
Л. ЛАНДАУ и А. КОМПАНЕЕЦ



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

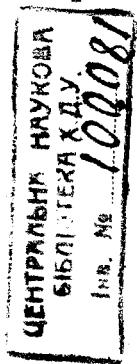
ОНТИ

ДНТВУ

НКТП

Л. Ландау и А. Компанеец

Электропроводность металлов



ОНТИ

НКТП

Государственное Научно-Техническое Издательство Украины
Харьков

1935

Бібліографічне описання цього
видавання поміщено в „Літописі Укра-
їнського Друку“, „Картковому
Репертуарі“ і других указателях
Української Книжної Палати

45 - 5 - 4

Типо-лито-цинкографія ДНТБУ
Харьков, Суздальск. ряди, 18/20.
Уполномочен. Главлита № 2680.
Зак. № 01275.

Ответственный редактор *К. Р. Иршенко*
Техоформление — *В. Бачинская*
Корректор *М. Роговая*

Тираж 3.000. 1⁷/₈ печатн. лист. В печатн. листе 67.000. зн.
Бумага 72×110. Вес 1 метр. стопы 48 кг.

§ 1.

Все проводники электричества можно поделить на два класса по признаку зависимости сопротивления от температуры. Именно, при абсолютном нуле сопротивление проводника может либо обращаться в бесконечность, либо оставаться конечным. В бесконечность обращается сопротивление электролитов и т. п. электронных полупроводников. Сопротивление металла при абсолютном нуле, наоборот, сохраняет во всяком случае конечное значение (иногда обращаясь и в нуль). Поскольку темой настоящего обзора является металлическая проводимость, естественно положить в основу физического определения металла именно конечную электропроводность при абсолютном нуле.

Надо попытаться построить теоретическую модель, которая бы обладала свойствами определенной только что физической. Существенно, что отличный от нуля ток в металле вызывается произвольно слабым и притом постоянным электромагнитным полем. При этом он существует вплоть до абсолютного нуля. Но при абсолютном нуле электроны металла находятся на основном уровне. Отсюда видно, что основной электронный уровень металла возмущается произвольно слабым полем сколь угодно малой частоты (т. е. постоянным полем). Но из этого с необходимостью следует, что основной электронный уровень металла непрерывен. Иначе говоря, существует целый набор бесконечно близких электронных уровней, непосредственно примыкающий к основному. В самом деле, изменение энергии при каждом электронном переходе в достаточно слабом поле есть $\hbar\omega$, где ω — частота поля, вызвавшего переход. Если ω бесконечно мала, энергия меняется сколь угодно мало, т. е. электрон переходит на бесконечно близкий уровень.

Отсюда следует только, что непрерывный электронный уровень должен приписываться металлу с необходимостью. Но никому не удалось показать, что он представляет и достаточное свойство, однозначно определяющее металл, хотя это и весьма вероятно.

Вообще, указанная модель никем не рассчитана. Именно, в нее вводится ограничение, весьма существенное для расчетов, но вполне произвольное с физической стороны.

Электроны в металле взаимодействуют как друг с другом, так и с ионами кристаллической решетки. Ни для одного из реально существующих

металлов нет никаких оснований считать оба эти вида взаимодействия величинами разного порядка. Тем не менее не удалось еще построить теоретическую картину металлического состояния, учитывая взаимодействие электронов друг с другом. При вычислениях электроны принимаются совершенно независимыми друг от друга и находящимися в одном только заданном поле ионов кристаллической решетки.

Трудно установить, насколько такой метод рассмотрения законен. Если даже взаимодействие электронов друг с другом и было бы мало по сравнению с их взаимодействием с ионами решетки, отсюда еще не следовала бы его несущественность для явлений металлической проводимости. Известно, что в кинетических процессах обыкновенно важны и величины весьма малые, не играющие роли в статистическом равновесии. Примером этого может служить взаимодействие молекул идеального газа. Оно никак не входит в термодинамические величины идеального газа. Кинетические величины, такие как теплопроводность, вязкость и т. д., наоборот, должны учитывать взаимодействие молекул с необходимостью. Также точно электропроводность металла могла бы зависеть и от относительно слабого взаимодействия электронов. Впоследствии будет показано, что слабое взаимодействие электронов на самом деле мало сказывается на проводимости металла. Надо еще раз оговориться, что нет никаких оснований считать взаимодействие электронов в металле действительно слабым.

С другой стороны, упрощенная модель даже с качественной стороны неспособна объяснить такого, например явления, как сверхпроводимость металла.

§ 2.

Прежде всего рассмотрим жидкие металлы, а также и те металлы, которые построены из произвольно расположенных атомов.

Легко видеть, что движение электрона в таком теле не может существенным образом зависеть от теплового движения атомов, медленного по сравнению с движением электронов. Поэтому следует ожидать, что сопротивление жидкого металла и особенно неупорядоченного сплава будет сравнительно слабо зависеть от температуры. На него может влиять только изменение конфигурации ядер¹⁾.

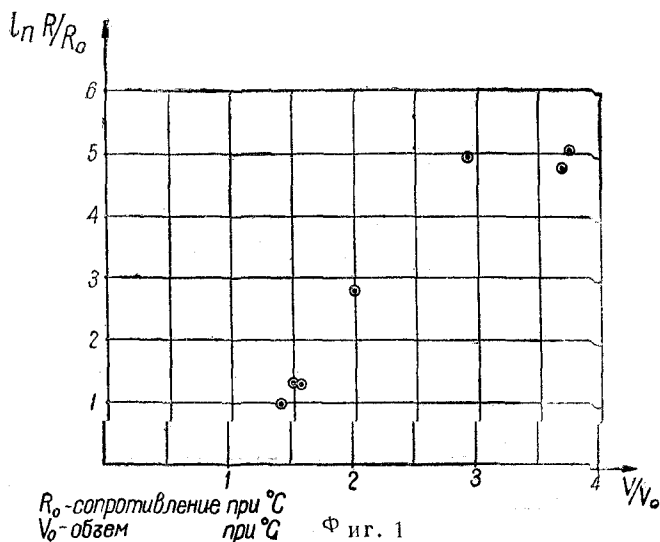
¹⁾ Иногда утверждается, что температурный коэффициент сопротивления жидких металлов имеет тот же характер, что и твердых. При этом пользуются помещаемым в таблицах температурным коэффициентом при постоянном давлении, тогда как следует пользоваться коэффициентом при постоянном объеме.

Нужный температурный коэффициент сопротивления следует искать по формуле

$$\frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_p - \frac{\frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_T \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

Из всех жидких металлов все величины $\frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_T$, $\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ известны только для ртути, они равны: $\frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_T = 0,88 \cdot 10^{-3}$; $\frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_T = -32 \cdot 10^{-6}$; $\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -400 \cdot 10^{-6}$; $\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 181 \cdot 10^{-6}$; откуда искомый коэффициент при постоянном объеме равен $-0,57 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, сопротивление жидкой ртути уменьшается с температурой.

Особенно интересно проследить сопротивление жидкого металла вблизи критической точки ¹⁾, что до сих пор произведено только для ртути. Этим достигается непрерывный переход из металлического состояния в газообразное, обладающее



Фиг. 1

бесконечно большим сопротивлением. Закономерности такого перехода могут принести большую пользу будущей теории металлического состояния, более совершенной, чем та, которая существует в настоящее время.

К сожалению, данные Birch'a о сопротивлении ртути вблизи критической точки не отнесены к объему, а данных о сжимаемости ртути вблизи критической точки вообще нет. Поэтому, чтобы

¹⁾ См. Birch, Phys. Rev, 41, p. 641

отнести данные к объему, приходится применить приведенное уравнение Ван дер Ваальса, пользуясь критическими постоянными ртути, полученными Birch'ем: $T_k = 1460^\circ \text{C}$ и $P_k = 1640$ ат. В связи с этим результаты приобретают, конечно, качественный характер. Измерения Birch'a представляются, будучи отнесенными к объему, диаграммой 1.

§ 3.

Обратимся теперь к твердым металлам. Твердый металл имеет кристаллическое строение, т. е. состоит из правильно расположенных атомов, в поле которых находятся электроны проводимости. В дальнейшем теория металлической проводимости исходит из того же приближения, что и теория молекул. Так как ядра кристаллической решетки очень тяжелы по сравнению с электронами, изучается не общая квантово-механическая система, состоящая из ядер и электронов, а только движение электронов при заданной конфигурации ядер—в виде кристаллической решетки. При этом можно изучать отдельно электронные и колебательные уровни решетки, подобно тому, как это делается для молекулы, что является в равной степени законным в обоих случаях.

Идеальная кристаллическая решетка производит в пространстве трехкратно периодическое силовое поле. Определим вид ψ функции электрона в таком поле, полагая его неограниченным во всех трех направлениях. Пусть решетка принадлежит к произвольной системе симметрии. Можно,

однако, выбрать различные масштабы для осей так, чтобы основной период по всем трем направлениям равнялся единице. Кроме того, удобно перейти к косоугольной системе координат, оси которой направлены по трем ребрам элементарного параллелепипеда. В такой системе координат проще всего описывается периодичность кристаллической решетки. Именно, потенциальная энергия электрона $U(x, y, z)$ не должна меняться от подстановки $x \rightarrow x + 1$,

$$y \rightarrow y + 1; \quad z \rightarrow z + 1 \text{ или, вообще,}$$

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = U(\mathbf{r}).$$

Здесь $\mathbf{r}$ означает радиус вектор какой-либо точки $\mathbf{r}(x, y, z)$, а $\mathbf{n}$ — любой целочисленный вектор, т. е. такой вектор, проекции которого равны целым кратным основных периодов соответствующего направления.

Это позволяет сделать некоторые заключения о виде ψ функции электрона в решетке. Для простоты достаточно рассмотреть одномерную задачу, ибо результаты непосредственно обобщаются на трехмерный случай. Итак, пусть электрон находится в некотором силовом поле, потенциальная энергия в котором $U(x)$ инвариантна относительно преобразования $x \rightarrow x + 1$. Но тогда подстановка $x \rightarrow x - 1$ вообще не меняет волнового уравнения. Следовательно, ψ функция может от нее только умножиться на постоянный множитель. Обозначим его через $e^{i\xi}$.

Тогда

$$\psi(x + 1) = e^{i\xi} \psi(x).$$

Это уравнение в конечных разностях решается функцией

$$\psi(x) = e^{i\xi x} \varphi(\xi, x),$$

где $\varphi(\xi, x)$ есть функция, имеющая период решетки:

$$\varphi(\xi, x + 1) = \varphi(\xi, x).$$

Далее, легко видеть, что величина ξ есть чисто действительная. В самом деле, волновая функция ψ должна оставаться конечной при $x = \pm\infty$. Но если бы ξ имело мнимую часть, положительную или отрицательную, множитель $e^{i\xi x}$ должен был бы обращаться в бесконечность при x , равном соответственно минус или плюс бесконечности.

Все эти рассуждения легко обобщить на трехмерный случай. Тогда ξ становится вектором, а волновая функция принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\xi\mathbf{r}} \varphi(\xi, \mathbf{r});$$

где

$$\varphi(\xi, \mathbf{r} + \mathbf{n}) = \varphi(\xi, \mathbf{r}).$$

Очень существенно, что компоненты ξ , по своему своему определению, имеют смысл только будучи заданными по модулю 2π . Поэтому и энергия электрона ϵ , которая из волнового уравнения определяется как функция $\epsilon(\xi)$, должна иметь в компонентах ξ период 2π :

$$\epsilon(\xi + 2\pi \mathbf{n}) = \epsilon(\xi).$$

Здесь $\mathbf{n}$ — целочисленный вектор в ξ -пространстве.

В окончательной форме решение волнового уравнения выглядит так:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i\epsilon(\xi)t}{\hbar}} e^{i\xi\mathbf{r}} \varphi(\xi, \mathbf{r}). \quad (1)$$

Но в таком виде волновая функция электрона в решетке должна иметь большое сходство с волновой функцией свободного электрона:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i\epsilon(\mathbf{p})t}{\hbar}} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}.$$

Величина $\hbar$ стоит на месте импульса, в дальнейшем ξ часто будет именоваться квазиимпульсом электрона в решетке. Вместо $\varepsilon(\mathbf{p})$ для электрона в решетке получается $\varepsilon(\xi)$, что еще дополняет сходство. Различие сказывается только в модулирующем множителе $\varphi(\xi, \mathbf{r})$ и в том, что квазиимпульс определен не точно, а по модулю 2π и $\varepsilon \neq \frac{(\hbar\xi)^2}{2m}$.

Зная выражение для энергии электрона $\varepsilon(\xi)$, можно построить также и выражение для его скорости. Для этого следует составить из волновых функций волновой пакет и найти его групповую скорость.

Этот волновой пакет можно представить функцией

$$\psi(x) = \int a(\xi) e^{i\xi x} \varphi(\xi, x) d\xi,$$

где интегрирование распространяется по весьма малому интервалу ξ . Иначе это можно выразить тем, что функция $a(\xi)$ практически отлична от нуля только в небольшом интервале ξ . Но в достаточно малом интервале периодическая в x функция $\varphi(\xi, x)$ может практически рассматриваться как независимая от ξ при любом x . Наоборот, $e^{i\xi x}$ при больших x отнюдь не может считаться постоянной в каком угодно малом интервале ξ , ибо при достаточно большом x она меняется сколь угодно быстро, как функция ξ . Поэтому, при указанном характере $a(\xi)$, $\psi(\xi, x)$ законно вынести за знак интеграла, а $e^{i\xi x}$, наоборот, необходимо оставить. При этом $\varphi(\xi, x)$ приобретает характер некоторого модулирующего множителя, а сам интеграл

$$\int a(\xi) e^{i\xi x} d\xi$$

получает совершенно такой же вид, как и соответствующий интеграл в выражении для волнового пакета, составленного для свободного электрона.

Если волновой пакет помещен в почти однородное силовое поле, он ведет себя подобно классическому электрону, имеющему скорость данного волнового пакета v . Для этого нужно, чтобы потенциальная энергия в таком поле слабо менялась на расстояниях порядка длины дебройлевской волны $\frac{2\pi h}{mv}$. Для электронов, находящихся в кристал-

лической решетке, порядок длины дебройлевской волны порядка постоянной решетки, что дает меру однородности внешнего поля. Величина ξ заменяет импульс свободного электрона. Гамильтонова функция электрона в решетке имеет вид $\varepsilon(\xi) - e(\mathbf{F}\mathbf{r})$. Здесь $\varepsilon(\xi)$ — энергия без внешнего поля, $-e(\mathbf{F}\mathbf{r})$ — потенциальная энергия в слабом внешнем почти однородном поле $\mathbf{F}$. После всего сказанного к электрону в решетке законно применить уравнения Гамильтона. Именно, для скорости получится

$$v = \frac{1}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi},$$

а для изменения импульса

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{h} \frac{\partial (\varepsilon - e\mathbf{F}\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = \frac{e\mathbf{F}}{h}.$$

Импульс электрона в идеальной кристаллической решетке во внешнем поле $\mathbf{F}$ непрерывно возрастает. Поэтому такая решетка не имеет электрического сопротивления. В частности, ни о какой пропорциональности между током и полем говорить не приходится — сколь угодно слабое поле

может вызвать сколь угодно сильный ток, если ждать достаточно долго. На самом деле сопротивление обуславливается нарушением строгой периодичности решетки вследствие тепловых колебаний ядер.

После того как стало известно, от каких переменных зависит энергия электронов в решетке, на них можно навести статистику.

При абсолютном нуле они представляют полностью вырожденный фермиевский газ, или, наглядней, займут все квантовые состояния внутри поверхности $\epsilon = \epsilon_0$. Известно, что фермиевский газ остается сильно вырожденным вплоть до температур kT , при которых величина kT сравнима с нулевой энергией ϵ_0 . Это следует из того, что при температурах выше абсолютного нуля электроны не занимают полностью нулевой поверхности — часть их выходит за границу ϵ_0 . Около этой границы создается небольшая зона „размытости“, по порядку величины равная kT . Покуда размеры этой зоны остаются много меньше всего объема нулевой поверхности, электронный газ сильно вырожден. Наоборот, если температура такова, что $kT \approx \epsilon_0$, вырождение снимается. Можно оценить, до каких температур электронный газ остается вырожденным. Для оценки электроны в решетке достаточно рассматривать как свободные и положить $\epsilon \propto \frac{p^2}{2m}$. Тогда полный фазовый объем сферы $\epsilon = \epsilon_0$ равен

$$\frac{4}{3} \pi p_0^3 V = \frac{4}{3} \pi (2m \epsilon_0)^{3/2} V.$$

Здесь V означает объем, занимаемый электронами в конфигурационном пространстве.

С другой стороны, фазовый объем легко оценить непосредственно. Так как в каждой фазовой ячейке объема $(2\pi\hbar)^3$ могут находиться максимально два электрона с противоположно направленными спинами (согласно принципу Паули), общий фазовый объем системы, состоящий из N электронов, должен равняться

$$\frac{N}{2} (2\pi\hbar)^3.$$

Сравнивая это с полученным ранее выражением фазового объема через ε_0 , последнее легко получить как

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m}.$$

Критерий вырождения мы примем как $kT \leq \varepsilon_0$. Отсюда, выбирая постоянную решетки $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ и полагая один электрон приходящимся на элементарный кубик, получим

$$T \leq 3 \cdot 10^4.$$

Таким образом при всех температурах, достижимых экспериментально, электронный газ вырожден в очень высокой мере, тем более, что при температурах $\sim T^3$ металл плавится.

Так как взаимодействие электронов в настоящей теории не рассматривается, их следует статистически описывать как идеальный газ, находящийся в силовом поле атомов решетки. При этом для них следует взять обычную фермиевскую функцию распределения, где вместо энергии подставляется известная функция $\varepsilon(\xi)$. Остается определить вес состояния, отвечающего данному значению ξ .

Его легко получить из тех же соображений, какие применяются к свободному электрону. Для этого следует рассмотреть электронный газ, как некоторую суперпозицию плоских ψ волн, на которые накладывается условие периодичности:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathfrak{N}) = \psi(\mathbf{r}).$$

Здесь $\mathfrak{N}$ означает некоторый постоянный целочисленный вектор, т. е. подстановка $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathfrak{N}$ есть ни что иное, как трансляция на целое число периодов решетки.

Но модулирующий множитель $\psi(\xi, \mathbf{r})$ удовлетворяет условию периодичности автоматически. Поэтому необходимо только рассмотреть функцию $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, как и обычно.

Но тогда известно, что вес состояния, отвечающего элементу ξ пространства $d\tau$ и конфигурационного пространства dV равен

$$d\Gamma = 2 \frac{dV d\tau}{(2\pi)^3}.$$

Множитель 2 проистекает оттого, что одно и то же состояние в фазовом пространстве может принадлежать электронам с противоположно ориентированными спинами. Окончательно, распределение электронов получает вид

$$nd\Gamma = 2 \frac{dV d\tau}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1},$$

где μ — химический потенциал, не зависящий от ξ .

§ 4.

Как выяснилось, идеальная кристаллическая решетка не имеет электрического сопротивления. Поэтому естественно попытаться объяснить сопротивление металла нарушением идеальных свойств его решетки. Это нарушение может быть двояким — либо статическим, вследствие какой-либо порчи решетки, либо зависящим от времени, вследствие тепловых колебаний ядер. В настоящем параграфе будут рассматриваться только последние.

Если строгая периодичность решетки нарушена, волновая функция электрона не будет иметь известного из § 3 вида. Однако, если считать тепловые смещения ядер небольшими, их можно рассматривать как слабое возмущение, накладывающееся на идеальный характер решетки. Тогда известные волновые функции представят функции нулевого приближения. С их помощью нужно вычислить вероятность электронного перехода $\xi \rightarrow \xi'$, $\epsilon(\xi) \rightarrow \epsilon(\xi')$ в единицу времени под действием некоторого возмущающего потенциала.

Выясним, какой вид должен иметь этот возмущающий потенциал. Если считать тепловые смещения ядер небольшими, потенциальную энергию электрона законно будет разложить по ним в ряд и ограничиться первыми степенями.

Член разложения, вообще не содержащий смещений, представит известную уже потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$. Волновое уравнение с таким U определит функцию нулевого приближения. Члены, содержащие первые степени смещений, войдут в качестве возмущающей энергии.

Как известно, колебания атомов решетки мо-

жно представить наложением бегущих плоских волн, различая их волновым вектором и поляризацией волны.

Посмотрим теперь, какой вид получит возмущающая энергия при сделанных допущениях. Так как тепловые смещения ядер невелики, возмущающая энергия представится суперпозицией смещений, произведенных всеми ядрами в отдельности

$$V = \sum_n \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) u_n$$

Здесь u_n — смещение n -ого ядра. Его можно разложить на бегущие плоские волны в виде

$$2u_n = \sum_f (a_f e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{n}} + a_f^* e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{n}})$$

где f — волновой вектор f -ого колебания (т. е. колебания, заданного тройкой чисел $f_1 f_2 f_3$) a_f — его амплитуда. Если подставить это выражение в V , возмущающая энергия, обязанная f -ому собственному колебанию решетки, представится в виде

$$\begin{aligned} & \operatorname{Re} \left\{ a_f \sum_n \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{n}} \right\} = \\ & = \operatorname{Re} \left\{ a_f e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}} \sum_n \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) e^{i\mathbf{f} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{r})} \right\} = \\ & = \operatorname{Re} \left\{ a_f \Pi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}} \right\}. \end{aligned}$$

Из самого определения функции Π легко видеть, что она имеет период решетки, т. е. $\Pi(\mathbf{r}) = \Pi(\mathbf{r} + \mathbf{i})$, где $\mathbf{i}$ — вектор, у которого каждый из компонентов равен нулю или единице. В самом деле, замена $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{i}$ равносильна замене $\mathbf{n}$ на $\mathbf{n} - \mathbf{i}$ под знаком суммы. Но суммирование рас-

пространяется по всем ядрам неограниченной решетки, поэтому подстановка $n \rightarrow n - i$ ничего изменить не может.

Так как возмущающая энергия линейна в смещениях, действия всех различных собственных колебаний решетки на электрон независимы друг от друга, взаимно суперпозируясь.

Такая модель вполне аналогична помещению электрона в электромагнитное поле, произведенное суперпозицией плоских монохроматических колебаний. Каждое колебание различается волновым вектором f и поляризацией. Если частота, отвечающая волновому вектору f , есть $\omega(f)$, такое волновое поле удобно описывается с помощью световых квантов. Именно, каждому колебанию f можно отнести кванты с энергией $\hbar\omega(f)$, и с импульсом $\hbar f$. Кванты электромагнитного поля именуются фотонами. По аналогии, кванты упругих колебаний решетки называют фононами (акустическими квантами).

Известно, что вероятность квантового перехода $\xi \rightarrow \xi'$ в единицу времени пропорциональна квадрату модуля матричного элемента $V_{\xi\xi'}$ возмущающей энергии. Последний нам предстоит определить.

Прежде всего, возмущающая энергия содержит амплитуды колебаний линейно. Известно, что ее матричные элементы в этом случае отличны от нуля только для переходов, отвечающих поглощению или отдаче одного кванта электроном. Переходы, при которых энергия меняется на два кванта, представляет эффект следующего приближения. Пусть до перехода решетка была в таком квантовом состоянии, что общее число квантов с волновым вектором f равнялось $N(f)$. Тогда известно, что вероятность перехода, при

котором решетка отдает электрону один квант энергии $\hbar\omega(f)$ пропорциональна $N(f)$, а перехода, при котором электрон отдает решетке один колебательный квант — пропорциональна $N(f)+1$. Коэффициент пропорциональности в обоих случаях один и тот же. Он зависит только от f , но не от $N(f)$. Остается теперь определить его.

Поскольку он уже не зависит от $N(f)$, его можно вычислить для больших $N(f)$. Этот предельный случай соответствует переходу к классической механике. При этом возмущающая энергия, вместе с ее зависимостью от времени, представится бегущей плоской волной вида:

$$V = \text{Re} \{ \mathbf{a}_f e^{i[\omega(f)t - \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}]} \Pi(\mathbf{r}) \}.$$

Матричный элемент этой величины равен ¹⁾

$$V_{\xi\xi'} = e^{\frac{i\hbar}{\hbar} [\xi(\xi') - \xi(\xi) + \hbar\omega(f)]} \int e^{i(\xi - \xi' + f) \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{a}_f \Pi(\mathbf{r}) \varphi^*(\xi', \mathbf{r}) \varphi(\xi, \mathbf{r}) dV + \\ + e^{\frac{i\hbar}{\hbar} [\xi(\xi') - \xi(\xi) - \hbar\omega(f)]} \int e^{i(\xi - \xi' - f) \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{a}_f^* \Pi^*(\mathbf{r}) \varphi^*(\xi', \mathbf{r}) \varphi(\xi, \mathbf{r}) dV. \quad (1)$$

Чтобы найти вероятность перехода $\xi \rightarrow \xi'$, надо проинтегрировать $V_{\xi\xi'}$ по времени от нуля до некоторого момента t , образовать квадрат модуля интеграла и проинтегрировать его вновь по ξ' . Известно, что при последнем интегрировании существенную роль играют только те $V_{\xi\xi'}$, которые не зависят от времени, т. е. такие, для которых выполняется условие

$$\xi(\xi') - \xi(\xi) \pm \hbar\omega(f) = 0. \quad (2)$$

¹⁾ * означает комплексно сопряженную величину.

Коротко это можно записать, вводя в вероятность перехода δ образные множители¹⁾, содержащие указанную комбинацию $\varepsilon(\xi') - \varepsilon(\xi) \pm \hbar\omega(f)$. Физически они выражают закон сохранения энергии при столкновении. Тот из них, в котором стоит верхний знак, требует, чтобы при переходе $\varepsilon(\xi') = \varepsilon(\xi) - \hbar\omega(f)$, т. е., чтобы электрон отдал один колебательный квант решетке. Тот, в котором стоит нижний знак, наоборот, требует, чтобы электрон поглотил один колебательный квант.

Остается найти, к чему сводятся интегралы, входящие в $V_{\xi\xi'}$. Чтобы вычислить их, удобно произвести подстановку $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{n}$:

$$\int e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{r}} (a_f \Pi(\mathbf{r})^{(*)}) \varphi^*(\xi', \mathbf{r}) \varphi(\xi, \mathbf{r}) dV = \\ = \int e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{n}} e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{r}} (a_f \Pi(\mathbf{r})^{(*)}) \varphi^*(\xi', \mathbf{r}) \varphi(\xi, \mathbf{r}) dV;$$

(*) означает, что для нижнего знака следует заменить $(a_f \Pi)$ на $(a_f \Pi)^*$. Но функции Π , φ имеют период решетки, поэтому в их аргументах можно заменить $\mathbf{r} + \mathbf{n}$ на $\mathbf{r}$. Отсюда видно, что интеграл, распространенный на $\mathbf{n}$ -ую элементарную ячейку, отличается от такого же интеграла, распространенного на „первую“, множителем $e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{n}}$. Поэтому интегрирование по всему объему кристалла можно заменить интегрированием по одной элементарной ячейке с последующим суммированием по всем элементарным ячейкам. Суммироваться должны только члены $e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{n}}$, ибо сам интеграл $\mathbf{n}$ не содержит. Итак получается

$$\left[\int e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{r}} (a_f \Pi(\mathbf{r})^{(*)}) \varphi^*(\xi', \mathbf{r}) \varphi(\xi, \mathbf{r}) dV \right] \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\xi - \xi' \pm f)\mathbf{n}},$$

¹⁾ Т. е. ведущие себя подобно известной δ -функции:

$$\delta(x) = 0 \text{ при } x \neq 0; \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1; \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

где интеграл распространен по одному элементарному параллелепипеду. Сумма отлична от нуля только тогда, когда в показателе стоит 0 или целое кратное 2π . Но существует только тот случай, когда стоит нуль, потому что ξ, ξ' и f определены только (mod 2π). Поэтому данные ξ и f полностью определяют ξ' . В силу этого для каждого элементарного перехода, помимо закона сохранения энергии, должен выполняться закон сохранения квазиимпульса в виде

$$\xi - \xi' \pm f = 0. \quad (2a)$$

Используя предыдущие условия, можем утверждать, что в переходах электрона из данного состояния могут принимать участие колебания не любых f , а только тех, которые удовлетворяют уравнению

$$\varepsilon(\xi \pm f) - \varepsilon(\xi) \mp h\omega(f) = 0.$$

Сохранение квазиимпульса можно выразить, введя в вероятность перехода δ -функцию от $\xi - \xi' \pm f$.

Окончательно, вероятность перехода одного кванта в единицу времени записывается так:

$$W_{\xi\xi'}^{\pm} = A(\xi, f) \delta[\varepsilon(\xi') - \varepsilon(\xi) \pm h\omega(f)] \delta(\xi - \xi' \mp f) \begin{cases} N(f) + 1 \\ N(f) \end{cases}, \quad (3)$$

где верхние знаки и $N(f) + 1$ относятся к поглощению одного кванта решеткой, нижние знаки и $N(f)$ — к поглощению одного кванта электроном¹⁾. Существенно знать зависимость вероятности перехода от f при малых f . Малые f соответствуют длинным волнам деформации решетки (по опре-

¹⁾ Коэффициент пропорциональности $A(\xi/f)$ достаточно брать зависящим только от ξ и f , так как ξ исключается из условия $\xi - \xi' \pm f = 0$.

делению длина волны есть $\frac{2\pi}{f}$). Но если волны деформации достаточно длинны, электрон снова попадает в почти однородные условия, т. е. в решетку с несколько измененной постоянной. Если обозначить тензор упругой деформации через V_{ik} , гамильтонову функцию электрона в такой деформированной решетке $\epsilon'(\xi)$ можно разложить в ряд по степеням тензора V_{ik} и ограничиться первыми членами:

$$\epsilon'(\xi) = \epsilon(\xi) + \lambda_{ik}(\xi) V_{ik}.$$

Здесь $\epsilon(\xi)$ — энергия электрона в недеформированной решетке, λ_{ik} — некоторая величина, зависящая от ξ . Существенно, что первый член разложения в этом случае содержит уже не смещения u_n узлов, а деформацию решетки, т. е. относительные смещения, ибо

$$U_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right).$$

Член $\lambda_{ik} U_{ik}$ играет роль возмущающей энергии. Его матричный элемент, из которого получается вероятность перехода $\xi \rightarrow \xi'$ равен

$$\lambda_{ik} \int \psi^*(\xi', \mathbf{r}) U_{ik} \psi(\xi, \mathbf{r}) dV.$$

Деформацию решетки U_{ik} , как и смещение, легко представить в виде бегущей плоской волны. Тогда вероятность перехода будет содержать известные уже δ функции, помноженные на квадрат модуля упругой деформации, отвечающей данному волновому вектору f и на известный по предыдущему выражению вероятности интеграл по одной фазовой ячейке. При $f = 0$ этот инте-

грал не обращается ни в нуль, ни в ∞ , поэтому при достаточно малых f в нем законно положить $f=0$. Квадрат модуля упругой деформации, отвечающей данному f , пропорционален плотности энергии соответствующей деформации. Мы будем обозначать ее через $\rho(f)$. Таким образом, вероятность перехода $\xi \rightarrow \xi'$ при малых f пропорциональна только известным δ функциям и плотности энергии деформированной решетки. Коэффициент пропорциональности при этом зависит только от ξ , но не от f . Так как $\rho(f) = h\omega(f) N(f)$, запишем

$$W_{\xi\xi'}^{\pm} = A(\xi) h\omega(f) \delta[\varepsilon(\xi') - \varepsilon(\xi) \pm h\omega(f)] \delta(\xi' - \xi \mp f) \begin{cases} N(f)+1 \\ N(f) \end{cases} \quad (4)$$

§ 5.

Если приложить к металлу внешнее электрическое поле, равновесие электронного газа в нем нарушится. Именно, так как во внешнем поле $\mathbf{F}$ не существует стационарного состояния электрона, электроны должны непрерывно ускоряться по известному уже закону $\dot{\xi} = \frac{e\mathbf{F}}{h}$. С другой стороны, тепловые колебания решетки будут рассеивать электроны, как по направлению, так и по энергии. В результате этого должен установиться некий стационарный процесс, при котором добавочный импульс в направлении поля, создаваемый полем в единицу времени, полностью рассеивается решеткой, и вся дополнительная кинетическая энергия, которую электроны получают, разгоняясь в поле, передается тепловым колеба-

ниям. Естественно ожидать, что в этом случае электронный газ уже не будет описываться известной фермиевской функцией распределения. А priori этого следует ожидать потому, что из фермиевской функции распределения не получается никакого тока — оба направления скорости для нее вполне равноправны. Поэтому следует найти функцию распределения электронов во внешнем электрическом поле.

Для функции распределения электронов в поле можно записать уравнение:

$$d\tau \frac{dn(\xi)}{dt} = n_1 - n_2, \quad (5)$$

где $\frac{dn(\xi)}{dt}$ — изменение $n(\xi)$ в единицу времени,

n_1 — число электронов, входящих в данную ячейку ξ пространства в единицу времени под действием столкновений с решеткой, n_2 — число электронов, выходящих из нее по той же причине.

Производную $\frac{dn(\xi)}{dt}$ подробнее можно записать

как $\frac{dn(\xi)}{dt} = \frac{\partial n(\xi)}{\partial t} + \left(\frac{\partial n(\xi)}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dt} \right)$. Но $\frac{d\xi}{dt}$ в электриче-

ском поле равно $\frac{eF}{h}$. Отсюда левая часть урав-

нения, определяющего n , переписывается в виде $\frac{\partial n}{\partial t} + \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \frac{eF}{h} \right)$.

Далее, надо найти разность $n_1 - n_2$, т. е. разность между полным числом электронов, входящих в состояние ξ в единицу времени и числом выходящих из него электронов.

Для этого рассмотрим сначала кроме состояния ξ еще одно только, именно ξ' , и определим баланс всех переходов $\xi \rightarrow \xi'$ и обратных им $\xi' \rightarrow \xi$. В предыдущем параграфе определялась вероятность $W_{\xi\xi'}$ перехода одного электрона из состояния ξ в ξ' , не учитывая того, что ξ' может оказаться занятым другим электроном и переход $\xi \rightarrow \xi'$, согласно принципу Паули, запретным. Между тем, это с необходимостью должна учесть всякая теория металлического состояния, ибо при всех опытных температурах электронный газ вполне вырожден, так что внутри поверхности $\varepsilon = \varepsilon_0$ свободных мест почти нет.

Итак, рассмотрим некоторое состояние ξ . Вероятность электрону данного ξ перейти на свободное место ξ' равна $W_{\xi\xi'}$, которое уже было вычислено. Ее следует помножить на число свободных мест состояния ξ' . Так общее число мест состояния в единице объема равно весу ξ' , т. е., $d\tau'$, а число занятых мест равно $n(\xi')d\tau'$, число мест свободных равно $(1 - n(\xi'))d\tau'$. Кроме того вероятность перехода пропорциональна числу занятых мест состояния ξ , из которых может совершаться переход. Число это есть $n(\xi)d\tau$. Условимся, что переход $\xi \rightarrow \xi'$ сопровождается отдачей одного кванта решетке. Тогда вероятность перехода $\xi \rightarrow \xi'$, очевидно, равна:

$$W_{\xi\xi'} n(\xi) (1 - n(\xi')) d\tau d\tau'.$$

Но переходы $\xi \rightarrow \xi'$ могут отчасти компенсироваться обратными: $\xi' \rightarrow \xi$. Так как исходное уравнение содержит только баланс всех прямых и обратных переходов, следует найти вероятность перехода $\xi' \rightarrow \xi$ и вычесть ее из вероятности перехода $\xi \rightarrow \xi'$. Для этого в последней надо прежде

всего переставить индексы и аргументы ξ и ξ' между собой. Затем, так как $\xi \rightarrow \xi'$ соответствовал отдаче одного кванта электроном, $\xi' \rightarrow \xi$ должен соответствовать отдаче одного кванта решеткой. Поэтому вероятность получает индекс — $W_{\xi\xi'}^-$, и $W_{\xi'\xi}^+$ отличаются только множителями $N(f)+1$ и $N(f)$. На самом деле, в δ -функциях, содержащихся в $W_{\xi'\xi}^+$ следует взять нижние знаки, по определению $W_{\xi'\xi}^+$, но кроме того, надо еще переставить аргументы ξ и ξ' . От этих операций аргументы δ -функций меняют знаки, но в результате сами δ -функции, являясь четными, не меняют вида вообще.

Поэтому окончательный баланс всех переходов $\xi \rightarrow \xi'$ с отдачей одного кванта электроном, запишется в виде

$$[W_{\xi\xi'}^- n(\xi) (1 - n(\xi')) - W_{\xi'\xi}^+ n(\xi') (1 - n(\xi))] d\tau' d\tau.$$

Кроме того, очевидно, возможны и такие переходы $\xi \rightarrow \xi'$, при которых, наоборот, отдается один квант решеткой. Чтобы учесть баланс и таких переходов, достаточно, очевидно, переставить индексы $+$ и $-$ в полученном уже выражении:

$$[W_{\xi\xi'}^+ n(\xi) (1 - n(\xi')) - W_{\xi'\xi}^- n(\xi') (1 - n(\xi))] d\tau d\tau'.$$

Согласно сказанному, $W_{\xi\xi'}^-$ и $W_{\xi'\xi}^+$ можно представить в виде:

$$W_{\xi\xi'}^- = B^{(1)}(N(f) + 1), \quad W_{\xi'\xi}^+ = B^{(1)}N(f)$$

$$W_{\xi\xi'}^+ = B^{(2)}N(f), \quad W_{\xi'\xi}^- = B^{(2)}(N(f) + 1).$$

$B^{(1)}$ и $B^{(2)}$ отличаются знаками в аргументах δ -функций. Именно, $B^{(1)}$, согласно принятому обозначению, содержит верхние знаки, а $B^{(2)}$ — нижние.

Теперь остается учесть все состояния ξ' , а также и все возможные f того фонона, который участвует в переходе. Для этого следует проинтегрировать выражение баланса переходов $\xi \rightleftharpoons \xi'$ по всем ξ' , т. е. по $d\tau'$ и по всем f , т. е. по $d\tau$. Полученное выражение следует приравнять $\frac{dn(\xi)}{dt} d\tau$, взятому с обратным знаком, так как вычислялась ведь разность между числом выходящих и числом входящих электронов, тогда как $\frac{dn}{dt} d\tau$ равно обратному выражению.

Благодаря δ -функциям, входящим в $B^{(1)}$ и $B^{(2)}$, четыре из шести интегрирований по $d\tau'$ и по $d\tau_f$ производятся сразу, если известен вид функций $\epsilon(\xi)$ и $\omega(f)$. Три из них, именно те, в которых используются δ -функции от $\xi - \xi' \pm f$, могут быть произведены явно — именно, в $n(\xi')$ следует просто подставить $\xi' = \xi \pm f$. Что же касается четвертого, именно того, которое учитывает сохранение энергии, то можно утверждать, что оно повсюду заменит $\epsilon(\xi')$ на $\epsilon(\xi) \pm h\omega(f)$ и, кроме того, умножит подинтегральное выражение на неизвестный коэффициент $a_{1,2}$, зависящий от ξ и f .

Окончательно для неизвестной функции распределения электронов в поле получим интегродифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\xi)}{\partial t} + \left(\frac{\partial n(\xi)}{\partial \xi} \frac{eF(t)}{h} \right) = & \int a_1 B^{(1)} [n(\xi)(1 - n(\xi'))(N(f) + 1) - \\ & - n(\xi')(1 - n(\xi))N(f)] df + \\ & + \int a_2 B^{(2)} [n(\xi)(1 - n(\xi'))N(f) - n(\xi')(1 - \\ & - n(\xi)(N(f) + 1))] df, \end{aligned} \quad (5a)$$

где в первом интеграле следует заменить ξ' на $\xi + f$ и ε на $\varepsilon - h\omega$, а во втором ξ' на $\xi - f$ и ε на $\varepsilon + h\omega$. Интегрирование распространяется по всем тем f , которые могут принимать участие в переходах из данного состояния ξ ¹⁾.

Если положить, что газ находится в состоянии статистического равновесия $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, $F = 0$, уравне-

ние (5) тождественно удовлетворяется распределением Ферми для электронов и распределением

Планка $N(f) = \left[e^{\frac{h\omega(f)}{kT}} - 1 \right]^{-1}$ для фононов, в чем легко убедиться путем несложной алгебры. Равновесие электронного газа с фононным требует фермиевского вида функции распределения электронов и планковского вида функции распределения фононов.

В статистическом равновесии общий ток равен нулю, так как прямое и обратное направление ξ равновероятны. Если к металлу приложено внешнее электрическое поле, естественно ожидать, что изменится не только функция распределения электронов, но и функция распределения фононов решетки, вследствие столкновений с электронами с не фермиевским распределением. Поэтому интегродифференциальное уравнение содержит лишнее неизвестное $N(f)$. Следует составить другое уравнение, чтобы сделать $N(f)$ определенным. Для этого надо исходить из условия, что общее число фононов данного f не должно меняться со временем: $\frac{dN(f)}{dt} = 0$.

В электрическом поле должно устанавливаться некоторое вполне определенное равновесие фо-

¹⁾ Удовлетворяющим уравнением $\varepsilon(\xi \pm f) - \varepsilon(\xi) \mp h\omega(f) = 0$

нонов, так что число фононов какого-либо состояния f , поглощаемых в единицу времени решеткой, должно точно компенсироваться числом фононов, поглощаемых электронами в единицу времени. Впрочем, надо указать, что число фононов данного f может меняться и вследствие взаимодействия различных собственных колебаний друг с другом, безо всякого участия электронов. Но оценивая оба эффекта, можно убедиться в том, что второй вид фононных переходов имеет гораздо меньшее значение. В дальнейшем он всегда будет пренебрегаться.

Рассмотрим полное изменение числа $N(f)$ вследствие столкновений с электронами. Пусть поглощение одного фонона решеткой сопровождается электронным переходом $\xi \rightarrow \xi'$, $\varepsilon(\xi) \rightarrow \varepsilon(\xi')$. Как доказывалось, вероятность такого процесса равна

$$W_{\xi\xi'}^-, n(\xi)(1 - n(\xi')) d\tau d\tau'$$

или, в более удобном обозначении,

$$B^{(1)}(N(f)+1)n(\xi)(1 - n(\xi')) d\tau d\tau'.$$

Для того, чтобы найти окончательный баланс всех фононных переходов, надо составить разность полученных выражений и проинтегрировать ее по всем начальным и конечным состояниям электрона: по $d\tau$ и $d\tau'$. Интеграл следует приравнять нулю:

$$\int B^{(1)}(N(f)+1)n(\xi)(1 - n(\xi')) - N(f)n(\xi')(1 - n(\xi)) d\tau d\tau' \quad (56)$$

Вместе с предыдущим интегральным уравнением оно определяет две неизвестные функции распределения $N(f)$ и $N(f')$. Вместе с тем оно снова подтверждает, что в статистическом рав-

новесии обе функции должны иметь известный вид

$$n(\xi) = \left[e^{\frac{\varepsilon(\xi) - \mu}{kT}} + 1 \right]^{-1}; \quad N(f) = \left[l^{\frac{\hbar \omega(f)}{kT}} - 1 \right]^{-1}.$$

§ 6.

Интегральное уравнение содержит различные, в разных случаях, функции $A(f, \xi)$, $\omega(f)$, $\varepsilon(\xi)$, и проблема точного решения его не имеет физического смысла.

Поэтому нельзя не только вычислить величину сопротивления исходной модели металла в общем виде, но и определить ее температурную зависимость во всем том интервале температур, в котором существует кристаллическая решетка, т. е. от абсолютного нуля до температуры плавления.

Однако, удастся точно найти асимптотическое поведение температурной зависимости сопротивления в двух предельных случаях. Именно, если обозначить „характеристическую“ дебаевскую температуру металла через θ , можно определить, как ведет себя сопротивление металла при $T \gg \theta$ и при $T \ll \theta$. Первый случай будет называться случаем высоких температур, второй — случаем низких температур. Кроме того, можно построить качественную, интерполяционную формулу, которая удовлетворительно описывает сопротивление металла при $T \approx \theta$.

Рассмотрим сначала случай высоких температур.

Условие $T \gg \theta$ означает, что энергия фонона решетки много меньше kT . В самом деле, максимальная частота фонона ω_0 имеет порядок ве-

личины $\frac{k\theta}{h}$. Так как $\frac{kT}{h} \gg \frac{k\theta}{h}$ по условию, то получается, что $\frac{kT}{h} \gg \omega_0$, или $kT \gg h\omega_0$ что и утверждалось.

Тогда функция распределения фононов $N(f)$, если взята ее в планковской форме, может быть разложена в ряд по степеням $\frac{h\omega(f)}{kT}$. Если температура достаточно высока, разложение можно оборвать на первом, классическом члене $\frac{kT}{h\omega}$. Отсюда видно, что $N(f) \gg 1$. В интегральное уравнение входит неизвестная не планковская функция распределения $N(f)$, но нет никаких оснований ожидать, чтобы в слабом электрическом поле функция распределения меняла самый порядок величины. Поэтому при $T \gg \theta$, $N(f) \gg 1$.

Но тогда в выражении для вероятности перехода $W_{\xi\xi'}^{\pm}$, законно пренебречь 1 по сравнению с $N(f)$ в множителях $N(f) + 1$ и положить

$$W_{\xi\xi'}^{\pm} = W_{\xi'\xi}^{\pm}.$$

Это упрощение существенно изменит вид интегрального уравнения. В самом деле, положивши $N_f \approx N_f + 1$, его можно будет вынести за фигурные скобки. В скобках останутся два члена $n(\xi)n(\xi')$ с противоположными знаками, которые сократятся; останутся только разности $n(\xi) - n(\xi')$. Таким образом, исчезнут характерные для статистики Ферми множители $(1 - n(\xi))$, $(1 - n(\xi'))$, дающие плотность вероятности свободных мест состояний ξ , ξ' . Общий баланс электронных переходов $\xi \leftrightarrow \xi'$ получит такой вид, как будто бы вероятность при-

мого и обратного перехода зависела только от числа электронов того состояния, из которого совершается переход, и совсем не зависела от вероятности того, что конечное состояние уже занято.

Поэтому вероятность перехода $\xi \rightarrow \xi'$ одного электрона попросту равна $W_{\xi\xi'}$, где только еще положено $N(f) \approx N(f) + 1$.

Весь энергетический интервал, в котором возможны переходы, есть зона размытости фермиевского распределения. Ее порядок величины, как известно, kT . Но при каждом столкновении энергия электрона меняется на величину $\hbar\omega$, которая значительно меньше kT (в случае высоких температур). Поэтому энергия меняется медленно даже в той небольшой области, в которой она практически может изменяться. Таким образом, при высоких температурах энергия электрона с достаточным приближением сохраняется.

Пусть $\epsilon(\xi)$ есть его энергия без внешнего поля, $e\varphi$ — энергия в поле (φ — потенциал поля). Тогда, обозначая общую энергию через E , можем записать $E = \epsilon(\xi) + e\varphi$. Столкновения с фононами решетки приводят только к перераспределению электронов по „импульсам“, но не по энергиям.

Это перераспределение поведет к медленному обмену между электронами данного значения полной энергии E . При этом обмен будет происходить в конфигурационном пространстве. На самом деле, если электрон меняет свой „импульс“ ξ , изменится его „кинетическая“ энергия $\epsilon(\xi)$. Но так как полная энергия остается равной E , должна измениться потенциальная энергия $e\varphi(x, y, z)$, т. е. положение в конфигурационном пространстве.

Иначе это можно выразить так. Пусть $n(\epsilon)$ функ-

ция распределения электронов. Так как $\epsilon = E - e\varphi$, эта функция распределения зависит от пространственных координат: $n(\epsilon) = n(E - e\varphi)$. Неоднородная в отношении φ пространственная плотность должна повести к некоторой диффузии электронов в направлении меньшей пространственной концентрации.

Для простоты дальнейших рассуждений положим кристалл кубическим. Конечно, это не может отразиться на температурной зависимости сопротивления и вместе с тем облегчит рассмотрение диффузионного потока. Именно, коэффициент диффузии при этом превращается в скаляр, между тем как в общем случае он есть симметричный тензор второго ранга.

Далее, мы интересуемся только обменом электронов заданного значения E , поэтому диффузионный поток надо усреднить по всем направлениям ξ , отвечающим одному и тому же значению $\epsilon(\xi)$. После этой операции коэффициент диффузии зависит уже только от ϵ . Обозначим его через $D(\epsilon)$.

Тогда легко записать диффузионный поток, принадлежащий электронам данного значения $\epsilon(\xi)$. Следует выбрать фазовую ячейку $d\tau_\epsilon$, заключающую все состояния с данным ϵ . Объем ее множится на два, так как в каждой элементарной ячейке возможны еще два состояния с противоположными спинами. Далее, объем этой фазовой ячейки множится на геометрический градиент $n(\epsilon) = n(E - e\varphi)$, взятый при постоянной полной энергии (ведь предположено, что E сохраняется) и на коэффициент диффузии $D(\epsilon)$. Итак, полный поток электронов данных E и ϵ равен

$$-2 d\tau_\epsilon D(\epsilon) \text{grad} n(\epsilon).$$

Но геометрический градиент $n(\varepsilon)$ вычисляется очень легко, он равен

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \nabla \varepsilon = \left[\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \nabla (E - e\varphi) \right]_{E=\text{const}} = -\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} e \nabla \varphi = \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} e \mathbf{F},$$

где $\mathbf{F}$ — напряжение электрического поля.

Плотность электрического тока электронов данного ε получится из диффузионного потока простым умножением на e . Далее, общая плотность тока $\mathbf{j}$ получается из того же выражения интегрированием по ε :

$$\mathbf{j} = -2e^2 \mathbf{F} \int D(\varepsilon) \frac{d\tau_\varepsilon}{d\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

При температурах $T \gg \theta$ электронный газ все еще остается весьма вырожденным. Поэтому $n(\varepsilon)$ имеет резкий скачок при $\varepsilon = \varepsilon_0$. Так как остальные функции, как то: $D(\varepsilon)$, $\frac{d\tau_\varepsilon}{d\varepsilon}$ меняются плавно,

$n(\varepsilon)$ можно выбрать такого же вида, какой она имеет при абсолютном нуле: именно $n(\varepsilon) = 1$ при $\varepsilon < \varepsilon_0$ и $n(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon > \varepsilon_0$. Размытостью распределения можно пренебречь, так как $kT \ll \varepsilon_0$. Но тогда $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$ есть δ образная функция величины $(\varepsilon - \varepsilon_0)$.

На самом деле, она удовлетворяет определению функции, взятой с обратным знаком: $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = 0$ при

$\varepsilon = \varepsilon_0$, а также:

$$\int \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = n_i^*(\varepsilon) \Big|_0^\infty = -1$$

$$\int f \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = fn \Big|_0^\infty - \int n \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -f(0) - \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \\ = -f(\varepsilon_0).$$

В последнем интегрировании n выносится за знак интеграла, а само интегрирование распространяется только по тому интервалу, в котором n равно единице — между 0 и ε_0 .

Итак, полная плотность тока равна

$$j = 2e^2 F \left(\frac{\partial \tau_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_0} D(\varepsilon_0).$$

Определим температурную зависимость $O \cdot \left(\frac{\partial \tau_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_0}$,

как чисто механическая величина, от температуры не зависит. О $D(\varepsilon)$ из общих представлений о диффузии известно, что он имеет порядок величины $\frac{1}{3} v \lambda$, где v — скорость электрона, как-либо усред-

ненная, и λ — свободный пробег электрона.

$v(\varepsilon_0)$ от температуры не зависит.

Свободный пробег электрона λ , по определению, обратно пропорционален вероятности W столкновения с фононами в единицу времени. С другой стороны, вероятность столкновения при высоких температурах пропорциональна N_f , которое в свою очередь, пропорционально T . Члены, содержащие f , при этом никак не могут изменить температурной зависимости вероятности перехода. Действительно, чтобы получить средний свободный пробег, вероятность перехода следует усреднить по всем f от нуля до f_0 , определяемого из условия $\hbar \omega(f_0) = k\theta$. Такая операция не может

привести к дополнительной температурной зависимости W .

Поэтому λ обратно пропорционален температуре. Проводимость металла σ , по определению равная $\frac{j}{E}$, тоже обратно пропорциональна температуре, а сопротивление R — прямо пропорционально.

Закон этот является точным, независимо от сделанных оценок в порядках величин. Последние относятся только к числовым коэффициентам пропорциональности, которые при достаточно больших T от температуры не зависят. Самый же закон $R \sim T$ является асимптотически точным, если только $T \gg \theta$.

Посмотрим теперь, как этот закон согласуется с экспериментальными данными о металлах. Очевидно, следует выбрать такие металлы, проводимость которых можно проследить в широком интервале температур $\gg T \theta$. Таковы тугоплавкие вольфрам, тантал, молибден.

Для вольфрама ($\theta \approx 380^\circ K$) имеем ¹⁾:

$$T = 2500, R = 94,13 \quad R/T = 376,5$$

$$T = 3500, R = 141,42 \quad R/T = 400,4$$

Для молибдена ($\theta?$)

$$T = 1800 \quad R = 47 \quad R/T = 261$$

$$T = 2800 \quad R = 78,2 \quad R/T = 280$$

Для тантала ($\theta \approx 228^\circ K$)

$$T = 1800 \quad R = 67,6 \quad R/T = 375$$

$$T = 2800 \quad R = 105,0 \quad R/T = 375.$$

¹⁾ Сопротивление взято в произвольных единицах.

Согласие для тантала таким образом даже слишком хорошее, потому что T только в восемь раз выше θ .

Интересно оценить из экспериментальных данных число $\frac{\lambda}{a}$, т. е. найти, сколько атомных расстояний a заключается в одном свободном пробеге электрона. Для этого оценим сперва σ . В нее входит величина $\frac{d\tau_e}{d\varepsilon}$. Последнюю можно представить в виде $\frac{d\tau_e}{d\xi} \frac{d\xi}{d\varepsilon}$. Но $\frac{d\varepsilon}{d\xi}$ есть ни что иное, как vh , где v — скорость электрона (см. § 3). Остается еще найти порядок величины $\frac{d\tau_e}{d\xi}$. Так как рассуждение носит чисто оценочный характер, можно положить, что ε зависит только от величины, но не от направления ξ . Тогда $d\tau_e$ есть объем, заключенный между двумя бесконечно близкими сферами ξ пространства:

$$d\tau_e \approx \frac{4\pi\xi^2 d\xi}{(2\pi)^3},$$

а проводимость

$$\sigma \approx \frac{1}{3\pi^2} \frac{e^2}{h} \xi^2).$$

Величину ξ очень легко оценить из того условия, что электронный газ сильно вырожден при всех температурах и, следовательно, фазовый объем, занимаемый им $\approx \frac{4}{3}\pi \frac{\xi^3}{(2\pi)^3} \Delta V$ должен быть

порядка величины полного числа электронов объема ΔV , деленного на два, вследствие двух возможных ориентаций спина. Считая, что пространственная плотность электронов $n = \frac{N}{\Delta V}$ равна одному на элементарный кубик объем a^3 , получим:

$$\frac{\xi}{2\pi} = \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} \approx \frac{1}{a} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3},$$

а проводимость σ :

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{e^2}{\hbar a} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \lambda.$$

Для большинства металлов проводимость имеет порядок величины 10^6 см^{-1} , или 10^{17} сек^{-1} , $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$, и свободный пробег $\bar{v}$ получается порядка нескольких сот атомных расстояний.

Далее, интересно проследить электропроводность металла вплоть до точки плавления, чтобы сравнить свойства твердой и жидкой фазы при одной и той же температуре. Интересно это потому, что твердая фаза имеет много большую степень упорядочения, чем жидкая, и сравнение позволяет выяснить скачок проводимости при скачке упорядочения. При этом обычные экспериментальные данные скачка электропроводности в точке плавления не вполне пригодны, так как вместе с упорядочением происходит также и скачок удельного объема. Однако, экстраполяцией можно отнести сопротивление твердого металла на эквивалентное всестороннее растяжение и, таким образом, сравнивать данные, относящиеся к одному

и тому же объему и количеству вещества, находящегося в разных фазах. Получаются такие числа

$$R_{ж}/R_{ТВ}$$

Ag	1,66
Al	1,7
Au	1,59
Bi	0,352
Cd	1,39
Cu	1,82
K	1,64
Li	1,92
Na	0,875(?)
Sb	0,75
Sn	1,78
Zn	1,48

Соппротивление Bi, Sb и Na (?) падает при плавлении. Это следует приписать тому, что на движение электрона влияет не только упорядочение, но и самые условия движения в металле.

Перейдем теперь к случаю низких температур, $T \ll \theta$. Прежде всего выясним, какие из тепловых колебаний решетки могут играть в данном случае существенную роль. Хотя в фононных переходах формально участвует весь акустический спектр, вплоть до $\omega_0 \approx \frac{kT}{h}$, „максимальной ча-

стоты“, те из колебаний, у которых $h\omega \gg kT$, фактически не будут возбуждены вовсе. Это следует из вида планковского распределения $N(f) = \frac{h\omega(f)}{e^{\frac{h\omega(f)}{kT}} - 1}$. При $h\omega(f) \gg kT$, $N(f)$ практически обращается в нуль.

Итак, для переходов существенными оказываются только те фононы, у которых $h\omega(f) \approx kT$. Так как, с другой стороны, kT есть интервал раз-

мытости фермиевского распределения, каждое столкновение таким образом изменяет энергию электрона на всю возможную область ее изменения.

Наоборот, легко показать, что волновое число меняется относительно ничтожно, тем меньше, чем ниже температура. В самом деле, при низких температурах, как только что указывалось, возбуждены фононы малой частоты, т. е. длинные волны. Но длинные волны деформации решетки соответствуют предельному переходу к упругому континууму, ибо перестает играть роль дискретная структура. Тогда, как известно, частоту $\omega(f)$ можно положить пропорциональной волновому вектору f , где коэффициент пропорциональности зависит от f не очень сильно. Таким образом, при низкой температуре возбуждены фононы только малых f . С другой стороны, волновое число электрона ξ , по самому своему определению, остается порядка 1 (обратной постоянной решетки). Но так как каждое столкновение меняет ξ на $\pm f$, ξ должно слабо меняться как по величине, так и по направлению.

Таким образом, законно говорить о медленном перераспределении электронов по волновым числам. Наглядней это можно изобразить так: ξ слабо варьируется по величине, оставаясь около поверхности нулевой энергии. (Электроны меньших ξ не могут совершать переходов, вследствие запрета Паули). Каждое столкновение меняет ξ незначительно. Поэтому происходит как бы диффузия фазовых точек различных электронов по поверхности нулевой энергии.

Если приложить к металлу внешнее электрическое поле, в нем создается некоторое преимущественное направление движения электронов. Имен-

но, фазовые точки соберутся около одной части нулевой поверхности гуще, чем это нормально бывает без поля. При стационарном процессе столкновения электронов с фонами будут в единицу времени настолько же расстраивать общий электронный импульс, насколько его успевает установить за то же время поле. Иными словами, „диффузионный поток“ к любой точке энергетической поверхности будет точно компенсировать поток фазовых точек под действием поля. При заданном поле общий ток достигает тем большего значения, чем медленнее диффузия по энергетической поверхности рассасывает некоторое уплотнение точек, равнозначущее току. Таким образом, скорость рассасывания электронов есть мера электрического сопротивления металла. Первая, в свою очередь, измеряется коэффициентом диффузии электронов на энергетической поверхности — именно общий диффузионный поток пропорционален этому коэффициенту диффузии D , помноженному на градиент „поверхностной концентрации“ электронов. При слабом внешнем поле поток фазовых точек под действием поля можно положить пропорциональным полю — как всякое изменение импульса. Градиент „поверхностной“ концентрации около определенной точки представляет собой ни что иное, как плотность тока в данном направлении. Ведь он измеряет разность между плотностью фазовых точек данного направления в поле и без поля. Итак, получается, что поток фазовых точек к некоторой точке энергетической поверхности, пропорциональный внешнему полю, из условий стационарности равен диффузионному потоку, текущему в обратном направлении и равен известному коэффициенту диффузии, помноженному на градиент поверхностной концентрации фазовых точек, пропорци-

ональный общему току. Таким образом, коэффициент диффузии D действительно связывает между собой поле и ток, почему его и можно считать мерой электрического сопротивления металла. Коэффициент пропорциональности между полем и потоком фазовых точек в некотором направлении с одной стороны и коэффициент пропорциональности между плотностью тока и градиентом поверхностной концентрации с другой—есть чисто механические величины, поэтому вся интересующая нас температурная зависимость сопротивления заключена в искомом коэффициенте диффузии.

Общее выражение для коэффициента диффузии есть $D \simeq v\lambda$, где v —средняя скорость точки, λ —свободный пробег. Здесь под v надо понимать среднюю скорость фазовой точки на энергетической поверхности, под λ —ее свободный пробег на этой поверхности. Так как положение фазовой точки электрона меняется путем столкновений с фононом, под свободным пробегом электрона надо понимать изменение его импульса, приходящееся на одно столкновение, т. е. $\Delta\xi$. В такой форме он точно соответствует обычному определению свободного пробега как пути, приходящегося на одно столкновение. Под средней скоростью фазовой точки следует понимать путь, проходимый ею за единицу времени на энергетической поверхности. Этот путь, очевидно, равен тому же свободному пробегу, помноженному на число столкновений в единицу времени. Число столкновений уже определялось и было обозначено через W . Таким образом $D \simeq W(\Delta\xi)^2$.

Как было указано, при низких температурах возбуждены фононы малых f . Но при малых f вероятность W пропорциональна плотности энергии звуковых колебаний данного f . Кроме этой плот-

ности энергии в вероятность перехода входит и δ образная функция от $\varepsilon(\xi') - \varepsilon(\xi) \pm h\omega(f)$, выражающая собою закон сохранения энергии при столкновении. Вместо ξ' надо еще подставить $\xi \mp f$. и тогда получится, что в переходах вместе с электроном данного ξ могут участвовать фононы не всех f , а только лежащих вблизи поверхности $\varepsilon(\xi \mp f) - \varepsilon(\xi) \pm h\omega(f) = 0$. Однако, вблизи данной поверхности возбуждены не все колебания, а практически только те, частота которых порядка или меньше $\frac{kT}{h}$. Большие частоты, согласно рас-

пределению Планка, не возбуждены вовсе. Итак, надо учесть только те фононы, которые лежат вблизи энергетической поверхности и внутри области, определяемой условием $h\omega(f) \leq kT$. Число их, таким образом, пропорционально сумме площадей замкнутых кривых $h\omega(f) \leq kT$ на поверхностях $\varepsilon(\xi \mp f) - \varepsilon(\xi) \pm h\omega(f)$. Но так как при достаточно низких температурах возбуждены только малые частоты и малые f , указанные кривые можно считать плоскими окружностями, площади которых пропорциональны f^2 . Тогда плотность энергии всех фононов, принимающих участие в переходах, пропорциональна $h\omega_f \cdot f^2 \sim f^3$. Таким образом, $W \sim f^3$. Кроме того, D содержит еще и $(\Delta\xi)^2$, равное f^2 , так как ξ при столкновениях меняется на f . Итак, $D \sim f^5$. Но так как $h\omega(f) \leq kT$, $\omega \sim f$, а вместе с ними и сопротивление металла должно быть пропорционально T^5 . Подобно закону $R \sim T$ для высоких температур, закон этот верен независимо от сделанных оценок в порядке величины, относящихся только к коэффициентам пропорциональности.

§ 7.

Закон $R \sim T^5$ асимптотически точен для разбираемой модели металла при $T \ll \theta$. Для промежуточных температур найти общего закона нельзя, так как кинетическое уравнение в общем виде решать не имеет смысла. Тем не менее, удастся построить качественную интерполяционную формулу, из которой получается как $R \sim T^5$ для низких температур так и $R \sim T$ для высоких. Промежуточная область $T \approx \theta$ описывается ею в удовлетворительном согласии с экспериментом. Эта формула будет выведена в настоящем параграфе.

Как уже упоминалось, мерой электрического сопротивления может служить изменение числа электронов данного направления под действием поля в единицу времени, которое в стационарном состоянии точно компенсируется фононными столкновениями. Изменение числа электронов данного ξ под действием поля есть, как уже упоминалось, $\frac{eF}{h} \frac{dh}{d\xi}$. Чтобы учесть изменения числа эле-

ктронов только данного направления ξ , эту величину надо помножить на $d\xi$ и проинтегрировать по всем энергиям, отвечающим этому направлению. Изменение же числа n под действием поля получится, если проинтегрировать по энергиям оба интеграла, дающие изменение числа $n(\xi)$ данной величины и направления. Последнего интегрирования в общем виде произвести нельзя, так как в уравнение входят неизвестные функции n , N различные в разных случаях $A(\xi, f)$, $\varepsilon(\xi)$ $\omega(f)$. Однако, вводя одно упрощающее, чисто качествен-

ное предположение, температурную зависимость сопротивления все же оценить удастся.

Предположение это заключается в следующем. При $T \approx 0$ энергетические переходы совершаются все еще на величину порядка kT , т. е. на весь возможный интервал изменения ϵ . Что же касается переходов по импульсам, то они происходят скорее еще сравнительно медленно. Поэтому в электрическом поле для электронов, импульс которых имеет одно и то же направление, установится свое приближенное статистическое равновесие, имеющее определенный химический потенциал μ . Таким образом, электроны различных направлений ξ можно характеризовать своей фермиевской функцией распределения, где только μ зависит от направления.

На это изменение налагается условие, что фононы решетки должны оставаться в стационарном состоянии: $\frac{dN(f)}{dt} = 0$. Аналитически это условие выражается уравнением (56), которое только следует конкретизировать для данного случая.

Именно, в уравнении (56) происходит интегрирование по $d\tau$ и по $d\tau'$, при заданном f . Второе из них можно произвести непосредственно, пользуясь тем, что $\xi' = \xi \pm f$. Но, кроме того, переход должен удовлетворять закону сохранения энергии, поэтому при заданном f в переходах могут принимать участие электроны не всех ξ , а только тех, которые удовлетворяют уравнению $\epsilon(\xi \pm f) = \epsilon(\xi) \mp h\omega(f)$. Геометрически это выражается так: векторы ξ и $\xi \pm f$ связаны одной и той же энергетической поверхностью. Но так как f задано, ξ может лежать только на некоторой определенной кривой, удовлетворяющей условию, что $\xi \pm f$ лежит на той же поверхности.

Окончательно интегрирование в уравнении (5б) сводится к усреднению по всем ξ , отвечающим точкам названной кривой. Кроме того результат надо проинтегрировать по абсолютному значению ξ , либо, что удобнее, по $d\varepsilon$. Но легко показать, что обе эти операции законно переставить. Именно, энергетические переходы на самом деле совершаются не по всей шкале, а только поблизости к нулевой энергии фермиевского распределения, т. е. в небольшом участке порядка kT .

Действительно, электроны внутренней заполненной зоны вообще никаких переходов совершать не могут, если только отстоят от нулевой энергии значительно больше, чем на kT . Ведь каждый электронный переход сопровождается изменением энергии на $\hbar\omega \sim kT$, поэтому из фазовой ячейки, отстоящей от зоны размытости более, чем на kT , перейти, согласно запрету Паули, просто некуда. Вне зоны размытости электронов вообще уже нет, что следует из самого вида фермиевского распределения

$$n = \left[e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1 \right]^{-1}.$$

Поэтому, хотя интегрирование по $d\varepsilon$ формально и совершается от 0 до ∞ , оно дает отличную от нуля величину только поблизости к ε_0 . Но тогда усреднение по кривой, на которой лежит ξ , можно произвести для поверхности нулевой энергии, помня, что для последующего интегрирования по $d\varepsilon$ важны только непосредственно примыкающие к ней области. Так, как ξ при этом интегрировании меняется тоже фактически очень мало, коэффициент $A(\xi)$, входящий в вероятность перехода, законно считать постоянным $A(\xi) =$

$= A(\xi)_0$ ($\varepsilon(\xi_0) = \varepsilon_0$). Итак, нужное уравнение (56) окончательно переписывается в виде:

$$\overline{\int B^{(2)} \left\{ n(\xi)(1-n(\xi'))N(f) - n(\xi')(1-n(\xi))(N(f)+1) \right\} d\varepsilon = 0},$$

где черта над интегралом означает усреднение по поверхности нулевой энергии. Интегрирование распространяется по всем энергиям, но $n(\xi)(1-n(\xi'))$ равны нулю в местах, отстоящих от нулевой энергии больше чем на kT .

Если металл не находится во внешнем электрическом поле, $n(\varepsilon)$ есть распределение Ферми с постоянным μ , независимым от направления. При этом вид всех функций распределения известен. Во внешнем поле устанавливается некоторое приближенное равновесие электронного газа, функция распределения которого по-прежнему имеет фермиевский вид, но с μ зависящим от направления импульса. При этом, очевидно, должна измениться и функция распределения фононов $N(f)$. Но изменение ее произвольно — на него налагается известное уже условие $\frac{dN(f)}{dt} = 0$, которое выражается уравнением (56), переписанным только что в ином виде. Это уравнение позволит выразить изменение $N(f)$ через изменение $n(\xi)$.

Проведем нужные вычисления.

Итак пусть

$$\overline{\int A h \omega(f) \{ N(f)n(1-n') - (N(f)+1)n'(1-n) \} d\varepsilon = 0^1}.$$

Если внешнее поле невелико, отклонения величин n и N от равновесных значений будут соот-

¹⁾ $n \equiv n(\xi)$
 $n' \equiv n(\xi')$

ветственно малыми. Обозначая их через δn и δN , сохраним обозначения $n(\xi)$ и $N(f)$ для равновесных „нулевых“ функций распределения. Тогда, помня, что эти равновесные функции обращают подинтегральное выражение тождественно в нуль, перепишем его, с точностью до величин второго порядка малости, в виде:

$$\delta N(n - n') + \delta n(N + n') + \delta n'(n - N + 1).$$

Сюда входят одновременно δn и $\delta n'$, т. е. отклонения от равновесных значений распределения электронов двух данных ξ . Как уже говорилось, это отражается на том, что каждое направление получит свое μ . Однако, сама величина μ в данном случае не важна — интересно только относительное изменение μ при переходе от направления ξ к направлению ξ' . Соответственно этому, незачем вводить в рассмотрение одновременно δn и $\delta n'$ — считая n' заданным, можно положить $\delta n' = 0$ и вводить только относительное изменение n , равное δn . Разность $\mu(\xi) - \mu(\xi')$ обозначим через $\delta\mu$.

Поэтому от подинтегрального выражения останется только

$$\delta N(n - n') + \delta n(N + n');$$

n' легко выразить через n , исходя из того условия, что подстановка равновесных значений должна обращать dN/dt в нуль. Отсюда получится:

$$n' = \frac{Nn}{N + 1 - n}.$$

Кроме того, при малом $\delta\mu$, $\delta n = \frac{\partial n}{\partial \mu} \delta\mu$. Но μ за-

висит только от разности $\epsilon - \mu$, поэтому $\frac{\partial n}{\partial \mu} =$

$= - \frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$. Вследствие этого интеграл примет вид

$$\int Ah\omega(f) \left[\delta N(n - n') - \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \delta \mu (N + n') \right] d\varepsilon = \frac{dN}{dt} = 0.$$

Вместо ε удобно взять n в качестве переменной интегрирования, беря пределами интегрирования, очевидно, 0 и 1. Кроме того, зависимость A от ξ , как уже говорилось, пренебрежем. Во втором

члене $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = dn$, а в первом подставим $d\varepsilon = \frac{kTdn}{n(1-n)}$, что легко получить из явного вида n .

Тогда интеграл сведется к виду.

$$\int_0^1 Ah\omega(f) \left[\delta N \frac{(n - n') kT}{n(1-n)} - \delta \mu (N + n') \right] dn = 0.$$

Но

$$\frac{n - n'}{n(1-n)} = \frac{1}{N + 1 - n}$$

$$N + n' = N(N + 1) \frac{1}{N + 1 - n}.$$

Интегрирование по dn дает

$$\delta N - \frac{N(N+1)}{kT} \delta \mu = 0.$$

Но от направления перехода зависит только $\delta \mu$. Его то и следует усреднить по той кривой на

энергетической поверхности, на которой может лежать ξ . Окончательно получится

$$\delta N = \frac{N(N+1)}{kT} \delta \mu.$$

Зная δN , легко теперь вычислить изменение числа электронов данного направления ξ .

$$\begin{aligned} & \int A h \omega(f) \{n(1-n')(N+1) - n'(1-n)N\} df d\varepsilon \\ & + \int A h \omega(f) \{n(1-n'')N - n''(1-n)(N+1)\} df d\varepsilon. \end{aligned}$$

Можно выбрать n' и n'' отвечающими одному и тому же направлению, по различным энергиям ξ' — энергии $\varepsilon - h\omega$, а ξ'' — энергии $\varepsilon + h\omega$. Интегрирование по df учитывает только те f , которые подчинены уравнениям $\varepsilon(\xi \pm f) - \varepsilon(\xi) \mp h\omega(f) = 0$.

Очевидно, что при таком выборе ξ' и ξ'' $\delta n' = -\delta n''$. Из тех же соображений, что и раньше, их можно положить равными нулю, так как они должны иметь одинаковые μ . После этого подинтегральное выражение принимает вид

$$A h \omega \{ \delta n (2N + 1 - n' - n'') + \delta N (2n - n' - n'') \}.$$

Здесь n, n', n'' и N — известные равновесные функции распределения

$$n' = \frac{n(N+1)}{n+N}; \quad n'' = \frac{Nn}{N+1-n}.$$

Как и раньше, δn заменяется через $\frac{\partial n}{\partial \mu} \delta \mu = -\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \delta \mu$, а $d\varepsilon$ через $\frac{kT dn}{n(1-n)}$. δN следует подставить выраженным через $\delta \mu$, тогда интеграл по $d\varepsilon$

¹⁾ Здесь уже $\varepsilon' = \varepsilon - h\omega$; $\varepsilon'' = \varepsilon + h\omega$.

окончательно сведется к виду (переменная интегрирования снова n)

$$A\hbar\omega \int_0^1 dn \left\{ (2N+1-n'-n'') \delta_{\mu} + \right. \\ \left. + (N+1) N \overline{\delta_{\mu}} \left(\frac{2n-n'-n''}{n(n-1)} \right) \right\}.$$

Но

$$\frac{2n-n'-n''}{n(n-1)} = \frac{1}{N+1-n} - \frac{1}{N+n}$$

и

$$2N+1-n'-n'' = N(N+1) \left(\frac{1}{N+n} - \frac{1}{N+1-n} \right).$$

Поэтому интеграл дает

$$A\hbar\omega (\delta_{\mu} - \overline{\delta_{\mu}}) N(N+1) \ln \frac{N+1}{N} = \\ = A\hbar\omega (\delta_{\mu} - \overline{\delta_{\mu}}) (N+1) N \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Этот результат следует еще проинтегрировать по всем f , дозванным для перехода. Но сперва следует найти, чему равно $\delta_{\mu} - \overline{\delta_{\mu}}$.

Здесь, как уже говорилось, δ_{μ} есть разность $\mu(\xi) - \mu(\xi \pm f)$, т. е. величина, определенная через ξ и f . При заданном f она может меняться только от того, что ξ перемещается по известной кривой на энергетической поверхности. $\overline{\delta_{\mu}}$ есть результат усреднения δ_{μ} по этой кривой. Разность величин $\delta_{\mu} - \overline{\delta_{\mu}}$ при малом f следует разложить в ряд по степеням f . При этом нулевой член разложения по самому определению величины $\delta_{\mu} = \mu(\xi) - \mu(\xi \pm f)$

тождественно равен нулю, так как $\delta\mu$ равно нулю при $f=0$. Далее, в разложении следуют члены, линейные в компонентах f и члены квадратичные в них, которыми следует ограничиться.

Зная $\delta\mu - \bar{\delta\mu}$, можно произвести интегрирование по f . Интеграл, как уже говорилось, берется по некоторой части энергетической поверхности, ограниченной условием $h\omega(f) \lesssim k\theta$. При этом, имея ввиду общий качественный характер вычислений, указанную часть поверхности можно взять плоской. Если проинтегрировать сперва по углам, линейный член разложения $\delta\mu - \bar{\delta\mu}$, очевидно, выпадет, и останется член квадратичный, пропорциональный f^2 . От предыдущего интегрирования по dn тоже остался сомножитель $\frac{(h\omega)^2}{kT}$, пропорциональный f^2 , где элемент плоской поверхности пропорционален $f df$. Если заменить $\frac{h\omega(f)}{kT}$ через x (помня, что $f \sim \omega(f)$), что имеет чисто качественный характер), температурная зависимость интеграла окончательно сведется к множителю:

$$T^5 \int_0^{\theta/T} \frac{e^x x^5 dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (6)$$

Напомним, что μ входило в вычисления как независимая переменная.

Согласно уравнению (5а) все полученное выражение равно:

$$- \int \frac{\partial n}{\partial \xi} \frac{eF}{h} d\xi$$

из условия стационарности $\frac{dn}{dt} = 0$. Последнее выражение легко вычислить, оно равно

$$\int \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \frac{eF}{h} d\varepsilon.$$

Вместо n можно подставить его равновесное, фермиевское выражение, так как $\delta\mu$ при слабом поле мало по сравнению с n (в правой части члены, не содержащие δn , тождественно сокращаются), поэтому $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$ есть уже известная δ -образная функция — $\delta(\varepsilon - \varepsilon_0)$. Так как $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}$ меняется сравнительно медленно, весь интеграл равен

$$- \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)_{\varepsilon = \varepsilon_0} \frac{eF}{h}.$$

Но $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}$ есть ни что иное, как vh , где v — скорость электрона. Поэтому все выражение сведется окончательно к $v_0 eF$. Это есть ни что иное, как изменение числа электронов данного направления под действием поля. Оно пропорционально полю. С другой стороны, это изменение компенсируется „диффузионным“ потоком электронов в ξ пространстве. Полагая формально $F = jR$, где j — плотность тока и подставляя это в уравнение, видим, что единственная величина, могущая дать температурную зависимость сопротивления, есть как раз формула (6).

Эта формула согласуется с полученными ранее результатами на пределах $T \ll \theta$ и $T \gg \theta$. В самом

деле, при достаточно низкой температуре верхний предел θ/T можно заменить бесконечностью — тогда интеграл перестает зависеть от температуры и становится равным 124,4. Получается известный уже результат $R \sim T^5$. Если, наоборот, $T \gg \theta$, экспоненциальные функции под интегралом законно разложить в ряд, ограничиваясь первыми членами, и все выражение обращается в

$$\frac{1}{4} \theta^4 T,$$

т. е. $R \sim T$, что выводилось также. Поэтому, самая формула без упрощений может рассматриваться как некое качественное, интерполяционное выражение температурного хода сопротивления. Она удовлетворительно согласуется с опытом при $T \approx \theta$.

Чтобы оценить даваемую ею степень приближения, сравним ее с другой такой же интерполяционной формулой Дебая для теплоемкости твердых тел. Именно, сопоставим значения θ , получаемые из электрических свойств металла, θ_{el} с θ , которая подставляется в дебаевскую формулу — θ_{th} . θ_{el} проще всего оценить, сравнивая сопротивление при высоких и при низких температурах R_1 и R_2 :

$$\frac{R_1}{R_2} = 500 \left(\frac{T_1}{\theta} \right)^4 \frac{T_1}{T_2}. \quad (7)$$

Подставляя экспериментальные данные о R , получим такую таблицу

	θ_{th}	θ_{el}	θ_{th}	θ_{el}
Na . . .	159 . . .	212	Cd . . .	168 . . . 131
K . . .	99,5 . . .	212	Pb . . .	88 . . . 129
Cu . . .	315 . . .	357	Na . . .	310 . . . 375
Au . . .	190 . . .	176	Pt . . .	225 . . . 193

Итак, исходная модель позволяет определить температурную зависимость сопротивления металла в хорошем согласии с экспериментом. Кроме температуры, на сопротивление, как известно, влияет также и внешнее давление. Часто говорят, что внешнее давление влияет в этом смысле очень значительно, по нелинейному закону при самых небольших относительных сжатиях. Приводится пример цезия, сопротивление которого сначала падает с давлением (до 5000 кг/см^2), а потом снова начинает возрастать, а также и других щелочных металлов Rb и K, у которых также имеется тенденция к перегибу кривой $R(p)$.

На самом же деле сопротивление металла отклоняется от линейного закона на величины того же порядка, что и сжимаемость — как раз K, Rb и Cs имеют сжимаемость аномально большую, — так что экспериментально достигнутые давления, заставлявшие будто бы думать о нелинейном ходе зависимости $R(p)$, соответствуют сжатиям порядка 20 — 30%.

§ 8.

На проводимость металлов чрезвычайно сильно влияют посторонние примеси, в них заключающиеся. Под примесью мы будем понимать не кристаллическое включение, а небольшое процентное содержание постороннего элемента в виде твердого раствора. Естественно, решетка основного металла должна терять свою строгую периодичность в той степени, в какой ее искажают атомы примесей. В этом смысле небольшие местные „порчи“ решетки аналогичны примесям.

Если процентное содержание примеси очень невелико, движение электрона в кристалле можно рассматривать в первом приближении происходящим в периодическом поле, на которое накладывается небольшое пространственно аperiодическое возмущение. Возмущающая энергия не содержит времени явно, поэтому столкновения с атомами примесей не будут сопровождаться передачей энергии. Таким образом, примеси рассеивают электроны только по направлениям, аналогично тепловым колебаниям при высоких температурах. Мы вправе поэтому перенести произведенный ранее расчет на этот случай, с тою только разницей, что входящий в формулу (6) свободный пробег независим на этот раз от плотности энергии звуковых колебаний. Последняя была пропорциональна абсолютной температуре, что приводило к зависимости $R \sim T$. Наоборот, свободный пробег, обуславливаемый примесями, от температуры не зависит. В первом приближении качественно можно положить, что рассеяние электронов примесями просто накладывается на рассеяние тепловыми колебаниями решетки — и температурный коэффициент сопротивления слабого твердого раствора такой же, как и у чистого металла. Правило это впервые высказал Матиссен. Сказанное относится только к очень слабым („бесконечно разбавленным“) растворам, так как можно подобрать сплавы близкого относительного содержания компонентов, сопротивление которых почти постоянно в очень широком интервале от температуры.

Примеси, а также иные порчи решетки (деформации, скольжения) обуславливают эффект так называемого остаточного сопротивления, состоящий в том, что сопротивление всякого металла практически стремится не к нулю при $T \rightarrow 0$, а к

некоторому конечному значению, именуемому остаточным сопротивлением. При этом уже примеси меняют самый вид функции распределения электронов (так как тепловые колебания меняют его при $T \rightarrow 0$ сколь угодно мало), и сопротивление металла нельзя разделить на часть, обусловленную тепловыми колебаниями и обусловленную примесями. Указанный эффект чрезвычайно затрудняет экспериментальную проверку закона $R \sim T^b$, иначе говоря, сравнение нашей модели металла с металлами, реально существующими.

Особый вид твердого раствора представляет правильное чередование атомов компонентов сплава в решетке при известном их процентном соотношении (например, $\text{Cu} : \text{Au} = 1 : 1$). Эта структура, или иначе интерметаллическое соединение, именуется также „сверхструктурой“ (Überstruktur). Она возвращает решетку к строгой периодичности. Естественно ожидать, что сверхструктура должна сильно сказываться на сопротивлении сплава, приближая его по порядку величины к сопротивлению чистого металла. Для всех точно установленных случаев сверхструктуры это и наблюдается. Но, возникая при высоких температурах, сверхструктура включает в себе много неправильностей, которые затем замерзают и приводят к остаточному сопротивлению большего порядка величины, чем у чистых компонентов сплава.

§ 9.

Как было указано в § 1, излагаемая теория страдает тем существенным недостатком, что не учитывает взаимодействия эле-

ктронов друг с другом. Но можно посмотреть, по крайней мере, к чему поведет такой эффект, если его порядок величины таков, что не нарушит существенным образом функции распределения электронов без поля. Как уже говорилось, нет никаких оснований считать взаимодействие электронов в металле слабым, но в кинетических процессах могут быть существенны даже и эффекты, происходящие от возмущений с энергией много меньше kT .

Прежде всего газ, состоящий из свободных электронов, должен иметь сопротивление, равное нулю, ибо при каждом элементарном „столкновении“ общий импульс электронов не меняется, и столкновения не могут разрушать суммарного импульса всего газа. Казалось бы, у электронов в кристаллической решетке на место импульса становится ξ , и столкновения электронов тоже не дадут добавочного сопротивления. На самом деле, однако, ξ для каждого электрона определено только (mod 2π), поэтому для обоих электронов в сумме оно вправе меняться на 2π , так чтобы каждое из слагающих ξ изменилось меньше, чем на 2π . Тогда и скорости электронов, определенные в § 2 как функции с периодом 2π , изменятся без сохранения общей суммы. Следовательно, столкновения электронов в решетке меняют общий ток.

Оценим, как вероятность такого эффекта зависит от температуры. Прежде всего, эффективные соударения могут происходить не с электронами всех скоростей, а только с теми, энергии которых лежат в размытой зоне фермиевского распределения. В самом деле, электронам внутренней заполненной зоны при столкновениях разрешено только обмениваться местами, что не составляет никакого эффекта. Электронам внутренней и размытой зоны

тоже разрешено только обмениваться местами — вследствие закона сохранения импульса, внутренний электрон может попасть только на место внешнего, а не на какое-либо иное — так как внешний может попасть только на место внутреннего согласно принципу Паули. Вне размытой зоны вообще нет никаких электронов, поэтому соударения возможны только в размытой зоне.

Тогда вероятность столкновения пропорциональна, во-первых, квадрату числа электронов размытой зоны, а так как последнее пропорционально ширине зоны kT — квадрату kT . Во-вторых, один из электронов после столкновения обязательно должен попасть в размытую зону — во внутреннюю попасть он не может по принципу Паули, а во внешнюю не может потому, что его партнеру придется тогда попасть во внутреннюю (по закону сохранения энергии), что опять таки запрещено. Итак, вероятность столкновения должна быть пропорциональна ширине размытой зоны еще раз — и окончательно эффект, обязанный соударениям электронов, будет вплоть до самых высоких температур $\sim T^3$.

Сравним сопротивление, обусловленное решеткой, с сопротивлением, обусловленным взаимодействием электронов, что имеет, конечно, чисто прикидочный смысл, так как физически разложить их нельзя. Оба они становятся одного порядка величины при температурах τ , разрушающих фермиевское распределение, ибо свободный пробег электрона в этом случае имеет порядок величины одного атомного расстояния. Ведь когда температуры достигают порядка величины электронных, оба сопротивления, просто из соображений размерности, должны быть построены из одних и тех же универсальных констант. Чтобы

сравнить эффекты при низких температурах, воспользуемся формулой (7), отбросив в ней численный коэффициент и подставляя вместо R_2 сопротивление на указанной границе $T = \tau$.

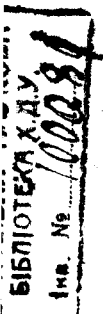
Сопротивления, обусловленные столкновениями электронов должны относиться, как $\left(\frac{\tau}{T_1}\right)^3$ и помня, что $R_{rel} \sim R_2$ увидим, что сопротивления при низких температурах снова становятся сравнимы, если

$$T_1 \approx \frac{\theta^2}{\tau}.$$

Но дебаевская температура θ обычно невысока (она содержит массы ядер в знаменателе), ибо

ведь $\hbar\omega_0 \sim k\theta$, а имеет порядок $\sqrt{\frac{\alpha}{M}}$, где α —

упругая постоянная, а M — масса ядра). τ , наоборот, очень высока, более $10\,000^\circ$. Поэтому оба сопротивления получают один порядок величины при сравнительно низкой температуре T_1 . Точнее, по этому вопросу ничего сказать нельзя, так как формула $R_{el} \sim T^3$ содержит неизвестный численный коэффициент.



ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строки	Напечатано	Должно быть
22	8, 9, 12 и 13 стр.	U_{ik}	V_{ik}
29	5 стр.	$\dots d\tau d\tau^1$	$d\tau d\tau^1 = 0$
30	3 стр.	$N(f) = [L \dots$	$N(f) = [e \dots$
35	9 стр.	зависимость O	зависимость σ