
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Гл. II была посвящена в основном описанию электронных состояний в твердых телах и жидкостях. Мы обсудили также некоторые электронные свойства, определяемые этими состояниями. Говоря о них, мы хотели проиллюстрировать природу рассматриваемых состояний. Теперь же мы перейдем к более систематическому рассмотрению электронных свойств твердых тел.

На этом этапе мы будем считать одноэлектронные собственные значения заданными и рассмотрим поведение многих электронов в рамках известной зонной структуры. В первую очередь нас будет интересовать заполнение энергетических состояний, а не поведение волновых функций. Тогда можно определить систему, задавая числа электронов (один или ноль), занимающих каждое состояние. Мы вводим, следовательно, представление чисел заполнения, которое тесно связано с формализмом вторичного квантования. Последний будет подробно разобран в гл. IV.

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При абсолютном нуле температуры система из N электронов будет находиться в основном состоянии, в котором N наименьших уровней заняты. При конечной температуре уже окажутся заполненными некоторые одноэлектронные состояния с более высокой энергией и пустыми — с более низкой. Мы, конечно, будем рассматривать не отдельные возбужденные состояния многоэлектронной системы, а статистическое распределение таких состояний. Сейчас нас будет интересовать полная энергия системы, поэтому нам нужно знать вероятность заполнения каждого одноэлектронного состояния или число заполнения одноэлектронного состояния, усредненное по статистическому распределению многоэлектронных состояний.

Подводя итог расчетам зонной структуры, мы будем считать, что нам известны все параметры Хартри — Фока E_n . Поскольку, далее, мы всегда будем сравнивать полные энергии сходных конфигураций при неизменном числе электронов, можно воспользоваться теоремой Купмэнса, выражая энергию системы как сумму одно-

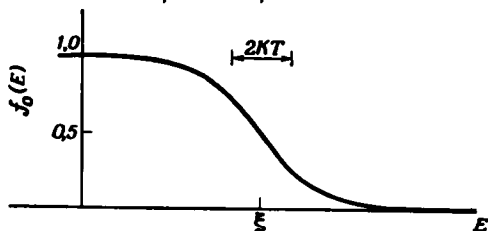
электронных энергий E_n , которые суть параметры Хартри — Фока. Иными словами, мы можем рассматривать E_n как энергии невзаимодействующих квазичастиц. Вероятность заполнения некоторого одноэлектронного состояния определяется *распределением Ферми*, т. е. вероятность найти состояние с энергией E_n занятым равна

$$f_0(E_n) = \frac{1}{e^{(E_n - \xi)/KT} + 1}.$$

Вывод этого выражения хорошо известен ¹⁾; оно определяет наиболее вероятную конфигурацию заданного числа неразличимых частиц, подчиняющихся принципу Паули, при фиксированной полной энергии. Здесь ξ есть *термодинамическая энергия Ферми*. Эта величина

Ф и г. 68. Функция распределения Ферми.

Обратите внимание, что она принимает значение 0,5 при энергии E , равной ξ .



является параметром системы и определяется как числом частиц, так и распределением состояний. Рассмотрим прежде всего определение ξ .

Запишем выражение для полного числа частиц в виде

$$N = \sum_n \frac{1}{e^{(E_n - \xi)/KT} + 1}.$$

Задавая систему энергетических параметров E_n и фиксируя температуру, мы находим, что правая часть зависит только от величины ξ , которая поэтому должна быть выбрана таким образом, чтобы это равенство действительно выполнялось.

Легче всего найти ξ в пределе низких температур. Когда температура приближается к нулю, $f_0(E)$ стремится к ступенчатой функции, равной единице при $E < \xi$ и нулю при $E > \xi$. Таким образом, в металлах энергия Ферми как раз равна, как мы уже отмечали ранее, той энергии, ниже которой все состояния заняты, а выше — свободны. Мы смогли непосредственно вычислить энергию Ферми для случая свободных электронов, выбрав сферу в обратном пространстве достаточно большой, чтобы уместить все состояния валентных электронов. Низкотемпературная энергия Ферми в металле, отсчитанная от энергии состояния с $k = 0$, обычно обозначается E_F . При конечных температурах распределение Ферми несколько размывается, и вероятность заполнения состояний падает от единицы до нуля в интервале энергий порядка KT , как это видно из фиг. 68.

¹⁾ Он приводится, например, в книге [1].

В металлах, однако, даже при комнатных температурах KT обычно меньше $0,005E_F$.

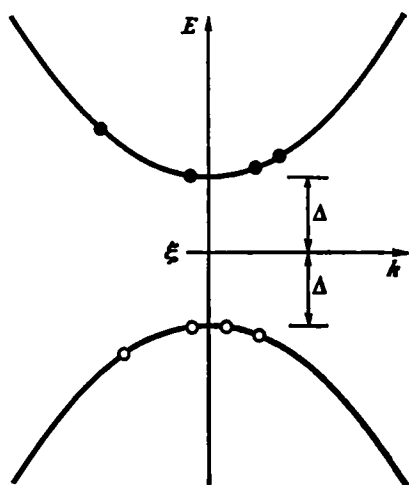
В полупроводниках при абсолютном нуле следует ожидать, что все состояния валентной зоны заняты, а все состояния зоны проводимости свободны. Поэтому можно сказать, что энергия Ферми лежит где-то внутри энергетической щели, разделяющей обе разрешенные зоны. При конечной температуре вероятность заполнения не есть точно единица или точно нуль; это означает, что некоторое малое число электронов оказывается возбужденным в зону проводимости, а в валентной зоне возникает небольшое число дырок. Для чистого (собственного) полупроводника оба числа должны быть равны, и это требование определяет энергию Ферми. В частности, если плотность состояний вблизи дна зоны проводимости такая же, как и вблизи края валентной зоны, то энергия Ферми должна лежать точно посередине щели между зонами. Если, с другой стороны, плотность состояний валентной зоны выше, тогда энергия Ферми должна лежать ближе к зоне проводимости. Обычно приходится определять энергию Ферми при тех температурах, которые нас интересуют, и в этом случае энергия Ферми сама оказывается зависящей от температуры (см. задачу 1 настоящей главы).

1. Электронная удельная теплоемкость

Второй вопрос, который мы теперь обсудим, касается вклада электронов в удельную теплоемкость. Эта задача состоит просто в вычислении изменения полной энергии системы (с фиксированным числом электронов) при изменении температуры.

Вопрос об электронной теплоемкости имеет, в частности, и исторический интерес в связи с развитием квантовой механики. Согласно классической статистике, на каждую степень свободы системы осцилляторов должна приходиться энергия KT . Если кристалл состоит из N атомов (каждый из них обладает тремя степенями свободы), то можно думать, что тепловая энергия составит $3NKT$, а это соответствует удельной теплоемкости $3K$ на один атом. Значение $3K$ получается в соответствии с законом Дюлонга и Пти для удельной теплоемкости и приближенно согласуется со значениями, наблюдаемыми у многих веществ при комнатных температурах. Однако давно было известно, что электроны в металле ведут себя как свободные, поэтому можно было бы ожидать, что, как и для идеального газа, должна появиться дополнительная энергия $\frac{3}{2}KT$ на электрон. Для такого металла, как натрий, это приводит к удельной теплоемкости $\frac{9}{2}K$. Тем не менее удельная теплоемкость металлов типа натрия при комнатной температуре довольно точно определяется только атомным вкладом. Разрешение этого противоречия пришло только с квантовой механикой, и из наших результатов мы увидим, в чем именно оно состоит.

Проще всего рассмотреть полупроводник. Примем, в частности, простую модель полупроводника, показанную на фиг. 69; в этом случае плотность состояний электронов является зеркальным отражением плотности состояний дырок. Тогда, как мы отмечали выше, энергия Ферми будет лежать посередине запрещенной зоны. Выберем начало отсчета энергии в этой средней точке. Тогда зона проводимости расположится, начиная с энергии Δ , а край валентной



Ф и г. 69. Полупроводник с симметричными зонами электронов и дырок.

Черные кружки означают термически возбужденные электроны, а светлые — термически возбужденные дырки. Энергия Ферми лежит посередине запрещенной энергетической зоны, ширина которой равна 2Δ .

зоны попадет в точку $-\Delta$. Эта величина обычно имеет порядок 1 эВ, т. е. много больше тепловой энергии KT . Таким образом, фермиевскую функцию, определяющую заполнение электронных состояний, можно приближенно представить в виде

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{E/KT} + 1} \approx e^{-E/KT},$$

т. е. в виде простой бoльцмановской функции. Физически это просто означает, что вероятность заполнения состояний так мала, что вероятностью заполнения двумя частицами одного состояния можно пренебречь, так что принцип Паули становится несущественным.

В этом простом случае мы можем определить энергию Ферми как постоянную для всех температур, и энергия возбужденных электронных состояний вычисляется довольно просто. Она в силу зеркальной симметрии будет равна также энергии возбужденных дырочных состояний. Можно вычислить полную энергию электронов в зоне проводимости:

$$E_{эл} = \sum_n E_n f_0(E_n) \approx \sum_n E_n e^{-E_n/KT}.$$

Переходя от суммы по состояниям к интегралу по обратному пространству и используя для описания энергий приближение эффективной массы

$$E = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

получаем

$$\begin{aligned} E_{эл} &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int dk 4\pi k^2 \left(\Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) e^{-(\Delta + \hbar^2 k^2 / 2m^*) / KT} = \\ &= \frac{\Omega \Delta}{4} \left(\frac{2m^* KT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{KT}{\Delta} \right) e^{-\Delta / KT}, \end{aligned}$$

что составляет величину порядка Δ на возбужденный электрон. Добавив теперь к энергии возбуждения такой же вклад, связанный с дырками, мы получим полную энергию. Мы видим, что она пропорциональна объему, как и должно быть. Взяв теперь производную по температуре, можно получить удельную теплоемкость.

Заметим снова, что обычно Δ значительно больше KT , поэтому экспоненты будут исключительно малыми. Мы видим таким образом, что вклад электронов в удельную теплоемкость полупроводников крайне мал по сравнению с классическим значением $3/2 KT$ на валентный электрон, и это согласуется с экспериментом. Вкладом электронов по сравнению с вкладом в удельную теплоемкость самих атомов можно полностью пренебречь при всех температурах. Вклад атомов в удельную теплоемкость мы рассмотрим, когда будем говорить о фононах.

Заметим далее, что таким же образом можно вычислить и число электронов в зоне проводимости. При этом получаем число электронов на единицу объема:

$$N_{эл} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m^* KT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-\Delta / KT}.$$

Эта величина опять крайне мала по сравнению с общим числом электронов. Однако если эти электроны являются единственными носителями, дающими вклад в проводимость, то они должны быть тем не менее важны.

Рассмотрим теперь электронный вклад в удельную теплоемкость металлов. Этот случай совсем не так прост, как предыдущий, поскольку мы должны одновременно вычислять сдвиг энергии Ферми, требуя сохранения полного числа электронов. Тем не менее мы можем сразу заметить, что в металлах электронная удельная теплоемкость должна быть заметно больше, чем мы получили для полупроводников. Так как теперь нет энергетической щели, экспонента, которая появлялась раньше, в случае металлов отсутствует.

В этом расчете у нас нет необходимости ограничиваться случаем простых металлов. Пусть плотность состояний на единицу энергии

есть $n(E)$. Мы можем записать полную энергию и полное число электронов через эту плотность состояний:

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_0(E) n(E) E dE,$$

$$N_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_0(E) n(E) dE.$$

Из-за сложного вида фермиевской функции распределения эти интегралы выглядят довольно неуклюже, даже если принять простое аналитическое выражение для плотности состояний. Однако энергия kT мала по сравнению со всеми другими энергиями, фигурирующими в задаче, поэтому можно получить очень хорошие приближения для интегралов, разлагая их в ряд по температуре. Рассмотрим интеграл общего вида, который нас будет интересовать. Проводя интегрирование по частям, имеем

$$I = \int g(E) f_0(E) dE = G(E) f_0(E) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} G(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE, \quad (3.1)$$

где $g(E)$ — некоторая данная функция энергии, всегда, однако, содержащая как множитель плотность состояний, и где

$$G(E) = \int_{-\infty}^E g(E) dE.$$

При достаточно низкой энергии состояний фактически нет, а при достаточно высокой энергии фермиевская функция стремится к нулю, так что первый член исчезает на обоих пределах.

Функция $\partial f_0 / \partial E$ имеет резкий максимум при энергии Ферми, поскольку, как мы видели, фермиевская функция быстро падает от единицы до нуля вблизи уровня Ферми. Таким образом, $\partial f_0 / \partial E$ приближенно равна отрицательной δ -функции.

Это равенство становится все более точным с понижением температуры. В низшем порядке по температуре мы имеем

$$I \approx G(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} g(E) dE.$$

Этот результат очевиден. При абсолютном нуле все состояния ниже энергии Ферми заняты и все состояния выше ее свободны. Чтобы получить удельную теплоемкость, необходимо учесть следующие члены разложения.

Разложим теперь нашу функцию $G(E)$ в ряд вблизи энергии Ферми. Функция $G(E)$ непосредственно связана с нашей функцией

$g(E)$, и поэтому все производные легко найти:

$$G(E) = G(\xi) + G'(\xi)(E - \xi) + \frac{1}{2} G''(\xi)(E - \xi)^2 + \dots \quad (3.2)$$

Вычислим теперь интеграл I в различных порядках по температуре. Мы уже нашли член нулевого порядка $I_0 = G(\xi)$. Из (3.1) и (3.2) теперь можно видеть, что член n -го порядка имеет вид

$$\begin{aligned} I_n &= -\frac{1}{n!} G^{(n)}(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} (E - \xi)^n \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{e^{(E-\xi)/KT} + 1} \right) dE = \\ &= \frac{(KT)^n}{n!} G^{(n)}(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2}, \end{aligned}$$

где мы обозначили

$$\frac{E - \xi}{KT} = x.$$

Подынтегральная функция нечетна для нечетных индексов, так что дают вклад только члены с четными n . Для четных n интеграл можно вычислить с помощью контурного интегрирования или взять из таблиц. Здесь нас будет интересовать только второй член. Тогда

$$I = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 G''(\xi) + \dots$$

Все интегралы, которые нам в дальнейшем понадобятся, можно получить прямо из этой формулы.

Для начала найдем зависимость энергии Ферми от температуры. Это можно сделать, потребовав, чтобы полное число имеющихся электронов N_0 оставалось при изменении температуры постоянным. Запишем интегральное выражение для полного числа электронов и разложим его по температуре. В этом случае $g(E) = n(E)$ — плотности состояний на единицу энергии и единицу объема, и

$$G(E) = \int_{-\infty}^E n(E) dE.$$

Имеем

$$N_0 = \int f_0(E) g(E) dE = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 G''(\xi). \quad (3.3)$$

Теперь энергия Ферми отличается от своего значения ξ_0 при абсолютном нуле членом, который, как мы увидим, оказывается второго порядка по KT . Поэтому можно записать

$$G(\xi) = G(\xi_0) + G'(\xi_0)(\xi - \xi_0) + \dots$$

Но первый член равен полному числу электронов при абсолютном нуле, который в свою очередь равен N_0 . Таким образом, мы можем решить уравнение (3.3) относительно ξ , получив искомый результат с точностью до второго порядка по KT :

$$\xi = \xi_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{G''(\xi_0)}{G'(\xi_0)} (KT)^2 = \xi_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{n'(\xi_0)}{n(\xi_0)} (KT)^2.$$

Теперь аналогичным образом можно получить и полную энергию системы:

$$E_0 = \int f_-(E) n(E) E dE = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} G''(\xi) (KT)^2 + \dots,$$

где $G(\xi)$ в этом случае есть

$$G(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} n(E) E dE.$$

Найдем, наконец, удельную теплоемкость, которая равна производной от полной энергии по температуре. Ее можно вычислить непосредственно:

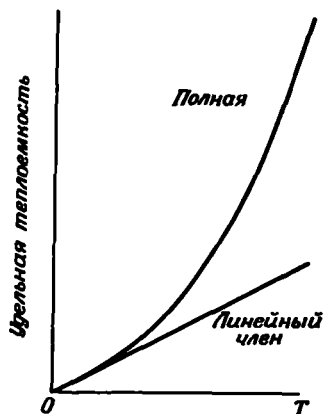
$$\begin{aligned} \frac{dE_0}{dT} &= K \left[G'(\xi) \frac{d\xi}{d(KT)} + \frac{\pi^2}{3} G''(\xi) KT + \dots \right] = \\ &= K \left\{ \xi n(\xi) \left[-\frac{\pi^2}{3} \frac{n'(\xi)}{n(\xi)} KT \right] + \frac{\pi^2}{3} [n(\xi) + \xi n'(\xi)] KT \right\} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} K^2 T n(\xi); \end{aligned} \quad (3.4)$$

это и есть наш окончательный результат. Поскольку мы оставили лишь члены низшего порядка по KT , в этом выражении нет необходимости отличать ξ от ξ_0 .

В случае простых металлов плотность состояний порядка обратной энергии Ферми и каждая следующая производная $n(E)$ содержит дополнительный множитель порядка $1/E_F$. Таким образом, наш параметр разложения, в качестве которого мы фактически брали величину KT/E_F , имеет порядок $1/200$.

Заметим прежде всего, что электронный вклад в удельную теплоемкость прямо пропорционален плотности состояний при энергии Ферми. Кроме того, он линеен по температуре и поэтому при низких температурах стремится к нулю. Заметим далее, что электронная теплоемкость по порядку величины равна своему классическому значению, умноженному на KT и на плотность состояний. Физически этот результат означает, что за электронную теплоемкость ответственны только те электроны, энергии которых лежат в интервале KT вблизи энергии Ферми. Это вполне разумный результат. Электроны, находящиеся значительно ниже энергии Ферми, не могут быть возбуждены ввиду того, что соседние с ними состояния уже заполнены.

Итак, мы снова находим, что электронный вклад в теплоемкость весьма мал по сравнению с ее классическим значением, связанным с движением атомов. Мы увидим, однако, что при низких температурах атомный вклад в теплоемкость убывает с температурой быстрее, чем электронный. Таким образом, при достаточно низких температурах электронный вклад в теплоемкость становится доминирующим, и ее наблюдаемое поведение должно быть линейным по температуре. Это проиллюстрировано на фиг. 70. Все параметры



Ф и г. 70. Низкотемпературная теплоемкость металла.

Для металлов с высокой электронной теплоемкостью, таких, как никель, показанный температурный интервал будет порядка 20 К.

в выражении (3.4) известны, кроме плотности состояний при энергии Ферми, поэтому эксперимент дает нам способ непосредственного измерения этой величины. Полученная таким способом плотность состояний обсуждалась в предыдущей главе, когда мы говорили о простых металлах. Подобные измерения плотности состояний дают также ценную информацию и о переходных металлах, незаполненные d -зоны которых имеют очень большую плотность состояний; соответственно высока и электронная теплоемкость этих веществ.

Удельная теплоемкость — лишь одно из термодинамических свойств, которые можно рассчитать непосредственно, если известны энергетические уровни системы. В этих случаях свободная энергия и энтропия также вычисляются обычными методами статистической механики.

Мы основываемся здесь на одноэлектронном приближении, в рамках которого можно указать отдельные одноэлектронные состояния с энергиями E_n и рассмотреть статистически их заполнение. В § 6 мы увидим, что, как утверждает теория ферми-жидкости Ландау, это же остается верным, если мы отказываемся от одноэлектронного приближения и фактически допускаем, что электроны взаимодействуют друг с другом. В этой теории одночастичные состояния, которые мы здесь обсуждаем, будут заменены так называемыми квазичастичными состояниями.

2. Диамагнитная восприимчивость свободных электронов ¹⁾

Вклад электронов проводимости в магнитную восприимчивость твердого тела представляет собой одно из интереснейших термодинамических свойств. Замечательно то, что в классической теории он тождественно равен нулю. В этом легко убедиться, если вспомнить, что восприимчивость прямо пропорциональна второй производной от полной энергии системы по магнитному полю. Таким образом, чтобы найти восприимчивость, нужно прежде всего вычислить полную энергию электронов проводимости в присутствии магнитного поля.

В классическом пределе квантовомеханическая сумма по состояниям заменяется интегралом по фазовому пространству. Таким образом, полная энергия будет

$$E = \int d^3r d^3p f_0 [\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})] \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}),$$

где \mathcal{H} — гамильтониан, а f_0 — равновесная функция распределения, зависящая только от энергии частицы. В присутствии магнитного поля, однако, гамильтониан электрона (с зарядом $-e$) дается выражением

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r})}{c} \right]^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — векторный потенциал, соответствующий выбранному магнитному полю

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

Выполняя сначала интегрирование по импульсам, можно ввести новую переменную интегрирования

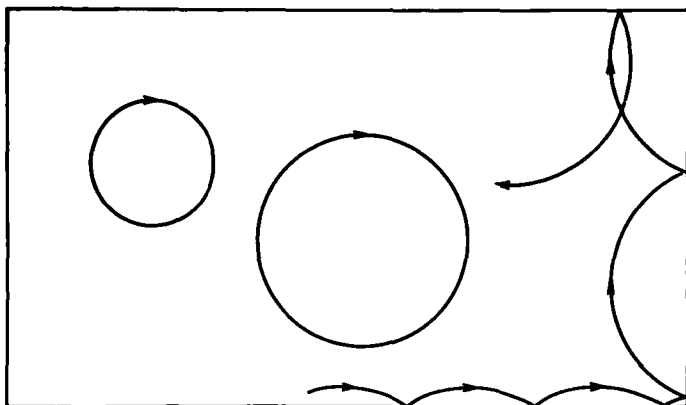
$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r})}{c}.$$

При этом мы получаем выражение, которое вовсе не зависит от векторного потенциала и, следовательно, от магнитного поля. Поскольку энергия не зависит от магнитного поля, восприимчивость равна нулю и соответствующий вклад электронного газа в восприимчивость отсутствует. Этот результат отражает тот факт, что в классической теории магнитное поле не меняет энергии электрона, а только отклоняет его.

Такой результат может показаться удивительным, если связывать восприимчивость с магнитным моментом электронного газа в присутствии магнитного поля. В этом случае каждый электрон описывает спиральную траекторию, и все эти траектории в однородном магнитном поле закручены в одну и ту же сторону. Поэтому

¹⁾ Магнитные свойства простых металлов подробно обсуждаются в работе [2].

каждый электрон дает в магнитный момент системы вклад одного знака. Однако при более пристальном рассмотрении мы видим, что следует учитывать также и электроны у поверхности системы, которые не могут описывать замкнутые спиральные траектории вследствие наличия границ. Эти электроны движутся по гораздо больши́м орбитам вдоль поверхности системы, причем в направлении, обратном направлению движения внутренних электронов, как это показано на фиг. 71. Вклад таких электронов в магнитный момент точно компенсирует вклад внутренних электронов. Это становится



Ф и г. 71. Движение электронов под влиянием магнитного поля в ограниченном пространстве.

Видно, что электроны, скачущие вблизи поверхности, проходят свою большую орбиту вдоль поверхностей в направлении против часовой стрелки, тогда как внутренние электроны движутся в направлении часовой стрелки (в иллюстративных целях принято зеркальное отражение).

видно еще лучше, если заметить, что в каждой точке, включая точки вблизи поверхности, есть электроны, движущиеся с равными и противоположно направленными скоростями, и полная плотность тока везде равна нулю.

Эта ситуация нарушается в квантовой механике, поскольку, как мы видели в п. 6 § 5 гл. II, орбитальное движение электрона в магнитном поле квантовано. Следовательно, собственные значения энергии электрона зависят от магнитного поля, и вычисленная полная энергия также оказывается зависящей от магнитного поля. Соответствующий вклад в восприимчивость характеризует *диамагнетизм Ландау*. Интересно было бы как можно дальше продвинуться в вычислениях, например для случая свободных электронов, чтобы получить вид электронных состояний в магнитном поле.

Перепишем гамильтониан (3.5), полагая векторный потенциал равным

$$\mathbf{A} = xN\hat{y},$$

где \hat{y} — единичный вектор в направлении y . Такому векторному потенциалу отвечает однородное магнитное поле \mathbf{H} в направлении z . Векторный потенциал можно выбрать и в другом виде (например, $-\frac{1}{2}r \times \mathbf{H}$), тогда ему будет соответствовать другая калибровка. Каждому из таких потенциалов отвечает свой набор собственных состояний, и позднее мы обсудим, в чем существо этих отличий. Калибровка, которую мы здесь выбрали, обычно оказывается наиболее удобной. Гамильтониан тогда принимает вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{exH}{c} \hat{y} \right)^2. \quad (3.6)$$

Мы не пишем здесь потенциала, так как считаем электронный газ однородным. Непосредственной подстановкой легко убедиться, что гамильтониану (3.6) отвечают собственные функции вида

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}, \quad (3.7)$$

где $\varphi(x)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} \left(\frac{c\hbar k_y}{eH} + x \right)^2 \varphi(x) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (3.8)$$

Мы выбрали периодические граничные условия на поверхностях кристалла, перпендикулярных осям \hat{y} и \hat{z} . Теперь необходимо рассмотреть граничные условия на поверхностях, перпендикулярных оси \hat{x} .

Уравнение (3.8) представляет собой просто уравнение Шредингера для гармонического осциллятора с центром в точке

$$x = -\frac{c\hbar k_y}{eH},$$

упругой константой

$$\frac{e^2 H^2}{(mc)^2}$$

и собственным значением

$$E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}.$$

Таким образом, собственные состояния описываются функциями гармонического осциллятора в направлении x , а энергии электронных состояний в магнитном поле определяются выражением

$$E_{n, k_z, k_y} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad (3.9)$$

где мы снова ввели циклотронную частоту

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}.$$

Это же выражение мы получили в п. 6 § 5 гл. II на основе общих соображений. Заметим, что энергия не зависит от квантового числа k_y , которое определяет лишь начало отсчета координат в функциях гармонического осциллятора. Это означает, что имеется высокая степень вырождения, связанного с тем, что орбиты электрона в магнитном поле могут занимать разные положения в пространстве.

Найденные состояния на первый взгляд не очень соответствуют нашим интуитивным представлениям о том, какими должны быть состояния в магнитном поле. Мы можем, однако, построить, подобно тому как это делается в методе сильной связи, линейные комбинации круговых орбит (каждую из которых мы считаем вырожденной), смещенных одна относительно другой в направлении y . В результате мы получим качественно примерно такую же волновую функцию, как функция (3.7). Такой вид функции является следствием нашего выбора калибровки. Любая другая калибровка дает и другую линейную комбинацию вырожденных волновых функций.

Используем теперь энергии (3.9) для вычисления восприимчивости системы. Обычно ограничиваются учетом только орбит, центры которых лежат внутри нормировочного объема, что ограничивает число допустимых значений k_y и степень вырождения этих состояний. Тогда (см., например, [3]) восприимчивость

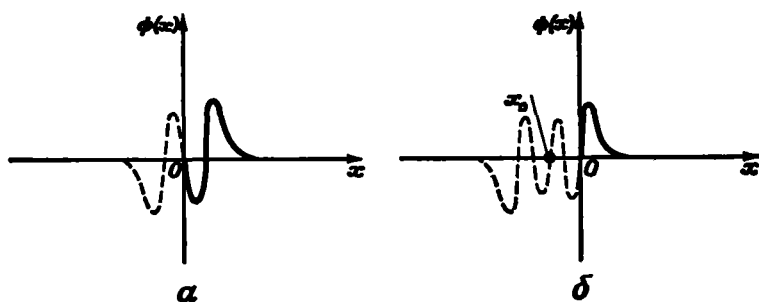
$$\chi = -\frac{e^2}{4\pi mc^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.10)$$

где N — плотность электронов. Это — замечательный результат. Он получается только в рамках квантовой механики, но, вместе с тем, окончательное выражение не зависит от постоянной Планка.

Естественно, нас должно тревожить столь бесцеремонное пренебрежение теми трудностями, которые возникают из-за наличия границ, тем более что последние были так важны в классическом случае. Вид поверхностных состояний у поверхностей, перпендикулярных направлению x , можно получить, потребовав обращения в нуль волновой функции на поверхности при $x = 0$. Выражение для гамильтониана (3.6) остается при этом справедливым при $x > 0$; то же относится и к разделению переменных (3.7). Теперь нужно искать такие решения $\phi(x)$ уравнения (3.8), которые обращаются в нуль при $x = 0$. Некоторые простые решения можно получить немедленно. Например, при $k_y = 0$ функции гармонического осциллятора с нечетными n являются решениями при $x > 0$ и удовлетворяют граничному условию $\phi(0) = 0$. Такое состояние показано на фиг. 72, а. Для k_y , отличных от нуля, легко получить качественный вид решений, варьируя число нулей функции. Одна из таких возможностей показана на фиг. 72, б. Сразу видно, что подобные изменения поверхностных состояний не могут повлиять на наши расчеты восприимчивости в больших системах. В основе

этих расчетов лежит вычисление полной энергии, в то время как доля поверхностных электронов уменьшается с ростом размера системы в направлении x . Такие поверхностные состояния нужно было бы принимать во внимание, если бы мы рассчитывали восприимчивость через полный момент системы, а не через полную энергию. Вместе с тем, мы видим, что вследствие изменения этих поверхностных состояний вряд ли можно ожидать (как это было в случае классической системы) исчезновения плотности тока вблизи поверхности, хотя это должно иметь место во внутренней области. Возникновение соответствующей восприимчивости можно понять, рассматривая поверхностные токи, которые возникают в магнитном поле.

При расчете магнитной восприимчивости газа свободных электронов такие поверхностные состояния обычно не учитываются. Эти



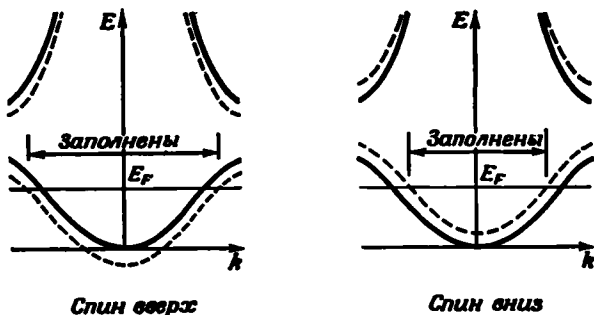
Ф и г. 72. Возможные поверхностные состояния в магнитном поле показаны сплошными линиями для случая граничных условий, требующих обращения в нуль функции в точке $x = 0$.

Случай б соответствует орбите электрона, скачущего вдоль поверхности (для электронов в металле с энергией Ферми). Пунктирная кривая может иметь примерно 10^4 осцилляций, а координата x , будет приблизительно равна $-v_F/\omega_c$.

состояния, однако, в действительности наблюдали при изучении зависимости поглощения микроволнового излучения на поверхности металла от магнитного поля [4]. Структура линий микроволнового поглощения обусловлена электронами, которые в классическом пределе скачут вдоль поверхности, двигаясь почти параллельно ей. В квантовомеханическом случае это электроны, у которых начало координат в волновых функциях гармонического осциллятора смещено на один радиус орбиты за поверхность металла, как показано на фиг. 72, б. Соответствующая функция $\phi(x)$ не имеет внутри металла осцилляций и локализована очень близко у поверхности. Поскольку микроволновое поле проникает в образец лишь на малые расстояния, такие состояния (с энергией, равной энергии Ферми) определяют в основном коэффициент отражения металла.

3. Парамагнетизм Паули

Другой вклад в магнитную восприимчивость возникает вследствие наличия у электронов магнитного момента. Довольно легко понять происхождение этого эффекта и приближенно оценить его величину, оставаясь в рамках простой картины энергетических зон, которую мы здесь используем. В отсутствие магнитного поля каждое зонное состояние двукратно вырождено, причем одному состоянию отвечает спин, направленный вверх, а другому — спин, направленный вниз. Таким образом, мы можем построить для обоих



Ф и г. 73. Схематическое изображение зон для электронов со спином вверх и со спином вниз.

Без магнитного поля (сплошные линии) числа электронов с обоими спинами одинаковы. При включении магнитного поля зоны со спином вверх и со спином вниз смещаются в противоположных направлениях на βH — энергию взаимодействия между частицей с магнитным моментом β и магнитным полем H . Так как энергия Ферми должна быть для обеих зон одной и той же, зоны заполняются по-разному и возникает магнитный момент.

спинов две идентичные зонные структуры, как показано на фиг. 73. При этом состояния, соответствующие каждой из этих структур, заполнены до одной и той же энергии Ферми.

Когда включено поле H , энергия электронов, имеющих магнитный момент β , параллельный полю, понижается на величину βH , а энергия электронов с антипараллельным моментом повышается на величину βH . Происходит простой сдвиг зон со спином вверх и со спином вниз друг относительно друга на величину $2\beta H$. Энергия Ферми, однако, является константой для всей системы (причем в первом порядке не зависящей от H), следовательно, электроны переходят из зоны со спином вниз в зону со спином вверх. Очевидно, что число перешедших электронов на единицу объема есть

$$\beta H \left[\frac{n(E)}{2} \right],$$

где $n(E)/2$ — плотность состояний с данным спином на единицу энергии, взятая при энергии, равной энергии Ферми. Каждый из перетекающих электронов дает в полный момент вклад 2β ,

следовательно, магнитный момент на единицу объема есть

$$\beta^2 n(E) H,$$

что соответствует восприимчивости

$$\chi = \beta^2 n(E). \quad (3.11)$$

Этот парамагнитный вклад в χ положителен в противоположность диамагнитному вкладу в восприимчивость (3.10). Можно оценить величину парамагнитного члена, приняв для β значение, равное магнетону Бора:

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (3.12)$$

(такой выбор как раз отвечает случаю свободных электронов), и положив плотность состояний свободных электронов

$$n(E) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3Nm}{\hbar^2 k_F^3}.$$

В результате получим

$$\chi = \frac{e^2}{4\pi mc^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{Z^2} \right)^{1/3}, \quad (3.13)$$

где Z — валентность. Сравнивая с диамагнитной восприимчивостью (3.10), видим, что парамагнитный член отличается от диамагнитного в $Z^{2/3}$ раз. На практике оказывается, что парамагнитный вклад преобладает для большинства простых металлов, причем выражение (3.13) в количественном отношении весьма неточно. Формулу (3.11) можно считать правильной, имея в виду, однако, что она содержит погрешности, связанные как с использованием значения β для свободных электронов (оно должно быть исправлено путем учета поправок к магнитному моменту за счет орбитального движения), так и с использованием плотности состояний свободных электронов. Когда мы будем рассматривать теорию ферми-жидкости Ландау, мы получим поправки к $n(E)$, учитывающие электрон-электронное взаимодействие. Последние фактически отличаются от соответствующих поправок к величине $n(E)$, фигурирующей в выражении для электронной теплоемкости.

Магнитная восприимчивость металла содержит кроме рассмотренных здесь двух слагаемых и диамагнитный вклад, связанный с электронами внутренних оболочек. Этот вклад можно рассчитать точно так же, как и восприимчивость свободных атомов.

§ 2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Перейдем теперь к обсуждению таких явлений переноса, как электро- и теплопроводность. На первых порах мы будем считать, что все изменения в системе и все приложенные потенциалы