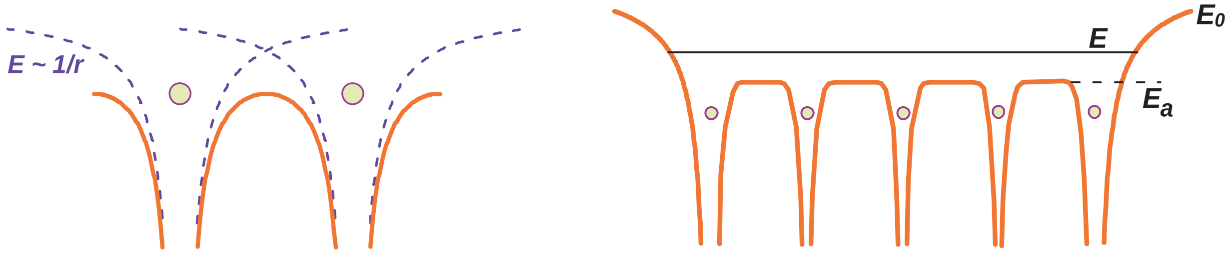
Классическая электронная теория

Ток в металлах не меняет их химических свойств $\Rightarrow$ это движение не атомов, а только электронов (e^-). Приходится допустить, что там $\exists$ (частичная?) диссоциация на +ионы и e^-, которые хаотично движутся с какой-то средне-квадратичной скоростью $\overline{u}$ (распределение Максвелла). Приложенное поле $\vec{E}$ увлекает их в определенном направлении $\Rightarrow$ появляется эл. ток I.



$\forall$ +иона $\exists$ поле $E_{\text{pot}} \sim 1/r$. Эти поля от соседних ионов складываются, и в металле получается периодический набор "ям", по которым "гуляют"свободные e^-. Снаружи потенциал > чем внутри: $\overline{E_a} < E_0$. Если положить, что снаружи $E_0 = 0$, то внутри – яма $E_a < 0$. У свободного e^- энергия $E_a < E < E_0 \Rightarrow$ он свободен внутри, но не может выйти наружу.

Эксперимент: если проводник разогнать, а потом тормознуть, то все свободные e^- по инерции дернутся вперед, и появится импульс тока. Оценим масштаб:

Пусть скорость $=v_0$, тормозим с ускорением $=-a$. Относительно проводника у e^- появляется ускорение $+a$, как если бы на них действовало поле E:

$$E = \frac{f}{e} = \frac{ma}{e}.$$

Если длина проводника $=L$, то на его концах возникнет разность потенциалов

$$V_1 - V_2 = E \cdot L = \frac{f}{e} = \frac{m}{e} \cdot a \cdot L$$

и потечет ток

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R} = \frac{m}{e} \cdot \frac{a}{R} \cdot L$$

Если время полного торможения $=t$, то $a = v_0/t$, и ток $=$

$$I = \frac{m}{e} \cdot \frac{v_0}{Rt} \cdot L$$

Заряд, протекший через проводник:

$$Q = I \cdot t = \frac{m}{e} \cdot \frac{v_0}{R} \cdot L$$

Можно экспериментально измерить $\frac{m}{e}$ или $\frac{e}{m}$!!!

Мандельштам и Папалекси (СПб, 1913 г.) крутили туда-сюда катушку с длинным проводом и слышали звук в наушнике.
Количественное измерение: Стюарт и Толмен (катушка + баллистический гальванометр). Реультат:

1. свободные заряды ОТРИЦАТЕЛЬНЫ
2. $\frac{e}{m} = 4.8 \cdot 10^{17}$ CGSE/г

Из опытов Милликена: $e = 4.808 \cdot 10^{-10}$ CGSE и поэтому $\Rightarrow m_e = 9.1 \cdot 10^{-28}$ г $\simeq \frac{1}{1838}$ a.m.u.

Закон Ома и закон Джоуля-Ленца с этой точки зрения –?

Лоренц: $\exists$ как бы "Электронный газ"с плотностью n_0 (порядка числа атомов в ед-це объема $= N \cdot \frac{\rho}{\mu}$)

$\Rightarrow \exists$ средний пробег $\overline{\lambda}$, среднее время между столкновениями $\overline{\tau} = \overline{\lambda}/\overline{u}$ и среднее число столкновений в ед-цу времени $\overline{z} = 1/\overline{\tau}$.

Должно быть термодинамическое равновесие между атомами и свободными e^-, т.е., они имеют одинаковую T и $\Rightarrow$ среднюю кинетическую энергию. Но для атомов $E_k = \frac{3}{2}kT$, $\Rightarrow$ для электронов

$$\frac{m\overline{u}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \qquad \Rightarrow \qquad \overline{u} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Каков масштаб $\overline{u}$? Масса эл-на меньше массы атома в $1838{\cdot}A$ раз, а энергии равны $\Rightarrow$ скорость больше в $\sqrt{1838 \cdot A} \simeq 43\sqrt{A}$ раз. Для атомов это км/с, а для эл-нов – 100 км/с.

Эта скорость – хаотична, и тока не дает. При наличии поля на нее накладывается другая, направленная, скорость $\overline{v}$. Тогда поток эл-нов составит $n_0\overline{v}$, а поскольку каждый из них несет заряд e, то плотность тока (заряд через ед-цу площади в ед-цу времени)

$$i = e\, n_0\, \overline{v}$$

Каков масштаб $\overline{v}$? Пусть плотность тока = 100 А/см^2 = $3 \cdot 10^{11}$ CGSE/см^2. Тогда для меди (A=64 г/моль, ρ=8.9 г/см^3) получим:

$$\overline{v} = \frac{i}{n_0 e} = \frac{i \cdot \mu}{N\rho e} \simeq \frac{3 \cdot 10^{11} \cdot 64}{6 \cdot 10^{23} \cdot 8.9 \cdot 4.8 \cdot 10^{-10}} \sim 10^{-2}$$

Размерность – см/с. То есть, это 0.1 мм/с! Видим, что это ОЧЕНЬ малая скорость (по сравнению с тепловой).

Теперь свяжем плотность тока с напряженностью поля. Сила, действующая на электрон: $f = eE$ (на самом деле $-eE$, потому что заряд эл-на – отрицателен). Ускорение: $a = \frac{f}{m} = \frac{e}{m}E$. После каждого столкновения вся набранная скорость теряется, и все начинается сначала. За каждый пробег набирается скорость $v_0 = \tau a = \tau \frac{e}{m} E$, а в среднем она равна половине:

$$\overline{v} = \frac{1}{2}v_0 = \frac{eE}{2m} \cdot \overline{\tau} = \frac{eE}{2m} \cdot \frac{\overline{\lambda}}{\overline{u}}$$

Плотность тока:

$$i = e\, n_0\, \overline{v} = \frac{e^2 n_0 \overline{\lambda}}{2m\overline{u}} \cdot E$$

Первый множитель постоянен для данного проводника, и если его принять за проводимость, то получим **закон Ома**:

$$i = \sigma\, E, \qquad \text{где} \qquad \sigma \equiv \frac{e^2 n_0 \overline{\lambda}}{2m\overline{u}}$$

В конце каждого пробега набирается направленная скорость $v_0 = \tau a = \tau \frac{e}{m} E = \frac{\overline{\lambda}}{\overline{u}} \cdot \frac{e}{m} E$, а энергия этого направленного движения

$$E_k = \frac{m\overline{v_0}^2}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 E^2 \overline{\lambda}^2}{m\overline{u}^2}$$

Вся она отдается атомам проводника $\overline{z} = 1/\overline{\tau} = \overline{u}/\overline{\lambda}$ раз в секунду. Если учесть, что число таких электронов $= n_0$, то для общего энерговыделения в ед-це объема за секунду получим **закон Джоуля-Ленца**:

$$w = E_k \cdot n_0 \cdot \overline{z} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_0\, e^2\, E^2\, \overline{\lambda}}{m\overline{u}} = \sigma\, E^2$$

Связь электро- и теплопроводности в металлах –?

Металлы: хорошая электро- и теплопроводность, а диэлектрики – плохая. Может, хорошая теплопроводность металлов тоже обусловлена свободными эл-нами?

Для коэффициента теплопроводности газов мы получали:

$$\chi = \frac{1}{3}\, n_0\, \overline{\lambda}\, \overline{u}\, \frac{i}{2} k$$

полагая число степеней свободы $i = 3$, получим для теплопроводности "электронного газа":

$$\chi = \frac{1}{2}\, n_0\, k\, \overline{\lambda}\, \overline{u}$$

Тогда, если тепло- и электро-проводности пропорциональны друг другу, то, наверное, их отношение должно быть какой-то константой?...

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\frac{1}{2}\, n_0\, k\, \overline{\lambda}\, \overline{u}}{\frac{e^2 n_0 \overline{\lambda}}{2m\overline{u}}} = \frac{m\,\overline{u}^2}{e^2} k$$

Но $mu^2/2$ – это энергия, которая должна соответствовать данной температуре металла:

$$\frac{m\,\overline{u}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\chi}{\sigma} = \frac{3k^2}{e^2} T \simeq 5.3 \cdot 10^{-9} \cdot T$$

(если измерять все в Омах, см, градусах, секундах и калориях). Получился **закон Видемана-Франца**, экспериментально обнаруженный ими в 1853 году. Они получили очень похожее число (от 4.6 до 5.6 для разных металлов).

В действительности все не так. Электропроводность зависит от T через скорость теплового движения эл-нов $\overline{u}$:

$$\sigma = \frac{e^2 n_0 \overline{\lambda}}{2m\overline{u}}$$

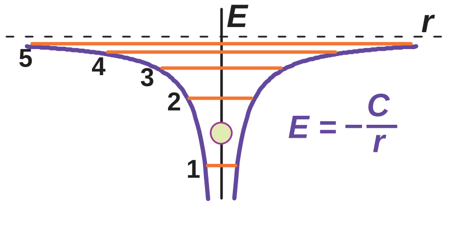
Мы (как и Лоренц) считали, что $\overline{u} \sim \sqrt{T}$, и тогда должно быть $\sigma \sim 1/\sqrt{T}$. Но ведь из электротехники хорошо известно, что $\rho \sim T$, и $\Rightarrow$ $\sigma \sim 1/T$.

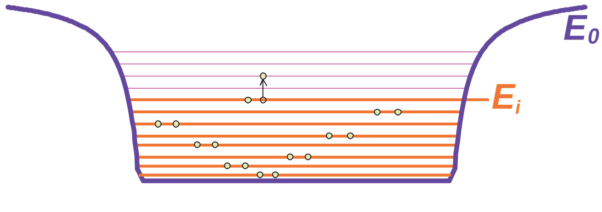
Другое противоречие – в том, что раз эл-ны двигаются и имеют E_k, то теплоемкость у металлов должна быть не $\frac{i}{2}R$, а $\frac{i+3}{2}R$, то есть, раза в 1.5–2 больше, чем у изоляторов. Но это не так. $\Rightarrow$ электроны, участвующие в электро- и теплопроводности, не влияют (почему-то) на теплоемкость.

Квантовая теория эл.-проводности металлов

Все противоречия снимаются в кватовой механике, где система частиц может иметь лишь дискретный набор возможных состояний (а не их сплошной спектр). Если потенциальная энергия электрона в атоме $E_p = -C/r$, то по квантовой теории электрон может находиться лишь в одном из состояний (уровней): $E_n = -B/n^2$, где n – целое число ($n = 1, 2, 3..$).

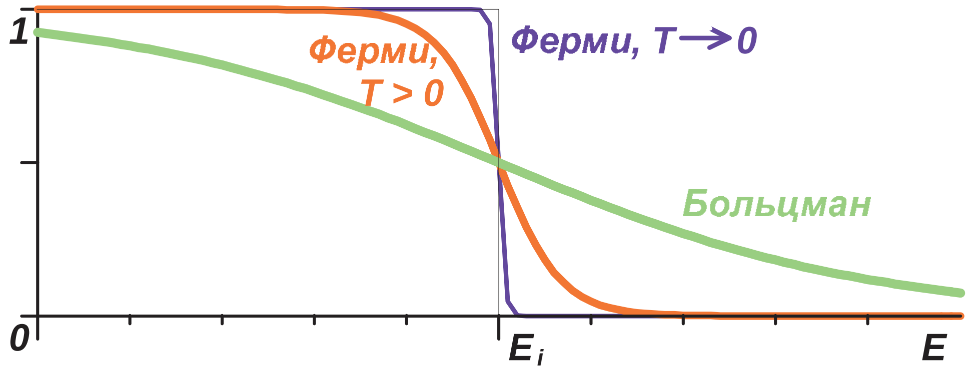
То же самое и в кристалле, но там уровней очень много, и они расположены намного чаще.





Казалось бы: какая разница? Но тут в дело вступает принцип Паули, запрещающий находиться двум одинаковым частицам в одном и том же состоянии. Так как у электрона может быть 2 проекции его спина ($\pm 1/2$), то на один уровень может поместиться ≤ 2 электронов. Таким образом, распределение N свободных электронов по энергии отличается от больцмановского. Например, при $T = 0$ по "классике"все электроны должны лежать на дне ямы, а по "квантам"они заполнят N/2 самых нижних уровней, а остальные будут пусты. При более высокой температуре это распределение будет описываться функцикй Ферми (при очень высокой T она превращается в распределение Больцмана).

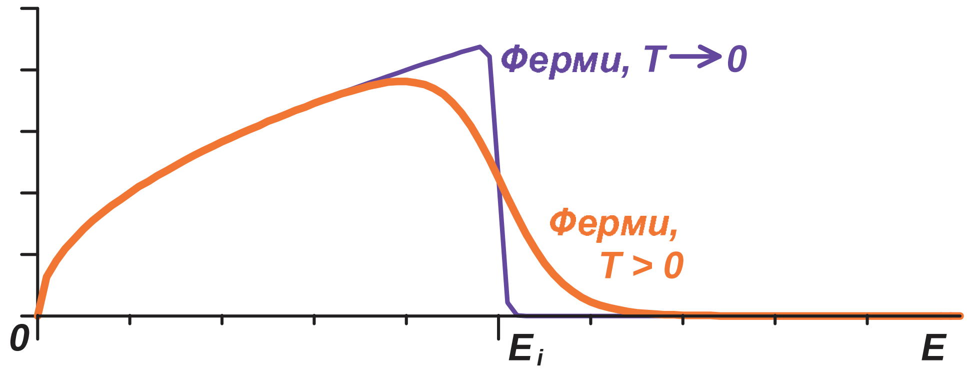
Распределение электронов по уровням (вероятность того, что уровень с данной энергией занят).



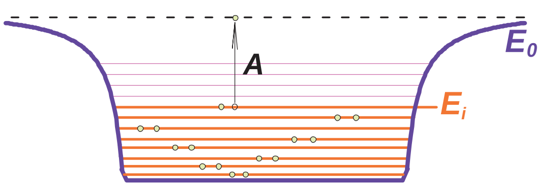
Приложенное поле передает электронам некую энергию, переводя их на более высокие (незанятые) уровни и придавая им направленную скорость. Появляется ток. Ненулевое сопротивление объясняется рассеянием волн на неоднородностях кристалла, причем зависимость проводимости от температуры носит как раз нужный характер: $\sigma \sim 1/T$.

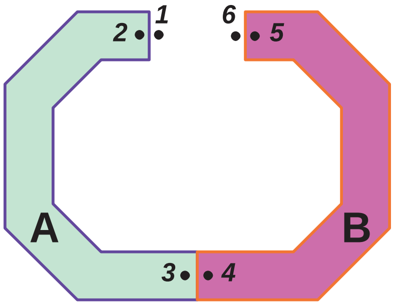
С теплоемкостью тоже все проясняется: при не слишком высоких T большинство электронов сидит на нижних уровнях и их ОБЩАЯ энергия от T почти не зависит. Поэтому и на теплоемкость они не влияют. Действительно, если учесть, что уровни расположены неравномерно (чем выше – тем чаще), и нарисовать распределение Ферми не по уровням, а по энергии, то увидим, что центр тяжести распределения с ростом T сдвигается очень слабо.

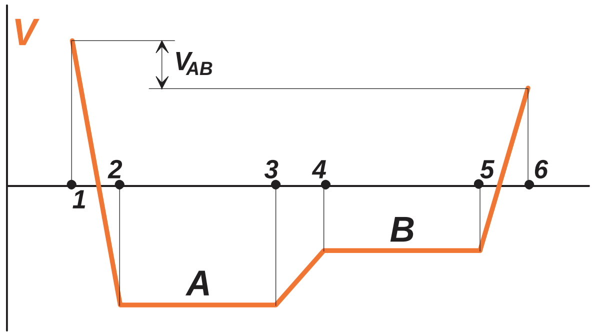
Распределение электронов по энергии (вероятность найти электрон в данном интервале энергии).



Объясним контактную разность потенциалов. Для этого рассмотрим два мкталла А и В. Электроны в металле А находятся в потенциальной яме, занимая нижние N/2 уровней, вплоть до энергии E_i – энергии Ферми, характерной для данного металла. Чтобы электрон вышел наружу, он должен преодолеть разность потенциалов между E_i и потенциалом вне металла, т.е. E_0. Эта разность называется РАБОТОЙ ВЫХОДА; обычно она составляет единицы Вольт.




1
2
6
5
A
B
3
4


V
V_AB
1
2
3
4
5
6
A
B