалентных электронов в NaCl). Мы будем применять зонную картину, помня указанные ограничения. Электроны в замкнутых атомных ячейках, сведения о которых получают при изучении рентгеновских спектров, в любой картине твердого тела остаются прочно связанными с отдельными атомами. Мы эти электроны оставим без рассмотрения.

2. Проводимость с точки зрения зонной теории

Поскольку в непроводниках валентные электроны свободно передвигаются в решетке, мы должны искать объяснения различия между проводниками и непроводниками в зонной структуре электронных энергетических уровней. Исследуем детально несколько случаев.

Предположим, во-первых, что зоны не перекрываются, так что имеется одна низшая зона, содержащая N уровней, отделенная промежутком в несколько вольт от следующей ближайшей зоны (рис. 13, а). Предположим, что рассматриваемое твердое тело имеет один валентный электрон в единичной ячейке (например, щелочной металл).

Нижняя зона в этом случае будет заполнена наполовину (рис. 13, *b*). Электроны движутся во всех направлениях в решетке, и результирующего электрического тока нет. Если приложено поле, некоторые электроны с наивысшей энергией переходят в более высокие энергетические состояния, лежащие непосредственно над исходными, статистическое равновесие нарушается и появляется электрический ток. Это как раз и является случаем, рассмотренным Зоммерфельдом. Таким образом, очевидно, что твердые тела из одновалентных щелочных элементов с одним атомом в единичной ячейке должны быть металлами.

Теперь предположим, что каждая единичная ячейка рассматриваемого твердого тела содержит два валентных электрона, а зоны по-прежнему разделены широким запрещенным промежутком. Тогда первая зона будет совершенно заполнена (рис. 13, *c*). Если приложено электрическое поле не очень большой величины, то (так как наинизшие незаполненные уровни в этом случае находятся очень далеко от самых верхних заполненных уровней) практически ни один электрон не сможет достичь их. Статистическое равновесие почти не нарушается и электрический ток практически отсутствует.

Простые расчеты показывают, что для получения измеримого тока требуются поля порядка 10^6 В/см. Хотя валентные электроны свободно двигаются сквозь решетку, это вещество является хорошим изолятором. В действительности некоторые вещества с двумя валентными электронами в единичной ячейке, как, например, Са, являются хорошими проводниками. Мы приходим к заключению, что в этом случае зоны не разделены, а перекрываются (рис. 13, *d*). Расчеты показывают, что зоны в действительности перекрываются и у щелочноземельных, и у щелочных металлов. Ясно, что щелочные металлы являлись бы проводниками, даже если бы их зоны были разделены, в то время как для проводимости щелочноземельных металлов перекрытие зон существенно. Если заполненные и незаполненные зоны перекрываются, то вещество будет проводником, независимо от того, будет ли единичная ячейка содержать четное или нечетное число электронов.

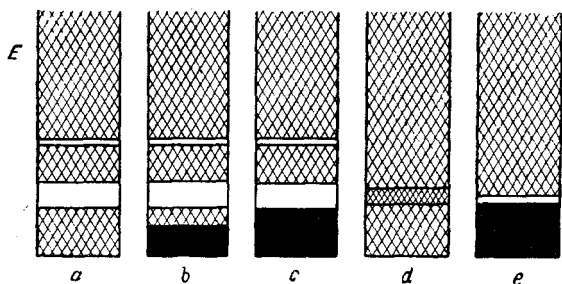


Рис. 13.

a — типичный энергетический спектр для валентных электронов в кристалле. Заштрихованные области — разрешенные, белые промежутки — запрещены. *b* — нижняя полоса наполовину занята; кристалл имеет нечетное число валентных электронов в единичной ячейке. Этот кристалл является хорошим проводником. *c* — самая нижняя полоса полностью заполнена (четное число валентных электронов на единичную ячейку) и отделена широким промежутком от следующей разрешенной полосы. Этот кристалл является хорошим изолятором. *d* — разрешенные полосы перекрываются. Этот кристалл является хорошим проводником, независимо от того, заключает ли единичная ячейка четное или нечетное число валентных электронов. *e* — самая нижняя полоса занята, но запрещенная полоса над ней узка. Электроны термически возбуждаются в верхнюю полосу, и „дырки“, которые от них остаются в нижней полосе, сообщают кристаллу слабую электронную проводимость при обычных температурах

С другой стороны, все валентные и ионные кристаллы имеют четное число валентных электронов в единичной ячейке. Поскольку они являются хорошими изоляторами, заполненные зоны в них отделены от незаполненных. Чтобы не было перекрытия, дозволенные зоны должны быть узки; в действительности оказывается, что как раз эта узость зон и характеризует отличие непроводников от металлов.

Если энергетический разрыв мал (рис. 13, е), то электроны из заполненной нижней зоны могут быть термически переведены в верхнюю зону, так что твердое тело приобретет измеримую электронную проводимость, увеличивающуюся с температурой.

3. Зоны и атомные энергетические уровни

Между электронными состояниями изолированных атомов и зонами в твердом теле имеют место некоторые интересные соответствия. Во многих из более простых твердых тел каждая зона может быть ассоциирована с некоторым определенным атомным состоянием; эта ассоциация уясняется, если изображать поведение зон по мере того, как межуатомные расстояния решетки непрерывно увеличиваются, а симметрия ее сохраняется. Зоны при этом делаются все уже и уже и, наконец, сводятся к атомным уровням.

В изолированных атомах уровни энергии совсем узки и отдельные валентные электроны, несомненно, находятся на «орбитах» около своих ядер. Аналогично этому, если энергетические зоны в твердом теле узки и если каждая зона может быть отнесена при таком растяжении решетки к атомному уровню, из которого она образовалась, то отдельные валентные электроны находятся на своего рода квазиатомных орбитах вокруг того или другого ядра решетки. До этого пункта современная теория согласуется (для некоторых веществ, как, например, для щелочногалогидных соединений) с классической концепцией, что «атомный характер» составляющих атомов меньше возмущается при образовании изолирующего твердого тела, чем при образовании металла. Ни в коем случае она не может при этом поддерживать классическую точку зрения, что определенные валентные электроны в изоляторах связаны с отдельными атомами.

Если образование решетки сильно влияет на электронные орбиты, что имеет место практически во всех металлах, то зоны могут становиться очень широкими и перекрываться сложным образом; в этом случае ассоциация орбит с атомными состояниями имеет больше символический, чем истинный характер. Если перекрытие зон приводит заполненные и незаполненные уровни в близкое соседство, то твердое тело представляет собой проводник. Такое перекрытие становится очень вероятным, если атомные состояния расположены очень тесно, что имеет место почти во всех атомах с большим атомным номером.

В щелочногалогидных соединениях проще всего приводить зоны к энергетическим состояниям изолированных ионов. Согласно этой концепции можно однозначно выделить зоны $3s$ и $3p$ иона Cl^- . Эти зоны узки при равновесных размерах решетки и атомный (ионный) характер электронных орбит в значительной степени сохраняется.

Если атомные состояния сильно разделены, как, например, у углерода, может случиться, что при уменьшении размеров решетки зоны встречаются, пересекаются и затем разделяются в группы (рис. 14), причем разные компоненты каждой группы могут происходить от различных атомных уровней¹⁴. Такое твердое тело не может проводить ток, если заполненные уровни распространяются до границ запрещенной области. Случай, подобный этому, мы обсудим полнее в следующей части.

При построении молекулярных кристаллов мы можем исходить из одного из следующих двух положений. Наблюдая электронно-энергетические состояния молекул, составляющих решетку, при уменьшении размеров последней мы ожидаем, что при истинном для твердых тел междумолекулярном расстоянии эти состояния еще не расширяются настолько, что-

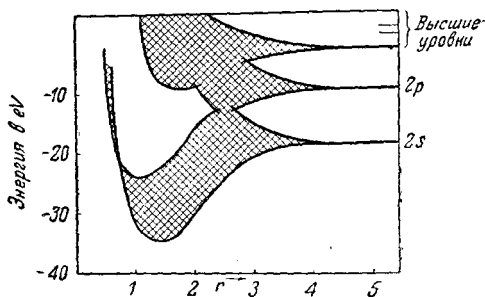


Рис. 14.

Полуколичественное представление зонной схемы алмаза, как функции размеров решетки

бы перекрываться. Если исходить из энергетических состояний атомов, то можно ожидать (в частности, если имеем дело с углеродом), что зоны будут сложным образом перекрываться и при действительных междоатомных расстояниях будут разделены на группы. Окончательное распределение зон будет, конечно, одно и то же, какую бы исходную точку зрения мы ни выбрали.

4. Энергия связи

Энергия связи твердого тела — работа, необходимая для разделения одной граммолекулы на составляющие ее атомы, — есть алгебраическая сумма энергий электронов в занятых состояниях и энергии ядерного отталкивания. Электроны в совокупности имеют меньшую энергию в твердом теле, чем в изолированных атомах, а поэтому член, соответствующий энергии связи, благоприятствует связи. Ядерное отталкивание, конечно, увеличивается при уменьшении расстояния между атомами, так что соответствующий ему член уменьшает сцепление. Сумма этих членов мала сравнительно с каждым из них в отдельности; поэтому при расчете этих членов необходимо соблюдать тщательность, чтобы сумма их заслуживала доверия. Энергию ядерного отталкивания подсчитать сравнительно легко так же, как и энергию электронов в замкнутых атомных ячейках, на которую образование твердого тела влияет не сильно. Затруднение вызывают валентные электроны, движущиеся по сложным орбитам в решетке. Если у нас имеется их энергетический спектр (зонная диаграмма) при истинных размерах решетки, то в первом приближении полная энергия всех валентных электронов есть сумма энергий отдельных

электронов на занятых уровнях. Но к этому должна всегда быть введена поправка, принимающая во внимание электронные взаимодействия, которыми, как мы выше отметили, зонная теория пренебрегает.

Поправочный член, получающийся при учете виртуального отталкивания, вводимого принципом исключения, обычно называется обменным членом. Член же, обусловленный тем фактом, что два электрона стремятся не быть рядом вследствие их взаимного электростатического отталкивания, называется коррелятивным членом. Оба члена обычно благоприятствуют связи и оба того же порядка величины, как сама энергия связи, поэтому они должны быть учтены для получения правильного значения энергии связи. Если ими пренебречь, то вычисленная величина энергии связи обычно имеет неправильный знак, так что твердое тело оказывается в высшей степени неустойчивым при $T=0$, в противоположность тому факту, что вещества образуют твердые тела при достаточно низких температурах.

Мы подчеркиваем, что в этих обменной и коррелятивной энергиях нет ничего таинственного. В основном энергия сцепления твердого тела получается из известного кулонова притяжения¹⁾ между положительным ядром и электронами. Отсюда должна быть отнята энергия отталкивания иона от иона и та часть кулоновой энергии отталкивания электронов, которая не сохраняется в изолированных атомах. Обменная и коррелятивная энергии важны потому, что, хотя они относительно малы, они уравнивают баланс остальных больших членов. В действительности они являются лишь поправками к энергии отталкивания электронов друг от друга, так как эта энергия в основном включена в простой зонной картине, и эти поправки должны быть внесены лишь потому, что зонная картина сама по себе неполно описывает отталкивание электронов друг от друга.

Может ли зонная картина быть модифицирована так, чтобы включать полностью эти детальные электронные взаимодействия? К сожалению, не может без утери ее наиболее важных для практики черт. Если мы относим электрон к частному энергетическому уровню в зонной системе, мы как бы относим его к определенной орбите в твердом теле и принимаем, что он остается на этой орбите, хотя бы его путь и изменялся каким-либо внешним полем. Если мы рассмотрим детальные электронные взаимодействия — «электронные соударения», — то становится более невозможным приписывать некоторому электрону определенную постоянную орбиту. Вместо энергетических уровней для индивидуальных электронов мы должны тогда говорить лишь о том, что n электронов в совокупности занимают n уровней. Та же самая проблема возникает, несомненно, при рассмотрении электронной структуры сложных атомов. Приближение, применявшееся нами в зонной теории и соответствовавшее тому, что каждый электрон движется в среднем поле ядер и других электронов, называется приближением Хартри. Зонная картина полезна и соответ-

¹⁾ Мы имеем в виду обычные «химические силы». В ядерной физике необходимо рассматривать некулоновы силы, действующие между элементарными частицами.

ствует цели, если обсуждаются некоторые общие свойства твердого тела, но мы не должны при этом чересчур глубоко заглядывать в точный характер движения индивидуальных электронов.

Необходимо заметить, что энергии связи вычисляются одинаковым образом, по крайней мере в принципе, для всех твердых тел. Большое различие в наблюдаемых значениях среди различных твердых тел получается от различия в деталях распределений энергетических состояний и от того, как эти состояния заняты электронами. В дальнейшем мы отметим случаи, когда частные особенности распределения электронных уровней могут объяснить наблюдаемые особенности в свойствах сцепления кристаллов.

Следующую часть мы начнем с обсуждения частных типов твердых тел и увидим, как зонная картина объясняет многие из их свойств.

Часть II

IV ПЯТЬ ТИПОВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1. Чистые металлы¹⁵

Изложенная в предыдущей части статьи теория была приложена к количественному исследованию щелочных металлов и точность полученного зонного спектра проверялась прямым вычислением теплот

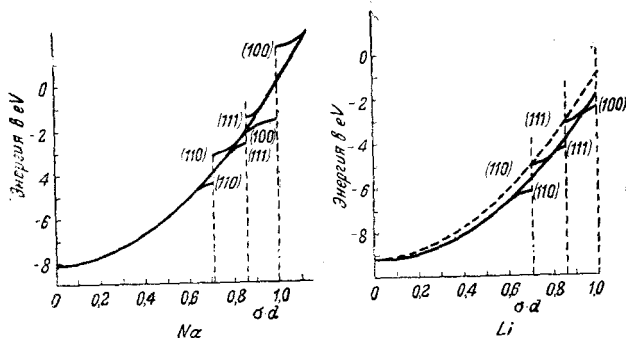


Рис. 15.

Кривые $E(\sigma)$ для Na и Li изображают первую серию разрывов для трех направлений решетки. По оси абсцисс отложены $\sigma \cdot d$, где d — есть постоянная решетки (d — ребро куба, 4,23 Å для Na и 3,46 Å для Li). Кривые для Na идут ближе к параболам свободных электронов, чем соответствующие кривые для Li. Нижние участки (до 0,6 по оси абсцисс) определяют заполненные уровни. Энергия всюду выражена в вольт-электронах, а нуль потенциала принят вне металла

возгонки. Кривые изменения энергии в функции волнового числа для Na и Li показаны на рис. 15, а пространственное распределение электронов — на рис. 16. Решетка этих металлов объемно центрирована, но результат получился бы почти тот же, если бы они были гранецентрированными. В обоих веществах разрывы в кривых $E(\sigma)$ очень малы и имеет место значительное перекрытие зон. Распределение заряда внутри решетки оказывается соответственно этому совершенно

равномерным, и, таким образом, эти вещества вполне соответствуют картине Зоммерфельда: периодичность поля решетки не оказывает большого влияния на движение электронов. На рис. 17 символически показано, как зоны образуются из энергетических уровней атомов и как они перекрываются при уменьшении атомных расстояний. Такое поведение характерно для всех одновалентных металлов, включая и благородные металлы Cu, Ag и Au¹⁶.

Это поведение не сильно изменяется при переходе ко второму столбцу периодической системы элементов. Энергетические состояния

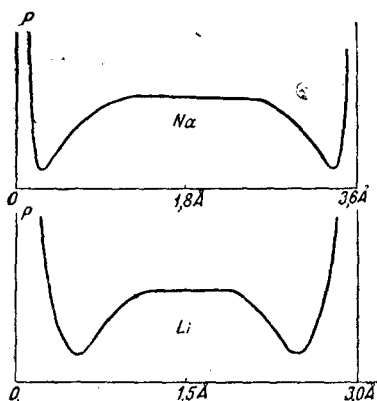


Рис. 16.

Относительное распределение заряда валентных электронов между соседними атомами в Na и Li. Уплотнение кривых в средней части указывает на приблизительно равномерное распределение по всей единичной ячейке

держит четное число атомов, так как каждый атом В содержит три валентных электрона и в то же время это твердое тело не имеет свойств металлов, которые неизбежно выявлялись бы при неполностью заполненных зонах. Al имеет один атом и, следовательно, нечетное число электронов в единичной ячейке; таким образом, он является металлом независимо от того, как перекрываются его зоны. В действительности можно ожидать, что расположение зон у него подобно В.

Легкие элементы остальных столбцов периодической системы элементов — не металлы; их свойства мы обсудим позже. С другой стороны, тяжелые элементы этих столбцов практически все оказываются металлами. Это вполне понятно, так как мы уже говорили, что энергетические состояния атомов более тяжелых элементов расположены с меньшими промежутками, и при образовании решетки перекрытие зон в этом случае почти неизбежно.

Так же возможно сделать предсказание относительно энергии связи. Перекрытие близко лежащих уровней обуславливает более высокую плотность электронных состояний в твердых телах из тяжелых элементов, чем в одновалентных и двухвалентных металлах. Поэтому

изолированных атомов в этом случае разделены более широкими промежутками, в особенности у легких элементов, так что нельзя ожидать, чтобы перекрытие зон происходило в той же степени. Переходя к третьему столбцу, мы обнаруживаем, что, как следует из экспериментов, В является полупроводником, и заключаем из этого, что при равновесных размерах решетки его зоны либо совсем не перекрываются, либо же снова разделяются после перекрытия. Изучение алмаза, как будет описано ниже, показывает, что последнее предположение более вероятно. К рассмотрению этого мы еще возвратимся в дальнейшем. Кристаллическая структура В не была определена, но можно предсказать заранее, что каждая единичная ячейка его со-

для валентных электронов допустимо большое количество низких энергетических состояний без нарушения принципа исключения. На рис. 18 показано типичное поведение полос разных элементов в каком-либо из длинных периодов таблицы Менделеева.

Полоса $(n)d$ перекрывает полосы $(n+1)s$ и полосы $(n+1)p$. Эти s , p и d полосы содержат соответственно одну, три, пять зон. Если атомный p -уровень лежит низко, мы можем ожидать грубо, что половина уровней этих девяти зон лежит ниже атомных s - и d -уровней; но если p -уровень высок, то их может быть меньше. Если p -уровень очень высок, минимальное число более низких зон будет около трех, т. е. половина шести s и d зон. Поскольку

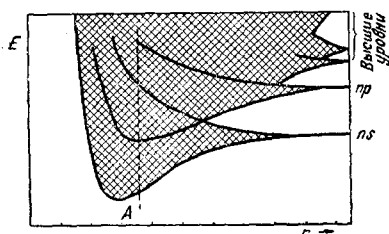


Рис. 17.

Схематическое изображение поведения атомных энергетических уровней по мере сжатия решетки щелочных металлов. На равновесном расстоянии A над нижней кривой спектр «непрерывен»

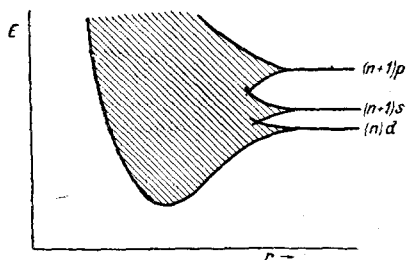


Рис. 18.

Схематическое изображение самой нижней полосы, содержащей 9 зон, для случая твердого тела, образованного элементом какого-либо из длинных периодов. Энергия связи зависит от степени заполнения полосы и имеет максимум, когда эта полоса заполнена приблизительно до высоты атомных s - и d -уровней

электроны заполняют нижележащие зоны, мы можем ожидать, что связь в этом случае увеличивается, но если заполненные уровни лежат выше, чем середина между s - и d -состояниями атома, можно ожидать, что связь уменьшается.

Следовательно, мы ожидаем, что энергия связи металлов в одном из длинных периодов вначале увеличивается с атомным номером, достигает максимума для атомов, содержащих от шести до девяти валентных электронов, и затем снова падает. Это совпадает с экспериментальными наблюдениями, что наибольшей энергией связи в первом длинном периоде обладает железо, имеющее восемь валентных электронов, в то время как в третьем периоде наибольшей энергией связи обладает вольфрам с шестью валентными электронами. Данные для второго периода еще недостаточно полны.

2. Ионные кристаллы¹⁷

Зонная структура и сцепление были исследованы количественно для простейших одновалентных галоидных соединений. Наиболее

удобно рассматривать эти зоны, как образующиеся из энергетических уровней электронов изолированных ионов, а не атомов.

На рис. 19 показано поведение нижних s - и p -валентных уровней, образующих решетку по мере сближения ионов (положительный ион обозначен I^+ и отрицательный I^-). Электронные уровни положительного иона повышаются, поскольку делается эффективным поле соседних отрицательных ионов, в то время как уровни отрицательного иона понижаются вследствие влияния поля соседних положительных ионов. В результате

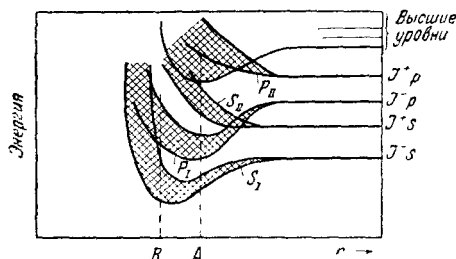


Рис. 19.

Качественное поведение ионных энергетических уровней при сжатии ионного кристалла до равновесных размеров

получается низлежащая полоса s_I , получающаяся из s -уровня отрицательного иона, и более высокая s_{II} , получающаяся из s -уровня положительного иона. Между этими двумя полосами имеется полоса p_I , получающаяся из p -уровня отрицательного иона. s_{II} и p_{II} , повидимому, перекрываются полосами, получающимися из более высоких ионных уровней, и образуют континуум для высоких энергий. s_I и p_I содержат одну и три зоны соответственно и как раз заполнены восемью валентными электронами в единичной ячейке.

Кривые $E(\sigma)$ и распределение заряда для LiF при действительных размерах решетки показаны на рис. 20. В этом случае s_I и p_I

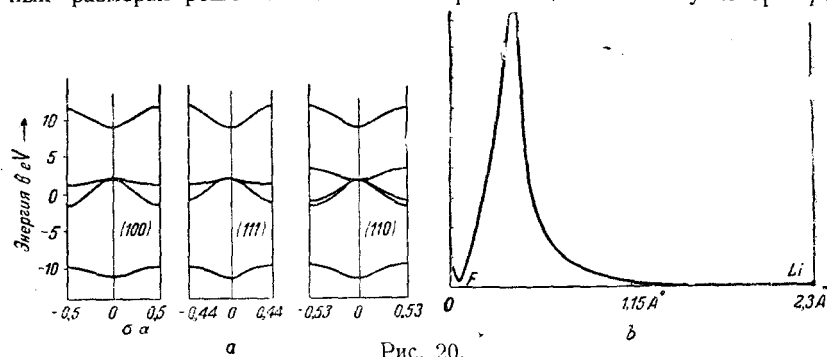


Рис. 20.

a — дозволённые и запрещённые области энергии для трех важнейших направлений LiF; b — распределение валентного заряда между соседними ядрами F и Li (шкалы относительны)

на равновесном расстоянии, соответствующем $r = A$ на рис. 19, еще не пересекаются. Необходимо отметить, что большая часть валентного электронного заряда находится вблизи отрицательного иона; такое поведение типично для всех одновалентных галоидов. Другими словами, квантовые подсчеты ведут приблизительно к тому же среднему распределению заряда, который был принят в теории Маделунга-Борна. Расхождение между классической и квантовой картинами связано

с шириной энергетических полос, так как ею измеряется степень, до которой связь уподобляется связи в металлах (и, как мы увидим ниже, в валентных кристаллах). В классической картине эта ширина была бы равна нулю. Энергия связи, рассчитанная на основе зонной теории, содержит члены, зависящие от ширины полосы, в дополнение к ионным членам, которые только и были учтены Маделунгом, Борном и др. Дополнительные члены компенсируют друг друга, чем, вероятно, и объясняется успех классических подсчетов.

Детальных расчетов с учетом новой картины для двухвалентных ионных кристаллов типа MgO не производилось. Результаты Борна для энергии связи этих кристаллов часто значительно отклоняются от экспериментальных наблюдений. Мы полагаем, что члены, связанные с шириной полос, которые классическая теория не учитывает и которые практически компенсируют друг друга в щелочно-галогидных кристаллах, в случае двухвалентных твердых тел не компенсируются столь удачно. Равновесные размеры решетки, вероятно, соответствуют расстоянию B на рис. 19, где полосы s_1 и p_1 перекрываются. Эти кристаллы, конечно, являются непроводниками, так как обе полосы заполнены, но ширина комбинированной полосы велика и связь поэтому до некоторой степени подобна связи металла или валентного кристалла. Электронный заряд также распределен неравномерно, т. е. большей своей частью вокруг O , а не вокруг Mg . Поэтому кристаллы эти обладают ионными свойствами, например, ионной проводимостью при высоких температурах.

3. Валентные кристаллы

Полуколичественное исследование электронных состояний было проведено для алмаза¹⁸; его атомная конфигурация $2s^2 2p^2$ указывает, что имеется четыре валентных электрона на атом и восемь — на единичную ячейку. Атомный уровень $2s$ дает начало двум зонам в энергетическом спектре твердого тела, а уровень $2p$ образует шесть зон, что вместе дает восемь низколежащих зон. На рис. 14 показано, как они изменяются с расстоянием между ближайшими соседними атомами или ионами. При больших расстояниях $2s$ -зоны образуют полосу, отделенную от $2p$ -полосы, содержащей шесть зон. Когда атомы сближаются, обе эти полосы пересекаются и при малых расстояниях восемь зон разделяются на две группы по четыре зоны в каждой, из которых одна группа располагается выше, а другая ниже. В этом заключается отличие от пересечения полос для одновалентных галогидных солей, поскольку s -и p -полосы там остаются сравнительно хорошо разделенными. Очевидно, наиболее стабильное состояние всей системы будет иметь место тогда, когда наименьшая полоса, состоящая из четырех зон, заполнена и расстояние между ближайшими атомами соответствует приблизительно минимуму этой нижней полосы. В этом состоянии занятые зоны не перекрывают незанятые и твердое тело оказывается непроводником.

Энергетический спектр алмаза отличается от спектра металлов тем, что в нем имеет место удивительное разделение зон после их

перекрытия. Это разделение предполагает, с точки зрения волновой теории, концентрацию электронного заряда вдоль направления между ближайшими соседями. Другими словами, распределение электронов в валентных кристаллах менее изотропно, чем в металлах. Такая локализация электронов была замечена очень рано в истории теории валентности и дала начало очень полезной концепции о связанных электронных парах. В действительности направленная локализация никогда не бывает совершенной, даже в алмазе.

Если наиболее стабильное состояние получается при больших расстояниях, прежде чем восемь зон перекроются и разделятся на группы по четыре, то в этом случае естественно твердое тело оказывается металлом. Это дает объяснение металлических свойств графита. В решетке графита атомы в данном слое сближены на очень малое расстояние (1,42 Å), но слои находятся довольно далеко друг от друга (3,69 Å). Напротив, в алмазе каждый атом имеет четыре ближайших соседа, расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Система полос графита будет, таким образом, грубо соответствовать его среднему межатомному расстоянию, что, как показано на рис. 14, предполагает перекрытие всех восьми зон; в результате перекрытия появляется проводимость.

Si имеет ту же электронную структуру, что и углерод, и все модификации его кристаллизуются в той же решетке, что и алмаз. Мы должны ожидать, что система полос, получающаяся из $3s$ -и $3p$ -атомных состояний, будет качественно та же, что и в алмазе. Однако, атомные уровни расположены в Si более густо. Соответственно мы не можем ожидать, чтобы две полосы, на которые расщепляются восемь зон, были столь далеки друг от друга в Si, как в алмазе. Действительно, в согласии с первым из этих предсказаний кремний при весьма низких температурах является очень плохим проводником. При более высоких температурах появляется слабая электронная проводимость, увеличивающаяся с температурой, что согласуется со вторым предсказанием.

Карборунд является одним из веществ, подобных алмазу и кремнию, отличающимся от них только тем, что в его единичной ячейке имеется два различных атома. Атомные состояния кремния $3s$ и $3p$ находятся выше $2s$ - и $2p$ -состояний углерода. Когда решетка сжимается, полосы, получающиеся из $2s$ - и $3s$ -состояний, сливаются и затем снова разделяются, образуя две полосы s_I и s_{II} , одна из которых располагается ниже, а другая выше, чем в атоме, как в ионных кристаллах. Уровни $2p$ и $3p$ комбинируются подобным же образом, образуя полосы p_I и p_{II} , каждая из которых содержит три зоны. s_I и p_I перекрываются, образуя полосу, соответствующую наинизшей в алмазе и содержащую четыре совершенно заполненные зоны. Это перекрытие s_I и p_I практически такое же, как получается в MgO , BeO и т. д. (расстояние B на рис. 19). Мы видим, что большого различия между ионными и валентными кристаллами нет. Например, можно ожидать, что BeO имеет некоторую направленную локализацию электронного заряда и что SiC имеет некоторые ионные свойства. Так как атомные уровни углерода расположены ниже,

чем соответствующие уровни у кремния, мы должны ожидать, что электронная концентрация будет больше около углерода. Единичная ячейка будет иметь поэтому дипольный момент, как у ионных кристаллов. Сильное поглощение в инфракрасной части спектра поглощения является качественным подтверждением существования этого дипольного момента.

4. Полупроводники ¹⁾

Интерпретация полупроводников на основе зонной теории очевидна: это твердые тела, в которых расстояния между полосами столь малы, что возможно заметное термическое возбуждение электронов из заполненной полосы в незаполненную. С этой точки зрения электропроводность σ зависит от E — энергетического промежутка между заполненными и незаполненными полосами и от температуры T следующим образом:

$$\sigma = Ce^{-\frac{E}{2kT}}, \quad (2)$$

что может быть легко показано; здесь k — константа Больцмана и C — коэффициент, сравнительно мало меняющийся с температурой. Очевидно, что возбужденные электроны практически не ограничиваются принципом исключения, так как они находятся в полосе с большим числом свободных состояний. Вследствие этого они при наложении электрического поля сразу могут переносить ток. Следует отметить, что почти заполненная полоса, из которой эти электроны удалены термическим возбуждением, может также участвовать в проводимости, так как в ней образуется некоторое количество вакантных, не занятых электронами состояний. Коэффициент 2 в знаменателе показателя выражения (2) получается вследствие этой добавочной проводимости ²⁾. Выражение (2) сходно с выражением для ионной проводимости твердых тел. В случае ионной проводимости энергии $\frac{E}{2}$ в выражении (2) соответствует энергия связи иона с определенным местом в решетке. Для некоторых полупроводников обе эти энергии могут быть одного и того же порядка. В принципе ионную проводимость от электронной можно отличить по электролитическому разложению кристалла.

Так как величина E всегда конечна, то из уравнения (2) следует, что все непроводники при достаточно высоких температурах должны обладать электронной проводимостью. Величина энергетического разрыва E при комнатной температуре сильно колеблется для разных полупроводников. В действительности имеется непрерывная градация

¹⁾ Вильсон¹⁹ и Гудден²⁰ являются одними из основных исследователей в теории полупроводников. Они предположили, что большинство полупроводников обладает электропроводностью вследствие присутствия в них загрязнений. Эту точку зрения мы обсудим в третьей части статьи. Она не опровергает общие положения этого отдела.

²⁾ Коэффициент 2 получается в выражении для числа возбужденных электронов, вычисляемого из условий статистического равновесия, а не вследствие участия дырок в электропроводности. *Примеч. переводчика.*

между изоляторами и металлами, и резкое разграничение, вообще говоря, невозможно; оно может быть установлено лишь произвольным определением.

Мы находим, например, что проводимость одноатомных твердых тел, относящихся к одной и той же валентной группе, улучшается с увеличением атомного номера. Так, например, алмаз — непроводник, кремний — полупроводник, германий — довольно хороший проводник и классифицируется как металл, олово же — несомненный металл. Атомные энергетические состояния располагаются все теснее при переходе к более тяжелым элементам любой валентной группы, и перекрытие соответствующих энергетических полос в твердых телах делается все более резко выраженным.

Двухатомные соединения ведут себя так же, как составляющие их элементы при увеличении атомного веса последних и по одной и той же причине. Так, например, BeO и SiO — хорошие изоляторы, в то время как CdS , Sn_2O и ZnO являются все более хорошими полупроводниками. Наконец, сплавы металлов или имеют металлический характер, или являются хорошими полупроводниками. Качественное предсказание о величине электронной проводимости вещества можно сделать на основании исследования расстояний между

Таблица 2

Величина энергетического разрыва E для некоторых элементов и соединений (в электрон-вольтах)

C (алмаз)	7	CdS	0,7
B	2	Cu_2O	0,6—0,2
S	0,7	CuO	0,5
P (белый)	1,2	ZnO	0,4—0,0
P (черный)	0,2	WO_3	0,3
		UO_2	0,25
		CuS	металл

энергетическими уровнями составляющих атомов. Если это расстояние велико, вещество, вообще говоря, будет плохим проводником (за исключением случаев, когда единичные ячейки содержат нечетное число валентных электронов), а если оно мало, то металлические свойства будут относительно отчетливо выражены.

В табл. 2¹⁾ приведены некоторые численные значения для характерных групп одноатомных и

двухатомных твердых тел. Во всех случаях C — порядка $1 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; более точное определение его затруднительно.

Остается рассмотреть еще одно важное свойство полупроводящих кристаллов, заключающееся в частом нарушении ими правила валентности. Мы заметим прежде всего, что у веществ, подобных алмазу, расположение уровней характеризуется отделением полосы, состоящей из четырех зон, от остальной системы, так что восемь электронов могут быть прочно связаны на своих уровнях. Такое разделение получается из-за большого расстояния между энергетическими уровнями в атомах и связано с локализацией электронного заряда вдоль определенных направлений в твердом теле. Так как у всех легких элементов расстояния между атомными уровнями достаточно широки, мы можем вообще ожидать наличия четырех низколежащих зон в ре-

¹⁾ Некоторые из этих данных взяты из статьи Гуддена²⁰, остальные вычислены из значений электропроводности, помещенных в «International Critical Tables».

шетке с эквидистантными соседними атомами, а соответственно и выполнения «правила восьми». Может случиться, что при некоторых условиях атомы образуют решетку другого типа (например, графит вместо алмаза), в которой четыре уровня не отделяются от остального спектра. Если существует такая модификация, «правило восьми» нарушается. В элементах с большим атомным номером (характеризующихся более плотным энергетическим спектром), у которых перекрытие полос более отчетливо, отделение четырех нижних зон менее заметно, и «правило восьми» постепенно теряет свое значение. Другими словами, в стабильной конфигурации может иметься больше или меньше, чем восемь электронов на единичную ячейку, так как число низко лежащих зон не равно четырем. Можно ожидать, что тенденция к образованию такого рода «аномальных» решеток будет более явной при большем перекрытии энергетических полос, т. е. у металлов. И, действительно, «комбинационные отношения» систем сплавов трудно интерпретировать на основании обычных правил валентности. Значение правила Юма-Розери будет нами отмечено позднее (см. V, 3).

5. Молекулярные кристаллы

Выше мы приписали изолирующие свойства этих кристаллов узости (при равновесных размерах) полос, получающихся при сжатии решетки из электронных энергетических уровней молекул; конечно, при этом предполагается, что полосы совершенно заполнены электронами и предположение это действительно гарантируется тем, что такие молекулы имеют насыщенные валентности.

В выражении для энергии связи молекулярных кристаллов, полученном на основе зонной теории, наиболее важными оказываются поправочные члены (см. III, 4). Корреляционный член меняется обратно пропорционально 6-й степени междумолекулярного расстояния и является как раз ван-дер-ваальсовой энергией взаимодействия. Обменный член, благоприятствующий в этом случае отталкиванию, увеличивается очень быстро при уменьшении расстояния, и в результате этого равновесие наступает при таких размерах решетки, при которых энергетические полосы очень узки. Все остальные члены выражения энергии взаимодействия электронов вследствие узости полос оказываются в кристалле практически теми же, что и в изолированных молекулах.

Отметим, что правила валентности для молекул интерпретируются с квантовой точки зрения таким же образом, как и для твердых тел (см. IV, 4) и имеют те же границы применимости. Для молекул, так же как и для твердых тел, правило восьми не выполняется строго, если составляющие молекулу атомы имеют сплошной энергетический спектр. В кристалле, составленном из молекул, содержащих такие сложные атомы, в выражении для энергии связи могут стать существенными другие члены — силы между молекулами могут стать сравнимыми с силами между атомами в молекуле. Коротко говоря, в твердом теле молекулы в значительной степени теряют свой «молекулярный характер».

Подчеркнем еще раз, что использованная нами классификация типов твердых тел в высшей степени произвольна. В природе существуют градации между любыми из этих типов. Например, в группе твердых тел NaF , MgF_2 , AlF_3 и SiF_4 происходит переход от «чисто ионной» решетки с высокой температурой плавления, хорошей электролитической проводимостью и т. д. к легкоплавкому кристаллу с типичными молекулярными свойствами ¹⁾. Если соответственно этому прилагать теорию последовательно к членам такой группы, то относительная важность различных черт общей теории постепенно меняется.

IV. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА

1. Теплота возгонки (сублимации); тепловые свойства; фазовые превращения

Трудности, связанные с вычислением теплоты сублимации, уже были обсуждены нами в первой части обзора (см. III, 4). Если при использовании «вариационного способа» получается хорошее согласие наблюдаемых и рассчитанных величин, то это означает, что исполь-

Таблица 3

Характерные значения теплоты сублимации (ккал/моль)

Вещество	Вычисленные величины	Наблюдаемые величины
NaCl	175	183
Li	23	26
Na	34	39

зованная для расчета картина твердых тел достаточно хороша и получаемое согласие результатов не может быть объяснено случайностью. Подобные расчеты были сделаны для простейших металлов и ионных кристаллов²⁾. Результаты (характерные примеры см. в табл. 3) включают, конечно, обменную и корреляционную поправки к зонной картине

движения электронов, и полученное согласие с опытом указывает, что зонная теория является хорошим первым приближением. Эти подсчеты, вообще говоря, чрезвычайно трудоемки, поэтому распространение их на более сложные вещества происходит медленно. Хорошее начало этому было положено расчетами для алмаза и благородных металлов — меди, серебра и золота.

При определении тепловых свойств твердых тел (как, например, удельной теплоемкости) энергетические состояния ядерных колебаний играют более важную роль, чем электронные энергетические состояния. Если известны оба эти вида энергетических состояний, то энтропия, свободная энергия и пр. могут быть вычислены по методам волновой механики. Эйнштейн, Дебай и др. достигли значительных результатов в этом направлении еще до создания современной квантовой теории, пренебрегая участием электронов в этих явлениях. В последних исследованиях была введена соответствующая поправка, а также был более точно рассмотрен вибрационный энергетический спектр твердого тела²³⁾.

¹⁾ Остальные примеры см. у Гримма и Вольфа ²¹⁾.

Формально вибрационные волны в решетке подобны электронным волнам, и зонный метод описания оказывается пригодным также и для вибраций. Современное исследование вибрационного спектра по методу и по характеру результатов является расширением исследований Дебая примерно в такой же степени, в какой зонная теория является расширением картины электронного газа Зоммерфельда.

Различают два рода фазовых превращений. Превращения первого рода (как, например, обычное плавление) происходят внезапно, при достижении определенной температуры. Соответствующее объяснение резкой переходной температуры состоит в следующем. Предположим, что кристалл рассматривается как одна атомная система и две фазы A и B рассматриваются как два отдельных состояния этой системы с энергиями E_A и E_B и энтропиями S_A и S_B соответственно. Тогда согласно общей теореме статистической механики вероятность P_A того, что система находится в состоянии A , отнесенная к вероятности P_B того, что она находится в состоянии B , определяется уравнением:

$$\frac{P_A}{P_B} = e^{-\frac{(E_A - S_A T) - (E_B - S_B T)}{kT}},$$

где k — постоянная Больцмана. Числитель показателя (разность свободных энергий в обоих состояниях) порядка нескольких калорий, за исключением узкой температурной области, в которой знак его меняется. Знаменатель kT имеет порядок лишь 10^{-20} кал при обычных температурах. Соответственно этому P_A/P_B — практически либо нуль, либо бесконечность, за исключением небольшой температурной области, в которой разности между свободными энергиями порядка 10^{-20} кал (рис. 21). Использование константы Больцмана в этой интерпретации резкости температурного перехода включает существенный принцип зонной теории, предполагающий, что кристалл представляет собой одну атомную систему.

Второй род термических переходов (например, исчезновение ферромагнетизма и вторичной структуры в сплавах) происходит непрерывно вплоть до «температуры Кюри», при которой переход полностью заканчивается (рис. 22);

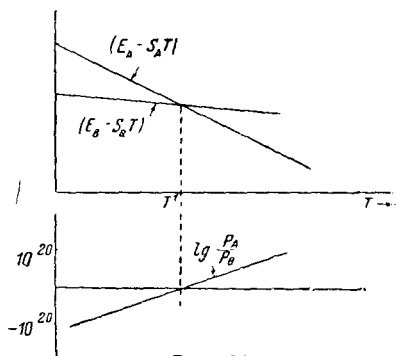


Рис. 21.

Вверху — схематическое представление свободных энергий для двух фаз A и B в области порядка нескольких градусов около температуры перехода T' . Внизу — соответствующие изменения $\lg \frac{P_A}{P_B}$; $\frac{P_A}{P_B}$ приблизительно равно единице только в очень узкой области около T' .

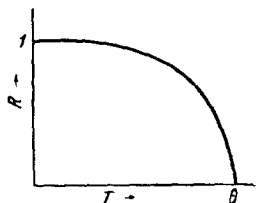


Рис. 22.

Уменьшение упорядоченности в сплаве от полной упорядоченности ($R=1$) при $T=0^\circ \text{K}$ до полной неупорядоченности ($R=0$) в точке Кюри θ .

в некоторых случаях имеются постепенные изменения, оканчивающиеся внезапным завершением в точке Кюри. Согласно только что развитой точке зрения эти переходы проходят через ряд промежуточных состояний, причем свободная энергия каждого состояния лишь немного отличается от свободной энергии непосредственно предшествующего или последующего состояний. Последние теоретические исследования этих «упорядоченно-неупорядоченных» переходов²⁴ связывают их с изменением энтропии твердого тела при изменении его энергии.

2. Упругие константы

Вычисление упругих констант проводится тем же методом и встречает те же трудности, что и вычисление энергии связи. Необходимой для расчетов величиной является изменение полной энергии при выведении кристалла из равновесного состояния. Простейшим возмущением кристалла с точки зрения теоретической обработки является такое, в котором все межуатомные расстояния меняются в одно и то же число раз; из соответствующего ему изменения энергии может быть рассчитана сжимаемость.

Таблица 4
Характерные величины сжимаемостей
(кг⁻¹ см²)

Твердое тело	Вычисленные величины	Наблюдаемые величины
Na	16	$9 \cdot 10^{-6}$
Cu	0,69	$0,7 \cdot 10^{-6}$
NaCl	8,4	$4,24 \cdot 10^{-12}$

Хорошее согласие между величинами, рассчитанными таким методом, и наблюдаемыми значениями было получено для NaCl^{22b} и для некоторых металлов²⁵ (табл. 4).

Классическая теория ионных кристаллов принимает, что упругие силы есть статические силы взаимодейст-

вия между парами точек решетки. Для кристаллов, имеющих центральную симметрию, это предположение ведет к определенным равенствам между коэффициентами упругости, связывающими компоненты напряжения с компонентами деформации.

Экспериментально эти соотношения Коши-Пуассона даже приблизительно неверны, за исключением одновалентных ионных кристаллов; и даже в этом случае получается расхождение²⁶ около $10^0/0$. Их несовпадение в общем случае легко предсказать на основе зонной теории, так как взаимодействия, определяющие полную энергию как функцию размеров решетки, не статические, а динамические, включающие движущиеся электроны.

С другой стороны, современная теория, как мы уже видели из вышеизложенного, отчасти подтверждает классическую картину ионных кристаллов; расхождение между этими картинками, связанное с шириной электронных энергетических полос, может оказать влияние на упругие константы щелочногалоидных солей, изменив их на указанные выше $10^0/0$.

3. Кристаллическая структура

Обычно твердое тело кристаллизуется в такой структуре, для которой свободная энергия минимальна. Одновременное существование аллотропных форм вызывается, повидимому, тем фактором, что время, требуемое для перехода в состояние с наименьшей свободной энергией, может быть очень большим. Поэтому алмаз и графит существуют одновременно при комнатной температуре, хотя один из них должен быть энергетически более стабильным, чем другой. Объяснение таких случаев вводит в рассмотрение абсолютную скорость химической реакции, но эта теория²⁷ до сих пор не разработана настолько полно, чтобы ее можно было легко прилагать.

Тот общий факт, что энергия стабильной решетки очень мало отличается от энергии других конфигураций, делает предсказание структуры решетки из общих соображений пока еще совершенно невозможным. При помощи приближенных методов расчета энергия сцепления вычисляется по зонной теории редко с большей точностью, чем до 5 ккал моль , а разность энергий между стабильной и совсем нестабильной решетками может быть много меньше, чем эта величина. Наилучшее, что можно здесь ожидать, — правильный знак этой разности.

В классической теории ионных кристаллов²⁸ Маделунга-Борна энергия решетки определялась исключительно статическими взаимодействиями между парами ионов, являющихся центрами сил. Для получения энергии использовалось два члена: кулонов член типа $\frac{e_1 e_2}{r}$, притягательный для разных ионов и отталкивательный для одинаковых, и член типа $\frac{1}{r^n}$, отталкивательный независимо от знака пары ионов. Этот последний член соответствует непроницаемости ионов и n выбиралось достаточно большим, чтобы сделать этот член пренебрежимо малым для больших r и очень большим для r меньших, чем наблюдаемая величина постоянной решетки. Как мы видели, зонная теория указывает, что энергия решетки должна включать еще и другие члены, получающиеся из-за конечной ширины энергетических полос, занятых валентными электронами; эти члены совсем не зависят от расстояния между узлами решетки. В щелочногалогидных соединениях эти члены имеют наименьшую величину, и поэтому предположение о центральных силах может быть для данного случая приблизительно верным. Однако, классическая теория не может объяснить, почему галогидные соли Li, Na и K гранецентрированы, в то время как галогидные соли цезия объемно центрированы. Из этого мы должны заключить, что даже в одновалентных ионных кристаллах малые, зависящие от нецентральных сил члены энергии играют важную роль в определении стабильной конфигурации. Эти члены составляют примерно 10% полной энергии связи, но, к сожалению, количественное исследование их до сих пор произведено очень грубо. Таким образом, качественно современная теория устраняет трудности, возникшие в связи с проблемой энергии решетки, но необходимые количественные подсчеты до сих пор еще не сделаны.

В простейших металлах энергия валентных электронов почти не зависит от структуры решетки, но сильно зависит от объема единичной ячейки. Этот факт следует из относительной изотропии распределения электронного заряда, связанной с резко выраженным перекрытием зон. Пользуясь этим, можно сразу сделать два предсказания: во-первых, что действительная структура будет простой, так как анизотропия индивидуальных атомов мала (что не благоприятствует образованию анизотропной решетки), и, во-вторых, что энергия стабильной решетки будет отличаться лишь незначительно от энергии других простых конфигураций. Недавно Фукс²⁹, используя зонную теорию, нашел, что в щелочных и благородных металлах (Cu, Au и Ag) структура определяется небольшими отклонениями в законах взаимодействия ионов от кулонова закона отталкивания. Его подсчеты указывают на большую стабильность гранецентрированной решетки у благородных металлов. Однако объемноцентрированная структура щелочей до сих пор еще не объяснена.

Эмпирическое правило Юма-Розери для многих сплавов устанавливает, что при одном и том же отношении числа валентных электронов к числу атомов в решетке получается одинаковая фазовая структура. Джонс³⁰ показал, как это правило должно быть объяснено с точки зрения зонной модели. Число валентных электронов в кристалле определяется составом сплава, в то время как соответствующий им энергетический спектр определяется расположением атомов в решетке — фазовой структурой — независимо от того, какого рода атомы занимают каждое из этих мест. Наиболее стабильной является такая фазовая структура, которая дает энергетический спектр с состояниями, достаточно низкими, чтобы принять все валентные электроны. Стабильная фазовая структура определяется числом валентных электронов во всем кристалле. Число атомов в единичной ячейке, а, таким образом, и число атомов в кристалле, фиксировано. Соответственно этому одинаковые фазовые структуры получаются при определенном отношении числа валентных электронов к числу атомов.

Возможность металлической модификации твердого водорода последнее время обсуждалась в ряде работ³¹ при подсчетах энергии простейших типов монокристаллической решетки. Результаты показывают, что металлический водород менее стабилен, чем молекулярный кристалл при обычных давлениях, и не имеет избыток энергии приблизительно 1 eV на атом. Меняет ли эта разность знак при более высоких давлениях, — до сих пор неизвестно.

4. Механические свойства

Такие свойства, как твердость, ковкость и прочность, не являются полностью объемными свойствами, а могут в сильнейшей степени зависеть от чистоты образца, его поликристаллической структуры и условий на его поверхности. Поэтому большинство известных экспериментальных фактов безнадежно интерпретировать при современном состоянии теории, имеющей дело с идеальной решеткой. Мы проведем лишь общее сравнение идеализированных материалов.

Высокая ковкость чистых металлов и, в частности, мягкость и пластичность щелочных металлов, повидимому, естественно вытекают из того факта, что электронная энергия простых металлов сильнее зависит от объема единичной ячейки, чем от ее формы. Таким образом, деформации могут происходить при небольших изменениях энергии.

Трудность раскалывания идеального кристалла, очевидно, зависит от энергии новой образованной при этом поверхности. Классическая теория предсказывает в согласии с экспериментальными наблюдениями, что гранецентрированные ионные кристаллы должны легче всего раскалываться вдоль плоскостей (100), менее легко вдоль плоскостей (110) и еще труднее вдоль плоскостей (111). Причина этого видна из рис. 23.

Ионы разных знаков на одной стороне плоскости (100) чередуются в обоих направлениях по поверхности, и силы притяжения обеих сторон плоскости в значительной степени компенсируются силами отталкивания. В плоскости (110) ионы чередуются только в одном направлении, в то время как в плоскости (111) все ионы на одной стороне имеют один знак. Это простое объяснение принимается в основном и современной теорией с тем ограничением, что оно прилагается лишь к таким кристаллам (одновалентным и, возможно, также к некоторым двухвалентным ионным твердым телам), энергия связи которых определяется, главным образом, кулоновым взаимодействием ионов. Применение его, например, к металлам требует, повидимому, осторожности. Мы не должны ожидать хорошего раскалывания в таких кристаллах, как алмаз, так как в нем много валентных связей пересекает даже наиболее благоприятную плоскость в решетке и в действительности раскалывание определяется случайными изъянами, в которых сосредоточивается напряжение. Замечание, что электронная часть энергии сцепления локализуется в зависимости от распределения электронного заряда, подтверждается, если мы вспомним, что заряд в кристалле распределен таким образом, чтобы обеспечить минимум энергии; для того чтобы распределение несколько изменилось (что должно иметь место при расщеплении кристаллов), необходимо произвести некоторую работу.

Первая ступень деформации чистого металлического монокристалла при растяжении — обычно скольжение по определенным плоскостям решетки². Так как вследствие скольжения появляется новая поверхность, энергия поверхности должна быть учтена при определении того, какие плоскости являются плоскостями скольжения; величина поверхностной энергии не была рассчитана вследствие математических

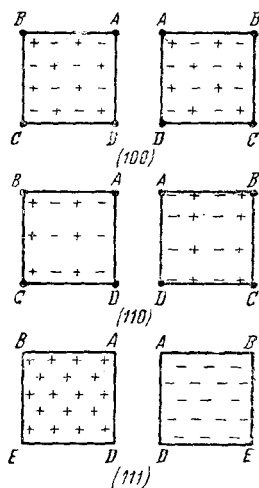


Рис. 23.

Расположение ионов на противоположных сторонах простых плоскостей кристалла, аналогичного каменной соли. Трудность раскалывания возрастает в порядке (100), (110), (111).

трудностей. Рассмотрение влияния накапливающихся неправильностей структуры, сопровождающих скольжение и делающих его необратимым, мы произведем вместе с другими явлениями, сопутствующими холодной обработке.

5. Оптическое поглощение

Твердое тело поглощает свет: 1) вызывающий колебания решетки и 2) возбуждающий электроны в состояния с более высокой энергией.

Первый вид поглощения обычно имеет место в инфракрасной части спектра и наблюдается в тех случаях, когда какой-либо из возможных типов колебания решетки приводит к появлению дипольного момента. Так, например, кристалл NaCl получает дипольный момент, когда ионы Na всей группой смещаются относительно ионов Cl и при этом он поглощает свет, соответствующий колебаниям этого рода. Напротив, в алмазе все атомы эквивалентны по положению и по заряду, и никакие регулярные смещения пар не приводят к образованию дипольного момента; в чистом образце поэтому нельзя ожидать никакого поглощения в инфракрасной области¹⁾. Тщательное предсказание²³⁶ структуры спектра поглощения в инфракрасной области требует полного исследования колебаний решетки при помощи квантовой теории, но пока в этом направлении не получено количественных результатов.

Из существования практически непрерывных полос энергетических уровней валентных электронов в твердом теле законно ожидать наличия непрерывных полос и в спектре оптического поглощения, соответствующих возбуждению валентных электронов. Такие полосы в действительности наблюдались в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Структура их может быть предсказана при применении квантовых правил отбора, если известны распределение и населенность энергетических уровней. Правила отбора для объемного поглощения очень жестко ограничивают его: электрон из данного состояния не может быть переведен в какое-либо другое состояние в той же самой зоне, а лишь в одно из состояний в какой-либо другой зоне, и притом в такое, которое имеет тот же волновой вектор σ , что и начальное состояние. Это означает, грубо говоря, что момент электрона сохраняется в процессе абсорбции, так как момент фотона $\frac{h\nu}{c}$ пренебрежимо мал. Уравнение сохранения энергии $h\nu = \Delta E$, конечно, должно быть также выполнено. В приведенной зонной схеме единственные допустимые переходы — вертикальные (рис. 24): наименьший квант, который может быть поглощен, равен наименьшей разности энергии по вертикали между занятыми и незанятыми состояниями в различных зонах. Поэтому в металле, зоны которого перекрываются, наименьшая частота объемного поглощения не равна нулю, так как ближайшие значения энергии, соответствующие одному и тому же значению σ , не равны друг другу. Если зоны распо-

¹⁾ Робертсон, Фокс и Мартин³³ нашли зависящее от структуры поглощение в инфракрасной области, возникающее, по видимому, вследствие неидеальности решетки.

ложены, как на рис. 25, *a* (это типично для простых металлов), то первыми будут возбуждаться электроны с наивысшей энергией, а в случае, показанном на рис. 25, *b*, первыми будут возбуждаться электроны с наименьшей энергией. Теоретический порог для Na и Li порядка 2 eV.

В простых металлах энергетические состояния наиболее плотны вблизи вершины нижней полосы и вблизи низа верхней полосы

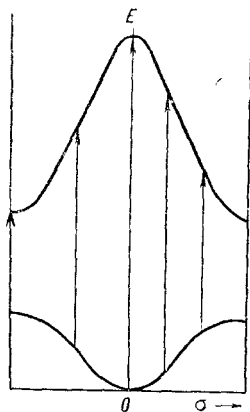


Рис. 24.

Вертикальные переходы электронов в приведенной зонной схеме, дозволенные в случае возбуждения электронов поглощенным светом

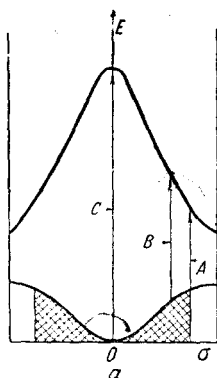
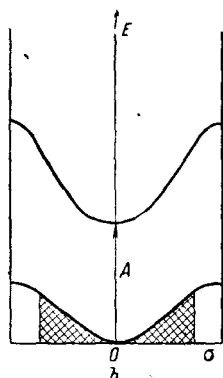


Рис. 25.

Заштрихованными участками показаны занятые уровни низших зон.

a — оптическое поглощение вблизи порога *A* приводит к переходу электронов на более высокие энергетические уровни; *b* — первыми переходят электроны с малой энергией. На рис. *a* возможно много переходов типа *B*. У такого вещества следует ожидать наличия пика поглощения вблизи порога



(рис. 25, *a*), поэтому должен существовать максимум поглощения квантов с некоторой энергией *B*, близкой к порогу поглощения *A*. С увеличением частоты падающего света поглощение, вследствие перехода в первую незанятую полосу, начинает уменьшаться и достигает минимума (возможно даже — появляется область прозрачности вещества), пока снова не будут достигнуты условия, необходимые для перехода электронов в следующую незанятую зону. Зоны становятся очень плотными в области высоких энергий, так как высокие уровни в атоме расположены тесно; поэтому минимумы поглощения делаются все ниже и все менее резко выраженными при увеличении частоты света. Предсказанный таким образом спектр объемного поглощения имеет в общих чертах вид, показанный на рис. 26 (сплошная кривая).

Наблюдаемый спектр поглощения при малых энергиях несколько отличается от приведенного на рис. 26 вследствие слабого поверхностного поглощения. Пунктирная кривая (сильно увеличенная) показывает обычную форму этой поверхностной компоненты, существенную для фотоэффекта. Вуд³⁴ нашел, что в щелочных металлах имеется область прозрачности до частоты, соответствующей точке *A* на рис. 26. Эта прозрачность не может быть легко обнаружена в

видимом свете вследствие большой отражающей способности металлов. Изоляторы и металлы должны иметь приблизительно одинаковый род спектра объемного поглощения, что и наблюдается в дей-

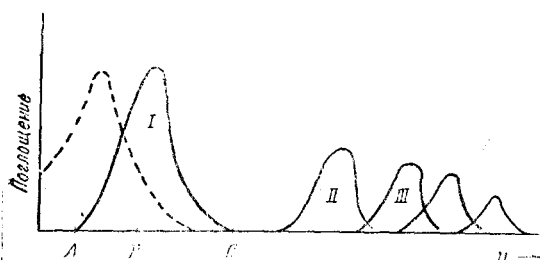


Рис. 26.

Теоретически предсказываемый спектр объемного поглощения металла. Пики I, II, III и т. д. соответствуют переходам в первую, вторую, третью и т. д. незаполненные зоны. Пунктирная кривая (увеличена примерно в 500 раз) представляет поглощение на поверхности

валентных электронов, и простое исследование при помощи зонной модели больше не применимо.

ствительности. Порог поглощения у изоляторов лежит обычно дальше в ультрафиолете, так как у них заполненные и незаполненные зоны разделены более широким энергетическим разрывом.

При очень коротких длинах волн (ниже примерно 100 Å) возбуждение электронов наружной замкнутой оболочки ионного остатка начинает превалировать над возбуждением ва-

6. Фотопроводимость³⁵

Многие изоляторы, поглотив свет, получают на некоторое время слабую проводимость. Это свойство может быть объяснено непосредственно на основе зонной теории

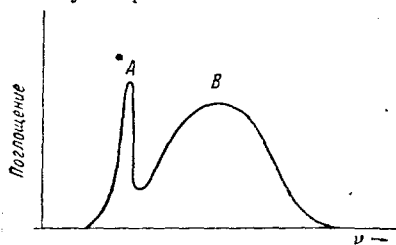


Рис. 27.

Возможное поведение объемного поглощения в щелочногалогидных солях вблизи порога поглощения, как предполагается в работе Слетера и Шокли. Электроны, возбуждаемые поглощением в пике A, связаны с «положительными дырками», оставленными ими в нижней полосе. Возбуждение, соответствующее B, не сопровождается такой заметной связью. Поглощение типа A не всегда приводит кристалл в фотопроводящее состояние

таким образом: небольшое число валентных электронов, оптически возбуждаясь, переходит в ближайшие свободные полосы, где на них мало влияет принцип исключения и где они могут переносить ток. Оптическое возбуждение в фотопроводниках просто заменяет термическое возбуждение в полупроводниках и проводимость будет существовать, пока существует оптическое поглощение. Это объяснение, однако, противоречит тому наблюдению, что если изолирующее вещество очищается, — его фотопроводимость становится малой, хотя поглощение остается почти неизменным. Этот факт был известен давно для галоидов, и последние опытные данные³³ показывают, что он повидимому,

также имеет место для алмаза, который был рассмотрен нами ранее

как типичный «идиохроматический» кристалл, фотопроводящий в чистом состоянии.

Почти все опыты были ограничены длинами волн выше $2500 \text{ \AA}$, для которых можно было использовать источники света высокой интенсивности.

Поглощение света без фотопроводимости в предположительно чистых кристаллах приводит к заключению, что это поглощение вызвано либо незаметными примесями и изъянами решетки, либо другими факторами, не приводящими к образованию свободных электронов, или, наконец, что применение зонной теории при трактовке поглощения в ближнем ультрафиолете приводит к большим ошибкам. Вторая возможность объяснения этого явления обсуждалась Слетером и Шокли³⁶, которые пытались вывести заключение, что оптическое поглощение может иметь резкий пик вблизи порога поглощения без сопровождающей его фотопроводимости (рис. 27).

После такого поглощения возбужденный электрон и «положительная дырка», которую он оставил в нижней полосе, считаются движущимися в решетке вместе. Стабильность в электрическом поле такой нейтральной пары не исследовалась. Необходимы дальнейшие теоретические работы и расширение этих экспериментов на область более коротких длин волн.

7. Металлическая проводимость

В предыдущей части статьи мы видели, что основная разница между проводниками и изоляторами является естественным следствием энергетического спектра зонного типа. В изучении металлической проводимости современная теория получила два важных преимущества перед теориями Лоренца и Зоммерфельда: она смогла объяснить температурную зависимость электропроводности и аномальный гальвано-магнитный эффект.

Опыт показывает, что электропроводность наиболее чистых металлов вблизи комнатной температуры меняется, как $\frac{1}{T}$, но растет быстрее при дальнейшем уменьшении температуры и при очень низкой температуре меняется приблизительно, как $\frac{1}{T^3}$. Этот род зависимости было трудно объяснить теориями электронного газа. Они приводили для проводимости к выражению следующего вида:

$$\sigma = \text{const} \frac{e}{m} \frac{n \cdot l}{v_{\text{средн}}},$$

где n — числовая плотность свободных электронов; l — средний свободный пробег (отчасти определяемый упругими соударениями с ионами решетки); $v_{\text{средн}}$ — средняя термическая скорость и $\frac{e}{m}$ имеет обычный смысл. По теории Лоренца $v_{\text{средн}}$ меняется пропорционально $T^{1/2}$, по теории Зоммерфельда оно практически не зависит от T . Наблюдения требовали, чтобы либо n , либо l резко менялись при понижении температуры, но ни одна из этих возможностей не казалась

приемлемой. С другой стороны, в волновой картине идеальная решетка должна иметь сопротивление, равное нулю, так как «средний свободный пробег» в ней бесконечен. В действительности сопротивление вызывается рассеянием электронных волн в местах нарушений периодичности решетки. При некоторой температуре выше 0°K термические колебания ионов решетки нарушают ее идеальную периодичность. При количественной разработке этой проблемы рассеяния электронов наблюдаемое изменение сопротивления с температурой хорошо подтверждается. Отметим, что атомы загрязнений в решетке также нарушают ее идеальную периодичность даже при 0°K и таким образом обуславливают появление рассеяния электронных волн, а следовательно, и электрического сопротивления. Это дает объяснение высокому сопротивлению некоторых сплавов и правилу Матиссена, что сопротивление разбавленного твердого раствора является суммой нормального сопротивления, зависящего от температуры, и другого члена, который возрастает с концентрацией растворяемого вещества и почти не зависит от температуры. Очевидно, объяснение незначительных различий в величинах удельных сопротивлений разных металлов требует детального изучения энергетического спектра электронов и вибрационного спектра решетки.

Из гальвано-магнитных явлений лучше всего известен эффект Холла. Если металлическая лента, по которой течет ток в направлении x , помещена в магнитное поле с направлением вдоль оси y , то в направлении оси z возникает незначительное электрическое поле — градиент Холла. В некоторых металлах, например, Zn , Cd и Pb , направление этого градиента таково, как если бы ток переносили не электроны, а положительные частицы. Этот аномальный эффект Холла оказывается характерным для металлов, у которых наивысшая содержащая электроны зона почти, но не совсем, заполнена. Это является следствием того факта, что энергетические состояния вблизи вершины зоны соответствуют меньшей групповой скорости (групповая скорость волны есть мера скорости электрона, рассматриваемого как частица), чем у состояний с меньшими энергиями в той же самой зоне. Детальное исследование поведения электронов в почти заполненной зоне устанавливает очень удобный факт, что при всех взаимодействиях с электрическим и магнитным полем металл ведет себя так, как если бы небольшое число незанятых состояний вблизи вершины этой зоны было заполнено положительными частицами с массой, сравнимой с массой электрона, в то время как более низкие заполненные (электронами) состояния были свободны (т. е. не заполнены «дырками»). При аномальном эффекте Холла эти положительные «дырки» движутся к отрицательному электроду; так как их заряд и скорость отличаются по знаку от соответствующих величин для свободного электрона, их путь в магнитном поле изогнут так, как был бы изогнут путь электрона, что и вызывает появление обратного градиента Холла.

Мы не будем пытаться дать здесь обзор удивительных свойств сверхпроводящего состояния³⁷, в которое переходят многие металлы в узкой, характерной для такого металла области температур (око-

до 1° К). Частично явления сверхпроводимости могут быть исследованы при помощи термодинамики и электромагнитной теории, но полной удовлетворительной картины до сих пор еще не найдено. Совсем недавно Слестер³⁸ предложил точку зрения, подающую надежды на разрешение этого вопроса. Он рассматривает энергетические состояния металла как целое и находит указание для существования групп дискретных состояний, соответствующих сверхпроводящей фазе. Эта идея не может быть обсуждена адекватно в пределах зонного приближения.

8. Магнитное поведение

Мы имеем возможность только кратко указать основные точки зрения современной теории на магнитное поведение твердых тел. Как и в классической теории, диамагнетизм объясняется орбитальным движением электронов. Парамагнитное поведение приписывается магнитному спиновому моменту «не спаренных» электронов (см. II). В твердом теле эти две тенденции противодействуют друг другу. Там, где электронные спины постоянно спарены, как имеет место в изоляторах с заполненными зонами, существует лишь диамагнетизм. Сильный парамагнетизм солей редких земель объясняется присутствием незаполненных внутренних f -оболочек в атомах. Проблема ферромагнетизма исследовалась на основе предположения Гейзенберга о том, что самопроизвольное расположение элементарных магнетиков есть результат принципа исключения. Однако представляется более вероятным предполагать, что полное безупречное решение этого вопроса не будет найдено до тех пор, пока методы приближенных расчетов не будут значительно усовершенствованы. Для более подробного знакомства с магнитным поведением твердых тел мы отсылаем читателя к книге Мотта и Джонса³⁹ (гл. VI), где имеется довольно полное обсуждение современной интерпретации магнитных явлений в различных металлах.

(Окончание в следующем выпуске)

ЛИТЕРАТУРА

1. Drude, Lehrbuch der Optik, Leipzig, 1906.
2. Voigt, Kristallphysik, Leipzig, 1910.
3. См., например, Lorentz, Verh. d. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, 18, 1879.
4. Lorentz, Theory of Electrons, Leipzig, 1923.
5. Richardson, Emission of Electricity from Hot Bodies, N. Y., 1916.
6. Madelung, Physik. Z., 11, 898, 1910.
7. Born u. Goepfert-Mayer, Handb. d. Physik, Berlin, XXIV/2, 1933.
8. Lewis, Valence and Structure of Atoms and Molecules, N. Y., 1923.
9. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 41, 868, 1909.
10. См. сводку у Kronig, Handb. d. Physik, XXIV/2, 272, 1933.
11. См. сводку у Sommerfeld u. Bethe, Handb. d. Physik, XXIV/2, а также Brillouin, Quantenstatistik, Berlin, 1930.
12. Эта тема обсуждена в нескольких обзорных статьях и книгах. См.

- литературу у Mott and Jones, Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford, 320, 1936.
13. Strutt, Ann. Physik, **86**, 319, 1928; Morse, Phys. Rev., **35**, 1310, 1930; Peierls, Ann. Physik, **4**, 121, 1930; Brillouin, J. d. Physique, **1**, 377, 1930, а также Quantenstatistik.
 14. Kimball, J. Chem. Phys., **3**, 560, 1935.
 15. Wigner and Seitz, Phys. Rev., **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934; Seitz, Phys. Rev., **47**, 400, 1935; Slater, Phys. Rev., **45**, 794, 1934, Rev. Mod. Phys., **6**, 210, 1934; Millman, Phys. Rev., **47**, 286, 1935; хорошая сводка дана в книге Mott and Jones, Theory of Metals and Alloys, Oxford, 1936 и у Froehlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin, 1936.
 16. Krutter, Phys. Rev., **43**, 654, 1935; Fuchs, Proc. Roy. Soc., **A 151**, 585, 1935.
 17. Shockley, Phys. Rev., **50**, 754, 1936; Eving and Seitz, Phys. Rev., **50**, 760, 1936.
 18. Kimball, J. Chem. Phys., **3**, 560, 1935.
 19. Wilson, Proc. Roy. Soc., **A 133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932.
 20. Gudden, Erg. exakt. Naturwiss., **13**, 223, 1934.
 21. Grimm u. Wolff, Handb. d. Physik, XXIV/2.
 22. Ионные кристаллы: а) Hylleraas (LiH), Z. Physik, **63**, 771, 1930. б) Landshoff (NaCl), Z. Physik, **102**, 201, 1936. Результаты Ландсгофа были несколько исправлены в табл. 1 нашего обзора. Металлы: обзор имеется в книге Мотта и Джонса 15, IV.
 23. а) Blackman, Proc. Roy. Soc., **A 143**, 355, 1935. б) Barnes, Brattain and Seitz, Phys. Rev., **48**, 532, 1935.
 24. Bragg and Williams, Proc. Roy. Soc., **A 145**, 699, 1934; Bethe, Proc. Roy. Soc., **A 150**, 552, 1935.
 25. Mott and Jones; Fuchs, Proc. Roy. Soc., **A 151**, 585, 1935.
 26. Balamuth, Phys. Rev., **45**, 715, 1934.
 27. См. обзор у Eyring, Chem. Rev., **17**, 65, 1935.
 28. Born u. Goepfert-Mayer, Handb. d. Physik, XXIV/2.
 29. Fuchs, Proc. Roy. Soc., **A 153**, 622, 1936.
 30. Jones, Proc. Roy. Soc., **A 147**, 396, 1934. Обсуждение этой и других проблем сплавов см. Bragg, J. Inst. Metals, **56**, 275, 1935 и Hume-Rothery, Structure of Metals and Alloys, London, 1936.
 31. Wigner and Huntington, J. Chem. Phys., **3**, 764, 1935.
 32. Schmid u. Boas, Kristallplastizität, Berlin, 1935.
 33. Robertson, Fox and Martin, Phil. Trans. Roy. Soc., **A 232**, 463, 1934; Proc. Roy. Soc., **A 157**, 579, 1936.
 34. Wood, Phys. Rev., **44**, 353, 1933.
 35. Этой теме посвящены обзоры: Nix, Rev. Mod. Phys., **4**, 725, 1932 и Hughes, Rev. Mod. Phys., **8**, 294, 1936.
 36. Slater and Shockley, Phys. Rev., **50**, 705, 1936.
 37. См. сводку у Smith and Wilhelm, Rev. Mod. Phys., **7**, 237, 1935.
 38. Slater, Phys. Rev., **51**, 195, 1937. См. также Van Vleck, Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
 39. Stoner, Magnetism and Matter, London, 1934; Bozorth, Elec. Eng., **54**, 1151, 1935; Slater, Phys. Rev., **49**, 537, 1936.
-