

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ.

Я. И. Френкель, Ленинград.

§ 1. Теория Друде.

Основным наиболее характерным свойством металлических тел является их электропроводность. В этом отношении они не только количественно превосходят все остальные тела, но и качественно отличаются от них. Прохождение тока через металлы не сопровождается переносом материи в обычном смысле слова, подобно тому, как это имеет место в электролитах. Эта особенность металлической электропроводности была объяснена, вскоре после возникновения электронной теории, тем обстоятельством, что транспорт электричества в металлах осуществляется не ионами, т. е. не заряженными атомами или группами атомов, но „свободными“, т. е. отщепившимися от отдельных атомов и самостоятельно движущимися электронами. Свое количественное оформление теория „свободных“ электронов впервые получила у Друде. В основу своей теории Друде положил аналогию между движением свободных электронов в металлическом теле и движением молекул в газе. В обоих случаях рассматриваемые частицы (электроны или молекулы) не остаются связанными с определенными положениями равновесия, но перемещаются по всему объему, занимаемому соответствующим телом; разница заключается лишь в том, что молекулы газа удерживаются в этом объеме твердыми стенками какого-либо сосуда, тогда как в случае металлического тела роль подобных стенок играет поверхность последнего.

Указанное обстоятельство само по себе не дает еще основания для уподобления свободных электронов в металле молекулам газа (так, например, в случае жидкостей молекулы также не остаются связанными с какими-либо положениями равновесия). Более того: мы имеем все основания считать, что „свободные“ электроны, в противоположность молекулам газа, испытывают все время — со стороны атомов, положительных ионов и друг друга — громадные силы, непрерывно искривляющие их траекторию, между тем как молекулы газа движутся обычно — в интервалах между относительно очень кратковременными столкновениями — прямолинейно и равномерно. Таким образом отождествление движения „свободных“ электронов с движением молекул в газе не имеет разумных оснований. Оно было введено Друде главным образом — если не исключительно — для упрощения расчета.

При этом Друде оставлял открытым вопрос о числе свободных электронов (n — в единице объема) и длине „свободного пробега“ (l), фиксируя а priori лишь их среднюю квадратичную скорость v , а именно определяя последнюю известным уравнением

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Отсюда, впрочем, тотчас же вытекало, что число свободных электронов должно быть весьма мало в сравнении с числом нейтральных атомов, прочно удерживающих свои электроны. В противном случае теплоемкость металлов была бы значительно более той величины (6 калорий на грамм-атом), которую она имеет согласно закону Дюлонга и Пти и которая вытекает из теоремы о равномерном распределении энергии. В случае твердых тел при низких температурах эта „теорема“ классической статистической механики утрачивает силу; согласно теореме Нернста, теплоемкость твердых тел при убывании температуры стремится к нулю. Напротив того, теплоемкость одноатомного газа сохраняет постоянную величину (3 калории на 1 грамм-атом). Таким образом теория электронного газа, „запертого“ в твер-

дом металлу, могла быть согласована с экспериментальными фактами лишь при условии малости числа свободных электронов в сравнении с числом атомов.

Считая число n известным, нетрудно вычислить удельную электропроводность металла. Последняя, по Друде, получается следующим образом. При наличии внешнего электрического поля с напряжением E свободные электроны движутся между двумя столкновениями с ускорением $w = \frac{eE}{m}$ (e — заряд, m — масса электрона), как бы „падаая“ в направлении этого поля. При столкновении электрона с каким-либо атомом (нейтральным или положительно заряженным), первый утрачивает свою кинетическую энергию, передавая ее второму, который выявляет ее в форме тепла (Джоулево тепло). Добавочная скорость электрона в конце пробега равна wt , где t — время пробега. Если эта добавочная скорость мала в сравнении с средней скоростью беспорядочного теплового движения v , то можно положить $t = \frac{l}{v}$. Таким образом для средней величины добавочной скорости, сообщаемой электронам полем E , мы получаем выражение:

$$u = \frac{1}{2} wt = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot \frac{l}{v}.$$

Произведение этой скорости на ne представляет собой не что иное, как плотность электрического тока, равную по определению σE , где σ — удельная электропроводность металла. Таким образом для последней получается следующая формула:

$$\sigma = \frac{e^2 n l}{2 m v}. \quad (2)$$

Сравнение этой формулы с экспериментальными данными не представляет особого смысла ввиду неизвестности как n , так и l .

Друде, однако, не остановился на приведенном результате, но вычислил ту добавочную теплопроводность, которой должны обладать металлические тела благодаря на-

личию в них электронного газа. При этом он сделал гипотезу, что добавочная электронная теплопроводность совпадает с теплопроводностью самого электронного газа, воспользовавшись для последней известной из кинетической теории формулой:

$$\chi = \frac{1}{3} v c, \quad (3)$$

где c означает теплоемкость единицы объема газа (при постоянном объеме). В рассматриваемом случае мы имеем

$$c = \frac{3}{2} k n \quad (4)$$

и следовательно

$$\chi = \frac{1}{2} k v n l. \quad (5)$$

Из сравнения этой формулы с (2) получается

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{k m v^2}{e^2},$$

т. е. согласно (1)

$$\frac{\chi}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (6)$$

Металлы являются, как известно, не только первоклассными проводниками электричества, но и столь же первоклассными проводниками тепла. Опыт показывает, что отношение полной теплопроводности различных металлов к их электропроводности одинаково для всех металлов при одной и той же температуре и прямо пропорционально последней. Таким образом этот закон, открытый Видеманном и Францем, правильно выражается формулой (6), если в ней подразумевать не добавочную, а полную электропроводность металла. При этом и численное значение коэффициента пропорциональности $3 \left(\frac{k}{e} \right)^2$ в точности совпадает

с экспериментальным (следует отметить, что отношение $\frac{\chi}{\sigma}$ не содержит неизвестных чисел n и l).

Этот результат, представляющий собой на первый взгляд триумф теории Друде, связан в действительности с внутренним противоречием. Для того, чтобы теплопроводность металла сводилась практически нацело к теплопроводности электронного газа, число свободных электронов должно быть очень велико. В самом деле формула (5) основана на предположении, что температура неравномерно нагретого металла определяется кинетической энергией находящихся в соответствующей точке свободных электронов, т. е., другими словами, что атомы в отношении своей тепловой энергии „равняются по свободным электронам“. А это, очевидно, возможно лишь в том случае, если число последних сравнимо с числом первых. Но при таких условиях теплоемкость металлов была бы гораздо больше величины, определяемой, в согласии со статистической механикой, законом Дюлонга и Пти.

§ 2. ТЕОРИЯ ЛОРЕНТЦА.

Теория Друде была усовершенствована Лорентцом, который учел распределение скоростей между электронами, воспользовавшись для этого известным законом Максвелла. Согласно этому закону, число электронов, проекции скоростей которых на координатные оси x , y , z лежат в промежутках $(\xi, \xi + d\xi)$, $(\eta, \eta + d\eta)$, $(\zeta, \zeta + d\zeta)$ равно

$$dn = A e^{-\frac{W}{kT}} d\xi d\eta d\zeta, \quad (7)$$

где $W = \frac{1}{2} m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{1}{2} m v^2$ — кинетическая энергия электрона, а A — постоянная, равная

$$A = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (8)$$

Учет максвелловского распределения скоростей сыграл существенную роль при теоретическом объяснении эффекта Ричардсона (испускания электронов раскаленными телами); в теорию же электро- и теплопроводности металлов он внес лишь несущественную поправку. А именно, для σ и χ получаются при этом следующие значения

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{e^2 l n}{\sqrt{2\pi m k T}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{e^2 l n}{m v} \quad (9)$$

$$\chi = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{k T}{2\pi m}} k l n = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} k l n v \quad (10)$$

где v — средняя квадратичная скорость, определяемая формулой (1). Отношение $\frac{\chi}{\sigma}$ оказывается в этом случае равным $2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T$, таким образом точная теория дает худшее согласие с опытом, нежели приближенная теория Друде.

Для вычисления σ и χ Лорентц воспользовался следующим методом (который мы считаем необходимым изложить, так как он пригодится нам в дальнейшем). При наличии градиента потенциала и температуры (или хотя бы только последнего) в направлении оси x , максвелловское распределение (7) должно слегка искажаться. Это искажение сводится в первом приближении к тому, что электроны имеют в каждой точке пространства не то распределение скоростей, которое соответствует температуре или потенциалу этой точки, но распределение, соответствующее температуре и потенциалу тех точек, в которых они испытали в последний раз столкновение с атомами (мы предполагаем, следовательно, что то или иное распределение скоростей электронов осуществляется путем подобных столкновений). Электроны, проносящиеся через какую-либо плоскость, перпендикулярную к оси x -ов, со скоростями, заключенными в интервале $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, испытали последнее столкновение в параллельной ей плоскости, отстоящей от нее на расстоянии $\Delta x = -\xi t$, где $t = \frac{l}{v}$, — время, протекшее

с момента этого столкновения ($v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$). Таким образом число электронов рассматриваемого сорта, отнесенное к единице объема, равно не $f_0(x, W) d\omega$, где для краткости положено $Ae^{-\frac{W}{kT}} = f_0(x, W)$ и $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$, но

$$f(x, W) d\omega = f_0(x + \Delta x, W + \Delta W) d\omega.$$

Здесь ΔW обозначает изменение кинетической энергии электрона на отрезке Δx . Ввиду малости последнего, мы можем положить с достаточной степенью точности

$$f_0(x + \Delta x, W + \Delta W) = f_0(x, W) + \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f_0}{\partial W} \Delta W \right),$$

или, так как

$$\Delta W = eE\Delta x$$

(изменение энергии равно работе действующей силы на отрезке Δx),

$$f(x, W) = f_0(x, W) - \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial W} eE \right) \xi \frac{l}{v}. \quad (11)$$

Это и есть (приблизительное) выражение того искаженного распределения скоростей, которое проистекает от наличия градиента температуры и потенциала в направлении оси x -ов. Зная функцию $f(x, W)$, мы можем вычислить плотность электрического и теплового тока (т. е. количества электричества или кинетической энергии, переносимых электронами в единицу времени через площадку в 1 см^2 , перпендикулярную к оси x -ов по формулам:

$$I = e \int \xi f d\omega, \quad Q = \frac{m}{2} \int v^2 \xi f d\omega. \quad (12)$$

Предыдущее выражение для электропроводности (9) непосредственно получается из первой из этих формул, в связи

с соотношением $I = \sigma E$, при условии $\frac{dT}{dx} = 0$. Что же касается теплопроводности, то при ее вычислении по формуле $Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}$ необходимо ввести добавочное условие $I = 0$ (которое отнюдь не выполняется само собой). Это дает для χ выражение (10).

§ 3. ТЕОРИЯ ЗОММЕРФЕЛЬДА.

Как уже отмечалось выше, теория Лорентца не внесла существенного изменения в теорию Друде и, во всяком случае, не устранила основного противоречия между малостью числа свободных электронов, требуемого теплоемкостью, и большой величиной его, вытекающей из теплопроводности. Это противоречие удалось разрешить в прошлом году А. Зоммерфельду, который, сохранив все представление Друде и Лорентца насчет движения электронов в металлах, заменил лишь максвелловское распределение скоростей так называемым распределением Ферми¹⁾:

$$f_0 = \frac{\left(\frac{m}{h}\right)^3}{\frac{1}{c} e^{\frac{W}{kT}} + 1}. \quad (13)$$

Здесь h означает планковскую постоянную, а c — определенную, довольно сложную функцию температуры T и концентрации электронов (т. е. числа их в единице объема) n . При очень больших значениях T или очень малых значениях n эта функция совпадает с введенным выше коэффициентом A , разделенным на $\left(\frac{m}{h}\right)^3$. В противоположном слу-

¹⁾ О физической сущности распределения Ферми см. ниже, § 4. Заметим здесь, что это распределение вытекает из некоторых общих принципов теории квантов.

чае, т. е. при больших значениях n и малых значениях T , функция $c(n, T)$ определяется из уравнения ¹⁾:

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\lg c)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\lg c)^2} + \dots \right] = \left(\frac{h}{m} \right)^3 A = \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (14)$$

В первом случае $\frac{1}{c} e^{\frac{W}{kT}}$ оказывается очень большим в сравнении с 1 числом, так что распределение Ферми практически сводится к максвелловскому. Во втором случае $\frac{1}{c} e^{\frac{W}{kT}}$, наоборот, мало в сравнении с 1, и мы получаем совершенно иное распределение скоростей, и вместе с тем совсем другой характер зависимости средней кинетической энергии от температуры, нежели тот, который определяется формулой (1). А именно, оказывается:

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT \cdot \frac{2}{5} \lg c \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{(\lg c)^2} + \dots \right]. \quad (15)$$

В частности, при $T=0$ получается:

$$\frac{1}{2} mv_0^2 = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{4\pi} n \right)^{2/3}. \quad (16)$$

Таким образом, согласно распределению Ферми, средняя кинетическая энергия электронов при абсолютном нуле температуры не обращается в нуль, но сохраняет конечное значение, которое тем больше, чем больше концентрация электронного газа. Легко, далее, убедиться, что с повышением температуры эта средняя энергия увеличивается тем медленнее, чем больше ее начальное („нулевое“) значение; при высоких температурах мы возвращаемся к линейной

¹⁾ Точный вид этого уравнения следующий:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{c \sqrt{x} e^{-x}}{1 + ce^{-x}} dx = \left(\frac{h}{m} \right)^3 A.$$

зависимости классической теории $\frac{1}{2}mv^2 = kT$. Эти соотношения представляются графически на рис. 1.

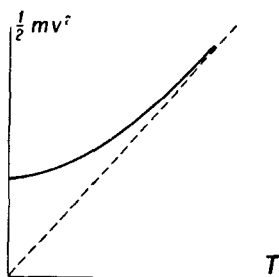


Рис. 1.

Если отождествить число n с числом атомов в единице объема, т. е. считать, что на каждый металлический атом приходится по одному электрону, то для скорости v_0 получается, согласно формуле (16), значения порядка 10^8 см/сек, т. е. сравнимые со скоростями обращения наружных (валентных) электронов в изолированных атомах. Увеличение скорости при переходе от абсолютного нуля к обычным

температурам оказывается весьма незначительным. Для „атомной теплоемкости“ подобного, чрезвычайно плотного электронного газа, получается ничтожная цифра (около одной сотой калории). Таким образом к общей теплоемкости металла „электронный газ“ практически ничего не прибавляет. Что же касается обусловленной им электро- и теплопроводности, то для них получаются следующие приближенные формулы:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 l}{3 h} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3} = \sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt[3]{\frac{4\pi e^2 n l}{3 m v_0}}; \quad (v \approx v_0) \quad (17)$$

и

$$\chi = \frac{4\pi^3 l k^2 T}{9 h} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3} = \frac{\pi^2}{\sqrt{15}} \sqrt[3]{\frac{4\pi k^2 T n l}{3 m v_0}}, \quad (18)$$

откуда следует

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \cdot T. \quad (19)$$

Последняя формула находится в превосходном согласии с экспериментальными данными. Этого нельзя, однако, сказать о первых двух, так как в них входит неизвестная величина длины свободного пробега l . Заметим, что формула (17) имеет, примерно, тот же вид, как и друдовская формула (2) или лорентцова (9). Разница между ними заключается лишь в том, что в прежних формулах скорость v

представлялась относительно небольшой величиной, пропорциональной корню квадратному из абсолютной температуры

(при нормальных температурах $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 6 \cdot 10^8$ см/сек),

тогда как в формуле (17) v_0 есть постоянная порядка 10^8 см/сек. Если число n электронов также считать постоянным, то зависимость σ от температуры должна всецело сводиться к температурной зависимости длины свободного пробега l . Опыт показывает, что электропроводность различных металлов в области обычных температур обратно пропорциональна абсолютной температуре. Мы должны, следовательно, иметь $l = \frac{\text{const}}{T}$. Что же касается абсолютного значения l , то под-

ставляя в формулу (17) экспериментальные значения σ , мы получаем для него при $T=300$ значение порядка 10^{-5} см. Таким образом свободный пробег электронов в металлическом теле должен иметь, примерно, ту же самую величину, как и свободный пробег молекул в каком-либо газе при нормальных температуре и давлении, т. е. при сравнительно ничтожной концентрации молекул. Пользуясь известной формулой:

$$l = \frac{1}{n \pi r^2}, \quad (20)$$

где r есть эффективный радиус атомов (мы предполагаем, что электроны вовсе не сталкиваются друг с другом), легко вычислить, что „эффективный радиус“ атомов r , определяющий величину их отклоняющего действия на электрон, равен (примерно) $3 \cdot 10^{-9}$ см, т. е. в 10 раз меньше того, который или обычно приписывается и который соответствует среднему расстоянию между соседними атомами в каком-либо металлическом теле. Так как далее число n от температуры не зависит, то приходится предположить, что этот эффективный радиус изменяется с температурой приблизительно пропорционально квадратному корню из температуры. Получается такое впечатление, как будто бы дело шло не о радиусе атомов, но об амплитуде их тепловых колебаний около положения равновесия. Заметим, что энергия этих колебаний равна αr^2 , где α — коэффициент пропорциональ-

ности, характеризующий прочность связи атома с положением равновесия. Таким образом с этой точки зрения свободный пробег электронов l должен был бы быть обратно пропорциональным тепловой энергии металла (на единицу объема). Тепловая энергия твердых тел, как известно, пропорциональна абсолютной температуре лишь в области средних температур. С понижением температуры она убывает гораздо быстрее последней, так что теплоемкость, т. е. производная энергии по температуре, обращается в нуль при температуре абсолютного нуля. Если, следовательно, предыдущая интерпретация формулы (20) соответствует действительности, т. е. если препятствием в движении электронов через металлическое тело служат не сами атомы, но лишь те сферы, которые описываются их центрами благодаря тепловым колебаниям, то мы должны были бы ожидать на основании формулы (17), что электропроводность с понижением температуры возрастает быстрее, нежели обратно пропорционально последней, а именно, обратно пропорционально тепловой энергии металлов. Этот вывод находится в качественном согласии с опытом. В действительности оказывается, однако, что энергию нужно заменить произведением (атомной) теплоемкости c на температуру. Этот закон, найденный эмпирически Грюнштейном, выражается формулой

$$\sigma = \frac{\text{const}}{cT}. \quad (21)$$

Отсюда видно, что предыдущая интерпретация лишь качественно подтверждается на опыте.

§ 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ ПО ПАУЛИ И ФЕРМИ.

Мы не будем вдаваться в более детальный анализ формулы (17), (18), (19) и рассмотрим теперь вкратце физическую сущность того закона распределения скоростей, из которого они вытекают. Этот закон был установлен в 1926 г. молодым итальянским теоретиком Э. Ферми путем распространения на газы так называемого принципа Паули, опре-

деляющего строение отдельных атомов. В более или менее сложных атомах электроны располагаются вокруг центрального ядра в виде ряда „слоев“ или групп, которым соответствуют отдельные „термы“ в рентгеновых спектрах этих атомов¹⁾. Первая ближайшая к ядру группа состоит всегда всего лишь из двух электронов („группа *K*“). Следующая *L*-группа содержит 8 электронов. В группе *M*—при полном ее развитии—имеется 18 электронов, и т. д. При этом оба электрона *K*-группы движутся по одноквантовым орбиталям (т. е. по орбиталям с главным квантовым числом 1), электроны *L*-группы—по двуквантовым, электроны *M*-группы—по трехквантовым, и т. д. Каждая группа делится, вообще говоря, на подгруппы, причем оказывается, что каждой совокупности квантовых чисел (главного, азимутального, внутреннего и магнитного) соответствует не более одного электрона. В этом положении и заключается принцип Паули. Этот принцип можно также формулировать следующим образом: в атоме не может существовать двух или более „эквивалентных“ (в смысле характера своего движения) электронов; каждый электрон чем-либо (т. е. хотя бы одним квантовым числом) отличается от остальных.

При абсолютном нуле температуры атомы находятся в нормальном состоянии, соответствующем минимуму их энергии. Однако минимуму не абсолютному, но относительному, удовлетворяющему принципу Паули (или „правилу эквивалентности“, как его называет сам Паули). Если бы не это ограничение, то все электроны, как бы ни было велико их число, „устроились бы“ на одинаковом—ближайшем—расстоянии от ядра, т. е. стали бы двигаться по одинаковым одноквантовым орбиталям. В действительности на этих орбиталях есть место всего лишь для двух электронов, при условии, что их магнитные оси имеют противоположные направления²⁾. Остальные электроны вынуждены

¹⁾ Т. е. энергии, необходимые для извлечения этих электронов наружу.

²⁾ О магнитных свойствах электрона и значении их для механики атомов (см. мою статью „Вращающийся электрон“, „Успехи физ. наук“ 1927 г.,

поэтому устраиваться на орбитах более удаленных. Чем и как вынуждены, — мы не знаем, но факт остается фактом. Принцип Паули имеет чисто регулятивный характер, представляя собой основной принцип электронного общежития, своего рода „жилищный закон“ электронного государства. В этом государстве каждой паре электронов отводится отдельное помещение, причем вселение третьего электрона в помещение, занятое подобной „электронной четой“, ни в коем случае не допускается (равно как и „противоестественное сожитительство“ двух электронов с одинаково направленными моментами). Некоторые электроны могут, впрочем, оставаться на „холостом“ положении, занимая в единственном числе целую клетку. Величина элементарных помещений, отведенных отдельным электронам или парам электронов в атоме, не может быть выражена в виде какого-либо объема. Ее поэтому характеризуют иначе, приписывая ей определенный равный единице „вес“ (в статистическом смысле этого слова). Несколько „помещений“ с одной и той же энергией (если таковые имеются) объединяются обычно в одно более обширное помещение, „вес“ которого равен сумме их весов.

Классической статистической механике понятие подобных дискретных „помещений“ совершенно чуждо. Она оперирует с непрерывным многообразием пространственных точек и скоростей, допуская а priori возможность любого состояния, т. е. любого положения и любой скорости рассматриваемых частиц. Состояние какой-либо системы, состоящей из большого числа одинаковых частиц, например, электронного газа, о котором шла речь в предыдущем параграфе, характеризуется заданием числа частиц $f(x, y, z; \xi, \eta, \zeta)$, $dx dy dz d\xi d\eta d\zeta$, координаты и скорости которых заключены в интервалах $dx, dy, dz, d\xi, d\eta, d\zeta$, т. е. формой распределительной функции f . Этот способ характеристики состоя-

в. 3, стр. 202). Если отвлечься от этих магнитных свойств, т. е. электронные орбиты, отличающиеся лишь направлением магнитного момента, считать эквивалентными, то принцип Паули сводится к тому, что каждая орбита может быть представлена в атоме не более, чем в двух экземплярах.

ния сложной системы сохраняется и в новой статистической механике, связанной с теорией квантов, — в тех случаях, когда (как это, например, имеет место в случае электронного или какого-либо другого газа) каждая из рассматриваемых частиц может иметь произвольные координаты и скорости в заданных достаточно широких интервалах. При этом, однако, новой статистикой вносится то существенное дополнение, что эти интервалы подразделяются на элементарные клетки, размеры которых определяются формулой

$$\int dx dy dz d\xi d\eta d\zeta = \left(\frac{h}{m}\right)^3. \quad (22)$$

Эти клетки (форма которых остается неопределенной) и представляют собой в рассматриваемом случае „элементарные помещения“ для отдельных пар электронов в указанном выше смысле. То обстоятельство, что подобные клетки соответствуют отдельным квантовым орбитам, обладая одинаковым с ними статистическим весом (1), было выяснено еще Планком в 1916 г. Перенесение же на них принципа Паули, т. е. „жилищного закона электронного государства“, представляет собой заслугу Ферми.

Посмотрим сначала, что дает теория Паули-Ферми в применении к электронному газу при абсолютном нуле температуры. С точки зрения классической теории, электроны должны были бы при этом находиться в покое в том месте, которое соответствует минимуму потенциальной энергии, т. е. в одной определенной клетке „фазового пространства“ ($x, y, z; \xi, \eta, \zeta$). Но это так же невозможно, как размещение всех электронов в атоме на одинаковых одноквантовых орбитах. В действительности в только что указанной „наиболее выгодной“ клетке помещается всего лишь одна пара электронов; другие пары располагаются возможно теснее в клетках с более высокой энергией как кинетической, так и потенциальной. Если последняя одинакова для всего рассматриваемого пространственного объема, то распределение электронов в нем остается равномерным. Обозначим максимальную скорость, которую имеет один из N электронов в объеме V при абсолютном нуле через v_{max} .

В таком случае точки, изображающие электроны в пространстве скоростей (где координатами служат составляющие скорости ξ , η , ζ), должны лежать внутри или на поверхности шара радиуса v_{max} , т. е. „в скоростном объеме“ $\frac{4\pi}{3} v_{max}^3$. Комбинируя этот шар с пространственным объемом V , мы получаем для общей величины фазового объема произведение:

$$\Phi = \frac{4\pi}{3} v_{max}^3 \cdot V. \quad (23)$$

Так как объем элементарного фазового помещения равен $\left(\frac{h}{m}\right)^3$, то число Z подобных помещений в объеме Φ равно:

$$Z = \Phi \left(\frac{m}{h}\right)^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{m}{h} v_{max}\right)^3 V. \quad (24)$$

Что же касается различных помещений, то мы можем себе представить их в виде комбинации пространственного объема V и концентрических шаровых слоев с одинаковым скоростным объемом:

$$4\pi v^2 \Delta v = \frac{1}{V} \left(\frac{h}{m}\right)^3. \quad (25)$$

При абсолютном нуле температуры число помещений должно совпадать с половиной числа электронов N (ни одного свободного места!), что соответствует минимальной величине кинетической энергии электронного газа. Полагая в (24) $Z = \frac{N}{2}$ и $\frac{N}{V} = n$ (концентрация электронов), получаем:

$$\frac{m}{h} v = \left(\frac{3}{8\pi} n\right)^{1/3}, \quad (26)$$

или следовательно:

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \quad (27)$$

Это есть максимальная энергия одного из электронов при $T=0$. Что же касается средней энергии $\frac{1}{2} m v_0^2$, то

она получается суммированием величины $\frac{1}{2} m v^2$ для различных шаровых слоев (25) и разделением на число электронов N . При больших значениях N суммирование можно заменить интегрированием, т. е. положить:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum \frac{1}{2} m v^2 &= \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} m v^2 \cdot \frac{4\pi v^2 dv}{\frac{1}{V} \left(\frac{h}{m}\right)^3} = \\ &= \frac{1}{n} \left(\frac{m}{h}\right)^3 4\pi m \int_0^{v_{\max}} v^4 dv, \end{aligned}$$

что дает, согласно (26):

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{10} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{8\pi} n\right)^{2/3}. \quad (28)$$

Полученная формула отличается от формулы (16), взятой мною из статьи Ферми (ZS. f. Phys., 36, 910, 1926), заменой 4π на 8π . Это обстоятельство объясняется тем, что Ферми, а за ним и Зоммерфельд, применяли принцип Паули в не вполне точной форме, а именно отводя элементарные помещения $\left(\frac{h}{m}\right)^3$ отдельным электронам, а не электронным парам.

Изложенные соображения легко обобщаются на случай $T > 0$. При этом число фазовых клеток Z может быть больше половины числа электронов N ; таким образом некоторые клетки остаются незаполненными. Вероятность того или иного распределения электронов (не противоречащего принципу Паули) с общей энергией W , должна быть при этом пропорциональна $e^{-\frac{W}{kT}}$ или $e^{-\frac{W - W_0}{kT}}$ (где $W_0 = N \frac{1}{2} m v_0^2$ энергия при абсолютном нуле). Этот принцип, унаследованный новой квантовой статистикой от классической статистической механики, и приводит к формуле

Ферми (13) для распределения скоростей (с небольшой поправкой, которая сводится к замене $\left(\frac{h}{m}\right)^3$ в формулах (13) и (14) на $\frac{1}{2}\left(\frac{h}{m}\right)^3$.

§ 5. ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ.

В 1924 г., т. е. еще до возникновения новой статистики, связанной с принципом Паули, мною была развита электронная теория металлов¹⁾, исходящая из того же основного представления, как и теория Зоммерфельда, а именно, что при абсолютном нуле температуры свободные электроны обладают весьма большой кинетической энергией, почти не меняющейся с повышением температуры, и что число этих электронов примерно совпадает с числом атомов.

Указанное представление вытекало из рассмотрения процесса образования твердого (или жидкого) металла путем конденсации паров этого металла.

Металлические пары являются, как известно, непроводниками электричества. Это значит, что никаких свободных электронов они не содержат. Опыт показывает, что наружные электроны металлических атомов слабее связаны с последними, чем в случае металлоидов, образующих в твердом состоянии диэлектрические (непроводящие) тела. Далее, теория Бора указывала на то, что наружные электроны металлических атомов обращаются по сильно вытянутым орбитам, напоминая в этом отношении кометы, в то время как наружные электроны у атомов неметаллических могут быть уподоблены, в отношении формы своих орбит, обыкновенным планетам солнечной системы.

Металлические атомы при взаимодействии с металлоидальными, как известно, отдают последним часть своих

¹⁾ См. Ж. Р. Ф. О. за 1924 г. ZS. Phys., 1924.

электронов. Эти легко отдаваемые электроны называются обычно валентными, так как числом их определяется положительная валентность соответствующего металла (или иона). Валентные электроны представляют собой, очевидно, не что иное, как те „кометные электроны“, о которых мы только что упоминали. Захват их металлоидальным атомом объясняется не столько непрочностью их связи с материнским (металлическим) атомом, сколько тем обстоятельством, что они, вследствие вытянутости своих орбит, очень удаляются от его центра. Если афелий их невозмущенной эллиптической орбиты находится вблизи металлоидального атома, то они попадают в сферу притяжения последнего и уже не возвращаются обратно. Аналогичным образом кометы солнечной системы могли бы быть захвачены какой-либо другой системой того же типа при достаточном приближении ее к солнцу.

В металлическом паре средние расстояния между атомами весьма велики в сравнении с размерами орбит различных электронов, в том числе и кометных. Поэтому последние остаются прочно связанными с соответствующими атомами. Когда же, при конденсации пара в твердое тело, эти атомы оказываются в непосредственной близости друг к другу, кометные электроны должны залетать из одного атома в соседний. При этом они могут совершать в каждом атоме всего лишь один или — максимум — несколько оборотов (если афельное расстояние их невозмущенной орбиты недостаточно велико), а затем переходить к одному из близлежащих атомов. Таким образом кометные электроны при конденсации металлического пара превращаются в „блуждающие“ т. е. скитающиеся по всему объему, занимаемому металлическим телом. Эти блуждающие электроны, потерявшие связь с определенными „хозяевами“ и непрерывно переходящие из рук в руки, и представляют собой то, что обычно называется свободными электронами. „Свобода“ их весьма относительна. Из индивидуальной собственности, которой они являются в случае изолированных друг от друга атомов металлического пара, они превращаются в коллективную собственность государства, образованного соедине-

нием этих атомов в жидкое или твердое тело. Но связь их с этим государством отнюдь не слабее, чем с прежними хозяевами; наоборот, она еще более укрепляется, так как каждый блуждающий электрон, поскольку он находится внутри металла, удерживается в нем не одним, а несколькими (соседними) атомами¹⁾.

В изолированных атомах наружные — и в том числе кометные — электроны обращаются, как известно, со скоростью порядка 10^8 см/сек²⁾.

При конденсации металлического пара они продолжают двигаться со скоростью примерно той же величины и даже, как легко убедиться, несколько большей. В самом деле, чем больше силы, действующие на электроны, тем больше вызываемое ими ускорение, а значит, вообще говоря, и скорость. Это соотношение может быть легко прецизировано при помощи так называемой теоремы вириала. Последняя утверждает, что в случае системы частиц, действующих друг на друга с силами, обратно пропорциональными квадрату расстояния, и остающихся на конечном расстоянии друг от друга, средняя кинетическая энергия всех частиц W должна численно равняться их полной энергии с обратным знаком, т. е., другими словами, работе расчленения системы на составные элементы³⁾. Так как при конденсации металлического пара полная энергия убывает на величину

¹⁾ Эти условия несколько изменяются для электронов, выбравшихся каким-либо образом на поверхность металла. Отсюда они могут отделиться сравнительно легко (примерно со вдвое меньшей затратой энергии).

²⁾ Так, напр., в случае электрона, обращающегося вокруг протона (атом водорода) по кругу радиуса r , мы имеем: $\frac{e^2}{r^2}$ (сила притяжения) $= m \frac{v^2}{r}$ (центробежная сила), откуда следует: $v = \sqrt{\frac{e^2}{mr}}$, что при $e \approx 5 \cdot 10^{-10}$, $m = 10^{-27}$ и $r = 10^{-8}$ дает $v = 2 \cdot 10^8$ см/сек.

³⁾ В простейшем случае водородного атома, мы имеем, например, $mv^2 = \frac{e^2}{r}$. Левая часть этого равенства представляет собой удвоенную кинетическую энергию, а правая — потенциальную энергию с обратным знаком. Полная энергия равна, следовательно, $\frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{2} mv^2$.

скрытой теплоты конденсации, то кинетическая энергия электронов и протонов должна при этом увеличиваться на ту же величину. Это увеличение приходится если не всецело, то главным образом на кометные электроны, ибо движение остальных электронов испытывает лишь незначительное искажение, кинетической же энергией колебательного движения атомов как целых можно пренебречь. Измеряя кинетическую энергию электронов в вольтах (т. е. тем падением потенциала в вольтах, которое необходимо для приобретения этой энергии), мы получаем для кинетической энергии электронов в изолированных атомах цифры порядка 5—7 вольт, а для дополнительной энергии, приобретаемой при конденсации пара — 1—2 вольта¹⁾.

Таким образом, применяя теорему вириала к имеющему место при конденсации металлических паров процессу „социализации“ валентных электронов, мы получаем для них скорости того же порядка величины, как и те, которые вытекают из статистической теории Паули-Ферми (см. выше). Необходимо отметить, что теорема вириала применима в вышеприведенной форме лишь к абсолютному нулю температуры. При $T > 0$ должно иметь место частичное самопроизвольное расчленение металла как в газообразном, так и в твердом состоянии (благодаря испарению). При распространении теоремы вириала на этот случай необходимо учитывать также давление пара (или, вернее, смеси ионов, электронов и нейтральных атомов) на стенки замыкающего сосуда. — Совпадение „нулевой энергии“ свободных электронов теории Паули-Ферми-Зоммерфельда с величиной, вычисленной нами из рассмотрения процесса конденсации, не является совершенно точным, что, по всей вероятности, объясняется неточностью этой теории, которая,

¹⁾ Средняя кинетическая энергия валентного электрона в атоме одновалентного металла, напр. натрия или калия, равна, согласно теореме вириала, энергии ионизации этого атома, т. е. работе отделения соответствующего электрона. Скрытая теплота конденсации измеряется примерно 20—40 большими калориями на 1 грамм-атом, т. е. на $6 \cdot 10^{23}$ атомов. Относя ее к равному количеству электронов, мы получаем, что 23 б. калории эквивалентны 1 вольту.

несомненно, представляет собой лишь довольно грубую схему. Смысл и значение этого, хотя и приближенного, совпадения выяснится ниже (см. § 8).

§ 6. Теория электро- и теплопроводности, вытекающая из предыдущей картины.

Исходя из вышеизложенных представлений о числе и движении „свободных“ электронов в металле, я развил в 1924 г. теорию и электро- и теплопроводности металлов, существенно отличающуюся от классических теорий Друде-Лорентца, а также и от аналогично построенной теории Зоммерфельда.

Между движением различных электронов должна существовать известная корреляция, сводящаяся к тому, что место, освобождаемое одним электроном, уходящим от данного атома, должно тотчас же занимать другим. Эту корреляцию мы не будем принимать во внимание и попытаемся проследить путь одного какого-нибудь электрона через металл. Последний можно, очевидно, трактовать как одну молекулу гигантских размеров; соответственно этому, весь путь электрона можно рассматривать, казалось бы, как одну цельную „квантованную“ орбиту. Легко, однако, убедиться, что эта точка зрения применима лишь к абсолютному нулю температуры. Тепловое движение атомов, благодаря своему беспорядочному характеру, должно, так сказать, „ломать“ орбиту электрона на более или менее короткие „квантованные“ участки, связанные друг с другом лишь законами случайности. Мы будем называть прямолинейные перемещения, соответствующие этим участкам, элементарными перемещениями электрона.

Эти „элементарные перемещения“ играют, очевидно, ту же роль, как и „свободные пробеги“ в теории электронного газа. При абсолютном нуле температуры они становятся бесконечными. В этом случае металлическое тело оказывает не более сопротивления движению электронов, чем отдельный атом его. Непосредственная причина электрического сопротивления металлов заключается в тех неправильностях в

расположении атомов, которые вызываются тепловым движением.

При достаточно высоких температурах элементарные перемещения электронов должны сводиться к минимальной величине, равной расстоянию d между соседними атомами. Это значит, что при отсутствии внешнего электрического поля элементарные перемещения разных направлений от какого-либо атома A_0 к одному из его s соседей $A_1, A_2, \dots, A_s$ равновероятны, каково бы ни было направление предыдущего элементарного перемещения ($A_k \rightarrow A_0$). При наличии электрического поля с напряжением E элементарные перемещения в направлении этого поля (или, вернее, в направлении соответствующей силы $F = eE$) становятся более вероятными, нежели перемещения противоположного направления. Это изменение вероятности в случае перемещения $\overrightarrow{A_0 A_i}$ пропорционально $e^{-\frac{U_i}{kT}}$, где

$$U_i = -eEd \cos \theta_i$$

есть потенциальная энергия электрона в A_i по отношению к A_0 , а θ — угол между отрезком $\overrightarrow{A_0 A_i}$ и вектором $\overrightarrow{E}$ (или $e\overrightarrow{E}$). Эта измененная вероятность p_i может быть, следовательно, представлена в виде:

$$p_i = p_i^0 \frac{e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_{k=1}^s e^{-\frac{U_k}{kT}}} \quad (29)$$

где $p_i^0 = \frac{1}{s}$ ее значение при $E = 0$.

Обозначая через t время, в течение которого совершается элементарное перемещение, мы получаем для средней скорости перемещения электрона в направлении действующей на него внешней силы $e\overrightarrow{E}$ следующую формулу:

$$u = \sum_{i=1}^s p_i \frac{d \cos \theta_i}{t} \quad (30)$$

или в первом приближении, полагая $e^{-\frac{U_i}{kT}} = 1 - \frac{U_i}{kT}$ и принимая во внимание, что $\sum_1^s \cos^2 \theta_i = 0$:

$$u = \frac{e d^2}{k k T} \overline{\cos^2 \theta} \quad (31)$$

где $\overline{\cos^2 \theta}$ обозначает среднее значение $\cos^2 \theta$, для всех s перемещений $\vec{A}_s \vec{A}_i$ (если считать их равновероятными. Так как число s обычно достаточно велико ($= 12$ или 8), то можно положить $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$. Принимая во внимание, что плотность тока равна $neu = \sigma E$, мы приходим к следующему выражению для электропроводности металла:

$$\sigma = \frac{e^2 n d^2}{3 k T t} \quad (32)$$

Тот же результат можно вывести из известного соотношения между коэффициентом трения ϑ и коэффициентом диффузии D :

$$D \vartheta = k T, \quad (33)$$

установленного впервые Эйнштейном в теории Броуновского движения. Здесь ϑ определяется формулой $\vartheta = \frac{e E}{u}$, а коэффициент диффузии формулой $D = \frac{1}{3} d \cdot v' = \frac{d^2}{3 t}$, где $v' = \frac{d}{t}$ есть средняя скорость перемещения электронов в металле. Эта скорость, вообще говоря, несколько меньше истинной скорости v , приблизительно совпадая с последней, если электрон не „засиживается“ в отдельных атомах, но совершает в каждом всего лишь один вираж, тотчас же переходя к соседнему¹⁾

¹⁾ Если концентрация электронов падает в направлении оси x -ов, то мы получаем в этом направлении „диффузионный“ электрический ток с плотностью $-e D \frac{\partial n}{\partial x}$. При наличии электрического поля к нему при-

В случае щелочных металлов, атомы которых имеют всего лишь один кометный электрон с чрезвычайно вытянутой орбитой, это условие можно считать выполненным. Полагая $d \leq 10^{-8}$ и $v' \leq 10^8$, мы получаем для коэффициента диффузии электронов число порядка 1 и притом не зависящее от температуры. Переписывая формулу (32) в виде:

$$\sigma = \frac{e^2 n D}{kT} \quad (34)$$

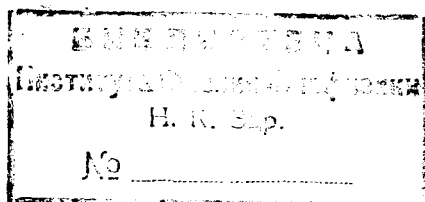
мы видим следовательно, что электропроводность должна быть обратно пропорциональна абсолютной температуре (в той области температур, для которой длина элементарных перемещений сводится к межуатомному расстоянию d) и равна по порядку величины $\frac{e^2 n}{kT}$. Полагая здесь $e = 4710^{-10}$, $n \sim 10^{22}$ и $k = 1,3 \cdot 10^{-16}$, мы получаем на самом деле числа достаточно близкие к экспериментальным (в электростатических единицах, для получения удельной электропроводности в обратных омах их нужно еще разделить на $9 \cdot 10^{11}$). Я не буду приводить здесь более точных численных данных; читатель может найти их в цитированной выше работе. Отмечу лишь, что в случае двувалентных (щелочно-земельных) металлов, скорость v' оказывается примерно вдвое меньшей чем v ; в этом случае следовательно кометные электроны описывают вокруг одного и того же атома примерно два оборота, прежде чем перейти к следующему.

Согласно изложенной точке зрения, „свободные“ электроны не участвуют самостоятельно в тепловом движении ато-

соединяется обычный кондукционный ток $nei = \frac{ne^2 E}{\vartheta}$. В состоянии равновесия эти токи компенсируют друг друга. Мы имеем следовательно, обозначая потенциальную энергию электрона через U ($eE = -\frac{\partial U}{\partial x}$):

$$D \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{n}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial x} = 0, \text{ т. е. } n = \text{const. } e^{\frac{-U}{D\vartheta}}.$$

С другой стороны, согласно теореме Больцмана, должно быть $n = \text{const. } e^{\frac{-U}{kT}}$. Из сравнения этой формулы с предыдущей вытекает (33).



мов и потому не увеличивают заметным образом теплоемкости твердого или жидкого металла, — так же как они не увеличивают теплоемкости металлических паров (помимо, конечно, очень высоких температур, при которых начинается заметная ионизация атомов). Таким образом удельная теплоемкость твердого металла при обычных температурах остается равной $c = 3kn_a$, где n_a есть число атомов в единице объема; — в согласии с законом Дюлонга и Пти.

Не принимая самостоятельного участия в тепловом движении, „свободные“ электроны могут, однако, передавать тепловую энергию от одного атома к соседнему, приблизительно таким же образом, как это имеет место в газах. При наличии температурного градиента в металле, распределение температуры в нем определяется известным уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{c} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),$$

где χ обозначает, по обыкновению, коэффициент теплопроводности.

Сравнивая это уравнение с уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n'}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n'}{\partial z^2} \right),$$

определяющим изменение в пространстве и во времени концентрации n' произвольно выбранной совокупности электронов (n' не следует смешивать с полной концентрацией n), мы приходим к равенству:

$$\frac{\chi}{c} = D, \quad (35)$$

которое выражает идентичность процессов переноса электричества и тепла в металле (заметим, что это соотношение остается справедливым и в случае газов). Полагая в нем $c = 3kn_a$ и $D = \frac{\sigma kT}{ne^2}$, на основании (34), мы получаем:

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{3n_a}{n} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \cdot T, \quad (36)$$

т. е. закон Видемана-Франца. Необходимо, впрочем, заметить, что согласие с экспериментальным значением коэффициента пропорциональности получается лишь при $n = n_a$, и что далее при низких температурах теплоемкость перестает быть постоянной, что приводит к замене T в правой части формулы (36) более сложной функцией температуры. Между тем опыт показывает, что закон Видемана-Франца оправдывается вплоть до самых низких температур.

При низких температурах электропроводность также перестает изменяться обратно пропорционально T , но выражается, как уже указывалось выше, формулой Грюнейзена:

$$\sigma = \frac{\text{const}}{c \cdot T},$$

где c — удельная теплоемкость металла, или, вернее, некоторая функция температуры, изменяющаяся с последней примерно таким же образом, как и теплоемкость, но соответствующая не данному металлу, а, вообще говоря, некоторому другому.

Качественная интерпретация этой формулы с точки зрения изложенной теории не представляет затруднений. С понижением температуры длина элементарных перемещений постоянно увеличивается, обращаясь в ∞ при $T = 0$. Обозначая эту длину через l , мы получаем для коэффициента диффузии выражение $D = \frac{1}{3} l v'$, где v' остается приблизительно прежним.

Отсюда следует, согласно формулы (34).

$$\sigma = \frac{\text{const}}{\left(\frac{d}{l}\right) \cdot T}$$

Таким образом для получения формулы Грюнейзена мы должны предположить, что отношение $\frac{d}{l}$ изменяется прямо

пропорционально теплоемкости e . Однако вывести этот результат в точной количественной форме из вышеизложенных принципов не представляется возможным.

Изложенная теория отличается от теории Зоммерфельда в том отношении, что влияние внешнего поля на движение электронов сводится ею к изменению вероятности элементарных перемещений электрона по разным направлениям, в то время как по Зоммерфельду — так же как по Друде и Лоренцу — это влияние определяется добавочной скоростью, приобретаемой электроном во время элементарного перемещения (т. е. между двумя столкновениями). Согласно предыдущим представлениям, эта добавочная скорость не играет никакой роли. Предположим, например, что электроны могут двигаться лишь параллельно оси x -ов. В таком случае при наличии поля они будут проходить расстояние между двумя атомами A_1 и A_2 несколько быстрее в одном направлении — скажем от A_1 и A_2 , — чем в противоположном. Поскольку, однако, оба направления остаются равновероятными, и поскольку, далее, остается одинаковой длина элементарных перемещений в том и другом направлении, электроны, в среднем, никакого добавочного движения в направлении действующих на них сил получить не могут, какова бы ни была вышеупомянутая добавочная скорость. Последняя может проявиться лишь в том случае, если электроны „спотыкаются“ не на каждом шагу, как это, повидимому, имеет место в металлах при средних температурах, но через несколько шагов, и если число этих шагов (междуатомных расстояний) в направлении действующей силы оказывается в конечном счете более значительным, чем в направлении противоположном. Именно это представление (не будучи формулировано явным образом) лежит в основе расчета Зоммерфельда, Лоренца и Друде. Интересно отметить, что в случае последних двух теорий, предполагающих, что средняя скорость электронов определяется формулой $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$, расчет подвижности электронов по обоим способам (добавочной скорости или добавочной вероятности) приводит практически к одному и тому результату.

§ 7. Принципы волновой механики; катодные лучи и волны.

Я перехожу теперь к изложению новых весьма своеобразных представлений о движении электронов в металлах, вытекающих из новой волновой (или квантовой) механики, которая была создана в последние годы Л. де Бройлем и Э. Шрёдингером, а также в эквивалентной, но внешне отличной, форме В. Гейзенбергом, М. Борном и П. Иорданом.

Сущность волновой механики сводится к углублению аналогии, имеющей место между движением материальных частиц и распространением световых лучей. Эта аналогия выявляется, между прочим, в наименовании „катодных лучей“, которое было присвоено со времен Крукса потоку электронов, испускаемых катодом разрядной трубки. Роль лучей играют в этом случае траектории отдельных электронов (эти траектории могут быть как прямолинейными, так и криволинейными).— С другой стороны, корпускулярная теория света, возрожденная Эйнштейном, приводила к уподоблению световых волн потоку электронов, роль которых играют при этом „световые кванты“. Такие явления, как отражение и преломление света, т. е. так называемые явления „геометрической оптики“, могут быть легко объяснены „квантовой“ теорией света, при некоторых весьма общих предположениях о взаимодействии световых квантов с обыкновенной материей. Однако явления интерференции и дифракции света совершенно не укладываются в рамки корпускулярной теории и могут быть объяснены только волновой теорией света. В этой теории световые лучи, равно как и кванты света, траекториями которых они являются, представляют собой геометрические функции; их следует рассматривать просто-напросто как линии, перпендикулярные к поверхности световых волн. Непосредственной реальностью, „сущностью“ света являются именно эти волны, а не лучи.

Основная мысль теории де-Бройля-Шрёдингера заключается в том, что и в случае материального потока, которым являются катодные лучи, мы имеем дело собственно

не с отдельными частицами, подобными световым квантам, но с особым рода волнами, аналогичными световым. Это еще отнюдь не значит, что электронов, как таковых (т. е. как дискретных материальных частиц), не существует вовсе. Это значит лишь, что движение их в пространстве не может быть выведено из принципов классической „корпускулярной“ механики. Мы должны заменить понятие катодных лучей понятием катодных или (как их называет де-Бройль) фазовых волн, установить связь между волновыми и корпускулярными представлениями, аналогичную связи между световыми волнами и квантами, и, наконец, найти законы распространения катодных волн в пространстве, — опять-таки руководствуясь аналогией их с световыми волнами. Такова программа. Что касается ее выполнения, то оно сводится к следующему. Действия света на материальные тела могут быть описаны в терминах корпускулярной теории, если рассматривать кванты света как частицы с энергией $h\nu$ и количеством движения $\frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$ (c — скорость света)¹⁾. Отсюда следует, что в случае катодных лучей мы должны определить частоту колебаний и длину соответствующих катодных волн формулами:

$$h\nu = V\frac{h}{\lambda} = mv, \quad (37)$$

где V есть полная энергия электрона, а mv — его количество движения. Энергию V следует определять таким образом, чтобы покоящийся электрон при отсутствии внешних сил имел энергию mc^2 . При этом условии скорость катодных волн $\lambda\nu$ оказывается равной приблизительно $\frac{c^2}{v}$, т. е. востолько раз большей скорости света, во сколько последняя больше скорости электронов. Ограничиваясь малыми (в сравнении с c) значениями v , мы можем воспользоваться для кинетической энергии обычным выражением $\frac{1}{2}mv^2$. Обозначая через

¹⁾ См. мою статью в „Успехах физ. наук“, в. 2, 1927 г.

в сумму этой кинетической энергии и потенциальной $U(x, y, z)$, мы можем положить $m^2 v^2 = 2m(W - U)$ и следовательно (37):

$$\frac{h}{\lambda} = \sqrt{2m[(W - U(x, y, z))]} \quad (38)$$

С помощью этой формулы длина катодных волн определяется однозначным образом в функции координат (частота же колебаний ν остается независимой от последних, т. е. одинаковой во всех точках пространства).

Амплитуда ϕ световых волн определенной частоты, распространяющихся в некоторой изотропной, но неоднородной среде, в которой длина их λ непрерывным образом изменяется при переходе от одной точки к соседним, определяется в функции координат известным уравнением:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = 0. \quad (39)$$

Световые колебания в каждой точке выражаются произведением этой амплитуды на $\cos 2\pi \nu t$. Что же касается квадрата амплитуды (или, вернее, ее абсолютного значения), то он определяет среднюю энергию волн или интенсивность лучей в соответствующей точке.

Шрёдингер предположил, что распространение катодных волн определяется тем же дифференциальным уравнением (39), как и распространение волн световых, если длину волн λ выразить в функции координат согласно формуле (38). Таким образом уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m}{h^2} (W - U) \phi = 0. \quad (40)$$

Борн же высказал мысль, что „энергия“ катодных волн, т. е. квадрат функции ϕ , представляет собой меру интенсивности катодных лучей или, вернее, „густоты“ образующего их электронного потока. Интенсивность последнего получается из этой энергии $(\phi)^2$ (которую можно также трактовать как меру вероятности нахождения электрона в соответствующем месте) умножением ее на скорость „лучей“ v ,

т. е. на $\frac{h}{m\lambda}$.

§ 8. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КАТОДНЫХ ВОЛН К МЕТАЛЛАМ¹⁾.

Переходя к применению изложенных представлений к движению „свободных“ электронов в металлических телах, мы прежде всего получаем чрезвычайно простую и наглядную интерпретацию того распределения скоростей при абсолютном нуле температуры, которое вытекает из принципа Паули-Ферми. А именно, полагая в формуле (26) $\frac{mv_{max}}{h} = \frac{1}{\lambda_{min}}$, согласно (37), мы получаем:

$$\lambda_{min} = \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3n}}. \quad (41)$$

Это значит, что минимальная длина катодных волн, борющихся металл по всем направлениям, приблизительно равна среднему расстоянию между соседними электронами, если представить себе их расположенными в виде правильной кубической решетки. Далее не трудно убедиться, что условие (25) эквивалентно следующему: при абсолютном нуле температуры движение электронов в металле может быть описано наложением системы $\frac{1}{2}N$ стоячих катодных волн, представляющих собой резонансные колебания для тела, рассматриваемого объема и формы²⁾. В случае, например, металла, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами a_1, a_2, a_3 , длина различных волн выражается формулой

$$\frac{1}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{k_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{k_3}{a_3}\right)^2} \quad (42)$$

¹⁾ Результаты, изложенные в этом §, были установлены мною летом прошлого года и вошли (частично) в мой доклад на международном физическом конгрессе в г. Комо. Аналогичные идеи были высказаны одновременно Зоммерфельдом, который, однако, не развил их в количественную теорию.

²⁾ Каждую стоячую волну можно представлять себе в виде совокупности двух обыкновенных „бегущих“ волн с противоположными направлениями распространения.

где k_1, k_2, k_3 — целые числа. Заметим, что совершенно аналогичные соотношения получаются при представлении тепловых колебаний атомов металла (или какого-либо другого одноатомного твердого тела) путем наложения системы упругих стоячих волн, — как это делается, например, в известной теории теплоемкости Дебая.

Любопытно также отметить следующее обстоятельство. Размеры круговой орбиты, описываемой электроном в изолированном атоме, определяются известным условием Бора:

$$\text{момент количества движения } mvr = k \frac{h}{2\pi},$$

где k — целое число, а r — радиус орбиты. Полагая в этой формуле $mv = \frac{h}{\lambda}$, получаем:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = k (= 1, 2, 3 \dots) \quad (43)$$

Это равенство, впервые полученное де-Бройлем, показывает, что в изолированных металлических атомах длина орбиты кометных электронов если не в точности равна, то по крайней мере сравнима с длиной соответствующих фазовых волн. Если при конденсации металлического пара все кометные электроны превращаются в „свободные“ то расстояние между ними ($n^{-1/3}$) оказывается сравнимым с межуатомными расстояниями. Так как, с другой стороны, межуатомные расстояния в твердых телах сравнимы с размерами орбит наружных электронов, то мы приходим к выводу, что минимальная или средняя длина катодных волн в твердом металле имеет тот же порядок величины, как и в изолированных атомах. А отсюда следует, что средняя скорость электронов остается в обоих случаях приблизительно одинаковой.

Указанные соотношения несколько изменяются с повышением температуры. Прежде всего, при этом появляются более короткие катодные волны, нежели те, длина которых определяется формулой (41). Далее, — что для нас особенно важно, — благодаря неправильному расположению атомов, связанному с их тепловым движе-

нием, катодные волны при своем распространении начинают испытывать диффузное рассеяние, уменьшающее их интенсивность, т. е. вызывающее кажущееся поглощение, и являющееся непосредственной причиной электрического, а также теплового сопротивления металлу. При этом под „сопротивлением“ мы подразумеваем величину обратной проводимости. При абсолютном нуле температуры электро- и теплопроводность металлов равны бесконечности, т. е. соответствующие сопротивления равны нулю. Это значит, с точки зрения волновой механики, что катодные волны, бороздящие металл, распространяются в нем без всякого „поглощения“ или диффузного рассеяния, т. е. так, как распространяются световые волны в идеально прозрачных телах.

Известно, однако, что даже идеально прозрачные тела, например, совершенно чистый воздух, при температурах, отличных от абсолютного нуля, становятся более или менее „мутными“, т. е. начинают рассеивать проходящие через них световые лучи. Подобным рассеянием солнечных лучей и обуславливается видимость атмосферного воздуха, или „неба“. При этом причиной „мутности“ воздуха являются те незначительные местные уплотнения и разрежения, которые происходят от неправильного беспорядочного движения его молекулы. Коэффициент рассеяния света в случае газов, молекулы которых движутся совершенно независимо друг от друга, как показывает теория и опыт, не зависит от температуры. Наоборот, в твердых телах он быстро уменьшается с понижением последней, а в области средних температур возрастает приблизительно прямо пропорционально температуре. Необходимо, впрочем, оговориться, что это имеет место лишь для видимого света или, вернее, для таких световых волн, длина которых велика в сравнении с междоатомными расстояниями. В случае коротких рентгеновых волн, длина которых того же порядка величины или даже меньше, нежели эти расстояния, коэффициент рассеяния при средних температурах остается постоянным как в газах, так, равным образом, и в жидкостях и в твердых телах.

При применении этих принципов к рассеянию катодных волн в металлах, вызываемому тепловым движением их атомов, необходимо, прежде всего, решить вопрос о том, следует ли трактовать эти волны как „длинные“ или как „короткие“ по сравнению с межуатомными расстояниями? В первом случае они должны рассеиваться примерно так же, как волны обыкновенного света, т. е. примерно пропорционально T в области средних температур, а во втором — как рентгеновские волны, т. е. приблизительно независимо от T , — в той же области температур, конечно. При очень низких температурах коэффициент рассеяния их должен исчезать в обоих случаях¹⁾.

Коэффициент рассеяния волн в какой-либо мутной среде определяется, вообще говоря, формулой

$$\mu = \frac{1}{J} \frac{dJ}{dx} \quad (44)$$

где J — интенсивность волн, а dJ — изменение ее на отрезке dx в направлении их распространения. Интегрируя это уравнение, мы получаем

$$J = J_0 e^{-\mu x}. \quad (45)$$

В случае катодных волн интенсивность J_1 измеряемая квадратом амплитуды ϕ , представляет собой меру числа электронов участвующих в движении, которое этими волнами описывается. Таким образом формула (45) выражает закон уменьшения числа электронов в катодном пучке благодаря тому рассеянию, которое они испытывают, „сталкиваясь“ с атомами. При этом препятствием их прямолинейному движению служат не сами атомы (ибо при $T=0$ рассеяние прекращается), но тепловые колебания последних [ср. интерпретацию формулы (20)]. Как бы то ни было, относительное число электронов „рассеянных“, т. е. выброшенных из рассматриваемого пучка на отрезке длины dx , равно μdx . Отсюда

¹⁾ Доказательство этого положения для второго случая не столь просто, как для первого; читатель найдет его в моем докладе на конгрессе в Комо.

следует, что коэффициент рассеяния μ представляет собой не что иное, как обратную величину среднего свободного пробега электронов или их „элементарного перемещения“ l :

$$\mu = \frac{1}{l}. \quad (46)$$

Таким образом, зная μ , мы можем вычислить по формулам, приведенным в предыдущих параграфах, электрическое и тепловое сопротивление металлов (или соответствующие проводимости).

Заметим, что совершенно аналогично построенная теория теплопроводности твердых диэлектриков была предложена в 1914 г. Дебаем. Экспериментально был установлен тот факт, что при низких температурах эта теплопроводность становится чрезвычайно большой, превышая теплопроводность металлов. Описывая тепловое движение атомов в твердых телах наложением системы упругих волн, Дебай пришел к мысли, что причина теплового сопротивления лежит в рассеянии, испытываемом этими волнами, благодаря флуктуациям плотности соответствующего тела. Так как, однако, эти флуктуации вызывались, в свою очередь, упругими волнами, то теория Дебая приводила к противоречию с принципом суперпозиции упругих волн, на котором она была основана. Набросанная выше теория электрического и теплового сопротивления металлов очевидно свободна от подобного противоречия, так как в ней рассеиваемые (катодные) волны отличны от волн рассеивающих (упругих).

Не останавливаясь покамест на определении численного значения коэффициента μ (см. ниже), мы можем высказать следующие положения качественного характера.

Если трактовать катодные волны в металлах как длинные, то можно положить в области средних температур:

$$\mu = \text{const } T. \quad (47)$$

Для того чтобы электропроводность σ была при этом обратно пропорциональна T , ее необходимо выражать формулой Зоммерфельда (17), не содержащей явно температуры, тогда

как применение моей формулы (34) дало бы, в связи с ра-

$$\text{венством } D = \frac{1}{3} lv' = \frac{1}{3} \cdot \frac{v'}{\mu}, \quad \sigma = \frac{\text{const}}{T^2}.$$

Если, наоборот, трактовать катодные волны, как короткие (уподобляя их рентгеновым), то мы получаем при тех же условиях:

$$\mu = \text{const}, \quad (48)$$

и следовательно, согласно моей формуле $\sigma = \frac{\text{const}}{T}$, а согласно формуле Зоммерфельда $\sigma = \text{const}$.

Вопрос о том, какая из этих двух формул соответствует действительности, не допускает простого решения. Как мы видели выше, средняя длина катодных волн в металле как раз сравнима с междоатомными расстояниями. Таким образом эти волны, строго говоря, нельзя трактовать ни как длинные, ни как короткие. Теории рассеяния световых волн, длина которых имеет промежуточную величину, покамест не существует; построение же подобной теории представляет собой весьма большие трудности.

Есть, однако, два обстоятельства, которые свидетельствуют скорее в пользу формулы Зоммерфельда, нежели моей.

Согласно вышеизложенной теории, коэффициент рассеяния катодных волн μ' в случае не вполне чистого металла, т. е. металла, содержащего небольшое количество каких-либо примесей (хотя бы другого лучше проводящего металла) должен быть всегда больше коэффициента рассеяния того же металла в совершенно чистом виде μ .

В самом деле, подобные неправильно распределенные примеси должны действовать на катодные волны примерно такими же образом, как взвешенная в воздухе пыль на рассеяние световых волн. Мы можем следовательно положить:

$$\mu' = \mu + \Delta\mu \quad (49)$$

где $\Delta\mu$ существенно положительная величина, практически не зависящая от температуры. Подставляя сюда значение μ

из (47) и пользуясь формулой Зоммерфельда для электропроводности, мы получаем

$$\rho' = \frac{1}{\sigma'} = \rho + \Delta\rho = \text{const } T + \Delta\rho,$$

где $\rho \propto T$ есть сопротивление чистого металла, а $\Delta\rho$ добавочное сопротивление, пропорциональное количеству примесей и независящее от температуры. Этот результат находится в полном согласии с экспериментальными фактами, выражаемыми так называемым правилом Маттисена. Согласно же моей формуле добавочное сопротивление должно было быть прямо пропорционально абсолютной температуре.

Далее известно, что сопротивление большинства металлов резко возрастает (примерно вдвое) при их плавлении. Этот факт непосредственно объясняется с точки зрения „длинных катодных волн“ тем обстоятельством, что неоднородности, обусловленные флуктуациями плотности в случае жидкости больше (примерно вдвое), чем в случае соответствующего твердого тела. С точки же зрения „коротких волн“ коэффициент рассеяния должен достигать уже в твердом металле вблизи температуры плавления своего максимального значения $\mu = \frac{1}{d} \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$, так что значительное возрастание его при плавлении становится непонятным.

Этими соображениями подрывается правильность того расчета подвижности электронов, который был сделан в § 6, исходя из представления об изменении вероятности различных элементарных перемещений под влиянием электрического поля (и который непосредственно связан с Больмановским законом распределения электронов в заданном силовом поле). Что же касается численного значения μ (при обычных температурах), то обе точки зрения — как „коротких“, так и „длинных“ катодных волн — приводят к цифрам, согласующимся с экспериментальными данными относительно электропроводности различных металлов, если вычислять последнюю в первом случае по моей формуле, а во втором по формуле Зоммерфельда.

Я не имею возможности останавливаться здесь на деталях расчета. Вычисление μ оказывается возможным при помощи уравнения Шредингера (40), если подразумевать в нем под n потенциальную энергию электрона по отношению ко всем атомам и считать последние нейтральными. Энергия катодных волн, рассеиваемая одним подобным атомом, как показывает новая теория „столкновений“, развитая Борном и Вентцелем, равна приблизительно

$$\mu = 4\pi \left(\frac{e^2}{mv_0^2} \right)^2 \frac{4k^2 a^2}{1 + 4k^2 a^2} \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi mv}{h} \right), \quad (50)$$

если энергию $(\varphi)^2$ падающих волн считать равной 1. Здесь a обозначает эффективный радиус атома в обычном „боровском“ смысле, т. е. величину порядка 10^{-8} см. Для того чтобы получить полный коэффициент рассеяния (чистого) металла, содержащего n_a атомов в единице объема, необходимо умножить предыдущее выражение на n_a в случае „коротких“ волн и на среднюю квадратичную флуктуацию $(\Delta n_a)^2$ в случае длинных¹⁾. Это дает в первом случае $\mu \sim 10^8$, т. е. $l \lesssim 10^{-8} \lesssim d$, а во втором $\mu \sim 10^5$, т. е. $l \lesssim 10^{-5}$ см (при $T \lesssim 300$). Обе цифры согласуются с опытными данными относительно величины электропроводности, если вычислять последнюю по моей формуле в первом случае и по Зоммерфельдовской во втором. Я думаю, однако, что температурная зависимость σ при низких температурах лучше согласуется с формулой Зоммерфельда, т. е. с теорией электронного газа, образованного длинными катодными волнами, чем с моей теорией блуждающих кометообразных электронов, которым соответствуют очень короткие катодные волны. Остается, впрочем, несомненным тот факт, что эти волны имеют в действительности длину, сравнимую с межуатомными расстояниями, и следовательно являются скорее короткими, чем длинными.

¹⁾ Δn_a обозначает разность между фактическим и средним значением n_a .