

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ101



## ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

## II. ПРОВЕРКА СТАТИСТИКИ ФЕРМИ НА РАВНОВЕСНЫХ ЭФФЕКТАХ\*

Л. Нордгейм.

## § 1. Основные представления

Картина, которую мы можем дать на основании предыдущих выводов о состоянии электронов в металле, примерно следующая. Имеется очень большое число свободных электронов. Это число в  $z$  раз больше количества атомов  $n$ , причем мы будем весьма близки к истине, если положим, что  $z$  равно валентности соответствующего элемента, т. е. равно числу тех электронов, которые легко могут быть отщеплены от данного иона. Если учесть, что при плотной упаковке атомов в решетке металла атомы находятся под взаимным действием своих силовых полей, то делается очевидным, что валентные электроны уже не могут принадлежать только своим ионам\*\*. Выражение „свободный электрон“, как отмечалось выше, следует понимать только в том смысле, что электрон обладает достаточно большой подвижностью, как того требует факт наличия большой электропроводности. Кинетическая энергия таких электронов должна быть вследствие выполнимости принципа Паули очень велика; она должна соответствовать энергии абсолютного нуля газа Ферми-Дирака. В очень грубом приближении мы можем не учитывать в нашей схеме электростатических сил взаимодействия между ионами и электронами и применить полученные ранее формулы, относящиеся к частицам без взаимодействия. Электронный газ как целое сдерживается потенциальным скачком на поверхности, который для этого должен быть больше, нежели энергия абсолютного нуля\*\*\*.

То обстоятельство, что при такой трактовке мы не учитывали относительно очень больших электростатических сил, может считаться все же рациональным, так как в среднем любой элемент

\* См. Успехи физических наук, 15, 570, 1935; пер. С. Г. Калашникова.

\*\* В связи с этим находится и то обстоятельство, что для хороших проводников характерно низкое значение ионизационного потенциала<sup>1</sup>.

\*\*\* При уплотнении системы заряженных частиц энергия выделяется, так что металл в целом является устойчивой системой. Можно сказать, что при этом кинетическая энергия электронов в связанном состоянии (в классической картине — при их орбитальном движении) переходит в кинетическую энергию поступательного движения.

объема металла нейтрален, и поэтому силы взаимодействия должны смазываться. Во всяком случае мы не должны учитывать полной кулоновской силы между электронами, так как взаимодействие электронов экранируется ионами металла. Что же касается качественного поведения электронов в металле, то последнее получается уже из принципа Паули и из порядка величин концентрации электронов и их массы. Мы можем считать далее, что принятая картина будет тем больше соответствовать действительности, чем лучше проводит данный металл, т. е. чем более подвижны в нем электроны.

Развитием и уточнением этой картины нам придется еще заниматься в дальнейшем. Сначала же мы посмотрим, не имеется ли каких-либо сравнительно простых явлений, которые позволили бы экспериментально подметить найденное большое различие в результатах классической и квантовой статистик, в первую очередь большую энергию абсолютного нуля с примыкающим экспоненциальным законом распределения.

Весьма непосредственно это было показано экспериментально Дю-Мондом<sup>2</sup>, который сравнил Комптон-эффект на электронах металла и на электронах, связанных в атоме\*. В соответствии с широким распределением электронов металла по энергиям — от нулевого значения до энергии абсолютного нуля  $\epsilon$  — смещенная комптоновская линия должна быть также сильно уширена. Дю-Монд действительно нашел хорошее совпадение порядка величин, хотя уширение, найденное в эксперименте, оказалось несколько меньше вычисленного согласно элементарной теории, изложенной в предыдущей главе. Этого и следовало ожидать, если учесть, что электроны в металле не являются вполне свободными (гл. IV).

Дальнейшее веское подтверждение правильности принятой картины дают явления эмиссии электронов: термоэлектронное испускание, холодный разряд, фотоэффект, равно как и ряд других явлений, которые мы и рассмотрим в настоящей главе\*\*. Из разбора всех этих явлений следует, что картина вполне свободных электронов с хорошим приближением представляет действительные условия в металле.

Согласно этим простейшим представлениям состояние электронов в металле описывается следующими константами: во-первых, критическим значением энергии абсолютного нуля  $\epsilon_0 = \mu$  (которая может быть рассчитана по числу свободных электронов); во-вторых, высотой  $S$  потенциального барьера на границе.

Пояснить сказанное можно лучше всего при помощи рис. 1. Металл представляется потенциальной ямой, высота стенок которой равна  $S$ . Эта яма даже при  $T = 0$  заполнена до уровня  $\epsilon = \epsilon_0$  электронами, так что всегда имеются электроны с кинетической

\* При расчете этого эффекта нужно учесть, что происходить могут только такие процессы, при которых конечное состояние электрона является незанятым (ср. ч. III настоящей статьи). Отсюда, между прочим, следует, что невозможно наблюдать этот эффект в видимом свете<sup>3</sup>.

\*\* Более подробное обзорное изложение этого вопроса можно найти в статье Нордгейма<sup>4</sup>.

энергией  $\varepsilon_0$ . При более высоких температурах имеются еще более быстрые электроны, число которых даже при наивысших достижимых температурах очень мало.

Вследствие теплового движения электроны встречают поверхность металла. Эмиссия электрона может произойти лишь в том случае, если электрон сможет пройти сквозь поверхность. Теория электронной эмиссии распадается поэтому на две части: во-первых, подсчет количества электронов  $N(\mathbf{p})$ , встречающих поверхность металла, как функции их импульса  $\mathbf{p}$  и, во-вторых, вычисление вероятности перехода сквозь поверхность  $D(\mathbf{p})$ . Полный эмиссионный ток будет

$$i = e \int N(\mathbf{p}) D d\mathbf{p}, \quad (1)$$

где  $e$  — элементарный заряд.

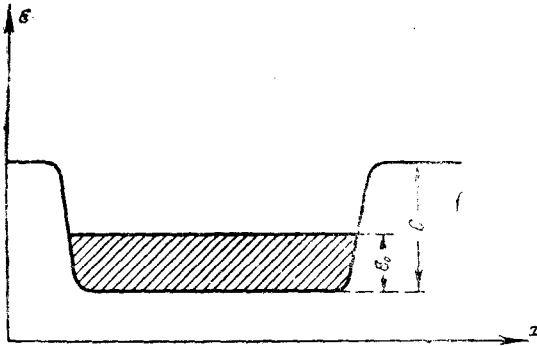


Рис. 1. Схема распределения потенциала в металле

Термоэлектронная эмиссия получается вследствие наличия быстрых электронов, создаваемых тепловым движением. При холодном разряде даже медленные электроны могут под действием внешнего поля преодолеть потенциальный барьер на поверхности и, наконец, при фотоэффекте достаточно быстрые электроны получаются в результате возбуждения светом.

То обстоятельство, что все эти эффекты могут быть сравнительно просто рассчитаны, обусловлено следующим: во-первых, для вычисления эмиссии приходится учитывать, главным образом, электроны с большой кинетической энергией, которые скорее всего можно рассматривать как свободные; во-вторых, как мы увидим ниже, тем, что свободный путь электронов, т. е. отрезок, на котором они могут двигаться в металле без возмущения, очень велик (порядка 100 атомных расстояний).

Подсчитаем сначала число электронов, которые, двигаясь изнутри, встречают поверхность металла. Здесь для нас является интересной лишь нормальная компонента движения (так же как и в классической

механике), т. е. величина  $W = \frac{P_x^2}{2m}$ , если мы предположим, что поверхность металла перпендикулярна оси  $x$ . Число электронов в единице объема, импульсы которых лежат внутри интервала  $dp_x dp_y dp_z$ , дано согласно гл. I § 9 (8 в) выражением

$$N(p) dp_x dp_y dp_z = \frac{G}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m - \epsilon_0]/kT} + 1},$$

так что число электронов  $n(p_x)dp_x$  с определенной одной компонентой импульса будет

$$n(p_x) dp_x = dp_x \frac{G}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{e^{[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m - \epsilon_0]/kT} + 1}.$$

Вводя полярные координаты  $p_y = \rho \cos \varphi$ ,  $p_z = \rho \sin \varphi$ , получаем

$$\begin{aligned} n(p_x) &= \frac{G}{h^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\rho d\rho d\varphi}{e^{[(\rho^2 + p_x^2)/2m - \epsilon_0]/kT} + 1} = \\ &= \frac{2\pi G}{h^2} \int_0^\infty \frac{\rho d\rho}{e^{[(\rho^2 + p_x^2)/2m - \epsilon_0]/kT} + 1}. \end{aligned}$$

Вводя новую переменную  $x = \frac{\rho^2}{2mkT}$  и обозначения

$$W = \frac{p_x^2}{2m}; \quad \beta = \frac{W - \epsilon_0}{kT},$$

получаем далее

$$n(p_x) dp_x = n(W) dW = dW \frac{2\pi G m^2 kT}{h^3 \sqrt{2mW}} \int_0^\infty \frac{dx}{e^{\beta + x} + 1}.$$

Интеграл вычисляется элементарно. Он равен

$$\int_0^\infty \frac{dx}{e^{x+\beta} + 1} = \int_{e^\beta}^\infty \frac{dz}{z(z+1)} = \left\{ \ln z - \ln(z+1) \right\} \Big|_{e^\beta}^\infty = \ln(1 + e^{-\beta})$$

и, следовательно,

$$n(W) dW = \frac{\pi G m}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{W}} kT \ln \left( 1 + e^{-\frac{W - \epsilon_0}{kT}} \right) dW. \quad (2)$$

Число электронов  $N(W) dW$ , встречающих в единицу времени

единицу поверхности плоскости  $x = \text{const}$  найдем, умножая предыдущее выражение на скорость  $v_x = \sqrt{\frac{2W}{m}}$ :

$$N(W) dW = \frac{G}{h^3} 2\pi m k T \ln \left( 1 + e^{-(W-\epsilon_0)/kT} \right) dW. \quad (3)$$

Мы используем следующие приближенные выражения:

$$N(W) dW = \left\{ \begin{array}{l} \frac{G}{h^3} 2\pi m \left\{ (\epsilon_0 - W) + kT e^{\frac{W-\epsilon_0}{kT}} + \dots \right\} dW \\ \text{для } \frac{W-\epsilon_0}{kT} \ll 0 \quad (4a) \\ \\ \frac{G}{h^3} 2\pi m k T \left\{ \ln 2 + \frac{1}{2} \frac{W-\epsilon_0}{kT} + \dots \right\} dW \\ \text{для } |W-\epsilon_0| \ll kT \quad (4b) \\ \\ \frac{G}{h^3} 2\pi m k T e^{\frac{-W+\epsilon_0}{kT}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} e^{\frac{-W+\epsilon_0}{kT}} + \dots \right\} dW \\ \text{для } \frac{W-\epsilon_0}{kT} \gg 0 \quad (4c) \end{array} \right.$$

График функции  $N(W)$  дан на рис. 2. Прямая линия дает распределение для  $T=0$ , описываемое первым слагаемым в (4a); распределение заканчивается критическим значением  $W = \epsilon_0$ . Пунктирная линия представляет функцию распределения для некоторой, более высокой температуры \*. Она переходит при значениях энергии, больших критического, в максвелловский экспоненциальный закон. Число интересующих нас электронов в этой последней области весьма мало по сравнению с тем случаем, когда  $W < \epsilon_0$ .

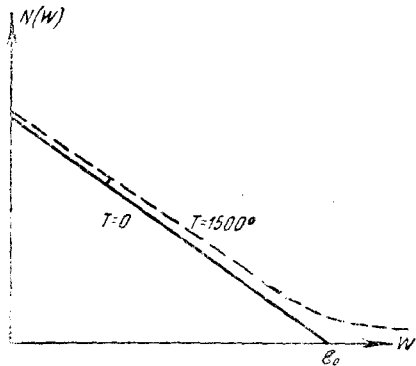


Рис. 2. Закон распределения электронов, встречающих поверхность металла

\* Как видно из разложения (4a), функция распределения для любой температуры лежит целиком над прямой для  $T=0$ . Таким образом число электронов, встречающих поверхность, растет с температурой, что связано с нарастанием средней скорости электронов.

## § 2. О ВЫЧИСЛЕНИИ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА

Способ вычисления вероятности перехода дается квантовой механикой. Граница металл-вакуум может быть охарактеризована как некоторый слой толщины порядка атомных расстояний, в котором потенциал весьма быстро и сильно изменяется (на несколько вольт). Если распределение потенциала известно, то можно вычислить, по крайней мере принципиально, и рассеяние, отражение и преломление брэгговских волн, соответствующих налетающим электронам. Тео-

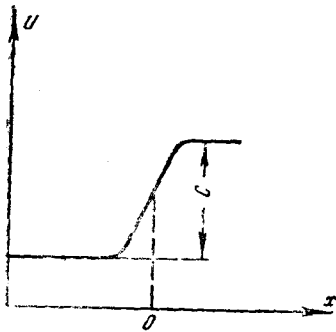


Рис. 3. Потенциальный скачок на поверхности металла

ория вполне аналогична разбору оптического отражения и преломления в неоднородной среде, и вся разница заключается лишь в том, что вместо максвелловских уравнений мы имеем здесь уравнение Шредингера. При этом мы с большим приближением можем отвлечься от атомистической структуры поверхности, так как нам придется иметь дело, главным образом, с электронами, которые выходят из металла с весьма малыми скоростями, так что длина их брэгговской волны  $\lambda = \frac{h}{mv}$  во внешнем простран-

стве достаточно велика по сравнению с постоянной решетки металла. Так как в явлении отражения существенной является как раз область малых скоростей, то такое упрощение является вполне законным.

Положим, что металл расположен слева от плоскости  $x = 0$  (рис. 3). Предполагая, что периодической структурой металла можно пренебречь, можно считать потенциал  $U$  функцией одной только переменной  $x$ . При отсутствии внешнего поля он равен постоянному значению  $C$  для  $x \geq 0$ , а для  $x \leq 0$  также постоянен и равен 0. Между этими двумя областями имеется определенное распределение потенциала, относительно которого для различных проблем необходимо делать определенные допущения. Зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2m}{h^2} U\psi - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial\psi}{\partial t} = 0,$$

в котором теперь  $U$  — функция одной лишь переменной  $x$ , может быть удовлетворено решением типа

$$\psi = \varphi(x) e^{-\frac{2\pi i}{h}(et - y p_y - z p_z)},$$

- которым переменные  $t, y, z$  разделяются.  $\varphi(x)$  удовлетворяет одномерному уравнению

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [W - U(x)] \varphi = 0, \quad (1)$$

где

$$W = \varepsilon - \frac{py^2 + pz^2}{2m} \quad (1a)$$

дает энергию  $x$ -компоненты движения.

В областях постоянного потенциала решение (1) дается экспоненциальной функцией

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{a_1}{(W-U)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{2\pi i}{h} x \sqrt{2m(W-U)}} + \\ & + \frac{a_2}{(W-U)^{\frac{1}{4}}} e^{\frac{2\pi i}{h} x \sqrt{2m(W-U)}} \end{aligned} \quad (2)$$

и может быть, следовательно, представлено суперпозицией волн, распространяющихся вправо ( $a_1$ ) и влево ( $a_2$ ). Постоянный фактор  $(W-U)^{-\frac{1}{4}}$  введен для нормировки. Учитывая, что  $|\varphi|^2$  дает плотность электронов, можем написать для силы тока выражение:

$$v_x |\varphi|^2 = \sqrt{\frac{2}{m} (W-U)} |\varphi|^2.$$

Так как квадрат модуля экспоненциального множителя равен 1, находим, что плотность электронов пропорциональна  $\frac{|a|^2}{(W-U)^{\frac{1}{2}}}$ , так что  $|a|^2$  с точностью до множителя дает силу тока для соответствующей волны.

Как сама функция  $\varphi$ , так и ее производная  $\frac{d\varphi}{dx}$  должны быть непрерывны во всем пространстве. Если существуют решения (2) в областях  $x \ll 0$  и  $x \gg 0$ , то оба эти решения связаны уравнением (1); заданная пара значений коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  для  $x \ll 0$  переходит в совершенно определенную пару новых коэффициентов  $b_1$ ,  $b_2$  для  $x \gg 0$ . При этом общее решение будет содержать две произвольных постоянных, поскольку мы имеем дело с уравнением второго порядка. Физическое условие, что электроны переходят лишь в одном направлении (слева направо), дает  $b_2 = 0$ . Таким образом заданной волне  $a_1$ , идущей слева, однозначно соответствует определенная прошедшая волна  $b_1$  и отраженная  $a_2$ . Коэффициент перехода  $D$  (вероятность перехода) и коэффициент отражения  $R$  определяются как

$$D = \frac{|b_1|^2}{|a_1|^2}; \quad R = \frac{|a_2|^2}{|a_1|^2}, \quad \text{причем } R + D = 1. \quad (3)$$

Решение (2) относится только к области постоянного потенциала: его границы применимости поэтому сравнительно узки. Однако можно показать, что в области с произвольным ходом потенциала  $U(x)$ , если только

потенциал изменяется не слишком быстро, решение (1) с очень хорошим приближением в окрестности точки  $x_0$  дается выражением

$$\varphi = \frac{a_1}{[W - U(x)]^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(W-U)} dx} + \frac{a_2}{[W - U(x)]^{\frac{1}{4}}} e^{+\frac{2\pi i}{h} \int_{x_0}^x \sqrt{2m(W-U)} dx} \quad (4)$$

Это — известное решение, данное Вентцелем, Крамерсом и Бриллюэном<sup>5</sup>, которое с успехом используется в целом ряде проблем; оно является естественным обобщением решения (2).  $|a_1|^2$  и  $|a_2|^2$  дают и здесь силу электронного тока в обоих направлениях, и мы можем оперировать с выражением (4) точно так же, как и с (2).

В области этого решения сила тока остается постоянной. Это наглядно показывает, что электронный ток проходит через область переменного потенциала без отражения. Таким образом мы получаем в качестве первого результата, что не очень быстро меняющийся потенциал не вызывает отражения вовсе. Мы можем далее, не ограничивая существенно общности, положить, что на достаточно большом расстоянии по обеим сторонам переходного слоя также не происходит никакого отражения, т. е. что (4) для большого  $|x|$  является также хорошим приближением. Тогда вся задача сводится к установлению соответствия между коэффициентами  $a_1, a_2$  до перехода с  $b_1, b_2$  после перехода (причем  $b_2$  можно сразу же положить равным нулю). Что же касается отражения, то его можно ожидать лишь в том случае, когда имеются области, внутри которых решение (4) теряет силу. Это может быть вызвано двумя причинами:

1.  $U$  или  $\frac{dU}{dx}$  существенно изменяются уже на протяжении отрезка порядка длины брэгговской волны. Точное решение задачи в этом случае может быть получено только в редких случаях. Мы рассмотрим здесь только один предельный случай, когда имеется резкий скачок либо самого потенциала либо его производной. Разбираемый случай соответствует оптической задаче об отражении на границе двух сред. Здесь в каждой из областей с непрерывными  $U$  и  $\frac{dU}{dx}$  решением будет (2) или, соответственно (4), причем необходимо потребовать, чтобы в месте скачка потенциала как  $\varphi$ , так и  $\frac{d\varphi}{dx}$  оставались непрерывными. Таким способом рассчитано большое число примеров\*. При этом получается отражение всякий раз, когда потенциал или его производная испытывают скачок, даже и в том случае, когда этот скачок меньше, нежели кинетическая энергия электронов (по классической механике электроны в этом случае должны были бы проходить без всякого отражения). Тем не менее автору кажется, что этому результату не следует приписывать большого практического значения, так как встречающиеся в природе потенциальные кривые на

\* См. работы Нордгейма, Фаулера и Франка, Юнга<sup>6</sup>. В этих работах содержится также много примеров, относящихся к случаю II (потенциальный барьер), для которого получается результат, в существенной части совпадающий с приводимым в настоящей статье.



самом деле округлены и поэтому отражение здесь не может быть велико\*.

Следует отметить, что этим методом могут быть точно рассчитаны только те задачи, в которых кривая изменения потенциала может быть составлена из прямолинейных отрезков, так как для линейной функции  $U = ax + b$  решения (1) известны; это бесселевы функции порядка  $1/3$  (см. цитированную работу Фаулера и Нордгейма).

II. Совсем иначе будет обстоять дело, если потенциальная энергия в каком-либо месте будет больше, чем полная энергия электрона (рис. 4), т. е. когда кривая потенциальной энергии пересекает уровень энергии частицы (функция  $W - U$  имеет нули). В таких местах волновая функция существенно меняет свой характер: экспоненциальная функция с мнимым показателем переходит в экспоненциальную функцию с вещественным показателем. Если после пересечения кривая потенциальной энергии остается все время над уровнем энергии частицы (кривая  $A$ , рис. 4), то физическое требование отсутствия электронов, идущих справа, эквивалентно математическому требованию, чтобы в качестве решения выбирались экспоненциальные функции только с отрицательными вещественными показателями. Шредингеровские волны будут проникать при этом также и в запрещенную область II, затухая, однако, там по экспоненциальному закону точно так же, как это имеет место в оптике при полном внутреннем отражении. Можно показать, что при этом всегда  $|a_1|^2 = |a_2|^2$ , так что мы имеем на таком потенциальном пороге действительно полное отражение.

Если имеется распределение потенциала типа, даваемого кривой  $B$  (рис. 4), т. е. потенциальный барьер, за которым вновь возможно движение с положительной кинетической энергией, то по классической механике такой барьер все-таки представляет абсолютное препятствие для электронов. Согласно же квантовой механике и в этом случае существует определенная вероятность прохождения сквозь барьер\*\*. В области III опять существует решение, имеющее характер распространяющихся волн, которые

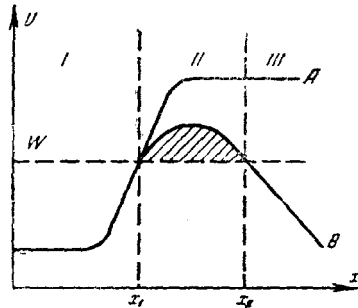


Рис. 4. Кривые потенциала (к вычислению вероятности перехода)

\* Для теории термоэлектронной эмиссии (см. § 4) особенно важным является случай потенциального скачка, округленного силами электрического изображения. Нордгейм<sup>7</sup> показал, что уже в этом случае отражение ничтожно мало, так что для чистой поверхности металла оно вряд ли может играть какую-либо роль.

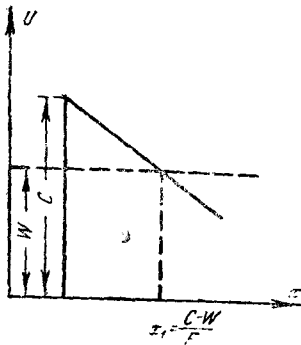
\*\* Этот эффект играет фундаментальную роль в теории радиоактивного распада Гамова и Кондона.

имеют заметную амплитуду только в том случае, если волны в области II не успевают окончательно затухать.

Вероятность перехода обычно рассчитывают по методу I, сравнивая решения на скачках потенциала. Однако при помощи метода Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна можно дать общее решение, пригодное для потенциального барьера произвольной формы \*. Для вероятности перехода („прозрачности“) при этом получается выражение

$$D = \frac{1}{\left( \cosh \frac{2\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U-W)} dx \right)^2}, \quad (5)$$

где  $U(x)$  — заданный ход потенциала, а  $W$  — энергия нормальной компоненты движения частицы. Интегрирование должно быть распространено на всю область между обоими нулями функции  $U-W$ , которая на рис. 4 показана штриховкой. Если аргумент  $\cosh$  достаточно велик, то отрицательной экспоненциальной функцией в нем можно пренебречь; тогда выражение (5) переходит в следующее \*\*:



$$D = 4 e^{-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U-W)} dx} \quad (6)$$

$$D = 4 e^{-\dots}$$

Рис. 5. Потенциальный барьер в теории холодного разряда

В качестве примера, который мы используем в дальнейшем в теории холодного разряда, рассмотрим треугольный потенциальный барьер, показанный на рис. 5:  $U=0$  для  $x < 0$ ,  $U=C-Fx$  для  $x > 0$ . Показатель формулы (6) в этом случае равен

$$\frac{4\pi}{h} \int_0^{\frac{C-W}{F}} \sqrt{2m(C-W-Fx)} dx = \frac{4\pi}{h m} \frac{[2m(C-W)]^{\frac{3}{2}}}{3F}; \quad (7)$$

\* Доказательство формулы (5), которое здесь нас завело бы слишком далеко, будет дано в другом месте.

\*\* В литературе приводится много формул, полученных для специальных форм потенциального барьера (прямоугольного и т. п.), которые отличаются от (6) лишь множителем порядка единицы. Это происходит от того, что при выводе всех этих формул принимается разрывный ход потенциальных скачков. В какой мере различие в этих множителях реально, зависит от того, велика или мала крутизна действительного хода потенциала. Однако существенной во всех этих формулах является экспоненциальная часть, которая всегда совпадает с нашим выражением.

мы получаем, таким образом,

$$D(W) = 4 e^{-\frac{4\pi}{\hbar m} \left[ \frac{2m(C-W)}{3F} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (7a)$$

По методу потенциальных скачков Фаулер и Нордгейм (цитируемая выше работа) получили:

$$D(W) = \frac{4 W^{\frac{1}{2}} (C-W)^{\frac{1}{2}}}{C} e^{-\frac{4\pi}{\hbar m} \left[ \frac{2m(C-W)}{3F} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (7b)$$

что вплоть до несущественного множителя  $\frac{W^{\frac{1}{2}}(C-W)^{\frac{1}{2}}}{C}$  совпадает с (7a).

### § 3. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Теперь мы имеем все необходимое для построения теории электронной эмиссии. Термоэлектронное испускание, как уже упоминалось, происходит по той причине, что определенная часть электронов вследствие теплового движения приобретает кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального скачка на поверхности. Так как для  $W < C$  вследствие полного отражения вероятность перехода обращается в нуль, получаем согласно § 1 (1) и (3) для плотности эмиссионного тока выражение (имеется в виду, конечно, ток насыщения, имеющий место при устранении действия пространственного заряда):

$$i = \frac{G}{\hbar^3} 2\pi m ekT \int_C^\infty D(W) \ln \left( 1 + e^{\frac{\epsilon_0 - W}{\hbar T}} \right) dW \quad (1)$$

Так как скачок потенциала должен быть значительно больше энергии абсолютного нуля  $\epsilon_0$ , мы можем здесь использовать приближение § 1 (4с). Вводя кинетическую энергию  $x$ -компоненты движения во внешнем пространстве  $x = W - C$ , получаем

$$i = \frac{G}{\hbar^3} 2\pi m ekTe \int_0^\infty D(X+C) e^{-\frac{X}{\hbar T}} dX.$$

Для дальнейших вычислений введем новую переменную  $x = \frac{X}{kT}$ , т. е. будем измерять энергию вылетевшего электрона в единицах  $kT$ . Тогда

$$i = \frac{G}{h^3} 2\pi m e (kT)^2 e^{-\frac{C-\epsilon_0}{kT}} \int_0^{\infty} D(C+xkT) e^{-x} dx.$$

Вводя, наконец, среднюю вероятность перехода для данной температуры  $T$

$$\bar{D}(T) = \frac{1}{kT_0} \int_0^{\infty} D(C+X) e^{-\frac{X}{kT}} dX = \int_0^{\infty} D(C+xkT) e^{-x} dx, \quad (2)$$

получаем окончательно:

$$i = \frac{2\pi G m e k^2}{h^2} \bar{D} T^2 e^{-\frac{\chi}{kT}}; \quad \chi = C - \epsilon_0. \quad (3)$$

Коэффициент  $\bar{D}$  может зависеть еще от температуры  $T$ , причем однако, всегда  $\bar{D} \leq 1$ :

$$\bar{D} \leq \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1.$$

Предельное значение 1 достигается только при полной прозрачности. На основании изложенного выше можно считать, что влияние отражения на поверхности весьма мало, так что  $\bar{D}$  только очень мало отличается от единицы.

Формула (3) совпадает с хорошо известной формулой Ричардсона. В этой форме она была получена чисто термодинамическим путем Лауэ и Дэшманом<sup>8</sup>. При термодинамическом выводе достаточно лишь предположить, что энтропия электронов дается выражением Штерна-Тетроде (см. ч. 1, § 9 (6)); какие-либо дополнительные модельные представления оказываются при этом совершенно излишними. Сам Ричардсон, пользуясь классической статистикой, получил сначала, почти эквивалентную формулу:

$$i = A T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\chi}{kT}}; \quad A = \frac{N}{V} e \sqrt{\frac{k}{2\pi m}}. \quad (3a)$$

Практически формулы (3) и (3a) отличаются друг от друга, как известно, чрезвычайно мало, так как медленно меняющаяся функция температуры перед экспоненциальным множителем вряд ли может быть замечена. Однако правильность новой формулы, а не старой, удалось доказать тем, что по новой теории постоянный

фактор должен иметь одинаковое значение для всех металлов, равное

$$\frac{2 \pi G m e k^2}{h^3} = G \cdot 60,2 \text{ А/см}^2$$

(в то время как величина  $A$  в (3а) зависит еще от неизвестного значения концентрации электронов в металле  $\frac{N}{V}$ ). Для чистых металлов, поверхность которых может быть хорошо очищена прокаливанием в вакууме (вольфрам и молибден), это значение кажется хорошо подтвердившимся. Правда, утверждается, что совпадение с экспериментом получается лучше без фактора  $G=2$ . Однако доказать это окончательно очень трудно, причем здесь необходимо учесть еще и то обстоятельство, что частичное отражение от поверхности (фактор  $\bar{D}$ ), которое до сего времени еще не могло быть непосредственно экспериментально измерено, должно улучшить совпадение теории с опытом. Необходимое значение коэффициента отражения порядка 50% могло бы быть получено, если бы на поверхности имелся резкий скачок потенциала. Однако точный расчет, произведенный с учетом сил электрического изображения (которые, безусловно, должны быть здесь учтены), дает для такого сглаженного хода потенциала значения  $\bar{D}$ , лишь несущественно отличающиеся от единицы.

Может показаться, что сам по себе весьма удовлетворительный вывод формулы (3) для наших целей еще не является особенно доказательным, поскольку та же формула может быть получена и без всяких модельных представлений. Однако приведенные здесь рассуждения дают совсем новую трактовку работы выхода, трактовку, правильность которой может быть подтверждена иными способами. Работой выхода называют постоянную  $\chi = C - \epsilon_0$  в показателе формулы Ричардсона. В то время как в старой теории эта постоянная принималась равной просто величине потенциального скачка на поверхности, в новой теории эта постоянная оказывается равной разности между величиной скачка и энергией абсолютного нуля  $\epsilon_0$ . Правда, эта величина оказывается попрежнему равной энергии, необходимой для вырывания электрона из металла, поскольку в последнем всегда имеются электроны с энергией абсолютного нуля. Однако сама величина полного скачка потенциала  $C$  в новой теории оказывается равной сумме работы выхода, которая имеет величину порядка 2—6 V, и энергии абсолютного нуля (3—10 V); она оказывается намного большей, нежели в старой теории.

Порядок величины разности потенциалов  $C$  может быть определен независимым способом по измерению показателя преломления электронных волн. Обозначая через  $X$  энергию электрона во внешнем пространстве, мы находим для последней внутри металла

величину  $X+C$ ; соответствующие длины брэгговских волн будут

$$\lambda_a = \frac{h}{\sqrt{2mX}}; \quad \lambda_i = \frac{h}{\sqrt{2m(X+C)}},$$

и мы получаем коэффициент преломления, равным

$$n = \frac{\lambda_a}{\lambda_i} = \sqrt{\frac{X+C}{X}}. \quad (4)$$

Таким образом при вхождении электрона в металл длина электронной волны укорачивается в отношении  $\frac{1}{n}$ \*

Рассчитывая положение дифракционных максимумов, в образовании которых участвуют внутренние слои кристалла (дифракция на пространственной решетке), мы должны найти соответствующее их смещение. Это смещение было действительно найдено Бете и Гартри<sup>9</sup> при обработке экспериментальных данных Дэвиссона и Джермера. Согласно измерениям Руппа<sup>10</sup> получаем следующие значения для потенциального скачка:

	K	Cu	Ag	Au	Zr	Mo	W	Ni
$C$ наблюд.	7,3	13,5	14,0	14,0	10,2	13,5	12,4	16
$\chi$ наблюд.	$\sim 1$	$\sim 4,4$	$\sim 4,1$	$\sim 4,4$	3,8	4,4	4,5	$\sim 4,4$
$C - \chi = \varepsilon_0$	6,3	9,1	9,9	9,6	6,4	9,1	8	11,6

Работа выхода определена экспериментально (правда, для большинства металлов весьма ненадежно). Поэтому можно получить экспериментальные значения и для энергии абсолютного нуля  $\varepsilon_0$ ; эти значения приведены в прилагаемой таблице. Полученная таким образом величина  $\varepsilon_0$  по своему порядку совпадает с теоретическим значением [ч. 1, § 9 (4)], так что была даже сделана попытка\*\*\* определить число  $Z$  свободных электронов на атом\*\*\*. Наилучшим оказывается значение, полученное для никеля (измерения Дэвиссона и Джермера). Здесь теоретическое значение  $\varepsilon_0 = 11,5$  ( $z = 2$ ) полностью совпадает с экспериментальным, в то время как при  $z = 1$  и при  $z = 3$  получились бы явно невозмож-

\* Чтобы предотвратить одно заблуждение, следует отметить, что, бомбардируя металл электронами извне, мы не рискуем вступить в конфликт с принципом Паули. Уровень энергии  $\varepsilon_0$  лежит намного ниже  $C$ , так что для электронов, проникающих извне, всегда окажется достаточно свободных мест.

\*\* В работе Розенфельда и Витмера<sup>11</sup>. Однако здесь были использованы результаты первых измерений Руппа, которые являются ненадежными.

\*\*\* Ср. таблицу для  $\mu Z^{\frac{3}{2}}$  в ч. 1, § 9.

ные значения. Следует отметить, однако, что мы здесь ни в коем случае не можем ожидать очень хорошего совпадения (для Ni оно должно быть случайно) и тем самым не можем считать этот способ определения  $Z$  надежным. Выражение для  $\epsilon_0$  было выведено в предположении свободных электронов, и учет атомарных полей внутри кристалла может (и должен) его изменить\*.

Самое же существенное здесь для наших целей состоит в том, что для потенциального скачка получается величина, значительно большая, нежели работа выхода; этот факт может считаться надежно установленным. Теоретическая оценка этой величины, произведенная Бете, привела также к совпадению порядка величин.

Работа выхода, как известно, весьма сильно зависит от состояния поверхности. Фаулер<sup>13</sup> показал, что и эти эффекты также поддаются расчету\*\*.

#### § 4. Влияние электрического поля на эмиссию Холодный разряд

Дальнейшее подтверждение дает исследование влияния внешнего электрического поля. Это влияние сводится с точки зрения наших представлений к деформации распределения потенциала в поверхностном слое. Это распределение показано качественно на рис. 6. Пунктирная кривая дает распределение потенциала в отсутствии внешнего поля, сплошная — при наличии поля. Интересующий нас ход потенциальной кривой может быть дан в очень хорошем приближении. Верхняя часть этой кривой определяется силой электрического изображения (т. е. силой, с которой действует проводящая плоскость на точечный заряд), потенциал которой

$$U_B = -\frac{e^2}{4x}. \quad (1a)$$

Так как существенной является только верхняя часть кривой, то вычисления можно вести в предположении (которое

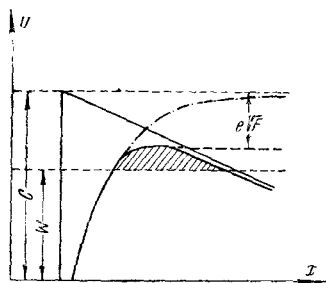


Рис. 6. Изменение формы потенциального барьера внешним электрическим полем

\* См. статью И. Тамма<sup>12</sup>, в которой дается точное определение дискутируемых величин. Используя результаты ч. IV настоящей статьи, мы могли бы сказать, что энергия абсолютно нуля дает ширину занятой части критической области электронных состояний, так что  $(\epsilon_0 + \chi)$  совпадает с нижним краем этой области;  $C$  — среднее значение потенциала для влетевшего извне электрона. Обе эти величины отнюдь не должны совпадать.

\*\* См. сообщение Нордгейма<sup>14</sup>. В настоящее время автор склонен главную роль приписать изменению работы выхода с температурой. См. к этому также работу Цвиккера<sup>15</sup>.

дает, повидимому, вполне хорошее приближение) следующей формы кривой: справа, — состоящей из потенциала сил электрического изображения и постоянного значения  $C$  (скачка на поверхности), слева же, — переходящей с изломом в постоянное значение потенциала внутри металла\*.

Таким образом в отсутствии внешнего поля мы можем положить

$$U=0 \text{ для } x < x_0; U=C - \frac{e^2}{4x} \text{ для } x > x_0. \quad (1b)$$

Величина  $x_0 = \frac{e^2}{4C}$  входит здесь как параметр.

При наложении внешнего поля  $F$  во внешнем пространстве (это поле на малых участках всегда можно рассматривать как одно-одно) полный ход потенциала будет

$$U=0 \text{ для } x < x_0; U=C - \frac{e^2}{4x} - xF \text{ для } x > x_0; x_0 = \frac{e^2}{4C}, \quad (2)$$

как это и показано на рис. 6. Нижний излом, разумеется, не имеет физической реальности; однако он не оказывает никакого влияния на результаты расчета.

Влияние внешнего поля сводится, во-первых, к понижению работы выхода на величину  $e\sqrt{F}$ . Это известная поправка Шоттки\*\*, которая очень хорошо подтверждена в области не слишком сильных полей. Во-вторых, создается возможность выхода медленных электронов вследствие эффекта, разобранный в § 2. Этот эффект может достигнуть заметной величины лишь тогда, когда ширина потенциального барьера не очень велика, что будет лишь при достаточно больших полях. Необходимые для этого поля, как мы увидим ниже, настолько больше тех, при которых наблюдалась поправка Шоттки, что эти два эффекта не перекрываются. При очень сильных полях эффект „прозрачности“ барьера оказывается превалирующим, так что при любой низкой температуре может происходить эмиссия электронов; получается возможность холодного разряда.

В предельном случае  $T=0$  распределение дается (4a) § 1. Коэффициент перехода определен (5) § 2. При этом в первом приближении силы электрического изображения можно не учитывать вовсе\*\*\* и вести расчет в предположении треугольного потен-

\* Цвиккером<sup>16</sup> было показано, что потенциальная кривая не изменяется существенно пространственным зарядом. См. также работу Франка,<sup>17</sup> который показал, что этот результат почти не изменяется и при пользовании квантовой механикой и новой статистикой. Поэтому в дальнейшие подробности влияния пространственного заряда мы входить не будем.

\*\* См., например, статью, цитируемую в предыдущем параграфе.

\*\*\* Подробное в работе Фаулера и Нордгейма I. с. Поправка, вносимая учетом сил изображения, была вычислена Нордгеймом<sup>18</sup>. Ее влияние оказалось действительно малым



циального барьера, изображенного на рис. 5. Используя формулу (7а) § 2, получаем согласно § 1 (1) для тока эмиссии выражение:

$$i = e \frac{2\pi Gm}{h^3} 4 \int_0^{\epsilon_0} (\epsilon_0 - W) e^{-\frac{4\pi}{h} \frac{[2m(C-W)]^2}{3Fm}} dW.$$

Приближенное вычисление этого выражения дает \*

$$i = \frac{Ge}{4\pi h^2} F^2 e^{-\frac{4\chi\lambda^2}{3F}}; \quad \chi^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}, \quad (3)$$

что совпадает с найденными Милликэном и Лауритсенем<sup>19</sup> законом

$$i = \text{const } F^2 e^{-\frac{a}{F}}.$$

Подставляя численные значения для констант и полагая  $G = 2$  ( $i$  — в  $\text{А/см}^2$ ,  $\chi$  — в вольтах,  $F$  — в  $\text{В/см}$ ), находим

$$i = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{F^2}{\chi} e^{-6,8 \cdot 10^7 \frac{\chi}{F}}. \quad (3a)$$

Заметная эмиссия наступает при значениях  $F \sim 10^7 \text{ В/см}$ .

В эксперименте, однако, разряд начинается при более низких полях (порядка  $10^6 \text{ В/см}$ ), причем величина необходимого поля оказывается существенно зависящей от предварительной обработки поверхности. Соответственно этому необходимо предположить, что в обычных условиях холодная эмиссия определяется не константами чистого металла, а связана с наличием особо активных мест на поверхности. В таких местах либо понижается работа выхода (уменьшение с 4 до 1 В могло бы дать уже множитель 10), либо вследствие негладкости поверхности здесь возникают поля, значительно более высокие, нежели это вытекает из геометрии экспериментальной установки. Последний эффект может быть проанализирован также и количественно,<sup>20</sup> причем издесь можно утверждать, что теория правильно описывает наблюдаемые явления.

При более высоких температурах начинают играть роль быстрые электроны, которые легче проходят через барьер и тем самым увеличивают общую эмиссию. Учитывая это обстоятельство,

\* У Фаулера и Нордгейма входит множитель  $\epsilon_0 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{C\lambda^2}}$  вместо  $\frac{1}{\chi}$  в (3). Это совершенно несущественное различие объясняется использованием формулы (7b) § 2 вместо (7а). Приводимое здесь выражение удобнее, так как оно не содержит недостаточно хорошо известных величин  $\epsilon_0$  и  $C$ .

Хаустон \* нашел в качестве дальнейшего приближения вместо (3) следующее выражение:

$$i = \frac{Ge}{4\pi h\lambda} e^{-\frac{4\pi\lambda}{3F}} \left( F^2 + \frac{32mk^2}{3h^2} \chi T^2 \right). \quad (4)$$

При подстановке численных значений, однако, оказывается, что поправочный член заметно проявляется, только при высоких температурах порядка  $1000^\circ$  и выше, так что холодную эмиссию практически можно рассматривать как не зависящую от температуры. При еще более высоких температурах к разбираемому явлению присоединяется обычная термоэлектронная эмиссия, которая накладывается на эффект, вызываемый полем, и притом аддитивно <sup>22</sup>.

### § 5. ФОТОЭФФЕКТ

Особые свойства распределения Ферми-Дирака позволяют понять, как это впервые показал Фаулер <sup>23</sup>, и основные особенности фотоэффекта в металлах. Последний состоит в том, что электрон получает от падающего светового кванта энергию  $h\nu$ , которая переходит в кинетическую энергию и позволяет электрону преодолеть потенциальный барьер на поверхности.

Число электронов с энергией, большей критического значения  $\epsilon_0$ , будет, однако, исчезающе мало по сравнению с числом электронов, обладающих энергией, меньшей  $\epsilon_0$ . Если еще считать, что вероятность передачи энергии фотона не очень зависит от кинетической энергии электронов (а это, как мы увидим ниже, действительно может быть обосновано), то мы приходим к заключению, что заметный фототок может возникнуть только в том случае, если энергия падающих фотонов превышает  $C - \epsilon_0 = \chi$ ; а это значит, что работа выхода фотоэлектронов тождественна с работой выхода термоэлектронов. Таким образом мы получаем естественное истолкование хорошо известного экспериментального факта. Внезапное появление фототока при частоте границы фотоэффекта имеет место потому, что при критической энергии фотонов число электронов, способных покинуть металл, чрезвычайно быстро возрастает.

Из этой, совсем грубой картины можно вывести еще и иное следствие. При более высоких температурах мы не можем уже ожидать наличия очень резкой границы фотоэффекта, так как некоторое количество электронов (именно с энергией  $\epsilon > \epsilon_0$ ) могло бы быть

\* См. работу Хаустона. <sup>21</sup> Здесь мы опять заменили фактор  $\frac{1}{\epsilon^2}$  через  $\frac{1}{\chi}$ .

Более подробный разбор явления смотри у Нордгейма (Phys. Z., l. c.); там же разобран вопрос о переходе холодного разряда в термоэлектронное испускание.

вырвано из металла меньшими квантами. Этот эффект, как мы увидим дальше, доступен более точному анализу. При постепенном увеличении частоты  $\nu$  падающего света мы должны ожидать, что и число электронов, способных выйти из металла, будет сначала также сильно возрастать. Оно будет равно числу тех электронов, энергия которых лежит в интервале между  $C - h\nu$  и максимальным значением  $\epsilon_0$  (рис. 7). Однако, начиная с  $h\nu > C$ , число интересующих нас электронов перестает увеличиваться (во всяком случае пока не имеют места ионизационные процессы на сильно связанных электронах). Так как вероятность элементарного акта при всех фотопроцессах уменьшается с возрастанием  $\nu$ , при переходе через границу  $h\nu = C$  фототок должен убывать. Мы получаем возможность селективного фотоэффекта. Максимум должен лежать около  $h\nu = C$ , что в действительности приблизительно и наблюдается для щелочных металлов; для иных металлов (которые все имеют большее  $C$ ) этот максимум смещается в далекий ультрафиолет и поэтому не может быть наблюдаем.

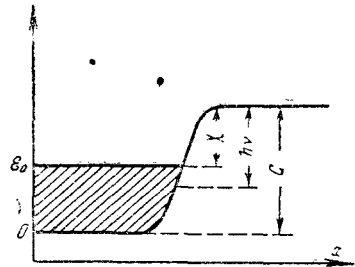


Рис. 7. Энергетические соотношения при фотоэффекте

Процессы рассеяния должны играть при этом сравнительно очень незначительную роль, так как длина свободного пути электронов в металле достаточно велика. То обстоятельство, что фотоэлектроны распределены по очень широкому интервалу скоростей, связано не с процессами рассеяния внутри металла, как это предполагалось ранее, а с тем, что с самого начала электроны уже распределяются в широкой области исходных состояний с различными значениями энергий.

Для более точного исследования этих явлений необходимы более подробные высказывания об элементарных актах. Однако общие заключения, сделанные выше, останутся вполне справедливыми.

В настоящее время имеется уже большое число работ <sup>24</sup> по данному вопросу, которые приводят к следующей картине явления. Вероятность элементарного процесса поглощения светового кванта электроном согласно общим законам квантовой механики пропорциональна квадрату матричного элемента

$$M_{\kappa\kappa'} = \int \psi_{\kappa'} (A \text{ grad } \psi_{\kappa}) dV. \tag{1}$$

Здесь  $A$  — вектор-потенциал падающей световой волны, т. е.

$$A = a e^{2\pi i \nu t}; \quad E = -\frac{\partial A}{\partial t}; \quad H = c \text{ rot } A,$$

где  $a$  — постоянный вектор амплитуды,  $\psi_{\kappa}$  — собственная функция начального состояния,  $\psi_{\kappa'}$  — конечного состояния электрона, при-

чем энергии обоих этих состояний отличаются как раз на величину  $h\nu$ . Интегрирование распространяется на все пространство. Если для  $\psi_{\kappa}$  подставить выражение простой плоской волны [ч. 1 § 6 (2)], то из (1) получим с точностью до постоянного нормирующего фактора интеграл по пространственным координатам

$$M_{\kappa\kappa'} \sim \int (\text{ак}) e^{2\pi i r \left( \frac{\kappa - \kappa'}{K} \right)} dV = 0, \quad (1a)$$

который равен нулю вследствие чистой периодичности подинтегральной функции. Это соответствует тому обстоятельству, что в действительности свободный электрон не поглощает, а лишь рассеивает. Истинное поглощение может происходить лишь при наличии определенной связи электрона в металле. Эта связь осуществляется уже наличием потенциального скачка на поверхности. Поэтому здесь в качестве решения берут не простую плоскую волну, а рассмотренную в § 2 комбинированную собственную функцию, т. е. для начального состояния электрона внутри металла — волну с полным внутренним отражением от поверхности (с учетом примыкающей к ней экспоненциально спадающей части во внешнем пространстве), а для конечного состояния — соответственно подобранную комбинацию приходящей и уходящей волны. Если использовать такие собственные функции, то интеграл (1) даст уже значение, отличное от нуля, причем получается вполне определенный конечный выход. Как показали Тамм и Шубин, при этом получается правильный порядок величины. Зная вероятность элементарного акта возбуждения электрона, полную эмиссию находят интегрированием по всем электронам распределения Ферми.

Из этих, покуда еще только качественных рассуждений, сразу вытекает ряд характерных черт фотоэффекта. В плоскостях, параллельных поверхности металла, собственная функция ведет себя, как обычная плоская волна (вследствие указанного в § 2 разделения переменных), и вся задача может рассматриваться как одномерная. Вследствие этого везде будет входить только нормальная компонента движения и только этой нормальной компоненте будет передаваться вся энергия  $h\nu$ . По этим же основаниям действительной будет лишь нормальная компонента светового вектора (потому что в скалярном произведении  $\mathbf{A} \text{grad} \psi_{\kappa}$  останется только член  $A_x \frac{\partial \psi}{\partial x}$ ). Мы получаем известную векториальную зависимость для так называемого селективного фотоэффекта, которая, как мы видим, обусловлена теми связями, которые налагаются на электроны потенциальным скачком на поверхности.

Лучшая проверка этих рассуждений достигается изучением температурной зависимости фототока вблизи границы эффекта. Если частота падающего света лишь немного отличается от частоты

границы, то вырванными могут быть лишь электроны некоторого малого интервала скоростей. Вследствие этого здесь можно пренебречь зависимостью вероятности вырывания от частоты. Полная фотоэмиссия в этом случае должна быть просто пропорциональна числу электронов в соответствующем начальном состоянии, т. е. числу электронов \*, у которых энергия  $W$  нормальной компоненты движения больше, чем  $C - h\nu$ .

Согласно § 1 (2) с точностью до некоторой постоянной имеем

$$i = \text{const } kT \int_{C-h\nu}^{\infty} W^{-\frac{1}{2}} \ln \left( 1 + e^{-\frac{W-\varepsilon_0}{kT}} \right) dW = \\ = \text{const } kT \int_0^{\infty} [x + (C - h\nu)]^{-\frac{1}{2}} \ln \left( 1 + e^{-\frac{x + (\lambda - h\nu)}{kT}} \right) dx, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — работа выхода. В том случае, когда  $h\nu \sim \lambda$ , члены интеграла будут иметь заметную величину лишь при  $x \sim kT$ . Так как при этих же предположениях  $C - h\nu \gg x$ , то величиной  $x$  в квадратных скобках можно пренебречь. Тогда, вводя обозначения

$$-\frac{\lambda - h\nu}{kT} = \delta; \quad z = \frac{x}{kT}, \quad (3)$$

получаем окончательно

$$i = \text{const } (kT)^2 (C - h\nu)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-z + \delta}) dz. \quad (4)$$

Для вычисления интеграла можно использовать разложение в ряд, причем следует различать два случая:

1. Для  $\delta \leq 0$ , т. е. для  $h\nu < \lambda$  (граница фотоэффекта еще не вполне достигнута), разлагаем  $\ln$  в ряд и интегрируем почленно. Тогда

$$i = \text{const } (kT)^2 (C - h\nu)^{-\frac{1}{2}} \left\{ e^{\delta} - \frac{e^{2\delta}}{2^2} + \frac{e^{3\delta}}{3^2} - \dots \right\}, \quad (5a)$$

причем это выражение в пределе при  $T = 0$  дает, как и следовало ожидать,

$$i = 0. \quad (5b)$$

2. Для  $\delta \geq 0$ , т. е. для  $h\nu \geq \lambda$  (граница фотоэффекта перейдена), удобно разбить область интегрирования на части.

Имеем:

$$\int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-z + \delta}) dz = \int_0^{\delta} \ln(1 + e^{-z + \delta}) dz + \int_{\delta}^{\infty} \ln(1 + e^{-z + \delta}) dz = \\ = \int_0^{\delta} (\delta - z) dz + \int_0^{\delta} \ln(1 + e^{-z}) dz + \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-z}) dz = \\ = \frac{1}{2} \delta^2 - \left( e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} + \frac{e^{-3\delta}}{3^2} - \dots \right) + \frac{\pi^2}{6}.$$

\* Здесь, очевидно, существенно именно число электронов в определенном состоянии, но не число электронов § 1 (3), проходящих через единицу поверхности.

Последний результат мы получили, разлагая опять  $\ln$  в ряд, учитывая  $\S$  8 (8b) части I и интегрируя разложение почленно. Отсюда находим

$$i = \text{const} (kT)^2 (C - hv)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left( e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} + \dots \right) \right\} \quad (6a)$$

При  $T = 0$  (т. е. при  $\delta \rightarrow \infty$ ) полученное выражение дает

$$i = \text{const} \frac{(hv - \chi)^2}{(C - hv)^{\frac{1}{2}}}. \quad (6b)$$

Как показал Фаулер<sup>25</sup>, формулы (5a) и (6b) прекрасно описывают экспериментально найденную зависимость фотоэффекта от  $T$  и  $\chi$  для K, Ag, Au, Ta и Sn. Если, однако, сделать предположение, что изменяется не только нормальная компонента скорости электрона, но и другие, то согласие теории с опытом будет утрачено.

Разобранный выше обычный фотоэффект есть эффект поверхностный, который всегда будет у чистых металлов вследствие наличия потенциального скачка на поверхности. Для такого фотоэффекта существенным является поведение собственной функции лишь в непосредственной близости от поверхности. Поэтому делается вполне понятным, что фотоэффект должен в высшей степени сильно зависеть от структуры поверхности. В частности можно считать, что слой посторонних атомов на поверхности металла очень сильно меняет ход потенциала и тем самым и собственные функции. Таким образом очень сильное влияние структуры поверхности не является удивительным. Однако тем самым сильно затрудняется и точный расчет этого влияния, так как здесь мы уже ни в коем случае не можем ожидать, что допущение резкого потенциального скачка приведет нас к правильному описанию экспериментальных данных. Мы поэтому не будем пытаться проводить здесь какие-либо расчеты.

Однако можно все-таки сказать, что форма кривой фотоэлектронного выхода как функции частоты в существенных чертах определяется распределением Ферми. Это вытекает в первую очередь из полученных выше хороших результатов для явлений вблизи границы фотоэффекта. Что же касается дальнейшего хода зависимости, то мы отсылаем к рис. 1 работы Тамма и Шубина. Абсолютная величина максимума кривой (и его положение, если при этом поверхностным слоем меняется еще и работа выхода) определяется неизвестным матричным элементом (1) и очень чувствительна ко всяким изменениям в ходе потенциала внутри поверхностного слоя.

Кривая фотоэлектронного выхода, полученная экспериментально, оказывается несколько более сжатой по сравнению с той, которая вычисляется из распределения Ферми для свободных электронов. В этом можно было бы видеть указание на наличие связи электронов с решеткой (уклонения от свойств свободных электронов). Допущение таких не вполне свободных электронов, как это

будет показано в ч. IV настоящей статьи, всегда ведет к сжатию кривой распределения, т. е. к понижению нулевой энергии.

Кроме разобранных поверхностного эффекта, можно получить еще и определенный объемный эффект, если учесть, что собственная функция внутри металла уклоняется по своим свойствам от плоской волны. Так например, если использовать блоховскую собственную функцию (ч. IV, § 2), то получаются возможности дополнительных переходов. Эти последние ответственны за обычную абсорбцию и дисперсию<sup>26</sup>. Согласно Тамму и Шубину эти же процессы могут участвовать и в фотоэмиссии, причем заметную роль они играют только при высоких частотах. Далее оказывается, что влияние этих процессов будет сильнее для тяжелых металлов (Ag, Au и т. п.) нежели для щелочных. Кроме того, так как здесь участвуют более глубокие слои металла (глубина проникновения оптической волны — порядка  $10^{-5}$  см, что больше свободного пробега электронов), мы должны ожидать и большей роли процессов рассеяния в объемном эффекте. Отсюда также понятно, что влияние ориентировки электрического вектора и падающей волны должно здесь уменьшаться. Однако законченного решения задачи мы не имеем еще и до сих пор.

#### § 6. КОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Поставим сейчас вопрос о том, при каких условиях два соприкасающиеся друг с другом металла находятся в электрическом равновесии (при этом предполагается, что оба металла поддерживаются при одинаковой температуре; теория термоэлектрических

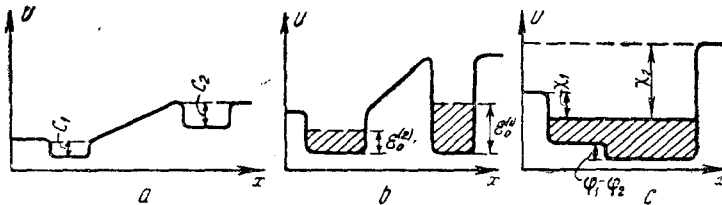


Рис. 8. Распределение потенциала между двумя металлами

явлений будет дана в III ч.). Покуда оба металла изолированы друг от друга, каждый из них характеризуется своей потенциальной ямой, заполненной электронами до критического уровня  $\epsilon_0$ . Относительное расположение потенциальных ям еще не определено, поскольку оно зависит от тех зарядов, которые имеются на металлах. Схематический рис. 8а, на котором графически изображен ход потенциала, иллюстрирует этот случай. Внутри металлов (места I и II) имеются провалы глубины  $C_1$  и  $C_2$ , которая является

мерой потенциального скачка на поверхности металла. Между ними мы находим линейный ход потенциала (предполагается, что поверхности кусков плоски и параллельны друг другу), так что между металлами возникает потенциальная „гора“.

При сближении металлов высота потенциальной горы будет делаться все меньше и меньше и при непосредственном соприкосновении металлов исчезнет вовсе; этот очевидный результат вытекает хотя бы из того экспериментального факта, что переходное сопротивление может быть как угодно понижено. В этом случае электроны могут свободно переходить из одного металла в другой, и следовательно, в конце концов должно наступить определенное состояние равновесия, характеризуемое совершенно определенным взаимным расположением потенциальных ям.

Это состояние равновесия определяется тем, что в обоих направлениях через поверхность раздела должно проходить одинаковое количество электронов. Совершенно ясно, что это условие заведомо не будет выполнено, если дно ям находится на одинаковом уровне (рис. 8b); в этом случае мог бы перейти огромный избыток электронов из металла с большей нулевой энергией. Поэтому при соприкосновении металлов между ними должна остаться некоторая внутренняя разность потенциалов. Непосредственно можно ожидать, что равновесие будет достигнуто тогда, когда на одинаковом уровне будут находиться электроны с максимальной энергией абсолютного нуля (рис. 8с). Действительно, это положение можно сейчас же доказать.

Число проходящих электронов, принадлежащих к определенному интервалу энергий, дается § 1 (3). В этом соотношении  $W$  — энергия нормальной компоненты движения, отсчитанная от уровня дна как от нулевого. Если теперь мы обозначим потенциал дна через  $\varphi$ , то в указанном выражении везде придется заменить  $W$  на  $W - \varphi$ . Отсюда сразу же видно, что равенство обоих потоков электронов и притом для каждого из энергетических интервалов в отдельности будет тогда, когда

$$\varphi_1 + \varepsilon_0^{(1)} = \varphi_2 + \varepsilon_0^{(2)}; \quad (1)$$

отсюда для внутренней разности потенциалов получаем

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varepsilon_0^{(2)} - \varepsilon_0^{(1)},$$

что и доказывает высказанное утверждение (электроны металла с большим  $\varepsilon_0$ , имеющие энергию, меньшую, нежели  $\varepsilon_0^{(1)} - \varepsilon_0^{(2)}$ , будут все время испытывать полное отражение). Внутренняя разность потенциалов экспериментально не может быть непосредственно измерена; она фигурирует здесь как чисто вспомогательная величина. Однако величина внутренней разности потенциалов играет определенную роль в термоэлектрических явлениях.

Соотношение (1) может быть обосновано и чисто термодинамическим путем. Мы видели [ч. I § 5 (20) и § 9 (7)], что  $\varepsilon_0$  есть не что иное, как



химический потенциал электрона в металле. Оба металла мы могли бы рассматривать как две электронные фазы, находящиеся в равновесии друг с другом. Если при переходе из одной фазы в другую совершается определенная работа за счет потенциальной энергии, то известно, что условия термодинамического равновесия двух таких фаз требуют, чтобы сумма потенциалов (химического и механического, а в нашем случае — химического и электрического) в обеих фазах была одинакова. Это непосредственно и приводит к соотношению (1).

Так как высота потенциальных ям обоих металлов различна, то между металлами должна возникнуть еще и внешняя разность потенциалов, величина которой, как это особенно ясно из рис. 8с, равна

$$C_1 - \varepsilon_0^{(1)} - (C_2 - \varepsilon_0^{(2)}) = \chi_1 - \chi_2. \quad (2)$$

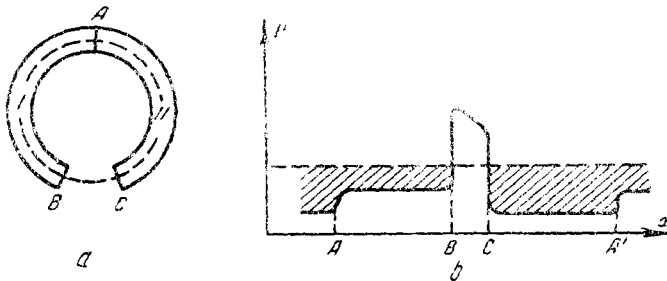


Рис. 9. Цепь из различных металлов и распределение потенциала в ней

Таким образом получается непринужденное объяснение возникновения контактной разности потенциалов (эффект Вольта), величина которой оказывается равной разности работ выхода термоэлектронов. Это находится в хорошем согласии с экспериментом (при этом следует иметь в виду, что экспериментально определить контактные разности не легко, так как поверхностные загрязнения, сильно влияющие на величину работы выхода, при комнатных температурах удалить очень трудно).

Возникающую внешнюю разность потенциалов нужно понимать следующим образом. Если вообразить, например, кольцо из двух металлов (рис. 9а), которое в одном месте не замкнуто, то между точками В и С над поверхностью металла возникает указанная разность потенциалов. Ход потенциала (например вдоль пунктирной линии на рис. 9а) показан на рис. 9б. При полном обходе электрона вдоль всего пунктирного круга результирующая работа, разумеется, равна нулю. Следует особенно подчеркнуть, что при всех рассуждениях подобного рода необходимо отличать внутренние потенциалы от внешних\*.

\* Более глубокий анализ вопроса о работе выхода приводит к несколько иной трактовке контактных потенциалов (см. работу И. Тамма и Д. Блохинцева<sup>27</sup>). Однако соотношение (2) остается попрежнему справедливым.

Следует, быт может, также отметить, что металлический контакт в месте  $A$  не является безусловно необходимым. Над поверхностью любого металла находится электронная атмосфера, плотность которой, в нормальных условиях, очень быстро убывает. Таким образом при достаточном сближении металлов, еще до их непосредственного соприкосновения, электроны могли бы переходить из одного металла в другой. Этот эффект, если только он будет сколько-нибудь заметным, уже достаточен, чтобы обеспечить установление равновесных значений потенциала.

До сих пор мы рассматривали теорию таких явлений, для объяснения которых достаточно было знать только равновесное распределение электронов. Мы рассмотрим еще один пример: объяснение независящего от температуры парамагнетизма щелочных металлов<sup>28</sup>. Та картина, которой мы пользовались в предыдущем изложении, в известной степени неполна, поскольку мы оставляли до сих пор без внимания одно из фундаментальных свойств электрона — его магнитный момент. В результате учета этого свойства нами был введен в расчеты только статистический вес  $G$ . Однако, если действительно свободные электроны схожи с маленькими магнитами, мы должны ожидать, что то огромное количество элементарных магнитиков, которое мы имели в металлах, должно было бы вызвать сильный парамагнетизм; последнее и наблюдалось бы в действительности, если бы была верна классическая статистика. Однако вырождение электронного газа препятствует упорядочению электронных магнитиков и тем самым устраняет полное проявление этого эффекта. При упорядоченной ориентровке магнитиков ячейки фазового пространства уже не могли бы содержать кратного числа электронов, и следовательно, значение энергии абсолютного нуля должно было бы очень сильно возрасти. В результате оказывается, что сохраняется только незначительная часть этого парамагнетизма, которая оказывается в широких пределах независящей от температуры. Именно это явление, которое раньше казалось совершенно загадочным, дало одно из убедительнейших доказательств правильности новой теории.

Для того чтобы сделать общий обзор полученных результатов, приведем в заключение перечень разобранных явлений.

1. Уширение комптоновского рассеяния на электронах металла (Дю-Монд). Требует широкого распределения скоростей электронов в металле.

2. Термоэлектронное испускание, формула Ричардсона. Дает новое толкование работе выхода и позволяет совместно с дифракцией электронов оценить величину потенциального скачка на поверхности.

3. Холодная эмиссия. Правильно дается зависимость эмиссии от поля. Температурная зависимость эффекта и аддитивность термоэлектронного испускания указывают на наличие большого числа медленных электронов и небольшого количества быстрых электронов, возбужденных термически.

4. Фотоэффект. Дается обоснование факта совпадения фотоэлектрической и термоэлектрической работы выхода. Объясняется зависимость фотоэффекта от частоты и температуры и указывается возможность объяснения селективного эффекта.

5. Контактные потенциалы. Величина контактной разности потенциалов оказывается равной разности термоионных работ выхода.

6. Парамагнетизм щелочных металлов. Требует для своего объяснения сильного вырождения электронного газа.

7. Удельная теплоемкость металлов. Следует еще раз напомнить, что эта трудность классической теории вполне устраняется вырождением электронного газа.

Все эти эффекты могут быть непринужденно истолкованы при помощи предположения, что даже при  $T=0$  электроны распределены по широкому интервалу кинетических энергий. Можно уверенно утверждать, что ширина этого интервала того же порядка, что и вычисляемая по статистике Ферми для свободных электронов. Пожалуй, также можно сказать, что имеется много указаний на то, что ширина этого интервала несколько меньше, чем это получается для свободных электронов (комpton-эффект, фотоэффект, парамагнетизм). Окончательное мнение, однако, здесь пока еще не может быть составлено.

Возможно, что некоторые места теории могут показаться не вполне убедительными (в деталях остается решить еще много вопросов; особенно это относится к числовым значениям величин); однако совокупность всего материала однозначно решает вопрос в пользу сделанного нами основного предположения. Во всяком случае мы получаем наглядное объяснение всех разобранных явлений. Наконец можно также утверждать, что представление о вполне свободных электронах дает уже в известной мере хорошее приближение к действительным условиям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. E. Herzfeld, Sommerfeld-Festschrift 1928.
2. J. Du Mond, Phys. Rev., **33**, 643, 1929.
3. W. Bothe, Z. Physik, **43**, 327, 1927.
4. L. Nordheim, Phys. Z., **30**, 177, 1929.
5. G. Wentzel, Z. Physik, **38**, 518, 1926; L. Billouin, C. R. **183**, 24, 1926; H. A. Kramers, Z. Physik, **39**, 828, 1926; L. Nordheim, ebenda **46**, 833, 1928; L. A. Young u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **36**, 1154, 1930.
6. L. Nordheim, Z. Physik, **46**, 833, 1928; R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; R. H. Fowler, ebenda, (A) **122**, 35, 1929; N. H. Frank u. L. A. Young, Phys. Rev. **38**, 80, 1931.
7. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 626, 1928.
8. M. v. Laue, Jahrb. d. Rad. **15**, 205, 257, 1918; S. Dushaman, Phys. Rev. **21**, 623, 1923; Rev. Mod. Phys., **2**, 381, 1930; Shottky, „Physik d. Glühelektroden“, Handb. d. Exper. Phys. **12**, 2, 1928.
9. H. Bethe, Ann. d. Phys., **87**, 55, 1928; R. Hartree, R. H. Fowler „Statistical Mechanics“, Cambridge 1929.
10. E. Rupp, Leipziger Vorträge 1930.
11. L. Rosenfeld u. E. Witmer, Z. Physik **49**, 534, 1928.
12. I. Tamm, Phys. Rev., **39**, 170, 1932.
13. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 549, 1928.
14. L. Nordheim, Phys. Z. **30**, 177, 1929.
15. C. Zwikker, Phys. Z., **30**, 578, 1929.
16. C. Zwikker, Physica **11**, 161, 1931.
17. N. H. Frank, Phys. Rev. **39**, 226, 1931.
18. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London

19. R. A. Millikan a. C. C. Lauritsen, Proc. Nat. Ac. Sci. **14**, 45, 1928.
20. R. H. Fowler, B. S. Gossling u. T. E. Stern, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **124**, 699, 1929.
21. W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 361, 1929.
22. N. A. de Bruyne, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 518, 1928.
23. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 229, 1928.
24. G. Wentzel, Sommerfeld-Festschrift, Lpz. 1928; H. Fröhlich, Ann. d. Phys. **7**, 103, 1930; Z. Physik **75**, 539, 1932; I. Tamm u. S. Schubin, ebenda **68**, 97, 1931; R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **128**, 123, 1930; Phys. Rev. **45**, 38, 1931; J. Frenkel, ebenda **38**, 309, 1931; D. Blochinzev, Sow. Phys. **1**, 781, 1932.
25. R. H. Fowler, Phys. Rev., **38**, 45, 1931.
26. R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929; **133**, 255, 1931. Y. Fujioka, Z. Physik, **76**, 537, 1932.
27. I. Tamm u. D. Blochinzev, Sow. Phys. **3**, 170, 1933.
28. W. Pauli, Z. Physik, **41**, 81, 1927.