

расстояние между ними достигало 0,09 м.м. Таким образом чувствительная мембрана действует, как крупнозернистая пластинка с величиной зерна около 50 μ .

На рис. 5, 6 и 7 приводятся фотографии, полученные по описанному методу. Рис. 5 — спектр полос HCl; спектр воспроизведен до 3,6 μ . Рис. 6 — спектр абсорбции нафталина, на фотографии спектр простирается до 6,5 μ ; экспозиция несколько секунд. Рис. 7 показывает возможность получить фотографии слабо нагретых предметов; на нем дана фотография колбы с водой при 90° C; экспозиция 30 сек.

Приведенные результаты показывают, что новый метод превосходит во много раз все методы, практиковавшиеся до сего времени как по чувствительности, так и по ширине охватываемого спектрального участка.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Czerny, Zs. f. Phys. **53**, 1, 1929.
2. H. Willenberg, Zs. f. Phys., **74**, 663, 1932.
3. Augerer, Grundlagen der wissenschaftlichen Photographie.
4. Mc. Lennan, Proc. Roy. Soc. (A), **100**, 200, 1921.
5. A. Terenin, Zs. f. Phys. **23**, 294, 1924.
6. P. Lenard, Handb. d. Experimentalphysik, **23**, 2-я половина, 751, 1928.

В. Левшин, Москва.

К ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛА *

Примерно, пять лет назад электронная теория металла вырвалась, наконец, из противоречий, которые душили ее и еще так недавно казались неустранимыми. При этом замечательно, что внезапное разрешение этих противоречий обязано не каким-либо новым физическим представлениям о природе металла (физическая картина металла осталась прежней), а всего лишь измененным формам подсчета.

Можно различать четыре этапа в развитии наших представлений о металле:

1. Впервые Друде высказал гипотезу электронного газа. Ричардсон приписал этому „газу“ максвелловское распределение по скоростям. Развитие этой точки зрения привело к блестящему совпадению теории и опыта в отношении термоионной эмиссии (эффект Ричардсона) и закона Видемана-Франца. Однако, сразу же возникли затруднения в вопросе о теплоемкости металлов.

2. Дальнейшие работы, стремившиеся преодолеть эти и некоторые другие затруднения, развивались все, примерно, в одном и том же нап्रा-

* Kronig and Penny, Quantum Mechannics of Elektron in Crystal Lattices. Proceed. of Royal Soc., A. **130**, p. 499, 1931.

влении: в направлении усовершенствования или даже полнейшего изменения модели Друде.

Отметим здесь интересную работу Дж. Томсона, рассматривавшего металл наподобие диэлектрика, который, будучи помещен в электрическое поле, представляет из себя систему ориентированных диполей. Отличие от диэлектрика, согласно этой точке зрения, носит лишь количественный, а не качественный характер. В то время как в диэлектрике взаимодействие между двумя полюсами диполя (электроном и положительным ионом соответствующего атома) проявляется сильнее, чем между отдельными диполями, в металле наблюдается как раз обратное: электрон, образующий отрицательный полюс диполя, претягивается положительным полюсом соседнего диполя. Цепочка таких скачкообразно движущихся электронов, согласно Томсону, обуславливает электрический ток.

Другая очень интересная работа того же периода, принадлежащая, Уотерману, переносит на металл гипотезу о химической диссоциации атома на ион и электрон и, изучая условия равновесия такого „раствора“, пытается объяснить температурную зависимость электропроводности.

Здесь нет возможности перечислять все предлагавшиеся в то время модели, связанные с именами Вина, Верейде, Борелиуса, Бриджмена и др. Отметим только общую черту всех этих работ. Все эти работы в той или иной степени объясняли какой-нибудь один или, в лучшем случае, несколько частных вопросов, оказываясь бессильными объяснить всю их совокупность.

3. Выход из положения заключался в возвращении к модели Друде, правда, измененной, но не в отношении ее физического содержания, а в отношении математических методов ее описания. Свободные электроны металла попрежнему трактовались как идеальный газ, однако, эту заманчивую аналогию оказалось необходимым оборвать раньше, чем это делалось при первоначальном развитии идеи Друде. Вместо Максвелл-Больцмановской статистики к электронному газу была применена новая статистика Ферми-Дирака.

Эта реформа может быть кратко охарактеризована следующим образом.

Рассмотрим электронный газ. Пусть $f(\epsilon)$ — функция распределения определяемая, как известно, отношением

$$\frac{N}{\delta n} = f(\epsilon) d\epsilon,$$

где δn — число электронов, действительно обладающих энергией ϵ (или вернее: энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$), а N — общее число электронов, способных обладать такой энергией. Согласно классической статистике это число N есть общее число электронов, образующих газ. Действительно, согласно классическим представлениям, число частиц газа, соответствующих заданной энергии ϵ , прин-

ципиально ничем не ограничено, разве только общим числом содержащихся в газе частиц. В выражении

$$\delta n = N f(\epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

статистика Ферми заменила максвелловскую функцию распределения (мы рассматриваем электроны, движущиеся только в одном направлении)

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\epsilon}{kT}}}$$

выражением

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1},$$

которое обращается в максвелловское в том случае, если A мало. A принцип Паули в равенстве (1) заменил множитель N , который до сих пор имел смысл общего числа составляющих газ электронов и, таким образом, не зависел от ϵ , а теперь стал функцией ϵ . Принцип Паули — это ограничительный принцип, позволяющий сопоставлять данной энергии на любое количество электронов нашего газа, а лишь строго определенное их число, тем большее, чем больше энергия.

Все затруднения, которые встретила на своем пути первоначальная модель Друде, теперь растаяли чудесным образом перед реставрированной, но, по существу, все той же, моделью электронного газа.

4. Рассматривать свободные электроны металла как идеальный электронный газ можно, конечно, лишь в первом приближении. Как бы ни была плодотворна такая трактовка, она является всего лишь грубой схемой. Дальнейшее развитие теории еще больше укоротило аналогию между свободными электронами и газом. Было необходимо учесть ионную металлическую решетку, тот материальный „каркас“, которым до сих пор почти пренебрегали, но который на самом деле погружен в электронный газ и должен, конечно, влиять на его свойства.

Фундаментальная работа здесь принадлежит Блоху. Идеи Блоха развиваются и конкретизируются Кронигом и Пени в очень интересной работе, которой и посвящен настоящий реферат.

Для того чтобы сделать понятной и естественной идею Блоха, рассмотрим сперва изолированный атом металла: пусть для простоты это будет одновалентный металл, т. е., в первом приближении, водородоподобный атом. Потенциальная энергия валентного электрона зависит от его расстояния до ядра, она возрастает с увеличением этого расстояния, (т. е., будучи отрицательной, убывает по абсолютной величине, следуя, как нетрудно сообразить, гиперболическому закону). Атом, таким образом, можно себе представить как „потенциальный кратер“, образованный двумя гиперболами (рис. 1), имеющими в качестве асимптот положительную и отрицательную полуось OX и отрицательную полуось OY . Положению ядра соответствует $x = 0$. На дно этого „кратера“ погружены

атомные электроны, которые могут быть подняты лишь за счет энергии, поглощенной извне. В нормальном состоянии такой атом представляет собой устойчивую систему, и можно быть уверенным, что ни один электрон, раз спустившись на дно кратера, уже не покинет его, во всяком случае до тех пор, пока атом не подвергнется внешнему воздействию.

Представим теперь себе целую цепочку совершенно подобных между собою атомов, расположенных друг от друга на расстоянии a . Такая цепочка явится для нас не чем иным, как одномерной моделью кристаллической решетки. Рис. 1 теперь придется заменить рис. 2. Положению ядер отдельных составляющих цепочку

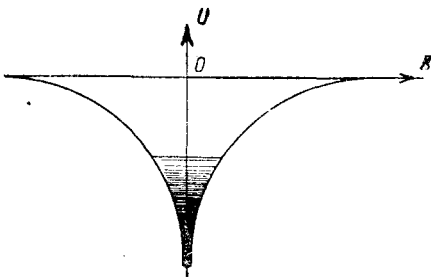


Рис. 1.

атомов соответствуют точки $x = 0, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \dots$. Из рис. 2 видно, что соседние атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами, высота которых, вообще говоря, тем меньше, чем теснее располагаются атомы в нашей цепочке, т. е. чем меньше постоянная решетки a .

Для того чтобы электрон, принадлежащий какому-нибудь одному из атомов, перешел в соседний атом, согласно классическим воззрениям необходимо, чтобы его энергия превышала высоту потенциального барьера. Согласно же волновым представлениям переход в соседний

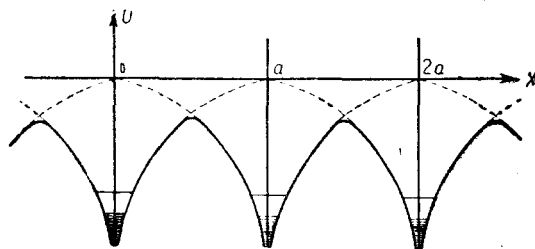


Рис. 2.

атом возможен не только поверх барьера, но также и сквозь барьер, т. е. этот переход, или, вернее, „просачивание“, возможно также и для электрона, обладающего энергией меньшей, чем высота барьера. Таким образом сближение атомов приводит к „обобществлению“ электронов,

принадлежавших до сих пор безраздельно каждому из них. Здесь уже чувствуется шаг по направлению к гипотезе электронного газа. Однако, рассматривая „свободные“ электроны как те, которые просачиваются от одного атома к соседнему и, таким образом, странствуют внутри металла, быть может навсегда потеряв свой родной атом, мы еще очень далеки от аналогии с газом, на которой построена модель Друде. Действительно, электроны Блоха движутся не в свободном пространстве, как электроны Друде, а в пространстве, разделенном потенциальными перегородками.

Идея Блоха заключается в том, что влияние кристаллической решетки на движение „свободных“ электронов он учитывает, заменяя решетку периодически меняющимся в пространстве полем. Таким образом, потенциальная энергия электрона, движущегося, например, вдоль оси OX (рис. 2), представляет собой периодическую функцию расстояния x с периодом a , что непосредственно видно из рис. 2.

Наша задача — описать поведение такого электрона, потенциальная энергия которого есть периодическая функция x (мы ограничиваемся одномерной моделью). На языке волновой механики, плодотворным духом которой проникнута вся современная металлофизика, это значит: найти собственные функции $\psi_n(x)$ (Eigenfunktionen) и собственные числа W_n (Eigenwerte).

Первый шаг для определения $\psi(x)$ мы можем сделать, исходя из чисто физических соображений. Предполагая, что все атомы, составляющие решетку, совершенно идентичны, мы должны предположить, что вероятность нахождения электрона в том или ином месте решетки, будучи, вообще говоря, различной, однако, одинакова на расстояниях, кратных a (одномерная модель!). Но, так как эта вероятность пропорциональна произведению $\psi\psi^*$, где звездочка обозначает комплексно сопряженную величину, то мы получаем условие:

$$\psi(x)\psi^*(x) = \psi(x+na)\psi^*(x+na), \quad (2)$$

где n — любое целое положительное или отрицательное число. Заметим, здесь же, что из периодичности произведения $\psi\psi^*$, конечно, еще вовсе нельзя сделать заключения о периодичности ψ .

Условию (2) можно удовлетворить, если положить

$$\psi(x) = u(x)e^{i\alpha x}, \quad (3)$$

где α — произвольный вещественный параметр, а $u(x)$ — некоторая периодическая функция с периодом a :

$$u(x) = u(x+na).$$

Мы не будем останавливаться на доказательстве того, что решение (3) есть не только возможное, но и единственное, удовлетворяющее условию (2). Что же касается параметра α , который будет у нас играть существенную роль, то его произвольность несколько ограничится, если, двигаясь по следам Блоха и рассматривая металл длиной L ($L = Ga$, где G — некоторое целое число, a — попрежнему, постоянная решетки), помимо условия (2) мы введем еще дополнительное условие:

$$\psi(x) = \psi(x+L), \quad (4)$$

которое выражает равенство волновой функции ψ на границах металла, что естественно. Подставляя (3) в (4), мы получаем:

$$e^{i\alpha x} = e^{i\alpha(x+L)},$$

т. е.

$$\alpha L = 2\pi k,$$

откуда

$$\alpha = \frac{2\pi k}{ga}.$$

Таким образом α оказывается функцией целочисленного переменного k , и следовательно, возможные значения α образуют дискретный ряд. Каждому α соответствует свое ψ_k и u_k . Мы не будем заниматься доказательством того, что целочисленное переменное k ограничено пределами

$-\frac{G}{2} \leq k \leq +\frac{G}{2}$ и, таким образом, α принимает всего лишь G различных значений. Лишь в случае неограниченного (бесконечно длинного) кристалла α получает возможность пробегать бесчисленный ряд значений.

Однако, мы не можем, конечно, удовлетвориться решением (3), заключающим в себе некоторую функцию $u(x)$, про которую не известно ничего кроме того, что эта функция периодическая. Вставляя (3) в уравнение Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [W - V(x)] \psi = 0 \quad (6)$$

$[V(x)]$ — периодическая функция с периодом a , которому, конечно (3) должно удовлетворять, мы получаем дифференциальное уравнение для $u(x)$, решение которого, однако, связано с непреодолимыми математическими трудностями.

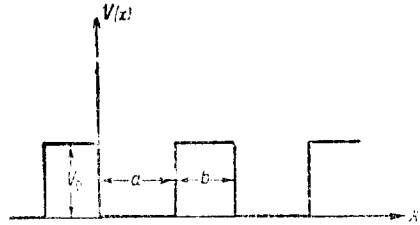


Рис. 3.

Здесь мы вилотную подходим к работе Кронига и Пенни.

Крониг и Пенни пользуются искусственным методом, который обычно принят при решении уравнения Шредингера, когда его непосредственное решение оказывается слишком трудным, — методом „потенциальных скачков“.

Заменяем непрерывную периодическую функцию $V(x)$ зубчатообразной разрывной кривой, изображенной на рис. 3.

Тогда уравнение (6) придется заменить двумя уравнениями:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} W\psi = 0, \quad (6a)$$

для

$$n(a+b) \leq x \leq n(a+b) + a,$$

где n — любое целое число, и

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (W - V_0) \psi = 0 \quad (6b)$$

для

$$n(a+b) + a \leq x \leq (n+1)(a+b);$$

подставляя в (6b) ψ из (3), мы получаем для $u(x)$:

$$u^{(1)} = Ae^{(-i\alpha + \gamma)x} + Be^{(-i\alpha - \gamma)x}, \quad (7a)$$

а подставляя то же выражение (3) в (6а), получим:

$$u^{(2)} = Ce^{i(-\alpha + \beta)x} + De^{i(-\alpha - \beta)x}, \quad (7b)$$

где:

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W \text{ и } \gamma^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (V_0 - W).$$

Однако, так как функция $u(x)$ необходимо должна быть непрерывной, то нам остается предположить, что в точках разрыва $x=0$ и $x=a$ (ограничимся одним периодом) равны не только функции $u^{(1)}$ и $u^{(2)}$, но и их первые производные:

$$\left. \begin{aligned} u_{x=0}^{(1)} &= u_{x=0}^{(2)} \\ u_{x=a}^{(1)} &= u_{x=a}^{(2)} \\ \left(\frac{du^{(1)}}{dx}\right)_{x=0} &= \left(\frac{du^{(2)}}{dx}\right)_{x=0} \\ \left(\frac{du^{(1)}}{dx}\right)_{x=a} &= \left(\frac{du^{(2)}}{dx}\right)_{x=a} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Эти четыре уравнения представляют собой систему, из которой могут быть определены постоянные интегрирования A, B, C и D . Проведя несложные выкладки, можно убедиться, что условие совместности этих уравнений дается выражением:

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{Sh} \gamma b \sin \beta a + \operatorname{Ch} \gamma b \cos \beta a = \cos \alpha (a + b). \quad (9)$$

Все остроумные работы Кронига и Пенни заключается в том, что, дойдя до этого места теми же, обычно принятыми, путями, которым схематично следовали и мы, они переходят к пределу, полагая, что потенциальные барьеры, которыми перегорожен весь кристалл, становятся бесконечно высокими ($V_0 \rightarrow \infty$), но в то же время бесконечно тонкими ($b \rightarrow 0$), и при этом так, что площадь bV_0 при этой „деформации“ остается неизменной. Обозначив величину, пропорциональную этой площади и характерную для каждого металла, буквой P

$$P = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \frac{\gamma^2 ab}{2}$$

и переходя к пределу, мы получаем вместо (9):

$$\frac{P}{\beta a} \sin \beta a + \cos \beta a = \cos \alpha a. \quad (9a)$$

Нетрудно видеть, что величина P характеризует собой степень „прозрачности“ барьеров по отношению к электронам, или, иными словами, степень связанности электронов внутри атома. Мы имеем два крайних случая: если $P=0$, то перед нами совершенно свободный электронный газ, такой, с каким первоначально имел дело Друде; в этом случае

потенциальные барьеры сглажены, их роль сведена до нуля; другой крайний случай $P = \infty$ соответствует полной непроницаемости барьеров; электроны, таким образом, заперты в отдельных ячейках решетки, и их движения ограничены в узких пределах.

Мы можем говорить о „высоте“ и „толщине“ барьеров до тех пор, пока имеем дело с одномерной моделью. Однако, эта геометрическая наглядность, к сожалению, исчезает, как только мы перейдем к трехмерному случаю: для продолжения той же геометрической интерпретации нам здесь уже не хватает трех измерений. Мы должны себе представить металл перегороженным „потенциальными“ стенками — нечто, напоминающее соты, — стенками, в той или иной степени проницаемыми для электронов.

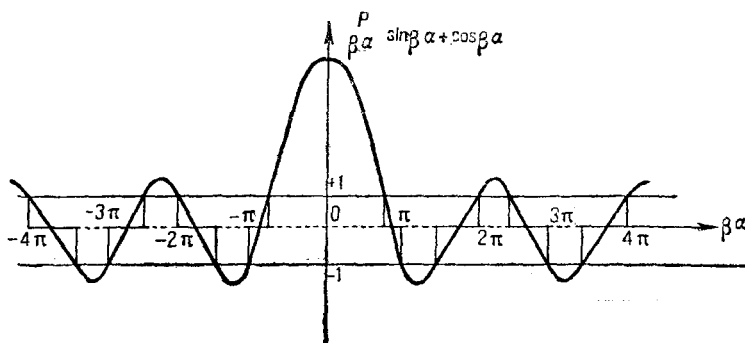


Рис. 4.

Обратимся к уравнению (9a). Его левая часть представлена на рис. 4 как функция β . Из анализа этой затухающей кривой мы можем получить физическую характеристику металла. Значения β , удовлетворяющие уравнению (9a), мы получим как проекции на ось $a\beta$ точек пересечения нашей затухающей кривой с прямыми линиями, параллельными оси $a\beta$ и проведенными на расстоянии, равном $\cos a\alpha$ от нее. Таких прямых будет столько, сколько значений может принимать α , т. е. бесчисленное множество в случае неограниченного кристалла и G — в случае кристалла длиной $L = Ga$. В обоих случаях возможные прямые будут заключены в пределах $+1$ и -1 , а так как максимумы и минимумы нашей затухающей кривой лежат вне этих пределов, то допустимые значения β будут образовывать отдельные „зоны“ (указанные на рис. 4 жирными отрезками), разделенные друг от друга „провалами“ (пунктир). Внутри каждой зоны интересующие нас значения β образуют дискретный ряд, тем более плотный, чем длиннее кристалл, и непрерывный бесконечный, если кристалл не ограничен. Совокупность всех этих допустимых [т. е. удовлетворяющих уравнению (9a)] β составляет ни что иное, как энергетический спектр металла. Ширина отдельных зон будет увеличиваться при возрастании β , а ширина провалов будет соответ-

ственно уменьшаться. Внутри же каждой отдельной зоны возможные β будут располагаться не равномерно, а сгущаться у ее краев, что очевидно из чертежа (рис. 4), если при этом вспомнить, что α изменяется равномерно (т. е. скачкообразно, но все время на одну и ту же величину).

Металлы, отличающиеся друг от друга „подвижностью“ (точнее „связанностью“) электронов, будут обладать различными энергетическими спектрами, поскольку кривая рис. 4, обуславливающая допустимые энергии, оставаясь по своему характеру одной и той же для всех металлов, будет тем не менее отличаться в случае различных металлов различными значениями входящего в нее параметра P . Когда $P=0$ (свободный электронный газ), то наша затухающая кривая вырождается в обычную косинусоиду с экстремами, равными ± 1 ; следовательно, энергетические „зоны“ сливаются между собой, провалы между ними исчезают, и энергетический спектр металла, став равномерным, не оставаясь попрежнему дискретным, тем более при этом приближается к непрерывному, чем больше длина кристалла L по сравнению с величиной a элементарной кристаллической ячейки. Мы приходим, таким образом, к тому же результату, к которому приводит непосредственно теория свободного электронного газа. Полагая теперь $P=\infty$ (абсолютно связанные электроны, соответствующие изолированному атому), мы увидим, как зоны уже не расползаются, а напротив того, стягиваются в отдельные точки. Вместо каждой зоны мы получим по одному значению β . Энергетический спектр будет образован отдельными, удаленными друг от друга, уровнями. Сближая атомы в кристаллическую решетку, мы обнаружим вновь расщепление этих уровней.

При обычных условиях в случае одновалентного металла энергии электронов соответствуют первой зоне. Таким образом „занятой“ оказывается лишь первая нижняя зона (или половина ее, если учитывать спин), остальные же зоны остаются пустыми. Действительно, первая зона (как, впрочем, и каждая другая) заключает в себе G возможных энергетических состояний; если металл одновалентен, то число свободных электронов также равно G ; ограниченные принципом Паули они размещаются между G состояниями, целиком заполняя первую зону.

Однако с помощью внешнего воздействия электроны могут быть подняты на верхние зоны, возвращаясь с которых обратно на свое старое место, они излучают некоторую частоту ν . Крониг и Пенни вычислили вероятность таких перескоков между отдельными зонами как функцию β . При этом оказалось, что вероятны лишь перескоки между соответственными β , т. е. между такими двумя значениями β (из которых первое находится внутри одной, а второе внутри другой зоны), которые соответствуют одинаковым значениям $\cos \alpha a$, или, точнее одинаковым (или отличающимся на $\pm \pi$) значением αa .

Из этих подсчетов Кронига и Пенни получается, что каждой паре зон можно сопоставить определенную частоту ν , а не множество разнообразных частот, как было бы в том случае, если бы были воз-

можно все переходы: из любого места одной зоны в любое место другой. Правда, благодаря тому, что отдельные зоны имеют различную ширину (и поэтому плотность „возможных“ β внутри каждой отдельной зоны тем меньше, чем шире зона), частота γ несколько расплывается и превращается в целую полосу, ограниченную γ_{max} , соответствующим переходу между правыми границами рассматриваемых зон, с одной стороны, и γ_{min} , соответствующим переходу между их левыми границами, — с другой (см. рис. 4).

Итак, за геометрическими свойствами рис. 4 мы видим физическую природу металла. Здесь, как это часто бывает в физике, нам удобнее пользоваться не непосредственно языком самого явления, а языком его геометрической интерпретации.

Реферируемая работа очень характерна для современного состояния электронной теории металла, которая, следуя примеру Блоха, все больше и больше стесняет свободное движение электронов, так что термин „электронный газ“ начинает уже не помогать, а быть может, даже мешать пониманию того, что действительно происходит в металле.

Ф. Волькенштейн, Москва
