

Я. Г. ДОРФМАН и И. К. КИКОИН



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

ГТИ—1934.

T-50519A

Я. Г. ДОРФМАН и И. К. КИКОИН

К206
Д 69

С. Фриш

№ 701.

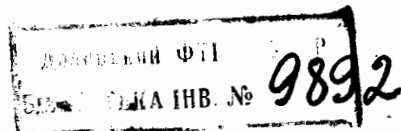
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

К

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАД — 1933 — МОСКВА

К 206.3



Металлом называют светлые тела, которые ковать можно.

М. В. Ломоносов.

Эксперимент является безжалостным и суровым судьей работы теоретиков. Этот судья никогда не говорит о теории „да“, в лучшем случае говорит „быть может“, а наиболее часто он заявляет „нет“. Если эксперимент согласуется с теорией, то для последней это означает „быть может“, если согласие отсутствует, то это значит „нет“. Вероятно каждая теория переживает когда-либо свое „нет“, а большинству теорий это суждено пережить уже вскоре после их появления на свет.

А. Эйнштейн.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Наука о металле развивалась до сего времени по двум, почти не соприкасавшимся между собою, путям.

Одним путем шли обычно металлографы, накапливавшие и систематизировавшие огромное количество важных для практиков эмпирических данных, пользуясь физическими методами лишь как одним из орудий для протоколирования фактов и далеко отставая от физиков современности в своих попытках объяснения этих опытных результатов.

Другим путем шли обычно физики, исследовавшие внутренний механизм процессов, протекающих в металлических телах, и строившие количественную теорию поведения металлов, но оставлявшие при этом почти без учета

весь гигантский материал, который независимо от них собирали металлографы.

Так возникло раздвоение науки о металлах, при котором дальнейшее продвижение вперед стало невозможным. Об этом создавшемся тупике достаточно красноречиво и говорили и писали многие крупнейшие металловеды (Розенгайн, Юм-Розери и др.).

Причина этого нелепого расхождения в капиталистических странах совершенно понятна: она лежит в наличии частотного патентов, запретов, монополий и даже отчасти суеверий, пересекающих пути научного творчества. И естественно, что только у нас, при социалистическом строе, проблема может получить правильное развитие и решение.

Авторы этой книги уже очень давно столкнулись с невозможностью разработки изолированно отдельных узких вопросов физики металлов без развития всей этой проблемы в целом. Невозможно было понять какие бы то ни было свойства металлов, не учитывая электрических, оптических, термоэлектрических, гальваномагнитных, магнитных, структурных и других явлений, ибо слишком тесно переплетаются все эти вопросы между собой в физике жидких и твердых тел вообще, а в физике металлов в особенности. Когда был образован Уральский физико-технический институт, одной из главных задач которого является разработка физики металлов, то встал вопрос о создании книги, которая бы в этой области послужила отправным пунктом для нашей дальнейшей работы. Надо было разобрать огромный экспериментальный материал, собранный металловедами и физиками на путях, о которых говорилось вначале. Необходимо было вникнуть в суть теоретических построений и попытаться объединить экспериментальные данные и их теорию друг с другом, для того чтобы как ясные, так и туманные места того и другого выступили на

передний план. Из этих сопоставлений подчас появлялись новые возможности теоретических объяснений или новая оценка опытных данных, возникали новые догадки и предположения на пути развития наших знаний о металлах. Мы ввели этот дискуссионный и конечно несколько „субъективный“ материал в нашу книгу, полагая, что и он может принести некоторую пользу.

Наша книга далеко не охватывает всей физики металлов. В нее не включены например столь важные со всех точек зрения проблемы, как механические и термические свойства металлов, а также их фазовые превращения. Мы исключили эти проблемы отчасти потому, что не считали себя в них достаточно компетентными, чтобы из огромного эмпирического материала, накопленного именно в этих областях физики металлов и до сего времени почти не подвергавшегося теоретической обработке, дать нечто большее, чем компилятивный обзор. Эти факты изложены с достаточной полнотой в целом ряде книг, из коих укажем здесь на книгу В. К. Кузнецова „Физика твердого тела“.

Единственной книгой, в которой сделана попытка охватить хотя бы часть взятого нами комплекса проблем, является до сих пор английская книга У. Юм-Розери (W. Hume-Rothery „The metallic state“, Оксфорд 1932), которой нам однако не удалось почти воспользоваться в виду сравнительной скудости данного в ней материала. Появившаяся в том же 1932 г. монография Р. Пейерлса (Peierls) „Elektronentheorie der Metalle“ (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, том XI), представляет собою чрезвычайно сжатый, весьма отвлеченный конспект теоретических представлений о свойствах металлов, избегающий сравнения теории с опытом. В этом обзоре Пейерлса между прочим проводятся идеи о том, что, во-первых, задача построения теории металлов сейчас в основном уже решена, во-вторых, что теория не призвана вычислять константы для реальных металлов и никогда не сможет

этого сделать из-за сложности процессов, происходящих в металлах. Такого рода установка, являющаяся явным отголоском буржуазных экономических теорий, вряд ли может вообще способствовать продвижению теории металлов вперед. Значительный экспериментальный материал, но зато почти без всякого теоретического базиса, дает многотомная Metallographie Гёртлера. Мы заимствовали главным образом наш материал из целого ряда курсов, справочников, монографий и журнальных статей, ссылки на которые читатель найдет в конце каждой главы.

При изложении теории явлений мы попытались по возможности давать достаточно подробные математические выводы. Там, где эти выводы слишком трудны и сложны, мы либо давали упрощенные выводы, либо ограничивались описанием механизма процессов. Нам пришлось отказать от приведения выводов, основанных на волновой теории материи, так как это потребовало бы специальной вводной главы, которая бы значительно увеличила в объеме и так уже весьма разросшуюся книгу.

Многие из догадок, обобщений, предположений и новых идей, приведенных нами в книге, возникли в результате горячей дискуссии этих проблем с нашими товарищами по работе. Многие стали ясными при обсуждении этих вопросов на заседаниях научных советов или на рефератных собраниях, в которых нередко принимал участие весь научный коллектив Государственного физико-технического института, к XV-летию которого приурочен выпуск настоящей книги.

Я. Г. Дорфман.
И. К. Кикоин.

Глава I.

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.

1. Металлы, диэлектрики и полупроводники. Разделение веществ на металлы, диэлектрики и полупроводники основывается на различии их между собою в отношении способности проводить электрический ток.

В то время как в диэлектриках прохождение электрического тока сопровождается электролизом, т. е. переносом атомов вещества, в металлах электролиз как правило отсутствует. Как будет указано в главе об электропроводности, целый ряд фактов говорит за то, что носителями тока в металлах являются электроны. Таким образом металлы характеризуются наличием в них электронов, способных сравнительно свободно перемещаться внутри металла. В диэлектриках все электроны связаны с атомами, обращаясь каждый около своего атома.

Полупроводники представляют собою промежуточный класс веществ, в которых при одних температурах преобладает диэлектрический характер связи, при других же температурах эта связь электронов с отдельными атомами ослабляется, и начинает преобладать металлическая электропроводность.

В настоящей книге мы будем рассматривать исключительно металлы, т. е. вещества, в которых при всех температурах существуют блуждающие электроны, представляющие собою как бы коллективную собственность всех атомов данного металла. Относительно кинематики электронов проводимости в металле имеется ряд пред-

ставлений и гипотез. Различают два предельных случая в этих представлениях. Можно полагать электроны проводимости абсолютно свободными в пределах металла, напоминающими собою некий газ. Но можно себе представить и такую модель, при которой электроны кружатся около атомов, перескакивая через определенные промежутки времени с одного атома на другой. Которая из этих двух моделей больше соответствует действительности — сказать трудно. Повидимому в металлах встречаются оба вида электронной связи так же, как и целый ряд промежуточных видов.

Силы сцепления между атомами, как и силы химического сродства, обычно определяются так называемыми валентными электронами, т. е. наиболее слабо связанными с атомом его наружными электронами. Поскольку в металлах именно эти валентные электроны обладают способностью передвижения между атомами, а в диэлектриках они прочно закреплены за отдельными атомами, естественно, что силы сцепления в металлах и в диэлектриках имеют различный характер. Так можно а priori думать, что в металлах силы сцепления, а следовательно и характер взаимного расположения атомов друг относительно друга должны значительно слабее зависеть от индивидуальных особенностей и от симметрии самого атома, чем в диэлектриках.

Структура металлов, т. е. взаимное расположение атомов в металлах изучалось весьма детально посредством рентгенографического анализа, на котором мы здесь останавливаться не будем.

Изучение структуры металлов распадается на две области — на выяснение расположения атомов в кристалле и на исследование ориентации, расположения и размеров целых кристалликов относительно друг друга в поликристаллических телах. Вторая проблема обычно решается текстурой.

2. Структура металлических элементов. Из известных нам 92 элементов свыше половины этого числа, находясь в твердом или жидком состоянии, являются металлами. Почти все из них изучены в отношении структуры. Характерным является то обстоятельство, что, за исключением очень небольшого числа металлических элементов, все они обладают кубической структурой. Если бы можно было судить о природе атомов по этому факту, то пришлось бы считать атомы металлов телами сферической симметрии. Данные о строении отдельных атомов, которые мы имеем на основании иных фактов, показывают однако, что металлические атомы отнюдь не могут считаться столь симметричными телами.

Кубическая структура большинства металлов представляет собою отчетливое отображение обстоятельства, отмеченного нами выше, — характерной для металлов слабой зависимости структуры от индивидуальных свойств атома. Дело в том, что асимметрия атома определяется главным образом валентными электронами. Так, например, атом натрия состоит из весьма симметричного „остова“, содержащего 10 электронов, около которого по резко асимметричной орбите движется, подчас ныряя внутрь остова, подчас выплывая наружу, одиннадцатый электрон. Но именно этот одиннадцатый электрон, главный виновник асимметрии атома, в металле перестает быть постоянно связанным с данным атомом. Благодаря способности валентных электронов переходить с места на места асимметрия металлических атомов стирается. В этом основная характерная черта металлической связи между атомами.

Среди различных структур металлов, следующих этому правилу, мы встречаем три типа пространственных кристаллических решеток.

а) Пространственно-центрированный куб (рис. 1), металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Fe α , Fe δ , Mo, Ta, W, V, Cr.

б) Куб с центрированными гранями (рис. 2), металлы: Al, Ca, Fe γ , Co β , Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ce β , Ir, Pt, Au, Pb, Th.

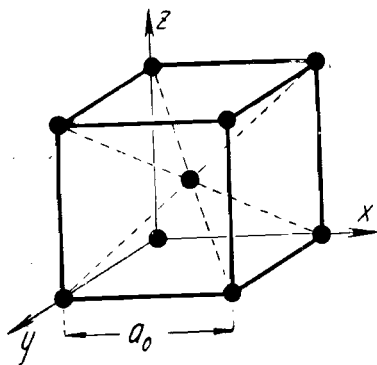


Рис. 1.

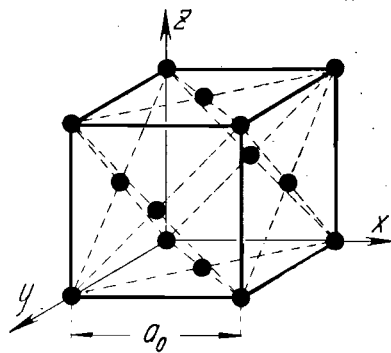


Рис. 2.

в) Гексагональная плотная упаковка (рис. 3), металлы: Be, Mg, Ti, Co α , Zr, Ru, Cd, Ce α , Hf, Os.

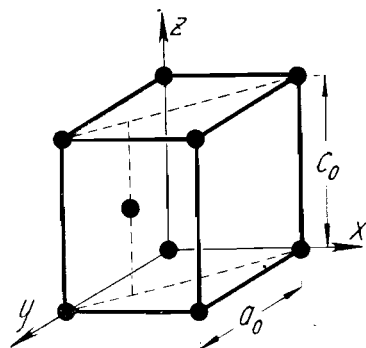


Рис. 3.

В случае а) каждый атом окружен восемью равно-отстоящими соседями, в случаях б) и в) каждый атом окружен двенадцатью соседями.

Некоторые металлы отступают от правила о сферической симметрии. Так, например, Zn хотя и кристаллизуется в системе гексагональной призмы, однако эта призма вытянута не-

сколько вдоль оси, т. е. цинковый кристалл построен как бы не из плотно упакованных шариков, а из эллипсоидов вращения, большая ось (ось вращения) которых совпадает с осью призмы. От сферической симметрии отступают и графит С, а также Si, Mn,

Ga, Ge, In, Sn, As, Se, Sb, Te, Hg, Tl и Bi. В этих металлах индивидуальность атомов выступает весьма отчетливо. Так, например, в графите каждый атом соединен с тремя соседями, в висмуте — с пятью соседями и т. д. Марганец обнаруживает чрезвычайно сложную структуру, причем он может существовать в трех различных модификациях. Большая часть из этих аномальных металлов является „плохими“ металлами: будучи при обычных температурах плохими проводниками тепла и электричества, некоторые из них при очень низких температурах становятся „сверхпроводниками“.

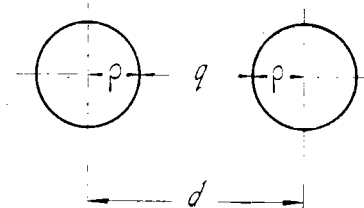


Рис. 4.

Интересно отметить, что металлическое состояние все-же не связано с какой-либо одной определенной структурой. Примером этого обстоятельства могут служить алмаз (С) и кремний (Si). Оба они кристаллизуются в одной и той же системе (тетраэдрической), однако алмаз является совершенным диэлектриком, между тем как Si является металлом.

Нижеследующие данные позволяют судить о том в какой степени плотно упакованы атомы в металлах.

Для этого мы сравним между собой (таблица I) расстояние d между центрами ближайших атомов и диаметр 2ρ остова атома (т. е. атома, лишенного валентных электронов). Данные для 2ρ получены из теоретических расчетов Паулинга. Величина $q = d - 2\rho$ есть расстояние между электронными оболочками соседних атомов (рис. 4).

Весьма замечательно, что во всем столбце I группы (Li, Na, K, Rb и Cs) q имеет примерно одну и ту же величину и, кроме того, в строке периодической системы у Na, Mg и Al q также сохраняют довольно точно свое значе-

ние. Это служит лишним доказательством потери индивидуальности валентных электронных орбит.

Т а б л и ц а I.

Элементы	$2p \times 10^8 \text{ см}$	$d \times 10^8 \text{ см}$	$q = (d - 2p) \times 10^8 \text{ см}$
Li	1,20	3,03	1,83
Na	1,90	3,72	1,82
K	2,66	4,50	1,84
Rb	2,96	4,93	1,97
Cs	3,38	5,30	1,92
Mg	1,30	3,22	1,92
Ca	1,98	3,97	1,99
Al	1,0	2,86	1,86
Cu	1,92	2,54	0,62
Ag	2,52	2,884	0,364
Au	2,74	2,875	0,135

Юм-Розери пытался установить связь между расстоянием d и свойствами валентных орбит. Полученная им эмпирическая закономерность имеет следующий вид:

$$\frac{d}{n-1} = \left(\frac{1}{az} \right)^x,$$

где n — главное квантовое число валентных орбит, a и x — константы, характерные для данной группы металлов, а z — заряд атомного ядра. Юм-Розери принимает $x = \frac{1}{3}$.

Американский физик Паулинг подсчитал теоретически расстояния между атомами на основании атомных констант и получил сходный с Юм-Розери результат (работа эта не опубликована). Однако, поскольку нельзя утверждать, что в металлическом кристалле или жидкости валентные электроны сохраняют те свои состояния, которые их отличали в отдельных атомах,

постольку такие расчеты не могут претендовать на большую точность. Исследование оптических свойств и связи электронов в металлах должно пролить свет на эту проблему.

3. Сплавы. Металлы обладают способностью образовывать между собою сплавы. При этом сплавы могут быть двух типов: А) смешанные кристаллы и В) эвтектики.

В случае смешанных кристаллов каждый монокристаллик сплава содержит в себе металлы, входящие в сплав (компоненты) в одной определенной концентрации.

В случае эвтектики о монокристалле сплава говорить не приходится, кусок сплава представляет собою агрегат крепко сцепленных между собою мельчайших кристалликов отдельных металлов.

Различие между А) и В) обычно легко устанавливается непосредственно микроскопическим исследованием. Детали образования сплавов, их структуры, их фазовые превращения до сего времени изучены главным образом в отношении сплавов, состоящих из двух компонент.

Вопрос об образовании сплавов находится еще на столь низкой степени развития, что совершенно неизвестны точные законы, которые определяют смешиваемость металлов между собою. Судя по данным Вефера относительно растворимости различных металлов в железе, можно думать, что хуже всего растворяются в нем те металлы, атомы которых велики по сравнению с атомами самого железа, и лучше всего в нем растворяются атомы с наименьшим объемом. Однако соотношение атомных размеров повидимому не является единственным критерием способности смешивания, поскольку обычно для данной пары металлов имеется лишь определенный диапазон взаимных концентраций, внутри которого возможно образование смешанных кристаллов.

При образовании смешанных кристаллов различаются следующие типы:

I тип. Сплав кристаллизуется в системе, аналогичной одному из входящих в сплав металлов.

II тип. Сплав кристаллизуется в системе, отличной от систем его компонент.

В обоих типах могут иметь место случаи а) и б):

а) Атомы компонент расположены на определенных интервалах друг от друга, при чем атомы различных сортов правильно чередуются по какому-либо порядку („сверхструктура“).

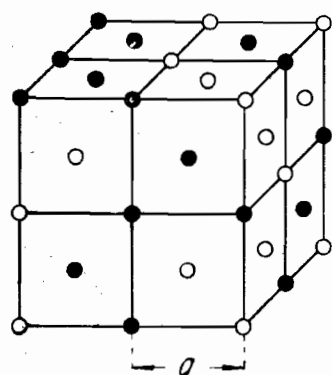


Рис. 5.

б) Атомы хотя и расположены на определенных интервалах, но чередование атомов различных сортов совершенно беспорядочно. При этом можно различать два типа сплавов б):

б') Атомы компонент замещают друг друга в решетке, т. е. структурно эквивалентны (рис. 5).

б'') Атомы одной из компонент внедрены между атомами другой компоненты.

Согласно принятой терминологии, сплавы типа I именуются „твердыми растворами“; обычно твердые растворы имеют место в значительном диапазоне концентраций. При некоторых концентрациях, соответствующих стехиометрическим соотношениям, возникают сплавы типа I, а) и типа II, а) Сплавы типа II, а) уже издавна именовались „соединениями“, открытые недавно лишь сплавы типа I, а) в большинстве курсов носят название „упорядоченных твердых растворов“. Однако такое название весьма мало обосновано; сплавы типа I, а) по имеющимся данным характеризуются столь специфическими физическими свойствами, что мы с полным правом, пользуясь терминологией, установленной в химии, можем их также назвать „соедине-

ниями“. В отличие от сплавов типа II, а) мы предлагаем называть сплавы типа I, а) „изоморфными соединениями“, т. е. соединениями, кристаллическая структура которых изоморфна одной из компонент или даже обоим.

Одним из труднейших вопросов в настоящий момент является вопрос о законах валентности, определяющих образование тех или иных интерметаллических соединений. Здесь до сего времени нет почти никаких разумных представлений. Известно лишь, что соотношения, в которых образуются интерметаллические соединения, не следуют обычно правилам валентности, установленным для обычных химических соединений и вытекающим из периодической системы Д. И. Менделеева.

Изучение ряда сплавов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn и др. показало, что при определенных соотношениях в каждой из этих систем возникают соединения, названные соответственно β , γ и δ . При этом β -фаза имеет решетку пространственно-центрированных кубов. γ -фаза, хотя и кристаллизуется в кубической системе, но обладает крайне сложной структурой, в ней элементарная ячейка кристаллической решетки содержит огромное число атомов (например в латуни Cu_5Zn_8 —52 атома в ячейке). δ -фаза кристаллизуется в гексагональной системе.

Ниже приведены химические формулы сплавов типа β , λ и δ .

β -тип.

CuZn ; Cu_3Al ; Cu_5Sn ; CuBe ; AgMg ; AgZn ; AgCd ; AgLi ; AuZn ; CoAl ; NiAl ; FeAl ; PdCu .

γ -тип.

Cu_5Zn_8 ; Cu_5Cd_8 ; Cu_9Al_4 ; $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$; Cu_5Hg_8 ; Ag_5Zn_8 ; Ag_5Cd_6 ;

Ag_5Hg_8 ; Au_5Zn_8 ; $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$; $\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$.

δ -тип.

CuZn_3 ; Cu_3Sn ; Cu_3Sb ; CuBe_3 ; Cu_3Ge ; AgZn_3 ; AgCd_3 .
 Ag_5Al_3 ; Ag_3In ; Ag_3Sn ; Ag_3Sb ; AuZn_3 ; AuCd_3 ; Au_5Al_3 ; Au_3Hg .

Юм-Розери заметил, что сплавы одного и того же типа характеризуются не только кристаллической структурой, но и определенным соотношением между числом валентных электронов в атомах компонент и числом атомов.

Мы приводим прежде всего известные нам из атомных свойств числа валентных электронов у соответствующих атомов:

$\text{Cu} - 1$; $\text{Ag} - 1$; $\text{Au} - 1$; $\text{Zn} - 2$; $\text{Cd} - 2$; $\text{Hg} - 2$; $\text{Be} - 2$;
 $\text{Mg} - 2$; $\text{Al} - 3$; $\text{Sb} - 5$.

Основываясь на этих данных, получаем для некоторых сплавов таблицу II.

Следующее обстоятельство важно отметить. Нам неизвестно число валентных электронов у атомов Fe, Ni, Co, Pt, Pd. Если попытаться определить это число на основании правила Юм-Розери из химической формулы сплава, то получается, что у этих атомов число валентных электронов n_e равно нулю. Этот результат не согласуется с нашими сведениями о химических свойствах этих атомов, дающих и одно- или двух- и трехвалентные соединения. Повидимому дело заключается в том, что существенными для строения сплава являются те валентные электроны, которые, отщепляясь от атомов, превращаются в свободные электроны. Можно думать, что Fe, Co, Ni, Pd, Pt появляются в этих сплавах в виде нейтральных атомов, не вносящих своих электронов в „общий котел“ металла. Более глубокое исследование свойств этих сплавов должно выяснить этот вопрос. Не исключена возможность, что в данном случае классификация неправильна. Во всяком случае правило Юм-Розери

ТАБЛИЦА II.

Сплавы	Число валентных электронов n_e	Число атомов n_a	Отношение $\frac{n_e}{n_a}$	
β -тип {	CuZn	3	2	$\frac{3}{2}$
	Cu ₃ Al	6	4	$\frac{3}{2}$
	Cu ₅ Sn	9	6	$\frac{3}{2}$
	Ag ₃ Al	6	4	$\frac{3}{2}$
γ -тип {	Cu ₅ Zn ₃	21	13	$\frac{21}{13}$
	Cu ₅ Cd ₈	21	13	$\frac{21}{13}$
	Cu ₉ Al ₄	21	13	$\frac{21}{13}$
	Cu ₃ Sn ₈	63	39	$\frac{21}{13}$
δ -тип {	CuZn ₃	7	4	$\frac{7}{4}$
	Cu ₃ Sn	7	4	$\frac{7}{4}$
	Au ₅ Al ₃	14	8	$\frac{7}{4}$

содержит в себе зерно истины, и одной из важнейших проблем является сейчас разгадка его физического смысла.

В главе о магнитных свойствах мы дадим некоторые новые представления о механизме образования сплавов расширяющие данную здесь картину. Заметим лишь, что изучение магнитных свойств на ряду со структурой должно повидимому далеко продвинуть вперед исследование природы сплавов.

Мы здесь не остановимся на сплавах, в которых одною из компонент является металлоидный элемент, как-то: S, B, C, N и т. д. Сплавы эти частично имеют металлический характер. Они еще сравнительно мало изучены, если не считать системы железо-углерод. Некоторые из них мы рассмотрим в главе о магнитных свойствах.

4. Фазовые превращения в металлах. Очевидно, что на практике переходы металла из одной фазы в дру-

9892

гию должны играть очень существенную роль, поскольку они всегда сопровождаются значительным изменением физических свойств. Динамика этих переходов в чистых металлах изучена еще крайне плохо. В сплавах эта проблема играет совершенно исключительную роль, ибо она связана непосредственно со всеми процессами термической обработки. Эта область вопросов лежит на грани химии. Кинетика химических реакций — наука еще крайне молодая, и ею до сих пор охвачены главным образом газовые реакции. Фазовые превращения в металлах представляют собою одну из труднейших задач химической физики и до сих пор еще почти не подвергались теоретической разработке.

В силу требований со стороны практики, фазовые превращения за последнее время подвергались детальному опытному изучению с различных сторон именно на сплавах, и притом нередко на весьма сложных из них (углеродистая сталь, латунь, алюминиевая бронза). Процессы, исследовавшиеся до сего времени, были двух типов: во-первых, исчезновение упорядоченной структуры, во-вторых, распад соединений типа II, а) и, в-третьих, распад твердых растворов.

Было выяснено, что некоторые „изоморфные соединения“, будучи нагреты выше определенной температуры, обычно легко распадаются, превращаясь в неупорядоченный твердый раствор. Если быстро охладить (закалить) этот раствор, то его можно сохранить и при низких температурах. Наоборот, медленное охлаждение способствует установлению равновесия, металлы как бы химически реагируют друг с другом и вновь появляется на сцену „изоморфное соединение“.

Охлаждая сплав Au-Cu (50% атомн.) с различными скоростями, Делингеру и Графу удавалось непосредственно проследить, как постепенно в отдельных частях поликристаллического агрегата устанавливалась упорядоченная структура.

Горский таким же путем исследовал постепенное исчезновение упорядоченного состояния при нагреве 50% сплава Au-Cu выше 367°C . По данным Горского ход разрушения упорядоченной структуры с ростом температуры свидетельствует о том, что разрушение порядка, вызванное тепловым движением в одном месте, влечет за собою аналогичный процесс в соседних местах. Вследствие этого, по мере роста температуры, разрушение упорядоченной структуры происходит все сильнее и сильнее. Кривая исчезновения „порядка“, в зависимости от температуры, все увеличивает свою крутизну, напоминая собою кривую исчезновения ферромагнетизма около точки Кюри (рис. 6).

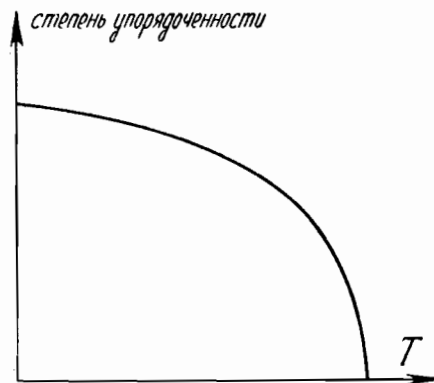


Рис. 6.

Особо внимательно изучался распад так называемого аустенита. Дело в том, что растворов углерода в кристаллах $\text{Fe } \alpha$ не существует, между тем известно существование раствора C в $\text{Fe } \gamma$ (аустенит). Если теперь охладить аустенит, то Fe перейдет в модификацию α и C должен выпасть из раствора. При медленном охлаждении выпадают соединения Fe_3C (цементит) и $\text{Fe } \alpha$. Наоборот, при быстром охлаждении (закалке) углерод не успевает уйти из железа из-за малой скорости диффузии, и возникает ряд промежуточных стадий (мартенсит): решетка $\text{Fe } \alpha$, искаженная застрявшими в ней атомами C .

Исследования Г. В. Курдюмова и Закса показали, что вновь возникшие кристаллы мартенсита вполне определенным образом ориентированы относительно исходных

кристаллов аустенита. Работы, произведенные сотрудниками Г. В. Курдюмова в Ленинграде по исследованию процессов распада самых различных твердых растворов, устойчивых лишь при высоких температурах, обнаружили ту же характерную черту, т. е. ряд вполне определенных возможных ориентаций новой фазы в отношении исходной.

Перестройка всей решетки в новый структурный тип в этих случаях повидимому происходит с огромной скоростью. Обмен местами у атомов однако происходит весьма медленно (со скоростью диффузии). Поэтому например, переход чистого Fe из γ в α происходит невероятно быстро, и промежуточные стадии заметить невозможно, наоборот, переход аустенита в мартенсит происходит весьма медленно и допускает закалку. Первый процесс — процесс перестройки решетки — повидимому, как показали исследования, происходит почти одновременно в целой значительной области одного зерна. Этот „когерентный“ процесс, в котором участвуют одновременно многие десятки тысяч атомов, аналогичен двойникованию кристалла и напоминает собою взрыв.

Вопрос о механизме, т. е. о динамике фазовых превращений, как видно, изучен еще весьма слабо.

Еще почти отсутствуют попытки построения количественной теории этих процессов, а все имеющиеся в литературе предположения и гипотезы носят почти исключительно описательный характер.

5. Структура жидких металлов. Структура жидких металлов исследована до последнего времени еще очень слабо. Несколько авторами ставился вопрос: не имеется ли в жидкости правильного расположения металлических атомов? Исследования Кеезома над K и Na, исследования Дебая и Менке над Hg показывают, что в совершенно расплавленном металле отсутствует всякая структура.

Рентгенограммы ртути на первый взгляд давали

какую-то периодичность расположения, которая при ближайшем рассмотрении свидетельствовала лишь о том, что в жидкости атомы стремятся к наиболее плотной упаковке подобно шарам, плотно уложенным в ящике. Исследование жидкого галлия не дает полной уверенности в отсутствии упорядоченности. Повидимому в металлах, находящихся при температуре, слегка лишь превышающей температуру плавления, имеются уже зародыши упорядоченной структуры — зародыши будущих кристаллов. В самом деле, Гетц и Граф произвели следующий опыт. Взяв монокристалл Bi, они осторожно, без перемешивания, расплавляли его и затем охлаждали. При этом новый монокристалл оказывался ориентированным так же, как и исходный, иными словами при плавлении сохранялся порядок и в жидком состоянии. Опыт удавался в том случае, если температура жидкости не была слишком высока. Делингер указывает также, что при застывании сильно нагретого жидкого Al или Cd получаются большие зерна; при нагревании до более низкой температуры, наоборот, проявляются бесчисленные зародыши, плавающие в жидкости, и возникают мелкие зерна.

Такие „зародыши“ должны вероятно существовать в жидкости у свободной поверхности, около стенок сосуда или около поверхности пылинок и других посторонних частиц, где вследствие сил взаимодействия должна появляться почти кристаллическая структура. Именно поэтому пылинки способствуют кристаллизации, являясь как бы зародышами кристалла. К сожалению вопрос этот до сих пор экспериментально не решен. Структура жидких сплавов до сих пор не изучена¹⁾. Возможно, что исследование их прольет свет на механизм образования соединений, ибо таким образом

¹⁾ Только что законченные исследования в лаборатории Д. Л. Талмуда показывают, что свободная поверхность жидкой ртути в самом деле имеет кристаллическое строение.

удастся получить структуру отдельных молекул. Надо заметить, что некоторые сплавы, как например KNa, можно легко перегонять. Следовательно даже в газообразном состоянии должны существовать молекулы некоторых интерметаллических соединений.

ЛИТЕРАТУРА.

W. Dehlinger. Roentgenforschung in der Metallkunde. Ergebnisse der exakt. Naturwissenschaften, том X, 1932 (там же подробно дана литература).
J. D. Bernal. The structure of metals. Fortschritte der Roentgenforschung, Leipzig, 1931.

Г. В. Курдюмов. Термическая обработка стали в свете рентгенографических исследований. Вестник металлопромышленности № 9, стр. 40, 1932.

W. Hume-Rothery. The metallic state. Oxford, 1932.

Глава II.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ.

6. Общие соображения. Контактный потенциал.

Мы уже выше указывали, что „металличность“ обусловлена особыми условиями связи валентных (т. е. внешних) электронов металлических атомов. Когда из пара конденсируется жидкий или твердый металл, электроны, движущиеся внутри атомов, прочно связанные и не участвующие в химических процессах, продолжают двигаться примерно так же, как они двигались внутри изолированных атомов пара. Движение же валентных электронов повидимому претерпевает значительные изменения. Мы не знаем еще сейчас в точности, какова динамика и кинематика валентных электронов металла. Этот вопрос может быть пока рассмотрен только чисто энергетически. Для нас существенно знать, какова прочность связи валентных электронов с массой металла. Анализ экспериментальных результатов в этом отношении позволит нам установить основные черты внутреннего устройства металлических тел.

Прочность связи электрона в атоме измеряется, как известно, той работой, которую надо совершить, дабы удалить данный электрон из атома на бесконечное расстояние от него, т. е. на такое расстояние, что взаимодействие между данным атомом и данным электроном уже практически равно нулю.

Это понятие о прочности связи может быть разумеется распространено и на целый комплекс атомов, каким является металл, причем прочность связи здесь мы будем измерять работой удаления электрона из металла на бесконечное от него расстояние. Работа удаления электрона проводимости из металла, будучи выражена в электрических единицах, определяется „контактным потенциалом“.

Существование определенного контактного потенциала для каждого металла является причиной эффекта Вольта — электризации металлов при их взаимном соприкосновении. Если два металла A и B (предварительно их соединив с землей на короткий срок) привести в соприкосновение друг с другом, то в виду различия их контактных потенциалов $K_A > K_B$ электроны частично переходят из металла B в металл A так, что в месте соприкосновения потенциалы выравниваются. Если теперь разъединить металлы друг от друга, то проявится избыток электронов в металле A и недостаток их в металле B . Это и есть явление Вольта: металл A будет заряжен отрицательно, а металл B положительно. Если теперь взять разомкнутую цепь, состоящую из двух половинок A и B , то между ними в месте размыкания должна существовать „контактная разность потенциалов“ K_{AB} . Величина K_{AB} очевидно не зависит от того, будет ли в месте соприкосновения A и B находиться один или несколько промежуточных металлов C , D , E и т. д. Существенно лишь, чтобы в том месте, где цепь разомкнута, против конца A находился конец B . Естественно, что если здесь в разомкнутой части металл A или металл B покрыть пленкой иного металла C , D , E и т. д., то вместо K_{AB} мы получим K_{AE} , K_{EB} , K_{AD} и т. д. Следовательно контактная разность потенциалов лишь тогда будет равна K_{AB} , когда поверхности A и B будут безукоризненно чисты. В этом и заключается трудность экспериментальных исследований.

Контактная разность потенциалов измеряется обычно

следующим способом. Берутся металлы A и B в виде изолированных друг от друга пластинок конденсатора. Одна из пластин (например A) присоединяется к паре квадратов электрометра, а вторая пластина (B) к потенциометру, через посредство которого от постороннего источника электродвижущей силы может быть сообщен любой потенциал. Пластины предварительно заземляются на короткое время. Затем A приключается к электрометру, а B к потенциометру. Если теперь начать сближать или удалять друг от друга пластины A и B , то емкость конденсатора будет меняться, и на электрометре будет появляться заряд вследствие наличия K_{AB} между A и B . Меняя посредством потенциометра потенциал пластинки B , можно наконец скомпенсировать величину K_{AB} , и тогда перемещение пластин не вызовет смещения электрометра. Таким образом можно измерить разность потенциалов K_{AB} . Этот способ измерения может быть проведен в наилучшем вакууме, таким путем можно обеспечить действительную чистоту поверхностей изучаемых металлов. Необходимо отметить однако, что систематических исследований контактного потенциала (в действительно чистых условиях) крайне немного. Если в отношении элементов мы еще имеем кое-какие данные, то в отношении сплавов экспериментальных данных нет. Мы не знаем вовсе, как меняется контактный потенциал при сплавлении различных металлов, при изменении их агрегатного состояния, при изменении модификации, под влиянием температуры и давления, как влияет кристаллографическая ориентация. Причина отсутствия этого рода исследований заключается не только в трудности исследования, но и главным образом в том, что современная теория еще не знает, как использовать эти данные. Нам представляется, что контактный потенциал должен в дальнейшем стать одной из важнейших констант металла, ибо именно он определяет собою прочность связи

электрона с металлом. И вероятно в дальнейшем эта константа должна нам дать ряд очень ценных указаний относительно наиболее „интимных“ свойств металлов.

Теорию контактного потенциала K на основе современной теории металлов недавно построили И. Е. Тамм и Д. Блохинцев (ранее такого рода теорию в первом приближении дал Я. И. Френкель). Авторы исходили из модели металла, предложенной Зоммерфельдом, согласно которой электроны в металле свободны и ведут себя подобно газу, подчиняющемуся статистике Ферми (см. ниже). Работа удаления электронов W должна быть очевидно равна полной энергии электронов в металле, т. е. сумме потенциальной U и кинетической энергии L . С другой стороны известно, что потенциальная энергия U должна быть равна $-2L$. Откуда

$$eK = W = -L,$$

где e — заряд электрона. При вычислении работы удаления электрона из металла надо очевидно исходить из средней кинетической энергии. Средняя кинетическая энергия в газе Ферми равна

$$eK = \frac{3}{10} \frac{N}{m} h^2 \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}},$$

где N — число Авогадро, n — число свободных электронов в 1 см³ металла. Подставляя численные значения, получим

$$K = 15,6 \left(\frac{z}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ вольт},$$

где z — число свободных электронов, приходящихся на 1 атом, V — атомный объем.

Как мы увидим ниже, K может быть измерено на основании данных фотоэлектрического или термоионного эффекта. Зная таким образом K , можно сравнить экспериментальные значения с вычисленными. Если принять,

для щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), что $z = 1$, то вычисленные значения K получаются правильными по порядку величины, причем теория передает наблюдаемое убывание величины K от Li к Cs. Однако для Li совпадение много лучше, чем для Cs. Как мы увидим далее, почти все теоретические значения, вычисленные из Зоммерфельдовской модели, ближе всего к истине для Li. Для металлов Cu, Ag, Au согласие с теорией контактного потенциала весьма недостаточное, а для металлов высшей валентности вычисление затрудняется незнанием числа z .

Из молекулярной физики известно, что удаление электрона из атома может осуществляться самыми различными путями:

- 1) ударом посторонней быстро летящей частицы об атом — ионизация;
- 2) светом, вырывающим электрон из атома — фотоэлектрический эффект.

В опытах с ионизацией атом бомбардируется электронами, которые пробежали некоторую заданную разность потенциалов V и тем самым приобрели необходимую для ионизации скорость. Если электрон заряда e пробежал разность потенциалов V ; то очевидно он получил кинетическую энергию

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = eV.$$

Минимальная разность потенциалов, при которой электрон еще способен ионизовать атом, именуется „ионизационным потенциалом“ $V_{\min}$

$$V_{\min} = \frac{E_{\min}}{e} \text{ (в вольтах).}$$

В случае воздействия света прочность связи электрона измеряется энергией светового кванта наименьшей частоты, достаточной для вырывания электрона. Энергия кванта

света равна, как известно, $h\nu$, где h — универсальная Планковская постоянная, равная $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек., а ν — частота колебаний данного света¹⁾. Эта энергия не зависит от интенсивности или яркости света. Иначе говоря, современная физика считает, что всякий источник света определенной длины волны (или частоты) испускает световую энергию целыми порциями — квантами, каждый из которых обладает энергией $h\nu$, а интенсивность источника измеряет лишь число еже-

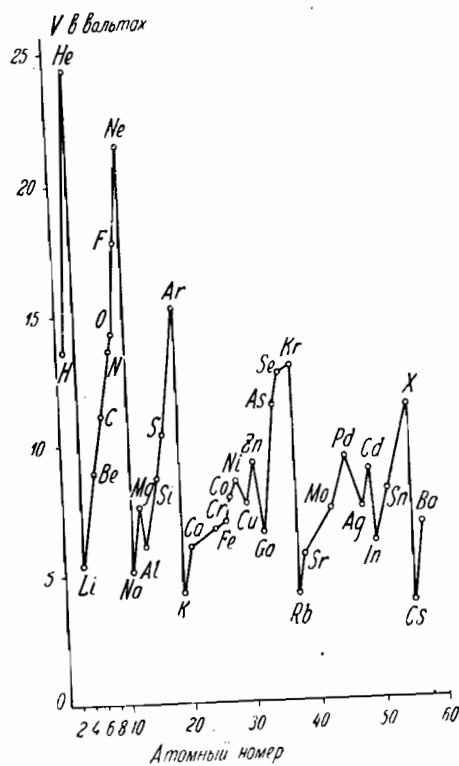


Рис. 7.

Мы в настоящий момент имеем вполне достоверные сведения о $V_{\min}$ и соответственно $\nu_{\min}$ (обычно пишут V_0 и ν_0) для атомов в парообразном состоянии (рис. 7).

Совершенно так же можно было бы изучать прочность связи электронов в металлах. Однако, здесь самые

¹⁾ Если c — скорость света, λ — длина волны света, то $\nu = \frac{c}{\lambda}$; таким образом энергия светового кванта обратно пропорциональна длине волны света.

явления фотоэффекта и особенно ионизации протекают много сложнее, и определение из них V_0 практически невыполнимо почти, а измерение ν_0 представляет значительные трудности.

Помимо ионизации ударами электронов (или других заряженных частиц), известно явление так называемой тепловой ионизации, т. е. самопроизвольной ионизации атомов в парах при высокой температуре. Ее очевидно можно рассматривать как результат взаимных столкновений атомов между собою при тепловом движении. Здесь условием ионизации является очевидно достаточная кинетическая энергия E_0 атомов.

Термическая ионизация наблюдается и у металлов и носит название термоионного эффекта (или явления Ричардсона). Под влиянием нагрева металл начинает испускать электроны. Процесс термической ионизации, как происходящий от взаимных столкновений атомов, представляет собою весьма сложное явление. Определение прочности связи в этом случае вытекает из детального рассмотрения самого процесса.

Мыслима очевидно ионизация как атома так и металла без воздействия квантов света или удара электронов или атомов — непосредственно электрическим полем. В самом деле, если электроны держатся внутри атома, молекулы, следовательно, и внутри металла электрическими силами, то электрические же силы способны вырвать электрон из молекулы или из металла. В парах таким путем происходит перезарядка атомов и ионов при столкновениях атомов с ионами. В момент столкновения атом находится в сильном электрическом поле иона. Из металлов также удастся вырывать электроны посторонним электрическим полем. Изучение процесса удаления электрона из металла электрическим полем представляет собою также одну из возможностей выяснения вопроса о прочности связи электрона.

7. Фотоэлектрический эффект. Основным условием изучения испускания электронов металлами под действием света является естественно отсутствие каких-либо препятствий при выходе и дальнейшем полете вылетевшего электрона. Такими препятствиями могут быть, во-первых, посторонние вещества на поверх-

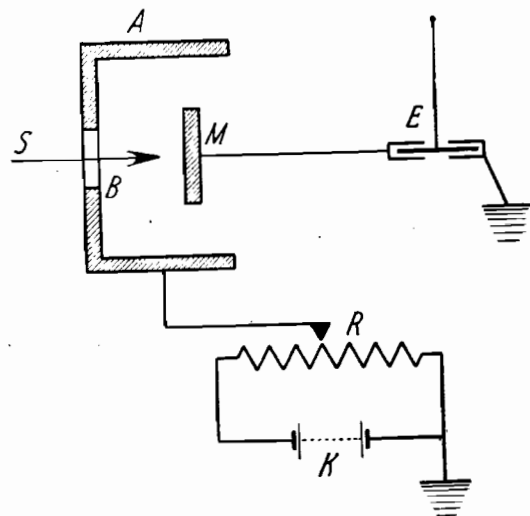


Рис. 8.

ности металла и, во-вторых, среда, окружающая металл. Следовательно необходимо изучить фотоэлектрический эффект на металлах, обладающих безукоризненно чистой поверхностью и помещенных в наилучший вакуум. До самого последнего времени техника очистки поверхности и техника получения вакуума не была столь высока, чтобы отвечать предъявленным требованиям и поэтому лишь немногие из произведенных многочисленных исследований фотоэффекта дают нам существенный материал о свойствах данного металла. Экспериментальные исследования, во-первых, установили характерные за-

кономерности самого явления и, во-вторых, собрали значительное число данных о роли различных примесей как на поверхности, так и внедряющихся в поверхность.

Типичная установка для исследования фотоэффекта изображена схематически на рис. 8. Здесь \$M\$ — исследуемый металл, соединенный с квадрантным электрометром \$E\$ (одна пара квадрантов заземлена). Против \$M\$ расположен анод \$A\$, имеющий отверстие \$B\$ для луча света \$S\$. Между \$A\$ и \$M\$ можно по произволу создавать любое электрическое поле при помощи батареи \$K\$ и потенциометра \$R\$. Во всех новейших наиболее тщательных опытах \$M\$ и \$A\$ заключались в сосуд, в котором создан наилучший вакуум. Произведенные многочисленными исследователями опыты установили следующие законы фотоэффекта.

а) Число вылетающих электронов. Число вылетающих электронов зависит от природы изучаемого металла и для данного металла растет с уменьшением длины волны \$\lambda\$ падающего света. Очевидно электроны света, заимствуют энергию от, падающего на металл. Часть этого света отражается металлом, часть рассеивается и часть поглощается. Электроны фотоэффекта вылетают за счет поглощенной части света. Если вычесть из энергии света, падающего от источника, энергию света отраженного или рассеянного поверхностью металла, то можно определить коэффициент полезного действия световой энергии. Оказывается, что этот коэффициент резко возрастает с уменьшением длины волны несмотря на то, что при одном и том же значении поглощенной энергии \$E\$, число квантов тем меньше, чем меньше длина волны ¹⁾.

¹⁾ Энергия кванта $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Число квантов $p = \frac{E}{h\nu} = \frac{E}{hc}\lambda$.

Если отнести число вылетающих электронов к числу поглощенных квантов света, то тогда обнаруживается, что вероятность вылета тем значительнее, чем больше энергия, сосредоточенная в одном кванте (см. таблицу III для платины).

Т а б л и ц а III.

Длина волны в $\mu\mu$	224	230	254	280	302
Число поглощенных квантов на один вылетевший электрон	1 270	1 730	3 190	13 560	249 300

Эта закономерность остается однако безусловно верной лишь для неполяризованного света или для света поляризованного перпендикулярно к поверхности металла. Если же применять свет, поляризованный параллельно к поверхности металла, то (по крайней мере у некоторых металлов) вместо этого нормального роста эффекта с уменьшением длины волны наблюдается „селективный“ (избирательный) эффект.

Отличительной чертой селективного эффекта является наличие максимума эффекта при некоторой определенной длине волны λ_s . На рис. 9 приведена зависимость N — количества вылетающих фотоэлектронов — от λ (для Na) для селективного и нормального эффектов.

На рис. 10 дана зависимость N от λ при различных углах φ (между плоскостью поляризации и поверхностью металла).

При некоторой λ_{max} (или ν_{min}) как нормальный, так и селективный фотоэффект замирает.

До сих пор наличие селективного эффекта было с несомненностью обнаружено у Li, Na, K, Rb, Cs и сплавов щелочных металлов друг с другом. При этом заме-

чительно то, что селективный эффект наблюдается как в твердых, так и в жидких металлах, т. е. повидимому он не связан с кристаллической структурой. К сожалению до сих пор нет исследований над ходом изменения λ_s при переходе через точку плавления. В таблице III-а даны значения для λ_s в $\mu\mu$ для ряда металлов и их сплавов.

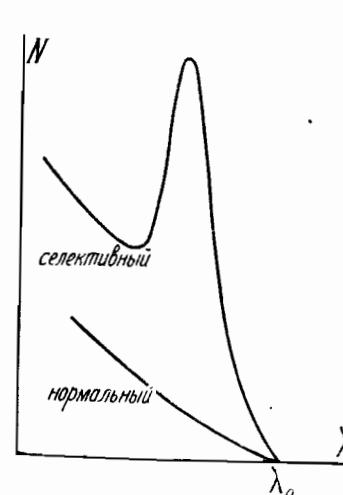


Рис. 9.

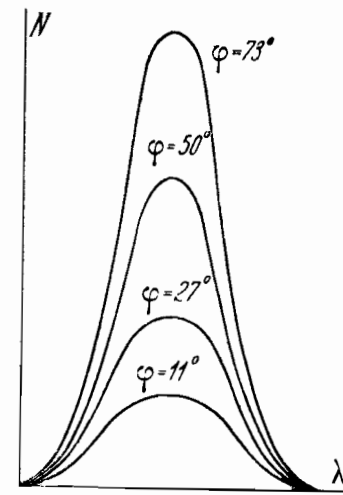


Рис. 10.

Т а б л и ц а III-а.

Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Sr	Ba	Al
280	340—350	410—440	460—470	480—550	250	340	280	215
KNa	RbNa	RbK	CsNa	CsK	CsRb	KHg	KTl	
390	460	460	480	490	480	380	300	

Многие исследователи полагают, что существование селективного эффекта связано с присутствием слоев адсорбированного газа на поверхности металла. Впервые последовательное изучение этого вопроса было произведено Флейшером и Дембером. Эти авторы тща-

тельно очищали сначала поверхность К, а затем постепенно подвергали его действию газа. Одновременно с исследованием фотоэффекта изучалась отражательная способность металла (для того чтобы иметь возможность отнести эффект к поглощенной металлом энергии). Оказалось, что лишь после 25-дневного пребывания К в пустоте (когда на К несомненно уже осел некоторый слой газа) появлялся „селективный“ эффект. Дальнейшие опыты Флейшера показали, что активным в этом отношении газом является H_2 . Присутствие кислорода в виде примеси к водороду смещает положение максимума.

Характер кривой селективного эффекта сильно напоминает резонанс и поэтому неоднократно пытались связать частоту света, соответствующего максимуму эффекта, с собственной частотой электронов в кристаллической решетке металла. Исходя из предположения (ныне признанного абсолютно неверным), что валентный электрон упруго закреплен в решетке металла, некоторые авторы вычисляли собственную частоту колебаний электронов (Линдеман). Результат получался сравнительно удовлетворительный; тем не менее эти случайно совпадающие расчеты должны быть полностью отвергнуты, тем более, что селективный эффект наблюдается и у жидкого сплава KNa, где рассуждения о решетке неприменимы вовсе.

Результаты исследований Дембера и Флейшера повидимому показывают, что селективный эффект является не столько свойством металла, сколько свойством химического соединения металла и газа. В самом деле, адсорбированный на поверхности слой водорода образует вероятно с прилегающими к нему атомами металла нечто вроде гидрида.

Совершенно новую теорию селективного фотоэффекта предложил Герберт Айвс (Ives). Он обратил внимание специально на селективный эффект, получающийся

с очень тонких слоев щелочных металлов, нанесенных на полированные металлы (Pt, Ag и т. д.). Айвс при этом подчеркнул, что, во-первых, наблюдается селективный максимум при некоторой длине волны света для луча поляризованного параллельно к поверхности и отсутствие такового для луча поляризованного перпендикулярно; во-вторых, фотоэффект для луча поляризованного параллельно значительно больше, чем для луча поляризованного перпендикулярно, причем соотношение этих фототоков значительно больше, чем можно бы ожидать на основании данных о поглощательной способности для обоих лучей. Это второе обстоятельство Айвс назвал „векторным“ фотоэффектом, выделив его из селективного фотоэффекта. Поскольку очевидно фотоэффект происходит в очень тонком поверхностном слое металла, Айвс подробно рассмотрел оптические явления в слое щелочного металла толщиной в несколько атомов. Как известно, столь тонкие слои не могут быть обнаружены оптически, поэтому естественно полагать, говорит Айвс, что луч света проходит через них почти без изменения. Айвс выдвигает на первый план то обстоятельство, что благодаря отражению луча света от платиновой и серебряной основы, на которую нанесен слой щелочного металла, возникают стоячие световые волны. Слой щелочного металла играет здесь примерно такую же роль, как фоточувствительный слой в цветной фотографии. Известно, что фотоэлектроны вылетают из поверхностного слоя лишь некоторой определенной толщины. Число электронов, вылетающих из каждого данного слоя, должно быть очевидно пропорционально амплитуде световых колебаний. При наличии стоячих волн амплитуда световых колебаний меняется в зависимости от того, на каком расстоянии от отражающей поверхности находится данный слой и в зависимости от длины волны падающего света. Естественно при таких условиях ожидать, что

фототок будет зависеть от длины волны падающего света и что при определенной длине волны света эффект будет иметь максимальное значение для данного слоя. Необходимо ожидать с этой точки зрения и определенной зави-

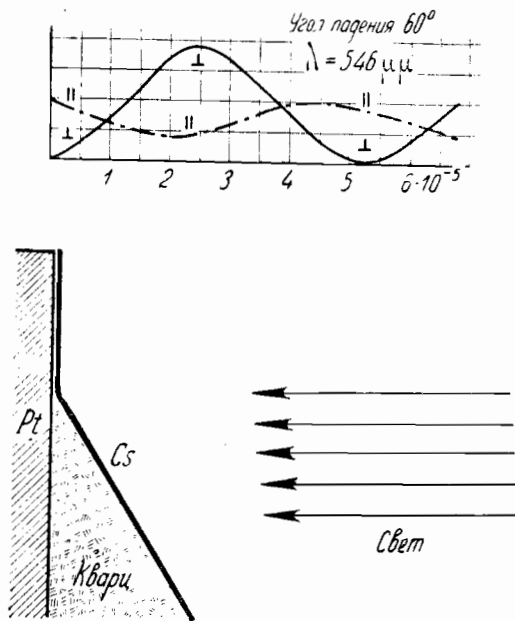


Рис. 11.

симости тока от ориентации плоскости поляризации. Для проверки этой теории Айвс предпринял ряд исследований, из которых наиболее убедительным является следующий опыт. На поверхность полированной платины наносился испарением слой кварца постепенно уменьшающейся толщины (клин), покрывавший часть поверхности (рис. 11). Затем как слой кварца, так и сама свободная поверхность платины покрывались одноатомным слоем цезия. Опыт велся разумеется в превосходном вакууме. Таким образом в различных точках цезиевый слой различно

отстоял от поверхности платинового зеркала: местами он непосредственно прилегал к платине, местами же он лежал на кварце и находился на тем большем расстоянии от платины, чем толще была кварцевая прокладка в данном месте. Расчет позволял заранее определить амплитуду электрического вектора в стоячих волнах, отраженных от платины, в зависимости от расстояния от поверхности платины,

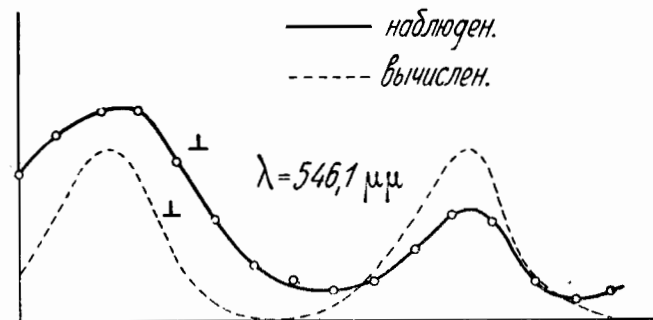


Рис. 12.

ны (см. рис. 11). На опыте же Г. Айвс и Т. Фрай измеряли фототок, освещая последовательно различные точки поверхности. Теория получила в этих опытах полное подтверждение. Некоторые небольшие расхождения количественного порядка между опытом и теорией, найденные Айвсом и Фрайем, могли быть легко объяснены специальными условиями опыта и несовершенством аппаратуры (рис. 12).

Эти замечательные работы Айвса и его сотрудников, с одной стороны, привели к целому ряду практических следствий. На основании теории был разработан новый тип фотоэлементов, в которых основой служит блестящее зеркало из серебра, вместо кварца имеется прозрачный слой окисла серебра, а поверх окиси нанесен тончайший слой цезия. Подбирая соответственно толщину слоя окиси, Айвсу удавалось получить фотоэлементы с заранее заданной характеристикой.

С другой стороны, хотя опыты эти касаются как будто лишь свойств вполне определенным образом построенных поверхностей, тем не менее и сам Айвс полагает, и нам кажется весьма вероятным, что теория имеет гораздо более широкое применение. Повидимому по схеме Айвса можно объяснять очень многие результаты, полученные с селективным фотоэффектом.

Особенно наглядной становится возможность интерпретации селективного фотоэффекта в духе Айвса из опытов Лукирского и Рыжанова. Эти авторы крайне тщательно исследовали роль водорода в появлении селективного фотоэффекта с калия и строение поверхностей, дающих этот эффект. Путем многочисленных опытов, на которых мы к сожалению не можем останавливаться, они показали, что селективным фотоэффектом обладают поверхности, в которых между наружным одноатомным слоем и калиевой же основой находится слой адсорбированного водорода. Они обнаружили селективный эффект также в тех случаях, когда между наружным калиевым слоем и основой имелось несколько последовательно чередующихся тонких слоев калия и водорода. Можно думать, что здесь прокладка из гидрида калия имеет существенное значение в духе теории Айвса. Аналогичным путем Айвс трактует и опыты Фурмана с калием, в которых существенную роль для появления селективного эффекта играли слой парафина и нафталина. Повидимому здесь могли образовываться парафиновые или нафталиновые прослойки между калиевой основой и поверхностным одноатомным слоем калия.

Таким образом не исключена возможность, что теория Айвса объяснит все многообразие явлений селективного фотоэффекта. Однако в настоящий момент этот вопрос еще далеко не является решенным.

б) Скорости фотоэлектронов. Максимальная скорость электронов, освобожденных светом из металла, зависит от природы металла; для данного металла она растет с уменьшением длины волны света. При освещении металла монохроматическим светом из него вылетают электроны самых различных скоростей.

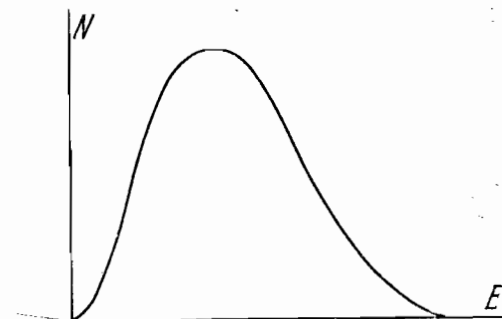


Рис. 13.

На рис. 13 изображена кривая распределения энергий вылетающих электронов. Характер распределения не зависит от длины волны света, от нее зависят лишь абсолютные значения энергий, а следовательно и скоростей. Если представить себе, что электрон, поглотивший световой квант при вылете из металла, должен совершать работу K , то очевидно энергия E электрона после вылета равна

$$E = h\nu - K.$$

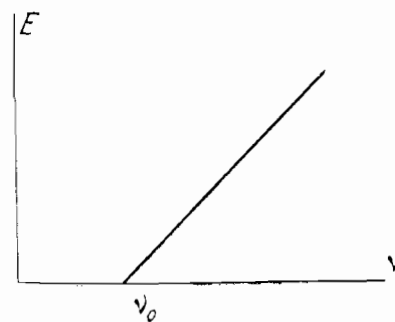


Рис. 14.

Очевидно кривая распределения свидетельствует о том, что различным электронам приходится затрачивать различные энергии K . Значительный

интерес представляют собою электроны, обладающие $E_{\max}$. Зная $E_{\max}$ и $h\nu$, мы очевидно должны получить K_0 —значение наименьшей K для данного металла.

$$E_{\max} = h\nu - K_0.$$

Если нанести $E_{\max}$ как функцию ν , то мы получим прямую линию (рис. 14). Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс дает нам значение

$$\nu_0 = \frac{K_0}{h}; \quad K_0 = h\nu_0.$$

Чем же объясняется кривая на рис. 13? На первый взгляд можно думать, что эта кривая выражает то обстоятельство, что в металле имеются различно связанные электроны с различными K . Но это предположение повидимому неправильно. В самом деле, положение максимума смещается, в зависимости от длины волны падающего света, т. е. если бы это предположение было справедливым, пришлось бы заключить, что при действии света волны λ наиболее вероятны электроны, затрачивающие работу K , а при λ_2 наиболее вероятны электроны, имеющие K_2 . При всякой длине волны света всегда имеются, правда лишь в самом ничтожном количестве, электроны, имеющие $E=0$, для которых $K=h\nu$, где ν —частота падающего света.

Единственное K , не зависящее от длины волны,— это K_0 . Естественно поэтому считать, что работа K_0 есть единственно характерная константа для данного металла, и что следовательно все электроны затрачивают работу K_0 . В таком случае можно заключить, что часть электронов вылетает с энергией $E < (h\nu - K_0)$, но что они по пути сквозь металл теряют часть своей энергии. K_0 представляет собою „контактный потенциал“ металла.

По всей вероятности, пролетая сквозь металл, освобожденные светом электроны отдают часть своей живой силы атомам, с которыми им естественно приходится сталкиваться, т. е. кривая (N, E) выражает собою распределение электронов по глубине слоя, из которого они вылетали. Исходя из этих примерно соображений, Лукирский и Прилежаев выяснили экспериментально

влияние толщины металлического образца на кривую (N, E) . Они исследовали эффект в пленках различной толщины, полученных катодным распылением (от 10^{-6} см до толстых непрозрачных пленок). Их результаты изображены на рис. 15. Кривая I относится к толстым непрозрачным пленкам, II относится к полупрозрачным пленкам того же металла и III описывает результаты, полученные с самыми тонкими прозрачными пленками.

Мы видим, что чем тоньше пленка металла, тем меньше электронов, обладающих $E < E_{\max}$, т. е. число медленных электронов.

Естественно предположение, что эти медленные электроны вылетают из толщи металла и потеряли по пути часть своей энергии. Максимумы кривых I, II, III приближаются к $E_{\max}$ по мере уменьшения толщины металлической пленки. Экстраполируя эти данные, мы заключаем, что для электронов, слетающих с самой поверхности,

$$E = E_{\max}, \quad K = K_0.$$

Правильность интерпретации кривых I, II, III вытекает с наибольшей несомненностью из чрезвычайно изящного контрольного опыта, осуществленного Лукирским и Прилежаевым. Они определили $N=f(E)$ для следующих испускателей: а) толстой непрозрачной пленки платины, б) тонкой прозрачной пленки платины, нанесенной на непрозрачный алюминий и с) тонкой прозрачной пленки платины (нанесенной на практически не фотоэлектрическое стекло).

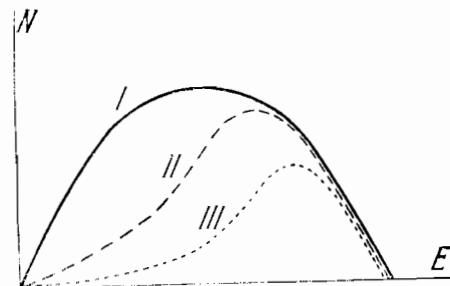


Рис. 15.

Кривые *a* и *c* (рис. 16) относятся друг к другу как приведенные выше *I* и *III*. Кривая *b* показывает, что здесь главная масса электронов вылетает из алюминия (отчего общее число их значительно отличается от эффекта с Pt), но скорости этих глубинных электронов малы. Это электроны заведомо прошедшие сквозь платину и потерявшие свою энергию по пути.

Аналогичное работе Лукирского и Прилежаева исследование тонких слоев произвел Герольд. Этот автор обратил более серьезное внимание на точное значение толщины слоя. Он изучал распределение по энергиям фотоэлектронов, вылетевших из полученных катодным распылением слоев (нанесенных на практически не фотоэлектрический кварц). Исследовались слои: $32 \cdot 10^{-7}$ см, $14 \cdot 10^{-7}$ см, $9 \cdot 10^{-7}$ см, $5,5 \cdot 10^{-7}$ см и $1,9 \cdot 10^{-7}$ см. Оказалось, что кривая (рис. 15) до слоев толщины $5,5 \cdot 10^{-7}$ см. имеет вид *I*. В слоях толщины $5,5 \cdot 10^{-7}$ см и $1,9 \cdot 10^{-7}$ см наступает резкое

уменьшение числа медленных (глубинных) электронов. Из этих измерений можно заключить, что фотоэлектрическое действие света проникает на глубину *d*, причем $5,5 \cdot 10^{-7}$ см. $< d < 9 \cdot 10^{-7}$ см. Пока толщина слоя превосходит *d*, кривая $N=f(E)$ не зависит от толщины.

Единственным обстоятельством, омрачающим ясность и ценность этих опытов, является метод получения пленок. Дело в том, что пленки, полученные катодным распылением, имеют совершенно иное строение, чем обычный металл. Есть основание думать, что они имеют губчатое строение и содержат значительное количество

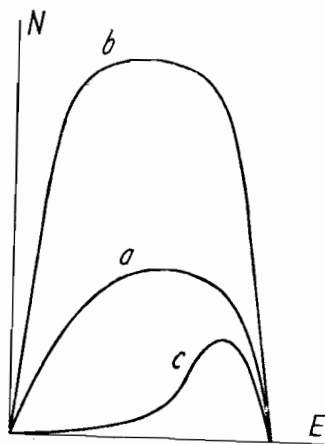


Рис. 16.

газа. Поэтому трудно распространить количественные следствия, выведенные из этих материалов, на металлы обычной структуры. То обстоятельство, однако, что как в опытах Лукирского и Прилежаева, так и в опытах Герольда K_0 не зависело от толщины, свидетельствует о том, что изменение $N=f(E)$ здесь не обусловлено изменением структуры пленки, а лишь ее толщиной, а значит качественные заключения о механизме фотоэффекта не могут вызывать сомнений. Те же опыты на обезгаженных пленках, полученных например испарением, могли бы дать уже вероятно количественно более достоверные сведения.

Вопрос о том, как направлены электроны при вылете из металла в случае селективного и нормального фотоэффекта находит себе некоторое освещение в опытах Юза. Этот автор показал, что в том случае, если электрический вектор световой волны перпендикулярен к поверхности металла, лишь слегка увеличивается число электронов, вылетающих нормально к поверхности. Таким образом селективный эффект не может быть объяснен преимущественным вылетом электронов нормально к поверхности. Как уже указывалось выше, селективный эффект по видимому объясняется особыми свойствами строения поверхности.

с) Красная граница фотоэффекта. Под красной границей фотоэффекта понимают наибольшую длину волны λ_0 (или наименьшую частоту ν_0), способную еще вызвать фотоэффект с поверхности данного металла. Иными словами (как уже сказано было выше), λ_0 (или ν_0) является критерием связи электронов в металле.

Естественно поэтому, что целый ряд экспериментаторов пытались по возможности тщательно измерить эту величину. Определение λ_0 может быть произведено, во-первых, непосредственно, как та длина волны света, при которой фототок стремится к нулю. Однако этот метод

не может являться прецизионным в силу особенностей самой кривой, определяющей ток i как функцию λ света (рис. 17). Положение точки пересечения i с λ сомнительно, нередко кривая i почти асимптотически подходит к оси абсцисс¹⁾. Второй метод определения λ_0 основан на измерении скоростей вылетающих электронов и может быть сделан чрезвычайно точным. Суть этого метода заключается в том, что электрон, вылетающий из металла под действием света частоты ν , обладает энергией

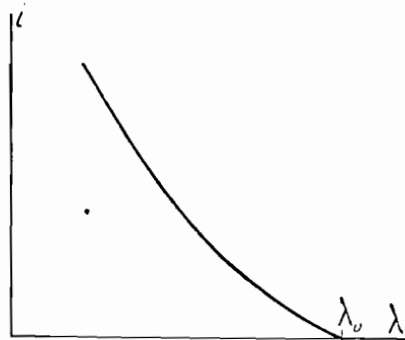


Рис. 17.

где K — работа, затраченная электроном на выход из металла. Выбирая электроны наибольшей энергии $E_{\max}$, мы очевидно имеем

$$E = h\nu - K,$$

где K — работа, затраченная электроном на выход из металла. Выбирая электроны наибольшей энергии $E_{\max}$, мы очевидно имеем

$$E_{\max} = h\nu - K_0 = h(\nu - \nu_0).$$

Для определения $E_{\max}$ применяется так называемый метод задерживающих потенциалов. Между M и A (рис. 8) прилагается электрическое поле V и определяется i как функция V . При таких опытах получаются кривые, изображенные на рис. 18, причем $eV_0 = E_{\max}$. Мы не будем останавливаться на деталях экспериментальной методики, заметим лишь, что точность опыта зависит от того, в какой мере учтены или исключены: 1) влияние электронов, отраженных от A , и 2) влияние рассеян-

¹⁾ Лукирский и Прилежаев нашли, что кривая эта очень близка к параболе, поэтому они наносят i^2 как функцию от λ . Они получают почти прямые линии и их пересечение с λ точно определено.

ного света. Огромную роль играет далее форма электродов M и A , ибо для определения V_0 важно, чтобы поле могло влиять не только на электроны, вылетающие нормально к поверхности металла, но и ле-

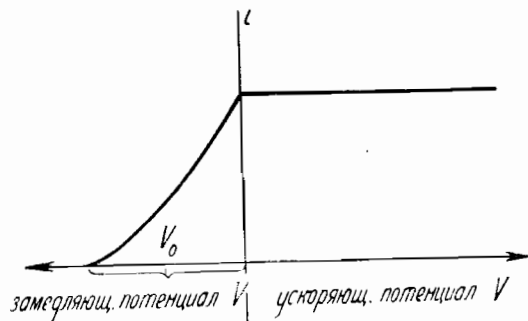


Рис. 18.

тящие под другими углами. Наилучшей схемой является по видимому схема, изображенная на рис. 19, где M в виде маленького шарика помещается внутри сферы A . При этом сфера A сделана из металла, не чувствительного к изучаемой области длин волн. На приложенное поле V между A и M естественно накладывается еще поле V_A (контактная разность потенциалов или разность потенциалов Вольта). Поэтому определение V_0 возможно, лишь если при этом определена и V_A .

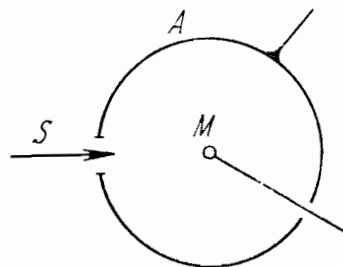


Рис. 19.

Наиболее трудным моментом при измерении λ_0 (или ν_0) является чистота металла и в особенности чистота его поверхности. Наиболее тщательные исследования Дюбриджа показали, что например в Pt ν_0 является чрезвы-

чайно изменчивой величиной. Для того чтобы достигнуть вполне повторяемых, однозначных результатов, Дю-Бридж подвергал *Pt* прогреву до 1250° в течение 300 часов подряд при вакууме порядка 10^{-8} мм ртутного столба. На рис. 20 приведен ход i как функции времени прогрева в этих рекордных исследованиях. При этом λ_0 неуклонно понижалась с 254 $m\mu$ до 196,2 $m\mu$.

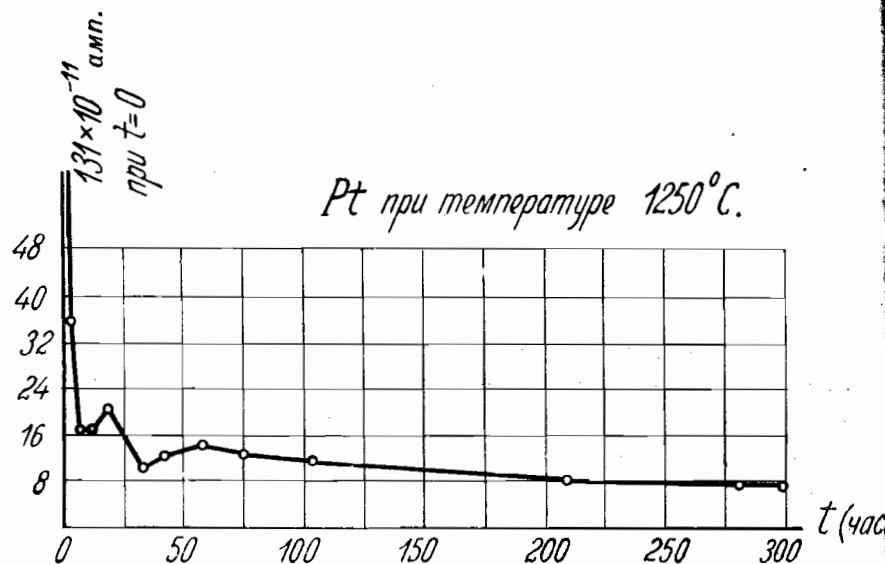


Рис. 20.

В таблице IV приведены наиболее точные значения λ_0 и соответствующего V_0 в вольтах (из расчета $h\nu_0 = eV_0$).

Приведенные в таблице IV данные относятся к наиболее тщательно очищенным и обезгаженным металлам. Значительный интерес представляет собою вопрос, в какой мере изменяется λ_0 с температурой. Во всяком случае это изменение очень ничтожно. По мнению Айвса и Джонсруда изменение λ_0 с температурой происходит только тогда, когда при этом меняется структура по-

верхности. Добавим, с своей стороны, что λ_0 должно меняться еще при переходе вещества в новую фазу. Так, например, мы вправе ожидать постепенного изменения λ_0 при переходе через точку Кюри ферромагнитных металлов, хотя при этом структура и не меняется. Как видно

Таблица IV.

Металл	λ_0 в $m\mu$	V_0 в вольтах	Металл	λ_0 в $m\mu$	V_0 в вольтах
Ag	261,0 (20°C)	4,73	Pd	248,8	4,96
	270,0 (600°C)	4,56	Pt	196,2	6,20
Au	265,0 (20°C)	4,82	Rb	570,0	2,20
	261,0 (740°C)	4,73	Rh	250,0 (20°C)	4,95
Co	290,0 (гексагональн.)	4,25		270,0 (240°C)	4,57
"	300,0 (кубическ.)	4,12	Sn	β 274,0	4,50
Cs	660,0	1,9		γ 282,0	4,38
Fe	262,0	4,72		жидк. $297,5$	4,21
Hg	273,5	4,53	Ta	305,0 (20°C)	4,05
K	550,0	2,25		315,0 (700°C)	3,92
Li	540,0	2,26	W	265,0	4,58
Na	500,0	2,46		257,0	
Ni	246,3	5,01	Zn	372,0 (поликрист.)	3,32
				346,0 (монокрист.)	3,57

из таблицы, агрегатные и аллотропические превращения в Co и Sn сопровождаются изменением V_0 на десятки доли вольта. Наши знания величин ν_0 (или V_0) еще слишком скудны для того, чтобы установить определенную зависимость между этой величиной и положением ме-

талла в периодической системе. Первая попытка, сделанная Юзом и Дю-Бриджем, построить такого рода

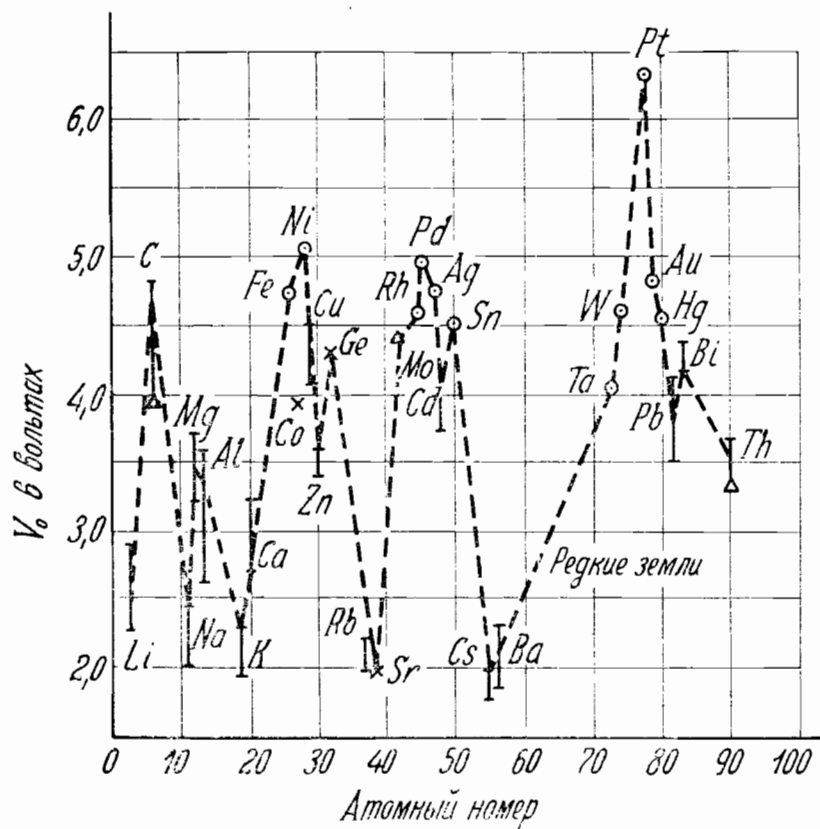


Рис. 21.

кривую (рис. 21) показывает однако, что такая зависимость существует. На кривой вертикальные сплошные черты показывают, в каких пределах лежат опытные данные. Вопрос о фотоэффекте сплавов до сих пор не исследовался вовсе.

Совершенно особую область представляют собою так называемые „композитные поверхности“, т. е. металлы,

покрытые тончайшими (обычно одноатомными) слоями других металлов или неметаллических веществ. Здесь за последнее время накоплен большой опытный материал. Наиболее характерные случаи приведены в таблице V.

Таблица V.

Строение поверхности	λ_0 в $\mu\mu$	V_0 в вольтах
Слой Li на W	670	1,83
Слой Na на Pt	590	2,08
Слой K на Pt	770	1,60
Слой Rb на Pt	795	1,56
Слой Cs на Pt	890	1,38
Слой Cs на слое CsO на Ag .	>1000	<1,23
Слой Th на W	490	2,52
Слой Ba на Ag	790	1,56
Слой BaO на Pt	920	1,34

Как видно из таблицы, λ_0 композитных поверхностей много больше, чем λ_0 отдельных компонент. Можно думать, что резко электроположительные атомы металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Th и Ba, располагаясь на поверхности Pt, W или Ag, настолько сильно поляризуются, что почти отдают свои электроны металлу,



Рис. 22.

таким образом на поверхности остается слой положительных ионов Li, Na, K, Rb, Cs и т. д. Этот положительно заряженный слой (рис. 22) помогает электронам выйти на поверхность, т. е. облегчает выход фотоэлектронам. Мы вернемся к этому вопросу при рассмотрении термоионного эффекта, где аналогичным образом изме-

няется работа выхода электрона из металла. Известно также, что покрытие поверхности электроотрицательными атомами кислорода или серы вызывает резко противоположное действие.

Квантовую теорию фотоэффекта у металлов дал впервые Вентцель. Мы не будем входить в детали его расчетов; укажем лишь ход рассуждений.

Вентцель рассматривает кусок металла как некоторую полость (ящик), внутри которого электроны ведут себя подобно стоячим волнам. Таким образом он рассматривает поведение электронов с точки зрения волновой механики. При проникновении луча света в металл эти стоячие волны электронов должны исказиться. Вентцель вычисляет характер возмущения электронных волн, вызванного периодически колеблющимся электрическим полем световой волны. При этом оказывается возможным определить вероятность передачи энергии от световой волны электронной волне. Оказалось, что вероятность наиболее велика для электронов, обладающих наибольшим количеством движения в направлении, нормальном к поверхности металла. Полагая, что распределение скоростей электронов внутри металла следует теории Ферми (стр. 80), Вентцель получил возможность вычислить число этих наиболее подверженных действию света электронов, т. е. силу фототока от металла в зависимости от частоты и интенсивности действующего света. Теория Вентцеля была еще весьма примитивна, но полученные из нее данные качественно согласовались с опытом. Фрелих применил теорию Вентцеля к тонким слоям металла и показал, что теория весьма хорошо согласуется с вышеуказанными экспериментальными данными Лукирского и Прилежаева. На рис. 23 мы приводим теоретическую кривую распределения количества фотоэлектронов по скоростям света для идеально тонкого слоя металла при температурах 0° и 300° абс. в

случае, если внутри этого слоя существует по Ферми распределение электронов по скоростям. Таким образом тщательное количественное изучение фотоэффекта с очень тонких слоев металла могло бы очевидно служить проверкой наличия распределения скоростей по Ферми в металлах.

8. Термоионный эффект. При нагревании металлы испускают из себя электроны. Таким образом термоионный эффект может служить для определения прочности электронов в металле. Этот процесс можно рассматривать как испарение электронов. Если рассматривать его как испарение, то очевидно K — работа вырывания электрона из металла — представляется как скрытая теплота испарения.

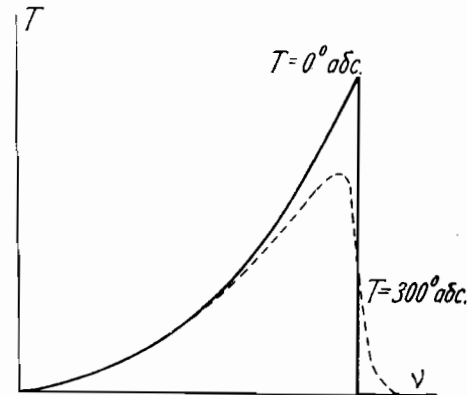


Рис. 23.

Когда мы наблюдаем электронный ток от нагретого металлического катода, то мы очевидно наблюдаем скорость испарения электронов. Для того чтобы на основании такого рода опытов определить прочность связи K , нам необходимо установить зависимость между измеряемой нами силой тока с 1 см^2 (т. е. числом электронов, вылетающих в секунду с 1 см^2 поверхности металла) и скрытой теплотой испарения. Однако измерение такого тока не во всех случаях одинаково просто может привести нас к желаемой цели. Если в пространстве между нагретым металлом и анодом (в пустоте) приложена извне значительная разность потенциалов, то

вылетевшие электроны будут немедленно уноситься полем и улавливаться анодом. Если однако внешнее электрическое поле сравнительно мало, то вылетевшие в больших количествах электроны будут образовывать облака около металла, ослабляя своим собственным объемным зарядом внешнее электрическое поле и препятствуя вылету дальнейших электронов (так называемое явление „объемного заряда“).

Очевидно, что для того, чтобы изучать связь электрона, необходимо принять меры против образования объемной плотности. Лишь тогда измеряемый нами ток будет выражать собой число электронов, покидающих в 1 сек. 1 см² поверхности металла.

а) Число термоэлектронов. Число вылетающих в единицу времени с единицы поверхности электронов исследовалось чрезвычайно подробно. Задача экспериментатора здесь затрудняется следующими обстоятельствами: 1) необходимостью очистки поверхности металла от окклюдированных газов, 2) получением возможно высокой температуры, ибо при низких температурах ток крайне мал, 3) необходимостью иметь крайне высокий вакуум в окружающем пространстве, 4) возможностью учета распределения температуры в испускателе и точного ее измерения.

Наилучшими работами по исследованию термоионного эффекта нужно считать работы Дешмэна и его сотрудников, далее Цвиккера и Гётца. Эти исследователи установили точную зависимость i от температуры:

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

откуда

$$\lg i = \lg A + 2 \lg T - \frac{b}{T}$$

или

$$\lg i - 2 \lg T = \lg A - \frac{b}{T}.$$

При исследовании очень чистого вольфрама оказалось $A = 60,12$ ампер/см² град.²; $b = 52,560$ град. Если по оси абсцисс откладывать $\frac{1}{T}$, а по оси ординат $\lg i - 2 \lg T$, то $\lg A$ будет точкой пересечения прямой с осью ординат, а b определяется из наклона прямой.

Однако не все металлы подчиняются зависимости $i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}}$. Так например, при исследовании гафния (Hf) Цвиккер обнаружил гораздо более сложный закон, свидетельствующий о том, что здесь повидимому b зависит от температуры.

Исследования молибдена и тантала (которые, как и вольфрам, были избраны для исследования вследствие своей крайней тугоплавкости) не только подчиняются закону

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

но и приводят к очень близким значениям для A и b (таблица VI).

Абсолютное значение силы тока, получаемого от накаливаемого металла, может быть весьма велико и поэтому для термоионного эффекта явление „объемного заряда“ приходится принимать во внимание, между тем как для фотоэффекта оно не существенно.

Таблица VI.

Металл	A	b
W	60,12	52 560
Mo	60,2	51 300
Ta	50,2	47 550
Th	70	39 400

В таблице VII мы приводим данные для силы тока в амперах с площади в 1 см², где T — абсолютная температура.

Чрезвычайно тщательное исследование зависимости от температуры предпринял Гётц. Основной вопрос, интересовавший его, заключался в выяснении влияния на i перехода из твердой в жидкую фазу или

Таблица VII.

 i дано в $\frac{\text{амп}}{\text{см}^2}$

Металл	$T = 1500^\circ$	$T = 2000^\circ$	$T = 2500^\circ$
W	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,298
Ta	$4,68 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	3,14
Mo	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	0,776
Pt	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-6}$	в жидком состоянии не исследована

из одной модификации в другую. Для того чтобы иметь возможность исследовать и жидкий металл, Гётц принужден был поместить металл в пустоте в нагревае-

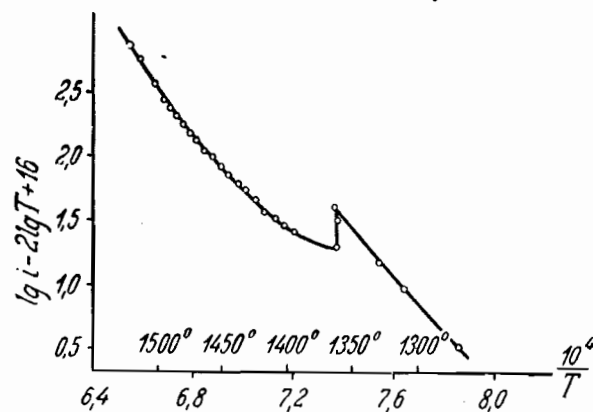


Рис. 24.

мый печью тигелек (на наружной поверхности тигля была сделана нарезка для обмотки печи). Гётц исследовал Cu, Au, Ag и Mn при переходе через точку плавления и Fe при переходе из Fe β в Fe γ .

Так как при плавлении металла различные примеси всплывают на поверхность, эти исследования приходилось вести с крайне чистыми препаратами. Кроме того,

они предварительно по несколько раз переплавлялись в вакууме и поверхностные слои удалялись.

На рис. 24 приведены данные для Cu и Mn. Около точек порехода и в жидком металле i не подчиняется уже зависимости, указанной выше. Гётц пытался свести это отклонение от нормального хода к изменению с температурой исключительно константы b . Но повидимому такой подход не всегда может считаться обоснованным. В противоположность опытам Гётца следует отметить данные Юнга, исследовавшего калий. Калий дает уже заметный термоионный эффект около 50°C , при плавлении однако (63°C) никаких аномалий не наблюдается. Ход i с температурой мог быть слегка искажен наличием металлического пара, который, ионизуясь под ударами электронов, дает ток положительных ионов. Этот источник ошибок следует иметь в виду. К сожалению ни Гётц, ни Юнг не проверили наличия этого факта, а потому и не учли его роли. Однако самый скачок i при плавлении ни в коем случае не может быть обусловлен положительными ионами, а посему есть основания думать, что он реален.

В процессе искания материалов, дающих значительные термоионные токи (столь необходимых для целого ряда пустотных приборов), электротехника натолкнулась на совершенно своеобразные материалы, „композитные поверхности“, представляющие собой одни металлы (W, Pt, Mo), покрытые одноатомными слоями других металлов (Th, Cs, Ce, Zr, Vt, La, U). Присутствие этой посторонней одноатомной пленки колоссально активизирует термоионный эффект. Для примера ниже приведено i в $\frac{\text{амп}}{\text{см}^2}$ для W обыкновенного и W покрытого слоем Th.

	$T = 1500^\circ$	$T = 2000^\circ$
W	$i = 9,1 \cdot 10^{-8}$	$i = 1,0 \cdot 10^{-3}$
W покрытого Th	$i = 1,82 \cdot 10^{-2}$	$i = 9,55$

При покрытии металлов посторонними пленками резко меняется и A и b , что указано ниже для W.

Вольфрам, покрытый слоем	A	b
Y	7	31 300
La	8	31 500
Ce	8	31 500
Zr	5	36 500
U	3,2	33 000
Th	3	30 500
чистый W	60,12	52 560

Колоссальное увеличение тока обусловлено уменьшением величины b . Так как величина b стоит в показателе при e , то ее влияние огромно и потому возрастание i происходит при уменьшении b несмотря на десятикратное уменьшение A . Характерно, что значения b одноатомных слоев не соответствуют значениям b сплошных образцов того же металла. Так например:

Материал	b
W сплошной	52 560
W покрытый торием	30 500
Th сплошной	39 400

Мы видим, что одноатомная пленка постороннего металла Th ведет себя не так, как сплошной Th, и очевидно наличие такой пленки на вольфраме приходится рассматривать как нечто подобное „поверхностному сплаву“. Этот поверхностный сплав обладает свойствами, отличными от исходных компонент. Несомненно однако, что Th здесь действительно находится на поверхности и покрывает вольфрам. Это заключение вытекает из того факта, что Th вообще не может диффундировать сквозь кристаллы вольфрама. Поэтому хотя обычно торированный вольфрам и готовится путем сильного прогрева спрессованного порошка W с примесью порошка Th, тем не менее однородный сплав в подлинном

смысле этого слова не получается, а торий лишь облипает тонким слоем зерна вольфрама. Если хотят получить слой летучего металла в роде Cs, то в пустоте заставляют пар цезия конденсироваться на W. Все эти тонкие пленки сравнительно прочно держатся адсорбционными силами на W и слетают лишь при значительном перегреве.

б) Скорости термоэлектронов. Многочисленные исследования скоростей вылетающих термоэлектронов показали, что здесь имеет место так называемое распределение скоростей Максвелла. Оказывается, что число электронов dn_v , обладающих скоростями, лежащими в пределах между v и $v + dv$, определяется соотношением

$$dn_v = N \frac{4}{V\pi} \frac{1}{\left(\frac{4}{3} \frac{kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} v^2 e^{-\frac{3mv^2}{4kT}} dv,$$

где N — общее число электронов, k — Больцманова константа, T — абсолютная температура, m — масса электрона.

Это выражение для dn_v выведено Максвеллом для распределения скоростей среди молекул „идеального“ газа. Иными словами, распределение скоростей у вылетевших из металла термоэлектронов в точности такое же, какое следовало бы ожидать, если бы электроны вели себя как „идеальный“ газ.

Как известно, идеальный газ — это такой газ, в котором отсутствуют какие бы то ни было силы взаимодействия между молекулами. Поэтому для идеального газа применимо уравнение Клапейрона

$$PV = RT,$$

где P — давление, V — объем, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Уравнение Клапейрона, соединенное с основным представлением кинетической теории, что молекулы находятся в совершенно беспорядочном движении, приводит к зависимости

$$\frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} Nm\bar{v}^2 = N\bar{E},$$

где $\bar{v}^2$ — средняя квадратичная скорость,¹⁾ а N — число Авогадро, равное $6,06 \times 10^{23}$, $\bar{E}$ — средняя кинетическая энергия. Таким образом распределение скоростей у термоэлектронов таково, как если бы: 1) энергия электронов определялась температурой испускателя P согласно выше-написанному уравнению, а 2) электроны друг с другом не взаимодействовали.

Первое обстоятельство весьма замечательно, оно свидетельствует о том, что электроны, вылетевшие из металла, заимствовали тепловую энергию у атомов и ведут себя как пар. Второе обстоятельство вполне естественно, поскольку плотность электронного пара крайне мала, а известно, что все реальные газы при очень малой плотности ведут себя как идеальные. Замечательное согласие между наблюдаемым распределением скоростей термоэлектронов и Максвелловской теорией показывает, что мы можем рассматривать термоионный эффект как процесс *испарения* электронов газа из металла и образования над металлом как бы облака идеального элек-

¹⁾ Если имеется n_1 молекул со скоростью v_1

$$\begin{array}{l} n_2 \dots \dots \dots v_2 \\ n_l \dots \dots \dots v_l \end{array}$$

то

$$\bar{v}^2 = \frac{n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^l n_i v_i^2}{\sum_{i=1}^l n_i}$$

тронного пара. Таким образом получается база для построения теории термоионного эффекта. В первую очередь представляется интересным вычислить скорость испарения электронов, т. е. силу тока. Такого рода расчет был произведен сначала Ричардсоном, а затем в наиболее современной форме Дёшмэном. Ричардсон вложил в свой расчет ряд произвольных допущений о поведении электронов внутри металла. Дёшмэн построил свою теорию на чисто термодинамических рассуждениях, вне каких бы то ни было гипотез о поведении электронов внутри металла и принял во внимание, что распределение скоростей электронов вне металла следует закону Максвелла. Теория Ричардсона привела к формуле

$$i = A' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}};$$

теория Дёшмэна дала

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}}.$$

Последняя формула, как мы уже видели, соответствует экспериментальным данным.

9. Термодинамическая теория термоионных явлений. В термодинамической теории мы представляем себе над металлом идеальный газ, состоящий из электронов. Задача распадается на два этапа. Вначале выясняется давление электронов в облаке пара над металлом, находящимся при температуре T , при наличии термодинамического равновесия между металлом и электронным паром. В качестве единственной специфической константы данного металла вводится работа K выхода электрона из металла наружу. После того как давление p вычислено, оказывается возможным вычислить число электронов, улетающих из пара (перпендикулярно к поверхности металла), причем предполагается, что в экспериментальной установке мы улавливаем все

летающие от металла электроны. Последнее обстоятельство зависит от приложенной извне разности потенциалов V между катодом (испускателем электронов) и анодом. Обычно ток i зависит от V следующим образом (рис. 25):

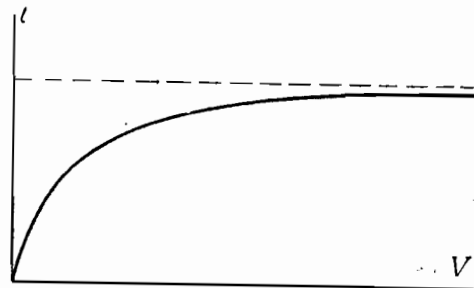


Рис. 25.

максимальный ток (асимптота) именуется „током насыщения“ и очевидно соответствует уводу всех вылетевших электронов. Расчет тока относится таким образом к току насыщения. Вычисление равновесного давления в

электронном облаке основано на термодинамической теории одноатомного газа, на рассуждениях которой мы здесь остановиться не можем. Эта теория дает следующее выражение для энтропии S одноатомного газа:

$$S = nR \left(\frac{5}{2} + \frac{\lg (2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} \lg T - \lg p \right),$$

где h — планковская константа, равная $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек.

Известно далее, что полная энергия газа

$$U = nE + \frac{3}{2} nRT.$$

При всякой работе внешних сил меняется (как известно из термодинамики) лишь свободная энергия $F = U - TS$. Зная U и S , определяем F . Теперь произведем мысленно следующую операцию. Заставим δn молей электронов (т. е. δnN электронов) из пара перейти в металл. Это по-

влечет за собою изменение свободной энергии пара на δF_1 и энергии металла на δF_2

$$\delta F_1 = \delta n E + \delta n RT \left(1 + \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} \lg T - \lg p \right).$$

Если работа перевода моля электронов из одной фазы в другую равна Q , то

$$\delta F_2 = -Q \delta n$$

$$\delta F = \delta F_1 + \delta F_2 =$$

$$= \delta n \left[-Q + E + RT \left(1 + \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} \lg T - \lg p \right) \right].$$

С другой стороны, объем облака изменится на

$$\delta V = \delta n \frac{RT}{p}$$

(поскольку газ идеальный), и совершится работа

$$\delta A_1 = p \delta V = \delta n RT.$$

Кроме того, происходит еще электрическое изменение энергии, ибо электрический потенциал металла меняется на Φ и газа на φ , а значит совершается работа

$$\delta A_2 = \delta n N e (\Phi - \varphi).$$

Работа внешних сил

$$\delta A = \delta n [RT + N e (\Phi - \varphi)].$$

Как известно из термодинамики, при изотермическом процессе

$$\delta A = \delta F,$$

следовательно

$$RT + N e (\Phi - \varphi) =$$

$$-Q + E + RT \left(1 + \lg \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} \lg T - \lg p \right),$$

откуда

$$p = \frac{(2\pi m)^2 k^2}{h^3} \cdot T^{\frac{5}{2}} \cdot e^{\frac{Q+E-N\varepsilon(\Phi-\varphi)}{RT}}.$$

Плотность электрического заряда ρ

$$\rho = -\varepsilon \frac{p}{RT} = \varepsilon \left(\frac{1}{h} \sqrt{2\pi m k T} \right)^3 e^{\frac{-Q+E+N\varepsilon(\Phi-\varphi)}{RT}}.$$

Теперь, зная плотность ρ , мы должны определить силу тока i .

Если плотность электронного заряда равна ρ , то число электронов в 1 см³ газа

$$N_\varepsilon = \frac{\rho}{\varepsilon}.$$

Пусть число электронов, скорость которых лежит в промежутке v и dv , равно dN_v , тогда число электронов этого сорта, пронизывающих в 1 сек. плоскость, параллельную поверхности металла

$$dn = u dN_v,$$

где u — составляющая скорости, нормальная к поверхности.

С другой стороны,

$$dN_v = \frac{N_\varepsilon}{a \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}} \cdot v \cdot dv,$$

где

$$a = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\begin{aligned} n &= \int u dN_v = \frac{N_\varepsilon}{a \sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{a^2}} u dv = \frac{aN_\varepsilon}{2 \sqrt{\pi}} = \\ &= N_\varepsilon \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{\rho}{\varepsilon} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \end{aligned}$$

n есть число электронов, пронизывающих в единицу времени 1 см² плоскости, параллельной поверхности металла.

В таком случае $i = ne$, т. е.

$$i = \frac{2\pi m \varepsilon k^2 T^2}{h^3} \cdot e^{\frac{-Q+E+N\varepsilon(\Phi-\varphi)}{RT}}.$$

Если часть электронов отражается от поверхности металла, то

$$i = \frac{2\pi m \varepsilon k^2 T^2}{h^3} (1-s) e^{\frac{-Q+E+N\varepsilon(\Phi-\varphi)}{RT}}.$$

Стоящая в показателе при e величина $-Q+E+N\varepsilon(\Phi-\varphi)$ представляет собою полную работу удаления моля электронов из металла в пар; обозначим ее через bR . Перепишем выражение для силы тока обозначив

$$\frac{2\pi m \varepsilon k^2}{h^3} = A,$$

$$i = AT^2 e^{\frac{b}{T}} (1-s).$$

Эта формула отличается от эмпирической формулы

$$i = A' T^2 e^{-\frac{b}{T}}$$

множителем $(1-s)$. Константа A' является очевидно универсальной константой (на что впервые указал Дешмэн)

$$A' = 60,2 \text{ ампер/см}^2 \text{ град}^2.$$

Как уже указывалось ранее, на самом деле для сплошных кусков металла:

$A' = 60,12$ ампер/см² град² для W (Дешмэн)

60,2 " " Mo "

50,2 " " Ta "

Это значит, что здесь $(1-s)$ близко к единице и отражения электронов от поверхности не наблюдается.

У металлических испускателей, покрытых одномолекулярными слоями металлов, как мы видели, A' очень мало, вместо 60,2 оно примерно равно 3,0—7,0. Возможно, что здесь мы имеем дело с огромным влиянием величины $(1-s)$.

Правильность вычисления A' для сплошных металлов свидетельствует о том, что величина b имеет вполне реальный смысл. Если прочность связи электрона $K = eV_0$, то, как указывалось выше,

$$b = \frac{eV_0}{k}.$$

Следовательно мы получаем возможность определить V_0 (в вольтах).

Для металлов	Для тонких слоев на W
V_0	V_0
W 4,53	Y 2,69
Mo 4,38	La 2,72
Ta 4,11	Ce 2,70
Th 3,35	Zr 3,13
K ¹⁾ 0,43—0,48	U 2,83
Cu 4,38	Th 2,69
Ag 4,08	
Au 4,42	
Fe 4,04	
Co 4,28	
Ni 2,77	
Pt 4,5—6,35	

¹⁾ При 30° C.

Ричардсон впервые обратил внимание на то обстоятельство, что термоионный эффект есть по существу аналог испарения, а следовательно константа b , умноженная на константу Больцмана, представляет собою скрытую теплоту испарения. В таком случае оказывается возможным определить эту величину непосредственно по ее термическому действию вне зависимости от правильности или неправильности теории термоионного эффекта. Таким образом открывается независимый прямой путь для проверки теории.

Наиболее простым явлением этого типа является охлаждение нагретого металла по мере вылета из него электронов. Если поместить в пустоте накаливаемый ток катод и против него холодный анод, то очевидно катод будет испускать электроны и заряжать анод отрицательно. Эта зарядка будет происходить до тех пор, пока между анодом и катодом не создастся столь большая разность потенциалов, что уже даже самые быстрые электроны, летящие из катода, вернутся обратно. Если теперь внезапно наложить на анод положительный потенциал, то электроны смогут покинуть катод. При вылете каждого электрона будет затрачиваться работа, и на это количество энергии станет охлаждаться катод. Включая катод в мост Витстона, можно непосредственно по изменению сопротивления катода заметить, как наложение положительного потенциала на анод сопровождается охлаждением катода. Ричардсон, Дэвиссон и Джермер произвели этим путем прецизионное измерение скрытой теплоты испарения электронов, тщательно учитывая все возможные источники ошибок. Полученную этим способом V_0 они сравнили со значением V_0 из уравнения термоионного тока. Приводим ниже их результаты (таблица VIII).

Таблица VIII.

Металл	Значения V_0 (в вольтах) из охлажде- ния	Значения V_0 (в вольтах) из уравне- ния тока
W	4,48	4,48
Mo	4,59	4,33
Ta	4,51	4,2

Если сравнить данные для V_0 из термоионного эффекта с данными, полученными из фотоэффекта, то наблюдается весьма удовлетворительное согласие. Несмотря на согласие с опытом, формально термодинамическая теория не может нас удовлетворить, поскольку она обходит основной вопрос о характере движения электронов внутри металла.

Классическая теория подошла к этой задаче на основе представления о существовании в металлах электронного газа, аналогичного идеальному газу. Мы не рассматривали этой теории, поскольку самое представление об электронном идеальном газе сейчас по целому ряду соображений необходимо оставить. Заметим, что в противоположность термодинамической теории, дающей

$$i = A_1 T^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

статистическая теория дает

$$i = A_2 T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}.$$

Опыт не позволяет отличить одну теорию от другой, ибо множитель $e^{-\frac{b}{T}}$ дает столь быстрое возрастание с температурой, что роль множителя T^2 или $T^{\frac{1}{2}}$ оказывается незаметной.

Современная квантово-статистическая теория исходит из представления о том, что электроны в металле представляют собою газ, подчиняющийся статистике Ферми. Но прежде чем перейти к изложению современной статистической теории термоионного эффекта, напомним читателю некоторые сведения из статистики вообще, а также специально из статистики Ферми.

10. Некоторые сведения из статистики. Известно, что явления, обусловливаемые совокупностью громадного числа частиц, легко описываются статистически. Больше того, многие явления определяются только для такой совокупности большого числа частиц, и совсем не имеют места или попросту лишены смысла для одной или нескольких частиц. Таково, например, явление внутреннего трения в газах, температура и т. д.

В теории металлов, особенно в тех вопросах, с которыми нам приходится здесь иметь дело, целый ряд свойств будет определяться статистическими законами движения большого числа „свободных“ электронов. Мы поэтому считаем целесообразным изложить здесь в самых кратких чертах основы статистического метода, дабы в каждом отдельном случае, когда нам придется применять его на конкретных задачах, к нему больше не возвращаться.

Важнейшей задачей всякой статистической теории является определение так называемой функции распределения. Эта функция показывает, *какая часть общего числа частиц в данном объеме удовлетворяет тому условию, что их координаты и импульсы (или энергия) заключены в данных небольших интервалах.*

Функция распределения $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ вводится уравнением:

$$dn = n f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

что словами можно выразить так: из числа частиц n в заданном объеме, dn частиц обладает координатами, лежащими в пределах: от x до $x+dx$, от y до $y+dy$, от z до $z+dz$, и составляющими импульсов, лежащими в пределах от p_x до p_x+dp_x , от p_y до p_y+dp_y и от p_z до p_z+dp_z . Это число будет пропорционально величине выбранного интервала $dx dy dz$ и разумеется будет зависеть от самих значений координат и импульсов. Если мы спросим себя, какая часть молекул газа при комнатной температуре обладает скоростями около 10^6 см/сек, то окажется, что очень малое число молекул обладает такими скоростями; малым окажется и число молекул, обладающих скоростями около 1 см/сек, тогда как довольно значительная часть их будет обладать скоростями около 10^4 см/сек; это значит, что это число dn зависит от выбранного значения скорости.

Произведение $dx dy dz$ представляет собою элемент объема в обычном геометрическом пространстве; произведение $dp_x dp_y dp_z$ есть также элемент объема в „пространстве импульсов“. Все же произведение

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

представляет собою элементарный объем в так называемом фазовом пространстве. Введенная нами функция распределения f представляет собою распределение данного числа частиц в этом шестимерном фазовом пространстве или, попросту, распределение наших частиц по координатам и скоростям. Мы намеренно сделали оговорку „по скоростям“, ибо для большинства тех задач, с которыми нам придется иметь дело, особой

необходимости в введении импульсов не представится, нам достаточно будет пользоваться распределением по составляющим скоростей ξ, η, ζ .

$$(p_x = m\xi, p_y = m\eta, p_z = m\zeta),$$

где m — масса частицы. В случае же наличия магнитного поля, например, в выражение импульса p войдет еще значение потенциала этого поля, и скоростями уже пользоваться нельзя.

В некоторых случаях, когда идет речь об электронах в металле при отсутствии электрического поля и градиентов температуры или атомов в газе, можно считать, что распределение по координатам равномерно, и тогда задача упрощается тем, что функция распределения f будет зависеть только от трех независимых переменных ξ, η, ζ .

Заметим, что однажды установившееся распределение частиц при данной температуре является устойчивым; это утверждение хорошо подтверждается на опыте и может быть доказано теоретически. Опытное подтверждение того, что существует какое-то устойчивое распределение, можно усмотреть, например, в таких фактах, что плотность газа при данной температуре со временем не меняется, значит среднее распределение по скоростям остается постоянным, что, затем, молекулы газа не скопляются в одном каком-нибудь месте, а равномерно распределены по всему объему и т. д.; все это показывает, что как бы хаотически ни двигались частицы, число которых огромно (10^{20} в 1 см³), тем не менее они как-то закономерно распределены в фазовом пространстве, причем это распределение будет устойчивым, не меняющимся со временем. Больше того, если мы искусственно выведем такое собрание частиц из устойчивого состояния, то с течением времени, устойчивое распределение (состояние) само восстановится; переход из неустойчивого состояния в устойчивое произойдет самопроизвольно. Но всякий переход из состояния неустойчивого в состояние

устойчивое сопровождается, как известно из термодинамики, возрастанием энтропии системы. Мы поэтому можем сказать, что из всех способов распределения частиц, какие только возможно себе представить, наиболее устойчивым явится распределение, соответствующее максимальной энтропии системы. Напомним, что энтропия S определяется из термодинамики следующим уравнением:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T},$$

где E — энергия системы и T — абсолютная температура.

Задача нахождения функции распределения таким образом сводится к отысканию распределения, соответствующего наибольшей энтропии системы.

Такого рода распределение, как это доказывается в статистической теории, есть наивероятнейшее из всех возможных распределений. Этим самым мы вводим понятие о вероятности распределения.

Одним из важнейших пунктов наших последующих рассуждений является то, что мы должны связать энтропию системы, которая, как мы видели, определяет собою характер распределения, с вероятностью этого распределения W . Эту связь установил Больцман следующим простым соотношением:

$$S = k \lg W, \quad (1)$$

где k — универсальная постоянная Больцмана.

В классической статистике, так называемой Максвелл-Больцмановской статистике, для решения задачи о распределении частиц поступают следующим образом.

Рассматриваемое пространство, геометрическое или фазовое, в зависимости от поставленной задачи, делят на ряд элементарных ячеек. В каждой из ячеек находится вполне определенное количество частиц N_i (i — номер ячейки). Распределение частиц в пространстве и задается

числами $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ частиц в ячейках 1, 2, 3... i . При этом в классической статистике предполагается, что данное распределение можно осуществить различными путями, в том смысле, что если каждой частице приписать какой-нибудь признак (например номер), то указанное распределение по ячейкам можно осуществить любыми перестановками частиц из одной ячейки в другую так чтобы число частиц в каждой ячейке оставалось неизменным. Общее число W таких возможных размещений определяется известной формулой

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots}, \quad (2)$$

где N — общее число частиц в рассматриваемом пространстве.

Это число W и представляет собой по классической теории вероятность данного распределения; логарифм этого W и равен $\frac{S}{k}$.

Эта вероятность достигает своего минимального значения, равного единице при $N_1! = N_2! = \dots N_i! = 1$, т. е. когда все частицы собираются в одной ячейке, — самое неравномерное распределение, которое можно себе только представить.

Можно показать, что W примет максимальное значение при равномерном распределении частиц по ячейкам, т. е. когда число частиц в каждой ячейке одинаково.

Таким образом задача об отыскании распределения частиц в пространстве сводится к нахождению такого распределения, при котором функция W имеет максимум.

В качестве иллюстрации к этому решим задачу о распределении частиц по импульсам (по скоростям) так, как это делается в классической статистике. Для этого, разделив

наше пространство импульсов (скоростей) на элементарные ячейки, напишем нашу функцию W

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i!}$$

и найдем, при каких условиях она достигнет максимума. В виду того, что нам потом придется перейти к энтропии системы, мы рассмотрим не самую функцию W , а его логарифм. Разумеется $\lg W$ пройдет через максимум одновременно с W .

$$\lg W = -\lg N! - \sum \lg N_i!$$

Преобразуем это выражение, пользуясь приближенной формулой Стирлинга:

$$N! = (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

$$\lg N! = N \lg N - N - \frac{1}{2} \lg(2\pi N);$$

для достаточно больших значений N можно ограничиться лишь первыми двумя членами правой части последнего равенства, т. е. приближенно написать

$$\lg N! = N(\lg N - 1),$$

откуда
$$\lg W = N \lg N - N - \sum N_i \lg N_i - \sum N_i,$$

но $\sum N_i = N$, следовательно

$$\lg W = N \lg N - 2N - \sum N_i \lg N_i$$

или, в виду того, что N — число всех частиц в данном объеме есть величина постоянная:

$$\lg W = \text{const} - \sum N_i \lg N_i. \quad (3)$$

Максимум этого выражения мы получим тогда, когда его вариация будет равна нулю, т. е. в том случае, когда

$$\delta \lg W = 0;$$

$$\delta \lg W = \frac{\delta W}{W} = - \sum (\delta N_i \lg N_i + \delta N_i);$$

$$\delta \lg W = - \sum (1 + \lg N_i) \delta N_i. \quad (4)$$

Изменение $\lg W$ вызовет разумеется и изменение полной энергии E системы, ибо энергия частицы зависит от положения последней в пространстве импульсов.

$$\text{Действительно, } \lg W = \frac{S}{k}, \text{ а } \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T};$$

а поэтому

$$\delta \lg W = \frac{\delta S}{k} = \frac{\delta E}{kT}.$$

Итак, наиболее вероятное распределение по импульсам будет иметь место тогда, когда $\frac{\delta E}{kT} = 0$; а это всегда имеет место, ибо энергия E при данной температуре есть величина постоянная.

Легко показать, что это условие будет выполнено, если число частиц в ячейке будет связано с энергией следующей формулой:

$$N_i = \alpha e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (5)$$

где α — произвольная постоянная и E_i — средняя энергия частицы в ячейке номера i , причем E связана с импульсом p уравнением

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Чтобы убедиться в сказанном, достаточно в правую часть (4) вместо N_i подставить его значение из (5).

Значение произвольной постоянной α легко определяется следующим образом.

Если объем каждой ячейки (в пространстве импульсов) есть τ , то число таких ячеек в единице объема пространства импульсов равно $\frac{1}{\tau}$. Тогда „плотность“ частиц в пространстве импульсов будет

$$\rho = \frac{N_i}{\tau},$$

N_i — число частиц на единицу объема ячейки.

Принимая во внимание (5), получим

$$\rho = \frac{\alpha}{\tau} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{\alpha}{\tau} e^{-\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)}$$

Если мы проинтегрируем это выражение по всему пространству импульсов, то мы очевидно соберем все частицы N ; следовательно

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho dp_x dp_y dp_z = N$$

или

$$N = \frac{\alpha}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z$$

эти интегралы принадлежат к хорошо известному типу интегралов Пуассона вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}},$$

где для нашего случая $b = \frac{1}{2mkT}$. Окончательно получаем

$$N = \frac{\alpha}{\tau} \left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^3,$$

откуда

$$\alpha = \frac{N\tau}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}.$$

Для числа частиц в ячейке номера i получаем выражение:

$$N_i = \frac{N\tau}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

и для плотности распределения

$$\rho = \frac{N_i}{\tau} = \frac{N}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Наша искомая функция распределения по импульсам принимает вид

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}},$$

где $\frac{N}{V} = n_0$ — число частиц в 1 см^3 обычного пространства.

Если бы мы интересовались функцией распределения по скоростям ξ, η, ζ , то, приняв во внимание, что

$$\begin{aligned} p_x &= m\xi \\ p_y &= m\eta \\ p_z &= m\zeta, \end{aligned}$$

мы получили бы

$$f(\xi, \eta, \zeta) = \frac{n_0}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2kT}}$$

Это и есть знаменитая функция распределения по скоростям Максвелла.

11. Статистика Ферми. В статистике Ферми методы подсчета наивероятнейшего распределения аналогичны вышеизложенным. Только под распределением надо понимать нечто другое, а именно: пусть у нас опять фазовое пространство разделено на некоторое число ячеек. Мы будем теперь фиксировать распределение не числом частиц, находящихся в данной ячейке, а числом ячеек, содержащих данное число частиц. Именно, мы обозначим через Z_0 число ячеек, содержащих нуль частиц (пустых ячеек), через Z_1 — число ячеек, содержащих одну частицу, и вообще через Z_i — число ячеек, содержащих i частиц; этот метод заимствован из так называемой статистики Бозе, примененной последним для изучения распределения фотонов, т. е. частиц света.

Дополнительное условие, которое ввел Ферми, заключается в постулате, что в каждой ячейке может содержаться не больше некоторого числа частиц. В частности для электронного газа при отсутствии внешнего поля принимается, что каждая ячейка либо пуста, либо содержит одну частицу.

Такого рода ограничительное условие основано на учете так называемого принципа Паули, по которому в данном состоянии, определяемом данными квантовыми числами, может находиться лишь один электрон. Итак, мы будем характеризовать наше распределение числами $Z_0, Z_1, \dots, Z_i$. То обстоятельство, что мы отказались подсчитывать число частиц в каждой ячейке, озна-

чает, что мы считаем все частицы одинаковыми; мы им не приписываем никакой „индивидуальности“.

Для определения вероятности данного распределения W в новом смысле, мы разобьем наше пространство импульсов на ряд сферических слоев, в каждом из которых будет помещаться определенное число ячеек объемом τ каждая.

Пусть в каком-нибудь слое номер s находится Q_s ячеек, из которых Z_{is} содержит i частиц, причем i может равняться 0 или 1, и пусть N_s — полное число частиц в данном слое.

Число способов размещения N_s частиц по Q_s ячейкам равно

$$W_s = \frac{Q_s!}{Z_{0s}! Z_{1s}!}$$

Такие подсчеты можно произвести для каждого из слоев. Полное число способов осуществления данного распределения W очевидно равно произведению всех значений W_s

$$W = \prod_s W_s.$$

Как и выше, мы рассмотрим

$$\lg W = \sum \lg W_s; \quad (6)$$

мы разложим W_s , так же как и раньше, по формуле Стирлинга.

$$\lg W_s = Q_s \lg Q_s - Z_{0s} \lg Z_{0s} - Z_{1s} \lg Z_{1s}.$$

Введем теперь энтропию, предполагая, что энтропия системы определится $\lg W$ (это W имеет другое значение и другой смысл, нежели в случае классической статистики):

$$S = k \lg W. \quad (7)$$

При этом предположении небольшое изменение δE полной энергии E системы, вызванное изменением распределения, должно быть связано с соответствующим изменением $k \lg W$ зависимостью:

$$\delta S = \delta(k \lg W) = \frac{\delta E}{T}.$$

Для выполнения этого условия необходимо, чтобы

$$Z_{is} = \alpha_s e^{-\frac{iE_s}{kT} - B} \quad (8)$$

$$\text{т. е. } Z_{0s} = \alpha_s, \quad Z_{1s} = \alpha_s e^{-\frac{E_s}{kT} - B} \quad \text{и т. д.} \quad (9)$$

Физический смысл коэффициента B будет определен ниже.

Теперь только остается определить значение произвольной постоянной α_s . Это можно легко сделать, если просуммировать значения Z_{is} для каждого слоя и приравнять их полному числу ячеек в каждом слое Q_s .

$$Q_s = Z_{0s} + Z_{1s} = \alpha_s + \alpha_s e^{-\frac{E_s}{kT} - B} = \alpha_s \left(1 + e^{-\frac{E_s}{kT} - B} \right). \quad (10)$$

Число ячеек в слое Q_s мы легко вычислим, зная объем каждой ячейки τ . В самом деле, объем сферического слоя в пространстве импульсов равен $4\pi p^2 dp$; отсюда, приняв во внимание, что $p = \sqrt{2mE}$, получаем для объема слоя

$$dV = 4\pi 2mE \sqrt{2m} \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} = 2\pi^{-\frac{1}{2}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE_s.$$

Число ячеек

$$Q_s = \frac{dV}{\tau} = \frac{2\pi^{-\frac{1}{2}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE_s}{\tau}. \quad (11)$$

Сравнивая полученное выражение с формулой (10), получаем

$$z_s = \frac{2\pi^{-\frac{1}{2}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE_s}{\left(1 + e^{B + \frac{E_s}{kT}} \right) \tau} \cdot e^{B + \frac{E_s}{kT}}$$

Полное число частиц в слое s равно

$$N_s = Z_{1s} \frac{Q_s}{e^{B + \frac{E_s}{kT}} + 1},$$

подставив вместо Q_s его значение из (11), получаем:

$$N_s = \frac{2(2\pi m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE_s}{\pi^{\frac{1}{2}} \tau \left(e^{B + \frac{E_s}{kT}} + 1 \right)}.$$

Что касается объема ячейки пространства импульсов τ , то для нее Ферми взял значение, даваемое квантовой теорией и которое прежде Бозе принял в своей статистике, применяемой для фотонов, а именно, Ферми положил, что

$$\tau = \frac{h^3}{V},$$

где h — постоянная Планка и V — объем, занимаемый газом. Тогда мы получаем

$$N_s = \frac{2V(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{E_s^{\frac{1}{2}} dE_s}{e^{B + \frac{E_s}{kT}} + 1}.$$

Следовательно функция распределения F имеет вид

$$F(E) dE = \frac{2V(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \pi^{\frac{1}{2}}} \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\frac{E}{kT}} + 1}.$$

Это и есть известная функция распределения по Ферми.

Зоммерфельд написал эту функцию в несколько ином виде:

$$f(E) dE = g \frac{2V}{h^3 \pi^{\frac{1}{2}}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}} + 1} dE, \quad (11a)$$

где $A = \frac{1}{e^B}$, а g специальный весовой коэффициент, равный 2 в случае электронов

Это есть функция распределения по энергиям; функция распределения по импульсам (скоростям) имеет аналогичный вид:

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{g}{h^3} \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (12)$$

Этим выражением мы в дальнейшем будем часто пользоваться, оно играет фундаментальную роль в современной статистической теории металлов.

12. Статистика Ферми и статистическая теория термоионного эффекта. Если идет речь об электронах в металле, то при этом имеются в виду следующие два положения: во-первых, предполагается, что в каждом металле имеется некоторое число электронов (приблизительно равное числу атомов), которые принимаются сво-

бодными по сравнению с остальными электронами. Такие „свободные“ электроны могут перемещаться по всему металлу, т. е. им необходимо приписать некоторый момент количества движения. Во-вторых, эти свободные электроны в металле подчиняются принципу Паули, заключающемуся в том, что каждому стационарному состоянию соответствует не больше двух электронов. Точнее говоря, в одном и том же состоянии (состояние определяется квантовыми числами) не может находиться больше двух электронов. Число 2 не имеет, разумеется, никакого „каббалистического“ смысла, а определяется просто тем, что электрон обладает, как известно, собственным осевым моментом, который может быть ориентирован в двух противоположных направлениях; в этом смысл „весового“ коэффициента $g=2$, введенного Зоммерфельдом.

Для нахождения значения коэффициента A необходимо просуммировать (11a) по всем значениям энергии от 0 до ∞ и приравнять полученное выражение полному числу частиц. Интеграл $\int_0^{\infty} f(E) dE$ [см. (11a)] не принадлежит к типу

„берущихся“ интегралов, поэтому приходится (как это и сделал Зоммерфельд), находить приближенное выражение для этого интеграла не в общем виде, а для двух частных случаев: 1) когда $A \ll 1$ и 2) $A \gg 1$.

Рассмотрим отдельно оба эти случая:

1) $A \ll 1$. При этом в знаменателе выражения (11a) для $f(E)$ можно пренебречь единицей по сравнению с членом $\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}}$, и закон распределения получает вид:

$$f(E) = Ag \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

т. е. обычный Максвелл—Больцмановский закон.

Для распределения по скоростям мы при этом получим (при $A \ll 1$)

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{g}{h^3} A e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Сравнивая коэффициент при $e^{-\frac{E}{kT}}$ этого выражения с таким же коэффициентом в Максвелловском законе:

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

находим:

$$\frac{g}{h^3} A = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

так как интегралы от обоих выражений оба должны равняться полному числу частиц N .

Следовательно

$$A = \frac{N}{V} \frac{h^3}{g} (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}. \quad (13)$$

Повторяем, найденным значением для A можно пользоваться лишь при условиях, когда $A \ll 1$.

Однако A удовлетворяет этому условию в случае, для нас сейчас мало интересном, а именно, это справедливо для газов при обыкновенных температурах. В случае электронов в металле, который нас интересует, это совсем неверно. В самом деле, сделав самое простое предположение о том, что число электронов в металле равно числу атомов (ниже мы увидим, что это самое вероятное предположение) и вычислив A из (13), мы получим значение $A = 2330!$ — т. е. величину, значительно превышающую единицу. Следовательно этот случай нас не удовлетворяет.

Очевидно решение задачи соответствует второму случаю: 2) $A \gg 1$.¹⁾ Зоммерфельду удалось найти приближенное решение интеграла $\int_0^\infty f(E) dE$ для этого случая в виде

ряда, первые два члена которого имеют вид:

$$\int_0^\infty f(E) dE = N = \frac{gV}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2mkT \lg A)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\lg A)^{-2} + \dots \right] \quad (14)$$

Вычислив отсюда A , мы действительно получаем большие числа.

Ограничиваясь первым членом разложения, мы получаем уравнение для вычисления A :

$$\frac{gV}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2mkT \lg A)^{\frac{3}{2}} = N;$$

$$\lg A = \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (13a)$$

Подставляя найденное приближенное значение для A в (12), мы получаем искомое распределение свободных электронов, причем в окончательном выражении войдет лишь одна произвольная константа $\frac{N}{V}$ — концентрация электронов.

Ход функции $f(\xi, \eta, \zeta)$ в зависимости от кинетической энергии изображен на рис. 26, где сплошной кривой показан ход f в зависимости от $\frac{mv^2}{2}$ при абсолютном

¹⁾ В этом случае мы имеем дело с вырожденным газом.

нуле [вычислено из уравнения (12)] и пунктиром изображен ход этой кривой при высоких температурах.

При $T=0$ f имеет максимум при определенной критической энергии

$$\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{h^2}{8m}$$

При одном свободном электроны на атом число электронов в единице объема $n \approx 10^{23}$, и тогда B , определяемое из равенства

$$e^B = \frac{1}{A}, \text{ равно примерно } 7-8 \text{ вольт ам.}$$

Для металлов, у которых число электронов отличается от числа атомов, т. е. где на атом приходится Z электронов,

α пропорционально $Z^{\frac{2}{3}}$,

так что например при $Z=2$, B составляет 12—13 вольт.

Слабое изменение распределения Ферми с температурой характеризуется малой теплоемкостью электронного газа. Вычисленная теплоемкость (на моль)

$$c_v = \frac{dE}{dT} = \frac{4\pi^2 m R^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3nZ}\right)^{\frac{2}{3}},$$

где R —газовая постоянная. Как известно в случае Больцман-Максвелловской статистики,

$$c' = \frac{3R}{2}.$$

Оказывается $c_e \approx \frac{1}{60} c'$, т. е. теплоемкость электронного

газа по Ферми почти в 60 раз меньше, чем теплоемкость атомов, т. е. составляет малую долю общей теплоемкости металла.

Теоретически вопрос об испускании электронов накалированными телами может быть легко решен, если только принять распределение электронов в нем по Ферми. Это несомненно можно сделать, ибо температуры металла, при которых обычно исследуют этот эффект, лежат в таких областях (несколько тысяч градусов), когда электронный газ еще можно считать полностью вырожденным.

Представим себе испускающую электроны накалированную поверхность, и мы желаем вычислить силу электронного тока в направлении оси x -ов, перпендикулярной к ней. Из поверхности металла могут вылетать лишь те электроны, скорости которых ξ больше некоторой предельной скорости ξ_0 , удовлетворяющей условию

$$\frac{m\xi_0^2}{2} = W_a,$$

где W_a —постоянная для данного металла величина, называемая работой вырывания (подробнее об этом несколько ниже).

Этим самым мы предполагаем, что из металла могут вылетать лишь те электроны, которые обладают кинетической энергией, большей работы вырывания. Эту работу вырывания можно интерпретировать как ту работу, которую электрону нужно совершить для преодоления сил притяжения к положительным ионам решетки. Силу электронного тока из поверхности мы получим, если умножим заряд электрона на количество электронов, вылетающих в секунду из металла. Таким образом

$$I = e \int_{\xi_0}^{\infty} \xi f d\xi d\tau_1 d\tau_2,$$

где f — функция распределения, имеющая, согласно Ферми, вид:

$$f = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{e^{\frac{mv^2}{2kT} + \alpha} + 1}.$$

Следовательно

$$I = e \cdot 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{\xi}{e^{\alpha + \frac{mv^2}{kT}} + 1} \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta.$$

Интегрирование выполняется легче, если перейти от прямоугольных координат ξ, η, ζ к цилиндрическим ξ, ρ, φ , причем

$$\rho^2 = \eta^2 + \zeta^2; d\eta \cdot d\zeta = \rho \cdot d\rho \cdot d\varphi.$$

Получаем

$$I = e \cdot 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \rho \cdot d\rho \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{\xi d\xi}{e^{\alpha + m \frac{(\xi^2 + \rho^2)}{kT}}}.$$

Введем теперь следующие обозначения:

$$e^{\frac{W_a}{kT}} = e^{\frac{m \xi_0^2}{kT}} = y_0; \frac{m}{kT} = \gamma; \frac{1}{e^{\alpha + \frac{m}{kT} \cdot \rho^2}} = \beta; e^{\frac{m \xi^2}{kT}} = y.$$

получаем

$$I = 2\pi \cdot e \cdot 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^{\infty} \rho \cdot d\rho \int_{y_0}^{\infty} \frac{\beta}{y + \beta} \cdot \frac{dy}{y}.$$

Так как

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\gamma} \int_{y_0}^{\infty} \frac{\beta}{y + \beta} \cdot \frac{dy}{y} &= \frac{1}{2\gamma} \int_{y_0}^{\infty} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y + \beta} \right) dy = \frac{1}{2\gamma} \lg \left(1 + \frac{\beta}{y_0} \right) = \\ &= \frac{1}{2\gamma} \lg \left(1 + \frac{1}{e^{\alpha + \frac{m}{kT} \cdot \rho^2} \cdot e^{\frac{W_a}{kT}}} \right), \end{aligned}$$

¹ Множитель m^3 появился здесь потому, что мы вместо импульсов взяли в качестве независимых переменных скорости.

то следовательно

$$I = 2\pi \cdot e \cdot \frac{2}{2\gamma} \cdot \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^{\infty} \lg \left(1 + e^{-\alpha - \gamma \rho^2 - \frac{W_a}{kT}} \right) \cdot \rho \cdot d\rho.$$

Если произвести приближенное интегрирование, то получим

$$I = 2\pi e \cdot 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \cdot \left(\frac{kT}{m} \right)^2 e^{-\alpha - \frac{W_a}{kT}}.$$

Остается теперь еще подставить соответствующее значение для α . В случае вырожденного газа α выражается, как мы видели, следующим образом:

$$\alpha = - \frac{h^2}{2m kT} \left(\frac{3n}{4\pi g} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad (g=2).$$

Подставляя это значение α , получаем

$$I = 4\pi e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left(\frac{kT}{m} \right)^2 e^{\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} - \frac{W_a}{kT}}.$$

Обозначив

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \varphi,$$

получаем знаменитую формулу Ричардсона для зависимости электронного тока от температуры:

$$I = 4\pi e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \cdot \frac{(kT)^2}{m^2} \cdot e^{\frac{\varphi - W_a}{kT}}.$$

Если бы провести весь расчет таким же методом, только приняв „классическое“ распределение электронов

по Максвеллу, то результат получился бы весьма сходным, разница заключалась бы только в том, что в коэффициенте вместо T^2 значилось бы $T^{\frac{1}{2}}$. Тем не менее еще до создания статистики Ферми, формула для I с указанным изменением ($T^{\frac{1}{2}}$ вместо T^2) достаточно удовлетворяла экспериментаторов, кривые, полученные теоретически, полностью совпадали с экспериментальными кривыми. Выведенное уравнение также прекрасно удовлетворяет эксперименту. Это кажущееся противоречие уже разъяснялось выше.

13. Вырывание электронов электрическим полем. Вырывание электронов из металла под действием электрического поля (приложенного извне) представляет собою значительный интерес, ибо изучение его явилось одним из важнейших толчков, продвинувших вперед современную квантово-волновую теорию металлов.

С точки зрения классической теории, вырывание электронов из металлов следовало себе представить в таком виде. Внешнее электрическое поле, согласно законам электродинамики, не может проникнуть внутрь металла, значит на самом деле поле не может доподлинно „вырывать“ электрон изнутри, но оно может лишь подхватить электрон, уже вышедший из пределов металла. Таким образом с точки зрения классической теории роль электрического поля сводилась к подхватыванию тех электронов, которые при любой данной температуре T благодаря термоионному эффекту уже оказались „за бортом“. Из электродинамики следует, что электрический заряд (электрон), находящийся снаружи около поверхности металла, индуцирует в этой поверхности заряд обратного знака, который в свою очередь стремится удержать электрон около поверхности. Индуцированный заряд действует так, как некоторый зеркально отображенный заряд

обратного знака (рис. 27). Таким образом вылетевший из металла термоионный электрон должен уже за пределами металла преодолеть это действие фиктивного изображения. Естественно было думать, что электрическое поле „облегчит“ электрону эту задачу.

Отсюда следовало ожидать, что, во-первых, вырывание электронов полем должно следовать температурному закону термоионного эффекта, т. е. чем выше температура, тем больше ток; во-вторых, роль электрического поля, сводилась бы к облегчению вылета и должна была бы проявиться в некотором снижении работы вырывания.

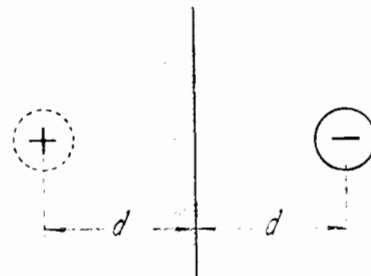


Рис. 27.

Наиболее тщательные опыты для проверки этих предположений были поставлены в лаборатории Милликэна. Одним из серьезнейших затруднений в этих исследованиях является получение наиболее высокого вакуума. В противном случае всегда найдется несколько ионов газа, которые увлекутся полем, и ударившись о поверхность металла, вызовут вырывание электронов вследствие местного нагрева. Таким образом достижение наивысшего вакуума является предварительным условием, а это, со своей стороны, требует полного удаления из металла всех как поглощенных газов, так и слоев газа, прилипших к его поверхности. Уже первые опыты, произведенные Милликэном над двумя вольфрамовыми проволочками, расположенными взаимно перпендикулярно на расстоянии доли миллиметра друг от друга, показали, что вначале можно было заметить первый ток при градиенте потенциала от 100 000 до 500 000 вольт на сантиметр. Когда эти проволочки были предварительно прокалены

до красного каления, то затем потребовалось уже от 400 000 до 700 000 вольт на сантиметр для начала заметного эффекта; после нагрева до 2400°С. первый ток стал наблюдаться лишь при 4 300 000 вольт на сантиметр, а первая искра -- при 6 000 000 вольт на сантиметр.

Изучение законов эффекта производилось на приборе, в котором одним электродом являлась вольфрамовая

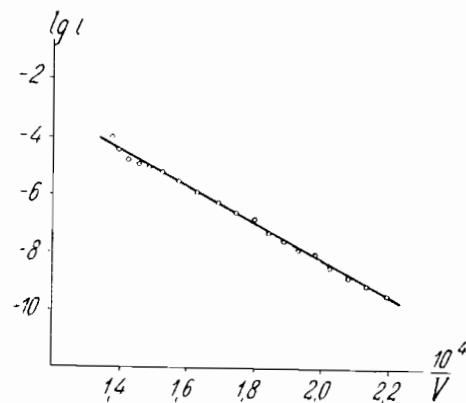


Рис. 28.

1) При изменении градиента от $0,4 \times 10^6$ вольт/см, до $1,13 \times 10^6$ вольт/см, т. е. в три раза, электронный ток (от нити к цилиндру) возрастает в десять миллионов раз. При тщательно очищенной поверхности металла (после длительного прогрева) все результаты оказывались строго повторимыми. Количественная связь между силой тока i и F оказалась следующей (рис. 28):

$$\lg i = -\frac{b}{F} + B$$

$$i = B \cdot e^{-\frac{b}{F}}$$

нить толщиной в 12,3 микрон, а вторым электродом — медный цилиндр, окружавший ее, диаметром в 1,625 см. При данных геометрических размерах поле определяется из соотношения $F = \frac{V}{r}$, где V — разность потенциалов в вольтах. Результаты исследований таковы.

2) Сила тока, т. е. число вылетающих под действием поля электронов, практически не зависит от температуры, как явствует из таблицы IX.

Таблица IX.

V вольт	$F \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$	Сила тока в амперах	
		$T = 300^\circ$	$T = 1100^\circ$
2 600	$0,59 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$
4 750	$1,08 \times 10^6$	$5,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$
5 000	$1,14 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$

Последний (2) результат показывает с полной очевидностью, что эффект вырывания электронов под действием поля не имеет ничего общего с термоионным эффектом, ибо последний растет по закону

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}}$$

с температурой. С другой стороны, эти исследования показали, что энергия электронов, вырывааемых полем, практически от температуры не зависит. Лишь при очень высоких температурах Милликэн и его сотрудники заметили наложение эффектов друг на друга. Поэтому ими было предположено, что так называемое холодное испускание управляется законом

$$\text{либо } i = B \cdot e^{-\frac{b}{F}}, \text{ либо } i = BF^2 e^{-\frac{b}{F}}.$$

Термоионное испускание, как известно, подчиняется формуле

$$i = A \cdot e^{-\frac{b}{T}} \text{ или } i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

откуда при $T \neq 0$ и $F \neq 0$

$$i = A(T + cF)^2 e^{-\frac{b}{T + cF}}.$$

Таковы были опытные данные, заведомо непонятные с точки зрения классической теории электронного газа:

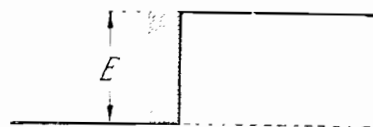


Рис. 29.

электрическое поле оказывалось способным (не проникая внутрь) вырывать из металла электроны, энергия которых к тому же не зависит от температуры. Решение этой задачи принесла

современная теория, и она может по справедливости гордиться этим успехом. „Электронный газ“, следующий статистике Ферми, на самом деле почти не меняет своей энергии с температурой. Каким же образом электрическое поле вырывает эти электроны?

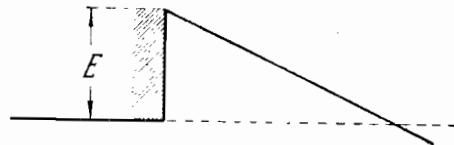


Рис. 30.

Рассмотрим картину распределения потенциала около поверхности, сначала при отсутствии поля (рис. 29), а затем при наличии поля (рис. 30). Электрон, находящийся внутри металла, должен был бы увеличить свою энергию на E для того, чтобы выбраться из металла наружу. Если теперь приложить внешнее поле E , то картина изменится. На некотором расстоянии от металла потенциал спустится ниже нормального уровня электрона. Но для того, чтобы попасть в эту область, электрону необходимо было бы перепрыгнуть барьер и пройти через зону неблагоприятного потенциала. Классический корпускулярный электрон такого рода „эквilibристикой“ заниматься не может; электронной же волне этот путь не запрещен. Современная теория с уверенностью может утверждать, что этот путь для „электронной волны“ дозволен и теория может даже определить вероятность

такого процесса. Вероятность этого процесса в сущности и определяет собою силу тока.

14. Экспериментальная проверка распределения электронов по Ферми в металлах. Помимо косвенной проверки применимости статистики Ферми к металлам, которая естественно вытекает из всех ее приложений к физике металлов было предпринято несколько попыток непосредственной проверки распределения электронов по скоростям. Наибольший интерес представляет собою попытка в этом направлении, произведенная американским физиком Дюмондом (Du-Mond).

Идея метода заключалась в следующем. Как известно, при падении рентгеновых лучей на какое-либо тело наблюдается так называемый эффект Комптона, представляющий собой изменение длины волны при рассеянии. А. Комптон показал, что это явление может быть и качественно и количественно объяснено как бы упругим столкновением световых частиц—квантов света—с электронами, находящимися в рассеивающем теле. Г. Джонси впервые обратил внимание на то обстоятельство, что явление Комптона должно при таких условиях сильно зависеть от того, являлись ли первоначально электроны тела движущимися или неподвижными. Движение электронов должно, как указал Дюмонд, вызывать эффект, аналогичный эффекту Допплера. Электроны,двигающиеся первоначально хотя и с одинаковыми скоростями, но в различных направлениях, должны различно изменять первичную длину волны рентгеновых лучей. В результате должно наблюдаться некоторое уширение спектральной линии при исследовании эффекта Комптона. Если при этом электроны, рассеивающие кванты света, двигаясь по всем направлениям, обладают все одинаковой скоростью, то распределение интенсивности внутри уширенной комptonовой линии будет совершенно равномерно. Если же при наличии любых направлений движения электроны

будут обладать и различными скоростями, заключающимися в некотором диапазоне от $v_{\min}$ до $v_{\max}$, то распределение интенсивности в расширенной комптоновой

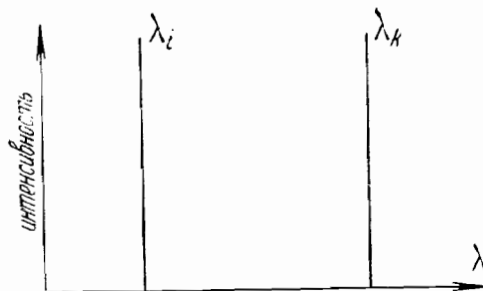


Рис. 31.

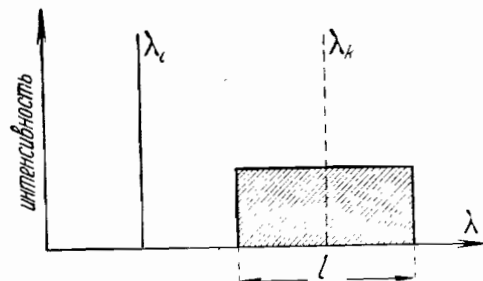


Рис. 32.

линии будет отражать на себе распределение электронов по скоростям. Эти соображения иллюстрируются рис. 31, 32, 33 и 34. На рис. 31 изображены первичная λ_i и комптонова линия λ_k при неподвижных электронах. На рис. 32 изображена заштрихованная площадь распределения интенсивности при электронах с одинаковыми скоростями. Ширина вторичной линии l пропорциональна

скоростям электронов. При распределении электронов по скоростям, изображенным на рис. 33, получается распределение интенсивностей, приведенное на рис. 34. Площади элементарных прямоугольников в диаграммах рис. 33 и рис. 34 равны между собою, а длина прямоугольника l' на рис. 34 пропорциональна абсциссе соответствующего прямоугольника рис. 33. На основе этих рассуждений Дюмонд предпринял исследование Комптон-эффекта, взяв в качестве объекта бериллий. Мы не будем здесь рассматривать экспериментальных деталей этого опыта. Заметим лишь,

что для того чтобы избежать уширения линии, вызванного посторонними причинами, в частности неточностью самого угла рассеяния, пришлось изучать рассеяние под максимальным возможным

углом. Во избежание чрезмерного ослабления интенсивности при такой установке, не только рассеивающий образец бериллия, но и миниатюрный спектрограф, снабженный кристаллом кварца, были непосредственно введены внутрь рентгеновой трубки окружены соответственной свинцовой защитой с необходимыми щелями и укреплены на антикатоде. На рис. 35 (а) (б) (в) (г) изображены кривые рас-

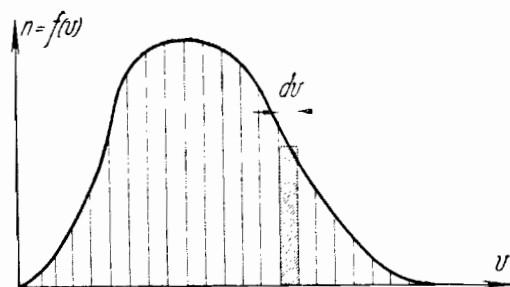


Рис. 33.

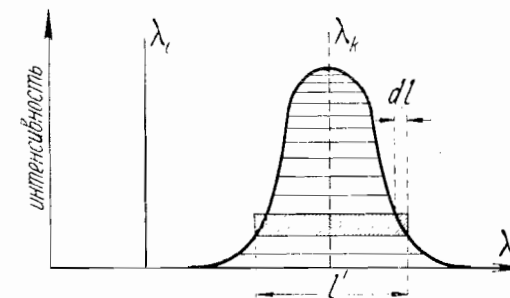


Рис. 34.

пределения интенсивности в λ_k . Рис. 35 (а) дает экспериментальные данные Дюмонда; рис. 35 (б) изображает вычисленный ход интенсивности для случая статистики Ферми; рис. 35 (в) изображает вычисленный ход интенсивности в случае классической Больцмановской статистики; рис. 35 (г) передает вычисленный по волновой механике ход интенсивности для случая, если бы атомы Ве существовали в металле в виде отдельных нейтральных атомов. Наблюдаемое на всех кривых значительное расширение графика у самого подножия вызвано

рассеянием рентгеновых лучей от внутриатомных электронов.

Как видно, статистика Ферми дает наиболее близкую к экспериментальной картину, между тем как например бальцовская статистика оказывается совершенно неприменимой.

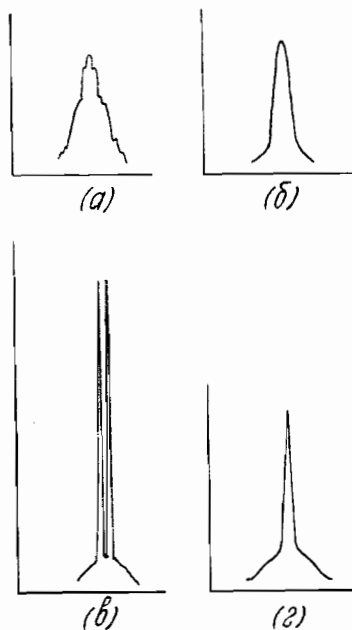


Рис. 35.

Дюмонд и Киркпатрик подвергли также исследованию графит, для чего ими был специально сконструирован прибор, позволявший изучать рассеяние под различными углами. В приборе рассеянные лучи попадали на пятьдесят миниатюрных спектрографов, состоявших из кристалликов кальцита, собиравших лучи на фотографической пленке. Гигантский труд и средства, вложенные в эту работу, привели лишь в сущности к доказательству, что увеличение интервала λ_k действительно вызвано движением рассеивающих электронов. Это явствовало из зависимости рассеяния и от угла и от длины волны. Что же касается сведений о поведении валентных электронов в графите, то данные этих опытов опровергают окончательно возможность применения бальцовской статистики к электронам проводимости. Надо впрочем заметить, что трудно было выбрать более неподходящий объект, чем графит, для изучения природы металлов, поскольку графит весьма близок к полупроводникам.

Другой путь проверки основ теории металлов ве-

дет через изучение дифракции электронов в металлических кристаллах. Дэвиссон и Джермер (при отражении пучка электронов от металла), и Томсон (при прохождении электронов сквозь металлические пленки) показали, что электроны ведут себя подобно свету длины волны $\lambda = \frac{h}{mv}$. При скоростях электронов $10^8 - 10^9$ см/сек

$\lambda \approx 5 - 0,01 \text{ \AA}$, т. е. соответствует длине волны рентгеновых и гамма-лучей. На основе этих данных возможно исследование строения кристаллов с помощью электронных волн (электроннография) на основе наблюдения положений интерференционных максимумов. Уже с первых опытов было замечено, что наблюдаемые положения этих максимумов всегда несколько смещены по отношению к вычисленным на основе данных о скоростях электронного пучка и о расстояниях между атомами (расстояния между атомами известны из рентгенографических измерений). Эккарт и Ботс обратили внимание на то обстоятельство, что скорость электронов, попадающих извне в металл, будет внутри металла изменена, между тем именно эта внутренняя скорость должна определять собою эффективную длину волны, а значит и положение интерференционных максимумов. Если средняя потенциальная энергия электронов внутри металлов отрицательна, т. е. на удаление электронов из металла затрачивается энергия, то очевидно проникновение пучка электронов внутрь эквивалентно прохождению ими ускоряющего внутреннего потенциала Φ вызывающего изменение энергии на $e\Phi$. Сопоставляя таким образом данные электроннографии и данные рентгенографии, можно рассчитывать определить потенциальную энергию Φ электрона в металле. С другой стороны, из фотоэлектрических и термоионных данных можно определить K —работу вырывания из металла электрона проводимости. Если средняя кинетическая энергия электронов в металле U , то очевидно

$$K = \Phi - U.$$

Величина U и есть та величина, которая характеризует статистику. Согласно Больцмановской статистике при обычных температурах U соответствовало бы примерно 0,03 вольта, а по теории Зоммерфельда U равнялось бы 10—20 вольтам. Работы Дэвиссона и Джермера и Руппа приводили к следующим значениям U (таблица X).

ТАБЛИЦА X

Элемент	Потенциальная энергия Φ (в вольтах)	Работа вырывания K (в вольтах)	$U = \Phi - K$ (в вольтах)	z
Ni	16	5,0	11	1,78
Cu	13,5	4,6	8,9	1,4
Ag	14	4,7	9,3	2,16
Au	14	4,8	19,2	2,1
Al	17	3,57	3,43	3,55
Pb	11	3,9	7,1	2,5
Fe	14	4,72	19,28	1,45
W	12	4,58	7,42	1,4
Mo	13,5	3,3	10,2	2,56
K	7,3	2,25	5,05	3,6
C (графит)	20	4,85	15,15	2,25

Как известно из теории Ферми—Зоммерфельда,

$$\frac{eU}{3 \cdot 10^2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{4\pi} z \right)^{\frac{2}{3}},$$

где n —число свободных (валентных) электронов на 1 атом.

В последнем столбце мы привели вычисленные из выражения для U значения z :

$$z = 7,27 \cdot 10^{-3} \cdot A \cdot U^{\frac{3}{2}}.$$

Приведенные значения z явно свидетельствуют о том, что в теории не все благополучно. Достаточно взглянуть на $z = 3,6$ для K, что заведомо противоречит всем нашим знаниям, не легко представить себе также $z = 2,16$ для Ag и $z = 3,55$ для Al. Для того чтобы z соответствовали бы данным о строении атомов этих металлов, пришлось бы считать

Для K	$z = 1$	$U = 2,1$ и $\Phi = 4,35$ вместо найденного 7,3	
„ Al	$z = 3$	$U = 11,6$ и $\Phi = 15,17$	17
„ Ag	$z = 1$	$U = 5,57$ и $\Phi = 10,27$	14.

Расхождения для Φ слишком велики, чтобы их можно было просто объяснить ошибками наблюдения. Недавние исследования Фернswortha, произведенные над монокристаллами меди с помощью электронных пучков различных скоростей, привели к еще более странным результатам. Оказалось, что Φ получается различным в зависимости от скорости первичных электронов, колеблясь с 7,1 до 27,5 вольта. Не более утешительные данные получил и Фарнsworth для вольфрама, где Φ оказался столь малым, что $U \approx 1$ вольту.

Таким образом, хотя на этот метод исследования до сего времени нередко опирались как на весьма надежное доказательство правильности теории Ферми—Зоммерфельда, однако именно этот метод дает повидимому наиболее сомнительный результат. Судя по результатам Фарнswortha и других, а затем по неопубликованным еще вычислениям В. Е. Лашкарева, определение Φ не может быть произведено столь простым путем. Требуется очевидно более детальная разработка теории электронографии, прежде чем этот метод превратится в способ измерения внутренних потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА.

Контактный потенциал.

J. Tamm и В. Blochinzev, Phys. Zs. der Sowjetunion. В. 3, Н. 2, 1933.

Фотоэффект.

A. L. Hughes и L. A. Dubridge. Photoelectric phenomena. Mc Graw Hill. New-York 1932.

B. Gudden. Lichtelektrische Erscheinungen. Jul. Springer, 1928.

П. И. Лукирский и С. С. Прилежаев. ЖРФХО 1928.

И. Е. Тамм и С. П. Илюбин. Zeitschr. f. Physik 68, 97, 1931.

Справочник физ.-хим. величин (Технич. энциклопедия) том IV. стр. 225. Москва 1930.

Brillouin. Les statistiques quantiques, 1932.

Gr. Wentzel. Festschrift Sommerfeld.

П. И. Лукирский. О Фотоэффекте. Серия „Проблемы новейшей физики“. ГТТИ, 1933.

Термоионный эффект.

Handbuch d. Experimentalphysik. В. XIII, 1928.

S. Dushman. Rev. Mod. Physics 2, 381, 1930 или по-русски „Термоионная эмиссия“. Изд. Кубуч, Ленинград 1932.

Nordheim. Phys. Ztschr., 30, 177, 1931

Brillouin. Ibidem.

Холодное испускание электронов под действием поля.

Nordheim. Ibidem.

Handbuch d. Experimentalphysik В. XIII, 1928.

Экспериментальная проверка применимости статистики Ферми к электронам в металлах.

Jesse W. M. Du-Mond. Rev. Mod. Physics, January 1933, vol. 5, № 1.

П. С. Тартаковский. Экспериментальные основания волновой теории материи. ГТТИ, 1932.

В. Е. Лашкарев. Дифракция электронов. Серия „Проблемы новейшей физики“. ГТТИ, 1933.

Глава III.

ОПТИКА МЕТАЛЛОВ.

15. Введение. „Металлический блеск“ является столь же характерным свойством металлов, как и их высокая электропроводность. Из чисто формальных соображений, из того лишь обстоятельства, что свет имеет электромагнитное происхождение, следует, что должна существовать связь между электрическими и оптическими свойствами металлов. И действительно, еще Максвелл показал, что электромагнитные волны должны очень сильно поглощаться в хорошо проводящем материале, следовательно в металле.

Таким образом одно из главных отличительных свойств металла — его непрозрачность — объясняется на основании самых общих представлений электромагнитной теории света. Максвеллу удалось также выяснить численное значение поглощательной способности металла, однако экспериментально его данные не удавалось подтвердить до тех пор, пока опыты проводились для видимого света. И лишь Гаген (Hagen) и Рубенс (Rubens), исследовавшие поглощение для инфракрасных лучей, показали, что в этом случае теория Максвелла целиком оправдывается. Электромагнитная теория не может однако объяснить ряда явлений, связанных с электронными процессами, происходящими внутри металлов. Мы поэтому в настоящей главе рассмотрим, правда, весьма кратко.

обе стороны дела: и явления, целиком укладывающиеся в рамки электромагнитной теории, и электронную теорию оптических свойств.

16. Величины, характеризующие оптические свойства металла. Как и в случае диэлектриков, основными оптическими характеристиками металла являются показатель преломления n и коэффициент поглощения k . Это те величины, которые подлежат измерению и которые непосредственно должны быть связаны со строением металла. В самом деле, из самых общих представлений электронной теории металла должно явствовать, что электромагнитная волна, попадая на металл, своим электрическим полем будет воздействовать на электроны металла и отдавать им свою энергию. Электроны придут в колебание за счет этой энергии. В этом и заключается вообще говоря, акт поглощения света металлом. От характера расположения электронов в металле, также от степени связи электронов внутри него будет естественно зависеть их реакция на падающую электромагнитную волну. Этим определяется поглощаемая ими энергия света, т. е. коэффициент поглощения. Понятно поэтому, какие полезные сведения о характере связей, испытываемых электронами, может дать изучение коэффициента поглощения. То же относится и к показателю преломления света, который, как известно, весьма тесно связан с коэффициентом поглощения. Однако экспериментальное определение этих констант представляет довольно значительные трудности, значительно большие, нежели для тел прозрачных.

Трудность исследования, разумеется, обуславливается здесь именно тем, что металлы в не слишком тонком слое непрозрачны, иными словами — свет нацело поглощается в этих слоях.

Значительно проще, как это легко сообразить, измерять в металлах не поглощение света, но его отраже-

ние. Большинство металлов прекрасно отражает свет. Из данных об отражении можно уже вычислительным путем определить как показатель преломления, так и коэффициент поглощения. Метод это, правда, косвенный, но зато достаточно легко осуществимый.

В самом деле, для проверки применимости электромагнитной теории света для металлов в области длинных инфракрасных волн, достаточно промерить интенсивность отраженного света при помощи соответствующего болометра или термоэлемента. Сравнив таким образом интенсивность отраженного и падающего света можно определить отражательную способность данного металла для инфракрасных волн. Отражательной способностью или коэффициентом отражения называется отношение интенсивности отраженного луча к интенсивности луча падающего. При достаточно длинных волнах, как мы увидим ниже, коэффициент отражения весьма близок к единице, и точность определения поглощения оказывается поэтому весьма малой. В самом деле, если коэффициент отражения и поглощения выражать в процентах, то коэффициент поглощения будет определяться величиной $100 - r$, где r — коэффициент отражения; естественно поэтому, что если r близко к 100 (100%), то небольшие неточности в определении r сильно скажутся на величине $100 - r$. Поэтому Гаген и Рубенс, пользуясь законом Кирхгоффа, непосредственно определяли величину $\frac{100 - r}{100}$. По закону Кирхгоффа лу-

чеиспускательная способность E данного металла при данной температуре равна лучеиспускательной способности черного тела C , умноженной на коэффициент поглощения a :

$$E = aC; \quad (1)$$

каждый металл был бы черным телом, если бы $a = 1$,

где a как раз и равняется $\frac{100-r}{100}$, ибо все, что металл не отражает, он поглощает. Поэтому, измеряя отношение $\frac{E}{C}$, можно получить значения $\frac{100-r}{100}$. Лучеиспускательная же способность металла определяется легко при помощи термоэлемента или болометра, поставленного перед лучеиспускающим телом. Так обычно и определяют отражательную способность металла. Что касается определения показателя преломления непосредственно, то это весьма трудная экспериментальная задача, ибо приходится работать с весьма тонкими пленками. Кундту удалось приготовить призму из металла, настолько тонкую, что она была при этом еще достаточно прозрачна, и при помощи этой призмы он обычным способом определял показатель преломления.

Как было указано в начале главы, электромагнитная теория света в основном годна также и для металлов. Легко сообразить, в каких пределах эта теория применима к металлам и что она сама по себе может дать для изучения строения металлов. Прежде всего из основных представлений электромагнитной теории света следует, что свет будет влиять на электрические заряды, находящиеся в телах. При падении, стало быть, света на какое угодно тело, например металлическое, электрическая и магнитная силы, составляющие свет, должны как-то воздействовать на движение электрических зарядов в металле. Далее, из того, что свет представляет собою систему периодически меняющихся электрических и магнитных сил с частотой, определяемой длиной волны данного света, явствует, что и процессы, происходящие в теле, подвергнутом действию света, должны каким-то образом зависеть от длины волны. Такова общая характеристика того, что можно ожидать от изучения дей-

ствия света на металлическое тело, т. е. от изучения оптических свойств металлов.

Мы не будем входить здесь в подробное изложение электромагнитной теории света, имеющейся в общих курсах физики. Мы ограничимся лишь основными результатами, следующими из этой теории.

17. Основы электронной теории. Электронная теория прежде всего позволяет связать между собою две основные оптические константы, о которых упоминалось в начале предыдущего параграфа, показатель преломления и коэффициент поглощения. Показателем преломления данной среды, как обычно, мы будем называть отношение скорости распространения света в пустоте к скорости распространения света в данной среде. Коэффициент же поглощения определяется следующим образом. Если интенсивность света (интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды колебаний) до прохождения света через данную среду толщиной x имела значение J_0 , то после прохождения через толщу x среды (рис. 36) интенсивность его определяется уравнением

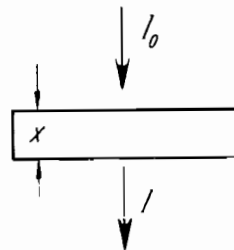


Рис. 36.

$$J = J_0 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} x}, \quad (2)$$

где e — основание натуральных логарифмов, λ — длина волны света в пустоте, а k представляет собою так называемый коэффициент поглощения света для данной среды. Для этих двух констант электромагнитная теория дает весьма простое соотношение, справедливое для проводников (для металлов). Действительно, если мы обозначим, как это обычно принято, показатель преломления через n и коэффициент поглощения через k ,

то соотношения между ними имеют следующий простой вид:

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon \\ nk &= \sigma\tau, \end{aligned} \quad (3)$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды, σ — электропроводность данной среды и τ — период колебания света, равный $\frac{2\pi}{\nu}$, где ν — частота колебаний.

Однако эти простые соотношения не дают правильного представления о действительности. В самом деле, как мы увидим, для металлов n всегда меньше k , если только речь идет о свете видимой области, и следовательно диэлектрическая постоянная ε становится отрицательной, что конечно бессмысленно; соотношение (3) численно также плохо удовлетворяется на опыте. Все это заставляет думать, что такого рода формальное описание оптических явлений недостаточно для понимания процессов, происходящих в действительности, необходимо более глубоко проанализировать сущность явлений, происходящих в металле, чтобы иметь возможность понять те процессы, которые имеют место при воздействии быстро меняющихся сил на электроны в металле. На помощь электромагнитной теории света должна прийти электронная теория металлов. Мы уже знаем, что металл в отношении его электрических свойств должен рассматриваться как система, состоящая из электронов, либо совсем свободных, как это предполагает Зоммерфельд в своей теории, либо слабо связанных в электрическом поле ионов решетки металла. Для оптических свойств, как мы это скоро увидим, это имеет весьма существенное значение. Так или иначе, при воздействии на электрон быстро переменной электрической силы он должен притти в колебательное движение. Уравнение движения электрона под влиянием периодически меняющейся силы

совершенно аналогично общему уравнению колебания упругого тела:

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} + h \frac{d\xi}{dt} + f\xi = F_x. \quad (4)$$

В этом уравнении первый член содержит ньютоновскую силу (масса m , умноженная на ускорение $\frac{d^2\xi}{dt^2}$); второй член представляет собой силу трения и определяет затухание колеблющегося тела, он пропорционален первой степени скорости $\frac{d\xi}{dt}$ (h — коэффициент пропорциональности), и третий член выражает собою квази-упругую силу, пропорциональную перемещению (ξ) удерживающую электрон в его равновесном положении. В правой же части F_x представляет собою электрическую силу светового луча, в нашем случае периодически меняющуюся с частотой ν и равную, следовательно, $e E_x \cos \nu t$, где e — заряд электрона и E_x — составляющая напряженности электрического поля по оси x , т. е. по направлению движения электрона. Разделив обе части (4) на m и подставив вместо F_x его значение, получаем уравнение колебания электрона в виде:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{h}{m} \frac{d\xi}{dt} + \frac{f}{m} \xi = \frac{e}{m} E_x \cos \nu t. \quad (4a)$$

Если рассматривать электрон как свободный, когда, следовательно, никаких упругих сил, удерживающих его около атома, нет, то мы в уравнении (4a) должны откинуть член $\frac{f}{m} \xi$ — упругую силу, и наше уравнение приобретет более простой вид:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + g \frac{d\xi}{dt} = \frac{e}{m} E_x \cos \nu t = \frac{e}{m} E_x e^{i\nu t}; \quad (5)$$

здесь $g = \frac{h}{m}$; значение $\cos \nu t$ заменено соответственно комплексным выражением. Это уравнение обычного типа и легко решается; решение его имеет вид:

$$\xi = \frac{e}{m} E_x e^{i\nu t} / \nu (ig - \nu), \quad (6)$$

что легко проверить подстановкой (6) в (5).

Однако, как показывает опыт, исходная гипотеза о наличии только свободных электронов в металле не соответствует действительности; приходится предполагать еще некоторое количество связанных с атомами электронов, которые будут способны, следовательно, давать некоторую поляризацию, аналогично тому, что имеет место в диэлектриках, где все оптические свойства выводятся теоретически из явления поляризации диполей в электрическом поле. Если проделать эти расчеты, то мы получаем для металла формулы, похожие на те, которые известны для диэлектриков. Не приводя здесь теории дисперсии в целом, мы ограничимся лишь теми результатами, которые получаются из нее для показателя преломления n и коэффициента поглощения k .

Выражения, из которых легко можно получить n и k , имеют следующий вид:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{S}{\nu^2 + g^2} + \sum_l \frac{S(\nu_l^2 - \nu^2)}{(\nu_l^2 - \nu^2)^2 + g_l^2 \nu^2} \quad (7)$$

$$2nk = \frac{Sg}{\nu(\nu^2 + g^2)} + \sum_l \frac{Sg_l \nu}{(\nu_l^2 - \nu^2)^2 + g_l^2 \nu^2}.$$

Здесь $S = 4\pi \frac{Ne^2}{m}$, где N — число электронов в кубическом сантиметре, e и m — заряд и масса электрона. Значки l под знаком суммы указывают номер элек-

трона, предполагается, что разные электроны имеют разные собственные частоты колебаний и свои коэффициенты затухания g_l .

Такие результаты получаются из самых грубых представлений электронной теории. С развитием электронной теории естественно формулы эти совершенствовались; однако основной характер они сохранили до настоящего времени. Обратим еще внимание на физический смысл величины S . Конвекционный электрический ток в направлении x определяется следующим уравнением (см. главу об электропроводности):

$$I = Ne \frac{d\xi}{dt};$$

и следовательно

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{I}{Ne}.$$

Подставив это значение в уравнение (5), получаем

$$\frac{1}{Ne} \frac{dI}{dt} + \frac{g}{Ne} I = \frac{e}{m} E_x e^{i\nu t}; \quad (8)$$

отсюда, рассматривая случай постоянного тока ($\frac{dI}{dt} = 0$), получаем

$$\frac{g}{Ne} I = \frac{e}{m} E_x;$$

$$I = \frac{Ne^2}{gm} E_x,$$

и следовательно коэффициент $\frac{Ne^2}{gm} = \sigma$ представляет собою электропроводность среды. Следовательно

$$S = 4\pi \frac{Ne^2}{m} = 4\pi g\sigma$$

представляет собою величину, пропорциональную электропроводности.

Проанализируем несколько более внимательно полученные нами формулы (7). Эти формулы показывают, прежде всего, что n и k зависят от частоты или длины волны света (вспомним, что ν — частота электрического вектора световой волны), т. е. в металле существует дисперсия так же, как и в диэлектриках. Разные длины волн должны следовательно в металле по-разному преломляться и по-разному поглощаться. Формулы (7) и представляют собою выражения для дисперсии света в металлах. Далее, из первой формулы (7) следует, что при некоторых условиях правая часть равенства может оказаться отрицательной и следовательно n может быть меньше k и даже меньше единицы, что казалось бессмысленным с прежней точки зрения.

Выражение, стоящее под знаком суммы, получилось только потому, что мы предположили наличие в металле, кроме свободных, еще и связанных электронов, если бы таковых не было, величины, стоящие под знаком Σ в общих равенствах, обратились бы в нуль. Тогда выражения для n и k получили весьма простой вид, а именно:

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= 1 - \frac{4\pi g \sigma}{\nu^2 + g^2} \\ 2nk &= \frac{4\pi g^2 \sigma}{\nu(\nu^2 + g^2)} \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

Отсюда легко видеть, что при малых ν , т. е. при больших длинах волн λ , когда величиной ν^2 можно пренебречь по сравнению с величиной g^2 , мы получаем следующие формулы:

$$2nk = \frac{4\pi \sigma}{\nu}$$

Если заменить ν через период колебания $\tau = \frac{2\pi}{\nu}$, получаем:

$$nk = \sigma \tau,$$

т. е. то самое выражение, которое было приведено в формуле (3) главы. Отсюда видно, насколько грубым приближением эта формула может явиться и то только для случая длинных (инфракрасных) волн. Более точное представление о дисперсии мы получаем из уравнений (7).

18. Экспериментальные исследования оптических свойств металлов. В начале главы было указано, что непосредственно измерять коэффициент поглощения и показатель преломления в металлах представляет значительные экспериментальные трудности, потому что приходится пользоваться тонкими пленками металла. Поэтому обычно экспериментально определяют коэффициент отражения света от металла и косвенным путем вычисляют n и k . Не вдаваясь в подробности вычислений, которые весьма сложны, укажем только на основные экспериментальные условия, которые должны быть выполнены для решения этой задачи. Во-первых, удобнее всего работать с поляризованным светом. Если поляризованный (линейно) свет падает на металлическое зеркало, то после отражения он становится эллиптически поляризованным, т. е. составляющие электрического вектора, перпендикулярная и параллельная плоскости падения отличаются друг от друга фазой. При измерениях отражения необходимо еще выполнить следующие два условия:

1. Угол падения должен быть таков, чтобы указанная разность фаз между составляющими электрического вектора равнялась $\frac{\pi}{2}$; угол падения, удовлетворяющий этому

требованию, называется главным углом падения φ .

2. Плоскость поляризации падающего луча выбирается такой, чтобы она составляла угол в 45° с плоскостью падения, при этом обе составляющие электрического вектора (параллельной плоскости падения и перпендикулярной к ней) между собою равны.

Если теперь тем или иным способом скомпенсировать

разность фаз $\frac{\pi}{2}$, полученную при отражении в наших условиях, то отраженная волна уже будет не эллиптически поляризованной, но прямолинейно поляризованной, плоскость поляризации которой составит с плоскостью падения некоторый угол ψ . По этим углам φ и ψ , которые и должны быть измерены экспериментально, можно вычислить n и k . Соответствующие формулы имеют следующий вид (приводим без вывода):

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi \cos 4\psi \\ 2nk &= \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi \sin 4\psi \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Таким, косвенным методом большинство исследователей и изучали оптические константы металлов. Переходя к результатам, полученным разными исследователями, отметим здесь, что при такого рода изучении отражения света весьма существенную роль оказывает состояние поверхности металла; тщательность полировки ее, наличие посторонних поверхностных слоев и т. д. Поэтому необходимо чрезвычайно осторожно относиться к данным, получаемым разными исследователями. И действительно, абсолютные значения для n и k , полученные разными авторами, значительно отличаются друг от друга. К счастью абсолютные значения этих величин нас мало интересуют, так как более важно знать зависимость этих величин от длины волны, т. е. дисперсию металла; нам важен следовательно ход кривой зависимости $n = f(\lambda)$ и $k = h(\lambda)$, а эта уже более или менее качественная картина не может очень сильно маскироваться посторонними факторами; общая картина явления не должна зависеть ни от всякого рода примесей, которые могут быть на поверхности, ни от недостаточно тщательной полировки поверхности.

19. Результаты исследования оптических свойств металлов. Подавляющее большинство чистых металлов

было подвергнуто исследованию различными авторами. И ныне мы уже обладаем достаточно богатым, хотя и мало систематизированным материалом в этой области.

Первым, общим для большинства металлов, свойством, весьма, повидимому, характерным, является то, что у них аномальная дисперсия. Показатель преломления у большинства металлов увеличивается с увеличением длины волны. Этот факт был многократно установлен как при исследовании отражения (см. § 4), так и непосредственным исследованием поглощения и преломления в тонких пленках и призмах.

Весьма замечательным в металлах является то обстоятельство, что имеются области длин волн света, для которых они наиболее прозрачны. Некоторые металлы обладают минимумом коэффициентов поглощения для вполне определенной области спектра. Это явление установлено только у двух металлов — серебра и меди, и теория этого явления, данная недавно С. П. Шубиным, показывает, что для остальных металлов этого явления ожидать труднее. Особенно резко проявлена и область наибольшей прозрачности у серебра. Кривая зависимости коэффициента поглощения k и показателя n от длины волны λ для Ag изображена на рис. 37. В этой же области спектра для серебра имеет место и максимум показателя преломления. При этой длине волны, где прозрачность наибольшая, должно быть естественно наименьшее отражение, т. е. при этой длине волны отражательная способность серебра должна быть минимальной. И действительно, наблюдения Гагена и Рубенса полностью это подтвердили.

Следующим значительным отличием металлов в отношении оптических свойств является то обстоятельство, что у большинства металлов чрезвычайно малый показатель преломления. Так, еще Друде определил показатель преломления разных металлов для желтого (натриевого)

света и нашел, что для серебра, например, $n = 0,18$, для золота $n = 0,37$, для меди $n = 0,64$ и т. д.

Наименьшими показателями преломления однако обладают щелочные металлы; так, у Na при длине волны λ

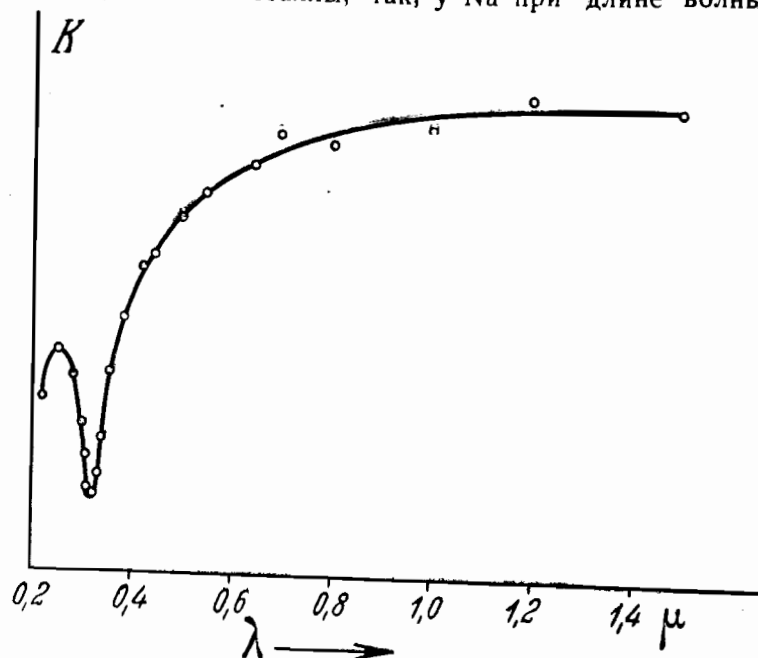


Рис. 37.

от 0,435 до 0,665 μ показатель преломления меняется от $n = 0,058$ до $n = 0,051$. Для k при тех же приблизительно длинах волн показатель преломления составляет 0,070—0,066 и для рубидия—около 0,14; для цезия $n = 0,321$ при $\lambda = 0,589 \mu$. Таким образом мы действительно замечаем, что у щелочных металлов показатели преломления очень малы, и при этом наблюдается явная зависимость для n от положения элемента в периодической системе. Показатель преломления возрастает по мере увеличения атомного номера щелочного металла.

Особенно тщательному исследованию был подвергнут вопрос о справедливости электронной теории металла в применении к оптическим его свойствам. Необходимо было проверить основные формулы дисперсии (7).

Разумеется, что наилучшего подтверждения теории следует ожидать при определении n и k для длинных волн, когда уже и электромагнитная теория сама по себе может дать достаточно хорошее приближение к истине, причем простейшим контролем может служить вычисление электропроводности из оптических констант n и k . Ибо в самом деле мы видели, что теоретически имеется непосредственная зависимость между n , k и σ (электропроводность), и определив, следовательно, электропроводность непосредственным измерением и сравнив эти данные с вычисленными из формулы (7), мы можем получить представление о степени правильности теории. Правда, при пользовании (7) остается некоторый произвол при выборе собственных частот несвободных электронов ν_i и числа констант g_i , которые по существу неизвестны. Но всегда можно подобрать эти коэффициенты так, чтобы общий ход n и k с изменением длины волны соответствовал экспериментально наблюдаемому.

Проще всего, конечно, пользоваться формулами (7) в случае, если считать, что электроны в металле совершенно свободны, что, следовательно, никаких поляризационных эффектов там нет; это значит, что все ν_i будут равны нулю, и в выражениях (7) остаются только первые числа правой части равенства.

Тогда формулы (7) могут быть несколько преобразованы к виду:

$$\left. \begin{aligned} 2nk &= \frac{C \lambda_0 \lambda^3}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \\ n^2 - k^2 &= 1 - \frac{C \lambda_0^2 \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Эти формулы легко получаются, если заменить значения g через равные ему $\frac{2\pi c}{\lambda_0}$ и $\frac{S}{4\pi^2 c^2} = C$.

Рассматриваем постоянные C и λ_1 как независимые друг от друга. Но вычисленная из этих данных электропроводность оказывается значительно меньшей, нежели непосредственно измеренная. Так например, таблица XI показывает сравнительные величины для электропроводности σ , вычисленной из оптических данных и непосредственно измеренной.

Таблица XI.

Металл	Значения σ (в абс. эл.-стат. ед. CGS)	
	из оптических данных	измеренное
Серебро	140×10^{15}	570×10^{15}
Золото	250×10^{15}	420×10^{15}
Платина	100×10^{15}	78×10^{15}
Ртуть	$9,25 \times 10^{15}$	$9,58 \times 10^{15}$

Значительно лучше сходятся данные для ртути, возможно — вследствие того, что измерения были проделаны для жидкого состояния и следовательно с очень чистой поверхностью. Замечательно, что измерения над жидкими сплавами, проделанные Кентом (1923 г.), показали закономерную зависимость оптических констант от атомной концентрации компонент. Так, измерения над жидкими сплавами Pb—Bi, Pb—Cd, Pb—Sn показали линейную зависимость констант C и $\frac{1}{\lambda_1}$ от атомной концентрации компонент. Если учесть, что указанные сплавы не образуют химического соединения, то легко сделать вывод, что в данном случае каждая компонента сплава привно-

сит в сплав свою собственную концентрацию электронов, они, так сказать, не смешиваются.

Что касается дисперсии в тонких пленках, то особой разницы от сплошного металла не наблюдается (при обычных по крайней мере температурах), но сами коэффициенты поглощения значительно меньше для тонких пленок металлов, нежели для таких же в сплошном куске; соответственно этому показатель преломления для них оказывается значительно большим. Толщины, о которых идет речь, составляют величину порядка 4—50 микрон.

Едва ли не самым замечательным открытием в области оптической дисперсии, сделанным за последние годы, является недавно опубликованное открытие Вуда, который показал, что тонкие пленки щелочных металлов при температуре жидкого воздуха, начиная с некоторых длин волн, становятся почти совершенно прозрачными. Так, слой калия толщиной в несколько длин волн при температуре жидкого воздуха пропускает приблизительно 25% интенсивности света около 300 мμ, и отражательная способность составляет следовательно величину около 75%. Однако для длин волн ниже 270 мμ отражательная способность начинает резко уменьшаться, достигая значений меньше даже, нежели у кварца.

У цезия полоса пропускания начинается около 430 мμ (синий цвет). Вуд замечает, что если покрыть кварцевую колбу такой тонкой пленкой щелочного металла, то его можно использовать как очень хороший фильтр для спектроскопических работ (например, сквозь такой фильтр солнечный диск не виден, и можно снимать легко ультрафиолетовый спектр и т. д.). Измерив угол Брюстера для плоскости поляризации для длины волны 250 мμ, Вуд мог определить и показатель преломления как для всякого прозрачного вещества. Показатель преломления n для калия оказался равным 0,75! (Угол Брюстера 37°).

Если сравнить это значение n с тем, что было полу-

чено для массивных металлов, то получается колоссальная разница. Повидимому для таких длин волн и таких температур электроны в металлах уже нельзя считать свободными. Заметим лишь здесь, что в самое последнее время С. П. Шубину удалось дать количественную квантовую теорию оптических свойств металлов, из которой он сумел вычислить значение оптических констант (n и k) для щелочных металлов, которые в области видимой совпадают с экспериментально измеренными. В области же коротких волн имеем резкое уменьшение коэффициента поглощения k . Качественно, как мы видим, это совпадает с тем, что наблюдал Вуд. К сожалению, температурная зависимость оптических констант исследована весьма плохо как экспериментально, так и теоретически, поэтому никаких количественных отношений сколько-нибудь достоверных указать здесь пока нельзя.

В заключение следует отметить, что оптические свойства металлов должны были бы привлечь внимание физиков. Металлографы отмечают нередко „цвет“ сплава. Тщательное исследование оптических констант на чистых поверхностях могло бы не только дать точную оптическую характеристику сплавов, но и открыть ряд интереснейших черт в поведении электронов.

ЛИТЕРАТУРА.

- О. Д. Хвольсон. Курс физики. Том V. 1923.
 Haudbuch der Physikalischen Optik. Leipzig, 1927.
 Haudbuch der Experimentalphysik. Том XIX. Leipzig, 1928.
 Baedeker K. Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. 1911.
 T. Nathanson. Phys. Rev. **25**, 75, 1925.
 S. P. Schubin. Zs. f. Phys. **73**, 273, 1931.
 L. Kronig. Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.
 R. Wood. Nature. **131**, 582, 1933.

ГЛАВА IV.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ.

20. Общие соображения. Прохождение электрического тока через вещество является главным критерием отличия металлов от не-металлов. Электропроводность представляет собой способность переносить электрические заряды в электрическом поле и может иметь либо электролитический, либо электронный характер. Мы понимаем под электролитической проводимостью такой тип электропроводности, при которой прохождение электрического тока сопровождается переносом атомов вещества. Электропроводность, не связанная с переносом вещества, именуется электронной и является отличительным свойством металлов. Поэтому иногда электронную проводимость называют „металлической“. Рийке (Rieske) впервые подверг экспериментальной проверке вопрос об отсутствии переноса или разложения твердых металлов под действием электрического тока. В течение 10 лет он непрерывно пропускал ток через 3 поставленных друг на друга цилиндра: медный, алюминиевый и снова медный. По окончании этого единственного по своей продолжительности опыта не было найдено никаких следов электролиза. На границах соприкосновения цилиндров металл слегка в обычных размерах продиффундировал из цилиндра в цилиндр вне всякой связи с током. Надо заметить, что в рас-

плавленных металлах нередко наблюдается электролиз, однако в очень ничтожных размерах. Повидимому и в жидком металле почти весь ток переносится все же электронами. Между тем как электролитическая проводимость характеризуется законом Фарадея, электропроводность металлов подчиняется закону Ома.

Закон Ома гласит:

$$i = \sigma E = \frac{E}{r}.$$

Если на концах проводника поддерживается постоянная разность потенциалов E , то через проводник течет ток i . Протекающий в секунду через поперечное сечение проводника электрический заряд i пропорционален разности потенциалов E , причем коэффициентом пропорциональности является $z = \frac{1}{r}$. Величина z именуется про-

водимостью, а r — сопротивлением. Сопротивление r (или проводимость z) зависят как от геометрических размеров и формы образца, так и от природы вещества.

Для образцов, обладающих осевой симметрией (при токе, направленном вдоль оси), можно легко выделить ту часть r или z , которая зависит от природы вещества. Если длину образца по оси обозначать l , а поперечное сечение его (перпендикулярное оси) — ω , то

$$r = \frac{l}{\omega} \rho, \quad z = \frac{\omega}{l} \sigma.$$

Очевидно, что ρ (или соответственно σ) относится к образцу с $l = 1 \text{ см}$, $\omega = 1 \text{ см}^2$, т. е. к кубическому образцу, объемом в 1 см^3 , в котором ток течет параллельно одному из ребер. ρ именуется удельным сопротивлением, а σ — удельной проводимостью.

Таким образом, сведя электропроводность к одинаковому объему и форме, можно учесть влияние природы

вещества. Однако ни ρ , ни σ не подходят для правильной характеристики вещества, ибо они отнесены к одинаковым объемам, содержащим разные количества атомов вещества. Для того чтобы учесть это обстоятельство, Бенедикс предложил сравнивать между собой не σ проводимости 1 см^3 вещества, а проводимости σ' , отнесенные к числу атомов, содержащихся в 1 см^3 . Если A есть вес одного атома, а δ — удельный вес вещества, то число атомов в 1 см^3

$$n = \frac{\delta}{A} \quad \sigma' = \frac{\sigma}{n} = \frac{\sigma A}{\delta}.$$

Грюнэйтzen указал, что при таком обозначении вновь в полускрытом виде проявляется форма образца, и предложил рассмотреть

$$\frac{\sigma}{n^{\frac{1}{3}}} = \sigma_{\text{ат}}.$$

Так как $n^{\frac{1}{3}}$ есть число атомов, содержащихся в ребре куба, то $\frac{\sigma}{n^{\frac{1}{3}}}$ представляет собой проводимость образцов сечением в 1 см^2 , а длиной в 1 атом. Следовательно, $\rho_{\text{ат}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ат}}}$ по Грюнэйтзену пропорционально сопротивлению, претерпеваемому током при переходе от одного атома к следующему. Эта величина якобы должна быть характерной для данного вещества, поэтому нередко сравнивают между собой либо $\rho_{\text{ат}}$, либо $\sigma_{\text{ат}}$.

Неоднократно делались попытки выяснить, как зависит электропроводность элемента от положения его в периодической системе. Обычно пытались найти эмпирическую зависимость между значением электропроводности и атомным номером. Однако надо заметить, что несмотря на то, что эти попытки строились на самых различ-

ных основаниях, все они потерпели неудачу. Трудность такого сравнения заключается в том, что электропроводность в сильной степени зависит от температуры и притом весьма сложным образом. Поэтому неизвестно, при каких температурах следует между собой сравнивать электропроводности. Мало того, электропроводность зависит и от направления в кристалле и от предыдущей истории материала. Таким образом появляется значительный произвол, в выборе сравниваемых между собой значений.

Грюнэйтzen и Гёнс сравнивали между собою электропроводности отожженных мелкокристаллических агрегатов при „соответственных“ температурах, а именно: они утверждали, что σ меняется с температурой по некоторому сложному закону, зависящему от значения дебайевской „характеристической температуры“ θ и поэтому считали соответственными температурами θ значения температур, находящиеся в некотором определенном отношении к θ ; например, они принимали $\theta = \frac{1}{2}\theta$.

Однако, как мы увидим, закон Грюнэйтzena мало обоснован, а поэтому такой выбор соответственных температур вызывает серьезные возражения. Кроме того, у большинства веществ θ не превышает $T = 400^\circ \text{ абс}$; следовательно $\frac{1}{2}\theta$ соответствует температурам ниже 200° . Между тем у очень многих веществ именно здесь электропроводность металлов чрезвычайно сильно зависит от химического состава; малейшие примеси изменяют σ . Поэтому нам представляется, что метод Грюнэйтzena не заслуживает серьезного внимания. З. А. Эпштейн предлагал сравнивать электропроводность при температурах T , находящихся в некотором рациональном отношении к температуре кипения. Однако выбранные таким образом „соответственные“ температуры столь же произвольны.

Оба эти метода одинаково не обоснованы, и предпочте-

ние той или иной из них вызывается скорее эстетическими соображениями, чем физическими. Разумеется мы этим вовсе не хотим сказать, что зависимости между σ и атомным номером нет вовсе; наоборот, мы полагаем, что она без всякого сомнения существует, но на основании имеющихся у нас данных эта зависимость однозначно еще не установлена.

Если представить себе хотя бы в самой общей форме механизм электропроводности, то приходится констатировать, что поскольку закон Ома действителен уже при самых малых разностях потенциалов, очевидно в проводниках имеются носители заряда — электроны, способные увлечься самыми ничтожными полями и прити в движение внутри металла. Таким образом электроны в металлах повидимому обладают свободой перемещения внутри металла. Однако, в своем движении они преодолевают трение — в этом заключается причина выделения Джоулева тепла w :

$$w = iE.$$

Если бы электрический ток не встречал никакого сопротивления, то очевидно w равнялось бы нулю, и закон Ома отсутствовал бы. Это имеет место в так называемых сверхпроводниках. Если выражать электропроводность в обратных омах, то оказывается, что у нормальных металлов $\sigma \approx 10^4$, у некоторых же металлических проводников $1 < \sigma < 10^4$. Таким образом некоторые полупроводники обладают металлической проводимостью $\sigma \approx 1$, т. е. σ того же порядка величины, что и у электролитов. Здесь стирается количественная разница между металлическими проводниками и не металлическими проводниками, но остается основное качественное различие.

Неоднократно ставился вопрос, в какой же мере справедлив закон Ома, не является ли он лишь первым линей-

ным членом ряда, отвечающего более общему закону Бриджмэн исследовал этот вопрос, измеряя сопротивление тонкого листочка золота посредством слабого переменного тока, пропуская через него одновременно очень сильный постоянный ток. Плотность постоянного тока достигала 5×10^6 ампер/см². Бриджмэн заметил отклонения от закона Ома порядка 1%. В последнее время однако было выставлено несколько возражений экспериментального характера, которые делают этот результат сомнительным. Тепловые эффекты, которые возникают при столь гигантских плотностях, являются очевидно серьезными источниками ошибок. Бриджмэн мог учитывать лишь среднее временное нагревание (среднее повышение температуры), которое составляло около 50° (образец все время охлаждался водой), однако следует иметь в виду, что переменный ток вызывал мгновенные нагревания, которые не учитывались и которые должны были вызывать эффекты, аналогичные кажущемуся отклонению от закона Ома.

Поэтому нам представляется, что до сих пор нет еще достаточно серьезных экспериментальных оснований к тому, чтобы утверждать, что при больших плотностях тока наблюдается отклонение от закона Ома.

21. Природа носителей электрического тока в металлах. Гипотеза о том, что в металлах мы имеем свободно движущиеся электрические заряды, способные увлекаться электрическим полем, была впервые высказана А. Вольта (1801) на основании открытых им явлений электризации соприкосновением металлов.

К. Максвелл предлагал поставить опыты для ее кардинальной проверки. Так, он предложил подвесить в пространстве, где магнитное поле земли скомпенсировано, металлическую катушку с вертикально направленной образующей таким образом, чтобы к спирали сверху и снизу были прикреплены подвесные нити, одновременно служащие подводами тока. „Если электричество“, писал

Максвелл, „подобно жидкости, текущей по нитям, то в момент включения тока, когда его скорость лишь еще устанавливается; необходимо действие какой-то силы, которая бы сообщила момент количества движения жидкости, текущей по спирали, и поскольку этой силой может быть лишь сила упругости нити подвеса, то очевидно катушка должна повернуться, и этот поворот можно наблюдать зеркальным отсчетом. То же самое можно наблюдать при выключении тока, но в противоположном направлении“.

Максвелл с грустью отмечает, что этого явления никто никогда не наблюдал, что означает по его мнению либо наличие двух жидкостей противоположных знаков, текущих навстречу, либо полный крах наших предположений. „Узнать эти вещи, значило бы по крайней мере начать создавать полную динамическую теорию электричества“. „Мы должны всячески избегать строить какую бы то ни было гипотезу, не подтвержденную экспериментальными методами доказательств“, — писал по этому поводу Максвелл в 1882 г.

Экспериментальный факт, установленный Рийке и заключающийся в том, что электрический ток в металлах не влечет за собою переноса материи, не может еще служить прямым доказательством того, что ток переносится именно электронами.

В 1913 — 14 г. Л. И. Мандельштам и Н. Д. Папалекси¹ в Страсбурге впервые попытались обнаружить инерционный эффект у металлов.¹ Идея опыта заключалась в следующем: пусть кусок металла сначала быстро движется, в момент остановки его электроны проводимости продолжают по инерции двигаться дальше, и это продолжающееся поступательное движение проявляется как толчок электрического тока. Аналогичный

¹ Сведения эти получены от проф. Н. Д. Папалекси.

эффект, но в обратном направлении, должен получиться в момент начала движения металла. Мандельштам и Папалекси укрепили на оси толстого латунного стержня катушку медной проволоки, соединенную с телефоном. Посредством особого механического приспособления стержень приводился в крутильные колебания с частотой, соответствующей его собственному периоду. Благодаря резонансу амплитуда колебаний достигала значительных размеров. Прибор был весь изготовлен из не ферромагнитных материалов и тщательно защищен от действия магнитных полей. Авторам удалось наблюдать наличие толчков тока по звуку в телефоне. К сожалению работа эта не была закончена.

В 1916 г. Р. Толмэн и Т. Стюарт независимо от предыдущих авторов вновь подняли вопрос об экспериментальной проверке этого вопроса. Они указали, что если основные предположения об электронах в металлах принципиально верны, то можно ожидать появления ряда эффектов, по которым в свою очередь можно проверить пригодность этой гипотезы.

Так, например, поступательно движущийся с ускорением металлический стержень должен заряжаться отрицательно на заднем конце и положительно на переднем вследствие некоторого отставания инертных электронов от движения самого стержня. Далее, вращающийся металлический диск должен был заряжаться отрицательно по периферии. Такого рода явления мыслимы например и в электролитах, где носителями являются ионы, и они фактически были наблюдаемы американским физиком Коллей. Однако в металлах, где масса носителей в несколько тысяч раз меньше, чем в растворах, эти эффекты ничтожно малы, и их гораздо труднее заметить. Р. Ц. Толмэну и Стюарту удалось в 1916 г. измерить электроинерционный эффект. Опыт Толмэна был первоначально поставлен следующим образом. Катушка из металлической про-

волоки (Cu, Ag или Al) приводилась в быстрое вращение около своей оси, затем останавливалась, и тогда по проводам, отведенным от концов катушки вдоль оси вращения к чувствительному баллистическому гальванометру пробегал импульс тока.

Толмэн исходил при вычислениях из закона сохранения количества движения

$$mv = \int_0^{\infty} f dt,$$

где m — масса, а v — скорость движения системы. Пусть катушка движется со скоростью v , электроны проводимости, заключенные в ней, обладают количеством движения mv . В момент остановки появляется электрическая сила f , создающая постепенно затухающий электрический ток i . Если обозначим сопротивление катушки и подводящих проводов через R , разность потенциалов на зажимах катушки через E , а длину провода в катушке через l , то имеем очевидно

$$f = \frac{Ee}{l} = \frac{iRe}{l},$$

а значит

$$mv = \int_0^{\infty} \frac{iRe}{l} dt,$$

откуда

$$\left(\frac{m}{e}\right) \frac{vl}{R} = \int_0^{\infty} i dt,$$

между тем

$$\int_0^{\infty} i dt = Q,$$

где Q — полное количество электричества, протекшее через гальванометр, следовательно

$$\left(\frac{e}{m}\right) = \frac{vl}{RQ}.$$

Поскольку v , l , R известны, а Q измеряется баллистическим гальванометром, опыт Толмэна позволяет определить $\frac{e}{m}$ для электронов проводимости металла. В опытах Толмэна r менялось от $2 \cdot 10^3$ см/сек до $5 \cdot 10^3$ см/сек, $l = 4 \cdot 10^4$ см, $R = 40$ Ω . Измеренное Q оказалось равным от $1 \cdot 10^{-9}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ кулон, откуда $\frac{e}{m} \approx 1,6 \cdot 10^7 \frac{\text{эл. магн. ед COS}}{r}$

между тем для свободных катодных лучей $\frac{e}{m} = 1,77 \cdot 10^7$.

Описанная установка однако имела ряд дефектов, понижавших точность измерений $\frac{e}{m}$. Поэтому в 1923 г. Тол-

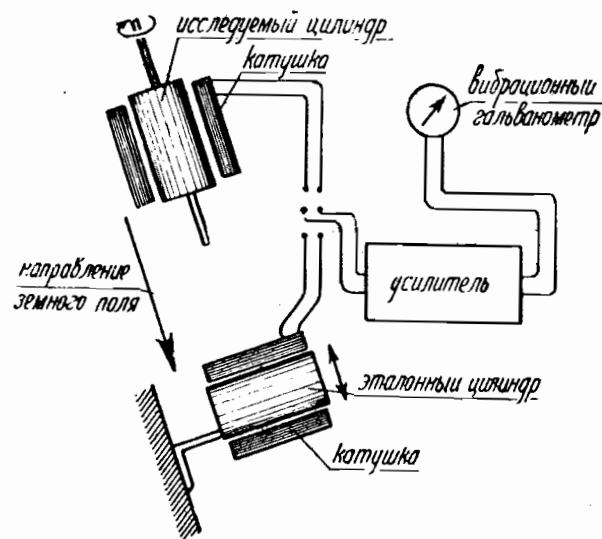


Рис. 38.

мэнном, Каррером и Гернси была осуществлена новая установка, в которой металлический пустотелый цилиндр из Cu, Ag или Al непрерывно колебался около своей оси (рис. 38).

Цилиндр был помещен около катушек, ось которых была перпендикулярна к его оси. При колебаниях цилиндра внутри него появлялись периодические электрические токи, вызванные ускорением цилиндра. В катушках индуцировался вторичный электрический ток, который через посредство усилительной схемы передавался на вибрационный гальванометр. Исследуемый цилиндр был расположен осью параллельно направлению магнитного поля земли, таким образом было исключено действие поля. С другой стороны, отклонения гальванометра калибровались током, индуцированным другим эталонным цилиндром, который, будучи укреплен на конце гибкого горизонтального стержня, маятникообразно колебался в земном магнитном поле.

Во избежание каких-либо магнитных воздействий на измерительный цилиндр все металлические части были сделаны из неферромагнитных металлов. Во избежание случайной тряски цилиндра в земном магнитном поле, вся установка была укреплена чрезвычайно прочно на специально построенном массивном бетонном столбе. Оба цилиндра приводились в движение сжатым воздухом.

Опыт позволил не только установить наличие эффекта и знак носителей электрического тока в металлах, но и дал возможность также измерить величину $\frac{m}{e}$ этого носителя. Приведем теоретический расчет Толмэна.

Если металлический проводник претерпевает ускорение u , то на электроны проводимости будет действовать сила

$$f_1 = m u,$$

где m — эффективная масса электрона.

С другой стороны, если к проводнику равномерного

сечения длины l приложена разность потенциалов, то на электроны действует сила

$$f_2 = \frac{Ee}{l},$$

где e — заряд электрона. Мы можем поэтому считать, что сила f_1 , действующая на электроны вследствие ускорения проводника, эквивалентна появлению в проводнике электродвижущей силы, равной

$$E = \frac{m}{e} l u.$$

Если теперь проводник (цилиндр радиуса r) колеблется с частотой ν , причем θ_1 половина амплитуды колебания, то очевидно ускорение

$$u = 4\pi^2 \nu^2 \theta_1 r \sin 2\pi \nu t.$$

Значит, полагая $l = 2\pi r$,

$$E = 8\pi^2 \nu^2 r^2 \frac{\theta_1}{\pi} \left(\frac{m}{e} \right) \sin 2\pi \nu t.$$

Это есть электродвижущая сила, вызывающая круговые токи в цилиндрическом слое радиуса r .

Далее эталонный цилиндр, колеблющийся в магнитном поле H , подвергается действию магнитного потока Φ , максимальное значение которого

$$\Phi_{\max} = \pi r^2 H \sin \theta_2 = \pi r^2 H \theta_2 \quad (\text{для малых } \theta_2).$$

Электродвижущая сила

$$E_{\text{м}} = 2\pi^2 \nu r^2 H \theta_2 \sin 2\pi \nu t.$$

Откуда

$$\frac{E}{E_{\text{м}}} = \frac{4\pi \nu \theta_1}{H \theta_2} \left(\frac{m}{e} \right)$$

$$\frac{m}{e} = \frac{H}{4\pi \nu} \frac{E}{E_{\text{м}}} \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Цилиндр колебался с частотой в 20 циклов в секунду. В таблице XII приведены результаты, полученные из различных опытов.

Таблица XII.

Электроны в металлах	$\frac{m}{e} \times 10^8$	$\frac{2}{\text{эл.-магн. ед. CGS}}$
Cu	6,24	Первоначальные опыты 1916 г. (вращение) Новая установка 1923 г. (колебание)
Ag	6,73	
Al	6,5	
Cu	5,18	
Катодные лучи	5,66	

Хотя и имеется некоторая разница между значениями $\frac{m}{e}$, полученными на металлах и в катодных лучах, вряд ли следует считать это расхождение реальным. Повидимому оно обусловлено непосредственными ошибками этого чрезвычайно тонкого и трудного эксперимента.

В 1928 г. Малиновский (в Днепропетровске) пытался осуществить опыт, предложенный Максвеллом, а именно: наблюдать механический импульс, возникающий в катушке при включении или выключении электрического тока (обращенный опыт Толмэна).

Однако сконструированная им весьма оригинальная экспериментальная установка была по своей чувствительности совершенно непригодной для обнаружения эффекта. Не обнаружив на своей установке этого явления, Малиновский пытался доказать, что идея Максвелла принципиально неверна. Мы не будем останавливаться на этих теоретических расчетах, укажем лишь, что они основаны на недоразумении.

Лишь в 1931 г. С. Барнетту (США) удалось наконец полностью осуществить опыт, указанный Максвеллом и измерить механический импульс в катушечке при изме-

нении силы протекавшего через нее электрического тока. Барнетт подвесил вертикально на тонкой нити длинную узкую катушечку (ротор), снабженную зеркальцем.

В ротор пускался переменный ток, который вызывал колебания ротора вокруг его оси. Для того чтобы повысить чувствительность прибора, частота тока была подобрана таким образом, что она совпадала с собствен-

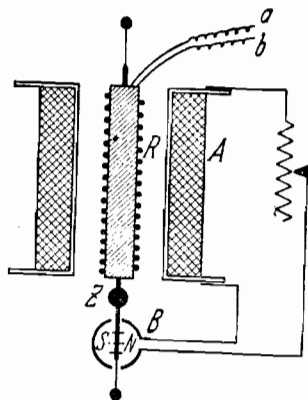


Рис. 39.

ной частотой подвешенной катушечки. Для того чтобы повысить точность измерений, Барнеттом было устроено компенсирующее приспособление, посредством которого можно привести катушечку к неподвижному состоянию. Компенсация эта производилась следующим путем (рис. 39). Ротор R был окру-

жен вертикальным неподвижным соленоидом A. Когда в роторе проходил переменный ток, подводимый по проводам a и b, соленоид начинал действовать как

вторичная обмотка трансформатора: в нем индуцировалась электродвижущая сила. На самой оси ротора под катушечкой укреплялось несколько маленьких магнитиков. Эта магнитная система окружалась горизонтальной компенсационной катушкой B, соединенной с вертикальным соленоидом A. Таким образом при пропускании тока через ротор, с одной стороны, в силу инерции электронов возникала механическая пара сил, приводившая ротор в колебательное движение; с другой стороны, вследствие переменного магнитного поля в компенсационной катушке появлялась обратная пара сил, возвращавшая ротор на место. Подбирая надлежащим образом сопротивление в компенсационной схеме, можно было заставить

ротор оставаться в покое, что наблюдалось зеркальным отсчетом от зеркальца Z. Зная абсолютную величину пары сил, действующей на магнитную систему, можно было определить количественно электроинерционный эффект.

Теория этого опыта такова.

Пусть катушечка ротора содержит q витков радиуса r сечения проволоки s и пусть через нее течет переменный ток

$$i = I \sin \omega t.$$

Далее обозначим через a амплитуду колебания ротора и через θ его угловую скорость; тогда

$$\theta = a \omega \sin(\omega t + \varphi),$$

где φ — фазовый угол. Пусть далее катушечка содержит S см³ изучаемого металла, причем в каждом кубическом сантиметре имеется N_a атомов, N_j ионов и n свободных электронов, причем линейная скорость перемещения атомов и ионов металла равна $V = r \frac{d\theta}{dt}$, а скорость электронов равна v . Масса атома или иона равна M , масса электрона — m .

Следовательно, мы имеем:

$$i = nes (v - V);$$

$$v = \frac{i}{nes} + V = \frac{i}{nes} + r \frac{d\theta}{dt};$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{di}{dt} \left(\frac{1}{nes} \right) + r \frac{d^2\theta}{dt^2}. \quad (1)$$

С другой стороны, пара сил, действующая на ротор,

$$P = S N_a M r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} + S N_j M r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} + S n m r \frac{dv}{dt}.$$

Если масса всего металла в катушечке равна M_0 , то очевидно

$$P = M_0 r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} - S n m r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} + S n m r \frac{dv}{dt}$$

$$S n m r \frac{dv}{dt} = P - M_0 r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} + S n m r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2}. \quad (2)$$

Умножая (1) на $S n m r$, получаем из (1) и (2)

$$P - M_0 r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} + S n m r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{m S r}{e s} \frac{di}{dt} + S n m r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2}.$$

Откуда

$$P - M_0 r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{m S r}{e s} \frac{di}{dt}. \quad (3)$$

В случае применения компенсации, ротор остается на месте, т. е. $\theta = 0$ и

$$P = \frac{m S r}{e s} \frac{di}{dt} = \left(\frac{m}{e} \right) \frac{S r}{s} I_0 \cos \omega t.$$

Зная и магнитный момент стрелок и константы компенсационной катушки, а также зная ток в этой катушке, легко определить P . Таким образом Барнетту удалось непосредственно измерить $\left(\frac{m}{e} \right)$. Результат его совпал с данными Толмэна и его сотрудников. Между прочим экспериментально опровергнуто утверждение Малиновского о том, что этот опыт, предложенный Максвеллом, принципиально невозможен.

Барнетт выводил из своего опыта еще одно следствие, он полагал, что при некотором улучшении установки этот опыт позволяет определить n , т. е. число электронов в 1 см^3 металла. Определение числа n было бы крайне заманчивой задачей. Однако возможность определения числа n возникла у Барнетта в ре-

зультате ошибки в вычислениях.¹ Ни его метод, ни метод Толмэна не позволяют определить непосредственно числа n .

22. Электропроводность кристаллов и мелкокристаллических агрегатов. Обычные образцы металла представляют собою, как известно, агрегаты мелких кристалликов. До последнего времени исследования относились только к такого рода агрегатам, и лишь в самое последнее время появились работы по изучению монокристаллов.

Металлы, кристаллизующиеся в правильной кубической системе, должны, как это следует из кристаллографии, обладать одинаковой σ по всем направлениям. Следовательно электропроводность агрегата могла бы отличаться от электропроводности монокристалла лишь за счет влияния пограничных слоев в местах перехода от кристаллика в кристаллику. Гораздо более существенно отличие монокристалла от поликристалла в случае некубической системы кристалликов. Такие отличия на самом деле были обнаружены в кристаллах Zn, Cd, Sb, Tl, Bi, Sn. Все кристаллы, относящиеся к гексагональной, тетрагональной или тригональной системе, обладают осевой симметрией, поэтому их сопротивление во всех направлениях, перпендикулярных к главной оси, одно и то же. Таким образом электропроводность металлов не кубической системы определяется двумя значениями удельной σ или удельного ρ : $\rho_{\parallel}$ (ρ параллельно главной оси) и $\rho_{\perp}$ (ρ перпендикулярно главной оси).

Пусть мы имеем цилиндр, вырезанный из кристалла таким образом, что образующая цилиндра составляет угол φ с главной осью кристалла, тогда

$$\rho_{\varphi} = \rho_{\perp} \cos^2 \varphi + \rho_{\parallel} \sin^2 \varphi,$$

¹ На это важное обстоятельство впервые было указано Л. Э. Гуревичем.

где ρ_ϕ измерено в направлении образующей цилиндрика. Грюнэйтzen и Гёнс проверяли годность этой формулы, выведенной ранее Фогтом (Voigt) из общих кристаллографических соображений.

В таблице XIII приведены измеренные и вычисленные значения ρ_ϕ из данных $\rho_\perp$ и $\rho_\parallel$ для кристаллика Zn.

Таблица XIII

ϕ	3,6°	4,7°	21,9°	56°	81°	81°
ρ_ϕ измер.	6,33	6,24	6,27	5,94	5,88	5,85
ρ_ϕ вычис.	6,32	6,32	6,25	5,99	5,85	5,85

Далее, несколько авторов тщательно промеряли сопротивление $\rho_\perp$ и $\rho_\parallel$ для монокристаллов Zn, Cd, Sn, Sb, Bi при 0° C.

В таблице XIV приведены эти данные, а также отношение их $\frac{\rho_\parallel}{\rho_\perp}$.

Зная $\rho_\parallel$ и $\rho_\perp$, можно вычислить ожидаемое сопротивление

Таблица XIV
(Температура 0° C)

Металл	$\rho_\parallel \cdot 10^4$	$\rho_\perp \cdot 10^4$	$\rho_\parallel : \rho_\perp$	Авторы
Zn	0,0583 0,0566	0,0539 0,0545	1,082 1,037	Бриджмэн
Cd	0,0779 0,0765	0,0654 0,0626	1,191 1,22	Грюнэйтzen и Гёнс Бриджмэн
Sn	0,1313	0,0905	1,45	Бриджмэн
Sb	0,318	0,386	0,824	Бриджмэн
Bi	1,27 1,43	1,00 1,07	1,27 1,34	Бриджмэн Борелиус и Линд
Tl	50,0	15,40	3,64	Бриджмэн

ние агрегата, состоящего из совершенно беспорядочно ориентированных кристалликов, согласно формуле:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{3} \left[\frac{3}{\rho_\perp} + \frac{1}{\rho_\parallel} \right].$$

В самом деле, сравнение вычисленных ρ из $\rho_\perp$ и $\rho_\parallel$ с измеренными дают превосходный результат. Необходимо заметить, что на практике очень часто в мелкокристаллическом агрегате мы имеем какую-либо преимущественную ориентацию осей кристалликов вместо полного беспорядка; в этом случае формула оказывается неприменимой.

Таблица XV дает сравнение ρ вычисленное и ρ измеренное по $\rho_\parallel$ и $\rho_\perp$ для совершенно изотропного агрегата.

Таблица XV.
Температура 0° C.

Металл	$\rho_\parallel \cdot 10^4$	$\rho_\perp \cdot 10^4$	$\rho_{\text{выч.}} \cdot 10^4$	$\rho_{\text{измер.}} \cdot 10^4$
Zn	0,0583	0,0539	0,055	0,0564
Cd	0,0779	0,0654	0,068	0,0683
Sn	0,1313	0,0905	0,101	0,104
Sb	0,318	0,386	0,360	0,39
Bi	1,27	1,00	1,08	1,06

Это обстоятельство свидетельствует о том, что в мелкокристаллическом агрегате переход тока от кристаллика к кристаллику не встречает серьезного сопротивления.

Однако наличие плохо проводящих примесей, не растворяющихся в данном металле, должно действительно увеличивать сопротивление агрегата по сравнению с монокристаллом, ибо эти примеси обычно отлагаются на поверхности зерен, препятствуя прохождению тока от зерна к зерну.

23. Электропроводность жидких металлических элементов. При плавлении металла его σ или ρ меняются скачкообразно. Если сравнивать сопротивление жидкого металла ρ_f с сопротивлением твердого металла ρ_s при той же температуре, то у большинства металлов мы замечаем, что $\rho_f > \rho_s$ и лишь у некоторых немногих эле-

Таблица XVI.

Металл	$\frac{\rho_f}{\rho_s}$	$\frac{\Delta V}{V_s}$
Li	1,68	+0,006
Na	1,45	+0,027
K	1,55	+0,023
Rb	1,61	+0,028
Cs	1,66	+0,026
Cu	2,07	
Ag	1,9	
Au	2,28	
Al	1,64	+0,018
Pb	2,07	+0,035
Zn	2,09	+0,07
Cd	2,0	+0,05
Hg	3,2 ~ 4,9	+0,037
Tl	2,0	+0,03
Sn	2,1	+0,028
Sb	0,67	-0,014
Bi	0,43	-0,033
Ga	0,58	-0,03

ментов, как-то: Ga, Sb и Bi, $\rho_f < \rho_s$.

Некоторые авторы пытались объяснить скачок сопротивления внезапным изменением объема металла при плавлении, причем аномалия в ρ должна была быть связана с аномалией в изменении объема V . Опытные данные (см. таблицу XVI) подтверждают правильность этих соображений.

Очевидно изменение электропроводности при плавлении вызвано исключительно изменением объема, а отнюдь не исчезновением правильности расположения атомов (исчезновением пространственной решетки), или изменением характера теплового движения. К этому вопросу мы подойдем ближе в следующем параграфе.

24. Влияние температуры на электропроводность элементов в твердом состоянии. Вначале казалось, что электропроводность элементов убывает обратно пропор-

ционально абсолютной температуре. Однако по мере очистки металлов и расширения диапазона температур выяснилось, что этот закон на самом деле не всегда имеет место. Чрезвычайно значительные отклонения от него обнаружены Вроблевским (Wroblewski) (1885) при исследованиях около -200°C ; дальнейшие исследования Дьюара (Dewar) и Флеминга (Fleming) (1893) при более низких температурах не только подтвердили существование аномалий, но привели к заключению, что аномалии возрастают по мере понижения температуры. Наконец, замечательные исследования школы Камерлинг-Оннеса (Kamerlingh-Onnes) привели к открытию в непосредственной близости абсолютного нуля нового состояния металла „сверхпроводимости“, о которой речь будет особо. Сверхпроводимость будет рассмотрена в специальной главе.

Исследование электропроводности Гольборном (Holborn) при весьма высоких температурах также показало, что гиперболическая зависимость не всегда осуществляется и там.

Оказалось, что при низких температурах убывание σ по мере роста температуры происходит быстрее, чем этого требовал бы гиперболический закон; в некоторых металлах имеет место даже закон $\sigma = \frac{C'}{T^5}$. Вообще при низких температурах показатель степени при T колеблется от 1 до 5. Наоборот, при очень высоких температурах изменение σ замедлено по сравнению с гиперболическим ходом. Иначе говоря, закон $\sigma = \frac{C}{T}$ годен лишь для небольшой переходной области, где случайно и были проделаны первые изыскания. Резкое отличие от прочих металлов обнаружили ферромагнитные материалы Fe, Co, Ni, изменение σ у них имеет весьма аномальный ход и тесно связано с температурным ходом магнитных свойств.

Нернст (Nernst) и Камерлинг-Оннес почти одновременно заметили, что у многих металлов температурное изменение электрического сопротивления ρ идет приблизительно аналогично изменению теплоемкости C_p . Грюнэizen подверг эту закономерность более детальной проверке и пришел к заключению, что в области низких температур у металлов, кристаллизующихся в кубической системе $\rho = AC_p T$, константа A характерна для каждого данного металла и не зависит от температуры.

Далее, Грюнэizen применил теорию Дебая (Debye) для теплоемкостей твердых тел, где

$$C_p = 3kN \left[\frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right] \left(\frac{C_p}{C_v} \right)_T,$$

причем $x = \frac{\theta}{T}$.

Величина θ , как известно, именуется характеристической температурой, которая в свою очередь соответствует наибольшей частоте упругих колебаний в данном металле согласно уравнению

$$\theta = \frac{h \nu_{\max}}{k};$$

h — константа Планка.

Таким образом, по мнению Грюнэизена,

$$\rho = AT \cdot f\left(\frac{T}{\theta}\right) \frac{C_p}{C_v}.$$

Проверка этой формулы была предпринята самим Грюнэизеном, причем он непосредственно вычислял θ из ρ и сравнивал это θ с полученным из теплоемкости.

Надо заметить, что эта формула должна была бы привести к $\rho = 0$ при $T = 0$. Однако это предсказание не соблюдается. Даже у тех металлов, у которых при температуре $T \leq 8^\circ$ абс. не наступает сверхпроводимость, непредвиденная формулой Грюнэизена, ρ не идет непре-

рывно к нулю. Наоборот, у большей части металлов мы замечаем следующее изменение (рис. 40) ρ . Было предположено, что ρ_0 есть „остаточное сопротивление“, вызванное исключительно примесями. Таким образом ρ_0 должно быть равно нулю в абсолютно чистых образцах. Это предположение не противоречит опытным данным. Замечено, что чем чище металл, тем меньше ρ_0 .

При проверке формулы Грюнэизена приходится всегда учитывать роль этих небольших примесей. Обычно при этом пользуются так называемым правилом Маттиссена, гласящим, что $\frac{d\rho}{dT}$

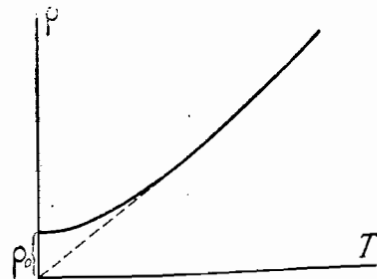


Рис. 40.

не зависит от примесей (при их малой концентрации) или что $\rho = F(T) + \varphi$, где φ — не зависящее от температуры остаточное сопротивление примесей. Хотя это правило до сего времени казалось неоспоримым, новые (1931) исследования Мейсснера показывают, что это не всегда имеет место. К этому вопросу мы вернемся позднее. Обычно измеряют не ρ , а отношение $q = \frac{\rho}{\rho_0}$, где ρ_0 — сопротивление при 0° C,

$$q = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad z = \frac{\varphi}{\rho_0}, \quad q' = \frac{F(T)}{F(T_0)} = \frac{q - z}{1 - z},$$

откуда

$$\frac{dq}{dT} = (1 - z) \frac{dq'}{dT}.$$

Грюнэizen приводит следующую таблицу XVII для q очень чистого свинца между $T = 7,26^\circ$ и $T = 373^\circ$, 1: во втором столбце даны $q_{\text{изм.}}$, в третьем $q_{\text{выч.}}$ по формуле Грюнэизена, исходя из $\theta = 92^\circ$.

Проверка формулы Грюнэйзена наталкивается на следующие затруднения: при $T > \theta$ формула его дает столь близкие значения к простой линейной формуле, что точность эксперимента оказывается недостаточной для численного контроля. При низ-

Таблица XVII.

T град. абс.	q' набл.	q' вычисл.
7,26	0,0010	0,00094
7,6	0,0011	0,00113
8,7	0,0018	0,00192
10,4	0,0040	0,00372
14,09	0,0107 ₈	0,01064
14,93	0,0128	0,0128
21,28	0,0350	0,03494
80	0,2593	0,2591
90	0,2961	0,2963
100	0,3330	0,3335
120	0,4070	0,4077
150	0,5193	0,5199
200	0,7038	0,7104
373,1	1,4220	1,4234

кой температуре, когда $T < \theta$, и следовательно, когда все характерные особенности формулы Грюнэйзена особенно резко проявляются, одновременно выступает на сцену огромное значение примесей, от которых крайне трудно избавиться.

До сего времени в основу проверки закона Грюнэйзена клался закон о независимости остаточного (вызванного примесями) сопротивления ρ_0 от температуры. Этот закон был установлен Мат-

тиссеном. Он находил себе подтверждение в том, что ниже определенной температуры ρ почти не менялось с T , как это видно на рис. 40. Это значение $\rho = \text{const}$ и приравнивалось φ и вычиталось из ρ . Затем проверялось, в какой мере идеальное сопротивление

$$\rho_{id} = \rho - \varphi$$

следует закону Грюнэйзена.

Последние опыты Мейсснера показывают однако, что φ не независимо от температуры. В целом ряде случаев ρ обнаруживает минимум; иными словами, ниже этого ми-

нимума остаточное сопротивление зависит от температуры, а именно оно растет с понижением температуры. При таких условиях становится неизвестным, как вычислять φ .

Мейсснер произвольно полагает $\rho_{\min} = \varphi$ в тех случаях, где ρ имеет минимум. Там же, где $\varphi = \text{const}$, он обычным путем просто вычитает его из ρ . Даже если оставить в стороне металлы с аномальным ходом φ , то и тогда хорошего согласия с формулой Грюнэйзена не получается. Можно было бы считать причиной этого несоответствия недостаточную чистоту образца, однако даже у Hg, которая, во-первых, имеет маленькие $\theta = 37^\circ$, во-вторых, может быть лучше других металлов очищена, уже при $T = 20^\circ,4$ расхождение составляет 3%, а при $T = 4^\circ,2$ оно равно 10%. Далее недостаточно согласуются с теорией Грюнэйзена данные относительно Cu и Ag, которые также могут быть сравнительно хорошо очищены. Характерно, что, например, для Mg, у которого имеется минимум сопротивления и следовательно точное значение φ неизвестно вообще, согласие с теорией ничуть не хуже, чем у других металлов. Иначе говоря, повидимому дело не в φ и

не в примесях. В таблице XVIII даны $q_{\text{изм.}} = \frac{\rho - \varphi}{\rho_0}$, где $\rho_0 = \rho$ при $T = 273^\circ$. $q_{\text{выч.}}$ в ней, рассчитаны таким образом: при более высоких температурах θ подгоняется так, чтобы $q_{\text{выч.}}$ и $q_{\text{изм.}}$ оказались наиболее близки друг к другу. Поэтому близость $q_{\text{выч.}}$ и $q_{\text{изм.}}$ при $T = 77^\circ,74$ не вызывает удивления (таблица XVIII).

Наконец, представляет интерес вопрос о том, в какой мере θ , вычисленное из хода ρ , соответствует θ , вычисленному непосредственно из теплоемкости. Для свинца из старых опытов по электропроводности следовало $\theta = 92^\circ$, из новых опытов Мейсснера $\theta = 96^\circ$. Между тем из теплоемкости $\theta = 88^\circ$. Расхождение колоссально, если принять во внимание, что θ стоит в показателе, и потому его влияние чрезвычайно велико.

Таблица XVIII.

Элемент	q	$T = 77^{\circ},74$	$T = 20^{\circ},4$	$T = 4^{\circ},2$	ϑ
Hg	$q_{\text{изм.}}$	2,19	0,505	0,0157	37°
	$q_{\text{выч.}}$	2,18	0,492	0,0134	
Sr	$q_{\text{изм.}}$	0,398	0,0430	0,0010	171°
	$q_{\text{выч.}}$	0,376	0,0156	0,0000	
Ba	$q_{\text{изм.}}$	0,510	0,0485	0,0014	133°
	$q_{\text{выч.}}$	0,533	0,0363	0,0006	
Cu	$q_{\text{изм.}}$	0,0866	0,00038	0,00001	355°
	$q_{\text{выч.}}$	0,0952	0,00036	0,0000	
Ag	$q_{\text{изм.}}$	0,219	0,0038	0,00044	239°
	$q_{\text{выч.}}$	0,217	0,0041	0,0000	
Tl	$q_{\text{изм.}}$	0,510	0,0707	0,0035	140°
	$q_{\text{выч.}}$	0,492	0,0301	0,0000	
Ti	$q_{\text{изм.}}$	0,107	0,0086	0,005	342°
	$q_{\text{выч.}}$	0,107	0,00085	0,0000	
Ni	$q_{\text{изм.}}$	0,0366	0,00070	0,00002	472°
	$q_{\text{выч.}}$	0,0431	0,00027	0,0000	
Fe	$q_{\text{изм.}}$	0,0262	0,00058	0,00005	519°
	$q_{\text{выч.}}$	0,0325	0,00018	0,0000	
Li	$q_{\text{изм.}}$	0,0004	0,00104	0,00124	376°
	$q_{\text{выч.}}$	0,0798	0,00067	0,0000	
K	$q_{\text{изм.}}$	0,358	0,0328	0,00289	181°
	$q_{\text{выч.}}$	0,342	0,0127	0,0000	
Rb	$q_{\text{изм.}}$	0,905	0,1717	0,0063	85°
	$q_{\text{выч.}}$	0,903	0,118	0,0002	

25. Влияние температуры на электропроводность жидких металлов. У большинства расплавленных чистых металлов сопротивление растет с повышением температуры. Однако индивидуальные особенности металлов здесь обнаруживаются весьма сильно. У расплавленных щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Sr) температурный коэффициент сопротивления примерно такой же, как и в твердом состоянии. В остальных металлах первой группы (Cu, Ag, Au) тепловой коэффициент сопротивления в жидком состоянии примерно в 8–9 раз меньше, чем в твердом кристалле. То же самое имеет место в очень многих элементах. В Zn и Cd сопротивление выше точки плавления практически не зависит от температуры. Хотя всему этому вопросу до сих пор не было уделено достаточного внимания, однако он вероятно может значительно увеличить наши знания об электропроводности. В самом деле, согласно квантовой теории электропроводности металлов, главная роль температуры заключается в том, что она нарушает стройную периодичность расположения атомов в кристалле. Естественно думать в таком случае, что и при плавлении такого металла, когда правильная периодичность почти или совершенно разрушается, дальнейшее увеличение теплового движения вряд ли может что-либо серьезно изменить, и потому тепловой коэффициент для каждого металла будет весьма мал. Если рассматривать чистые расплавленные металлы с этой точки зрения, то пришлось бы заключить, что все металлы подчиняются этому правилу, а щелочные металлы составляют исключение. Иначе говоря, пришлось бы заключить, что в жидких щелочных металлах сохраняется какая-то периодическая квази-кристаллическая структура. Непосредственные исследования, произведенные Кеезом (Keesom) при помощи рентгенографического метода над расплавленными K и Na, опровергают эту точку зрения. Между тем исследования Вi например показывают, что при медленном

охлаждении жидкого Вi в магнитном поле образуются ориентированные кристаллы, что наводит на мысль, что уже в жидкости существуют готовые „мицеллы“, т. е. „жидкие кристаллы“ Вi. Можно думать, что температурное влияние на электросопротивление вызвано не только нарушением строгого порядка атомов с повышением температуры, но и изменением объема металла, т. е. тепловым расширением. В жидких металлах очевидно главную роль играет второе явление.

26. Влияние всестороннего сжатия на электропроводность. Это явление, впервые открытое в 1881 г. О. Д. Хвольсоном, было весьма обстоятельно исследовано Бриджмэном. Последний подвергал металлы давлению p до 12 000 кг/см² при температурах от 0° до 100° С, а некоторые легкоплавкие металлы доводились им до нескольких сот градусов. Таким образом Бриджмэном накоплен чрезвычайно значительный опытный материал. Самые эксперименты при столь высоких давлениях весьма трудны, и Бриджмэн обходил трудности с необычайным изяществом и остроумием.

При анализе опытных данных необходимо различать изменения наблюдаемого сопротивления R от изменения удельного сопротивления ρ . Дело заключается в том, что при опытах Бриджмэна объем тела претерпевал столь огромные изменения, что этими изменениями объема нельзя уже пренебрегать так, как мы это например делаем при изучении влияния температуры.

На основании закона Ома, обозначая через l длину образца, а через q поперечное сечение его, получаем

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p} - \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial p}.$$

Для металлов, кристаллизующихся в кубической решетке,

$$\frac{\partial \lg q}{\partial p} = 2 \frac{\partial \lg l}{\partial p}, \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}.$$

Таблица XIX.

Металл	$t^{\circ} \text{C}$	$\varphi \cdot 10^6$	$\gamma \cdot 10^6$	$\varphi : \gamma$
Li тв.	0°	+ 3,9	8,8	0,445
„ жидк.	240°			
Na тв.	0°	— 71,5	15,4	4,65
„ жидк.	200°			
K тв.	0°	— 187	31	6,05
Rb тв.	0°	— 196	40	4,9
Cs „	0°	— 213	60	3,55
Cu „	0°	— 2,25	0,735	3,07
Ag „	0°	— 3,91	0,84	4,66
Au „	0°	— 3,31	0,60	5,5
Mg „	0°	— 5,75	2,8	2,06
Ca „	0°	+ 8,7	5,6	1,55
Sr „	0°	+ 47,5	8,1	5,86
Zn оси	0°	— 10,9	~ 1,7	
„ $\perp$ „	0°	— 6,55		
Cd „	0°	— 13,1		
„ $\perp$ „	0°	— 8,7	~ 1,9	
Hg жидк.	0°	—		
Al тв.	0°	— 4,67	1,3	3,6
Ga „	0°	—		
In „	0°	—		
Tl „	0°	— 14,0		
Sn оси	0°	— 11,0	} ~ 1,85	5,68
„ $\perp$ „	0°	— 10,3		
Pb тв.	0°	— 15,2	2,2	6,9
Sb оси	0°	+ 17,2	} ~ 2,4	~ 4,95
„ $\perp$ „	0°	+ 1,05		
Bi „	0°	+ 24,5	} ~ 2,9	~ 8,5
„ $\perp$ „	0°	+ 7,5		
Bi жидк.	275°	— 13,2		
Mo	0°	— 1,45	0,34	4,28
W	0°	— 1,53	0,26	5,9
Fe	0°	— 2,61	0,60	4,35
Co	0°	— 1,12 (?)	0,54	
Ni	0°	— 2,06	0,52	3,95
Rh	30°	— 1,86	0,37	5
Pd	0°	— 2,15 (?)	0,53	
Ir	30°	— 1,44 (?)	0,26	
Pt	0°	— 2,09	0,39	5,35

Для стержней из металлов некубической симметрии, полагая ось стержня параллельной оси кристалла и обозначая через l вообще линейные размеры, имеем

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\parallel} = \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p}\right)_{\parallel} - \left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\parallel} + 2 \left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\perp}$$

Для случая, когда ось стержня перпендикулярна кристаллической оси, получается:

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{\perp} = \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p}\right)_{\perp} - \left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\perp} + \left[\left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\perp} + \left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\parallel}\right] = \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p}\right)_{\perp} + \left(\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p}\right)_{\parallel}$$

Температурный ход влияния давления на электросопротивление определяется из следующего соображения:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \lg R}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \lg R}{\partial t} \right),$$

иначе говоря, это есть изменение температурного коэффициента сопротивления под давлением.

В таблице XIX мы привели $\varphi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}$ и коэффициент сжимаемости (v —объем)

$$\gamma = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}.$$

В последнем столбце дано отношение (абс. значение)

$$\frac{\varphi}{\gamma} = \frac{\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}} = \frac{v}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial v}.$$

Как видно $\frac{\varphi}{\gamma}$ у всех металлов примерно одного порядка. Поскольку однако ρ очень сильно отличается у отдель-

ных металлов, приходится заключить, что $\frac{\partial \rho}{\partial v}$ меняется параллельно с ρ , что показано на таблице XX.

Таблица XX.

Металл	$\frac{\partial \rho}{\partial v}$ (в произвольных единицах)	ρ (в произвольных единицах)
Na	21	45,5
K	40	64
Rb	60	120
Cs	69	185
Cu	4,9	16
Ag	7	15
Au	12	20

Очевидно влияние температуры на сопротивление металла должно быть, по крайней мере отчасти, объяснено тепловым расширением металла. Однако, как мы видим, ряд металлов обнаруживает положительный знак φ , т. е. в них сближение атомов вызывает рост сопротивления. Весьма характерно, что, например, Вi, который при плавлении становится более нормальным металлом во многих отношениях, и здесь меняет положительный знак φ на нормальный (отрицательный). Чрезвычайно любопытно, что Li обнаруживает как в твердом, так и жидком состоянии столь отчетливую аномалию в знаке. И наконец оказывается, что хотя Cs при малых давлениях и имеет φ нормального (—) знака, однако с повышением давления φ сначала растет, затем убывает и (при $p = 4500 \text{ кг/см}^2$) меняет знак. Наконец, аномальный знак найден у Ca и у Sr.

Замечательным является то обстоятельство, что по данным Бриджмэна температурный коэффициент сопротивления почти вовсе не зависит от давления. Некоторое изменение температурного коэффициента замечается лишь

у металлов с сравнительно большим φ (Na, K, Rb, Ca, Sr, Bi, Sb). Неизменность или слабая зависимость температурного коэффициента от давления становится особенно замечательной, если принять во внимание, что при $p = 12000 \text{ кг/см}^2$ многие металлы сжимаются до объема меньшего, чем объем, занимаемый ими (при атмосферном давлении) при температуре около абсолютного нуля. Значение сопротивления металлов при столь гигантских давлениях колоссально меняется (например K—на 25%, Rb—на 30%). Опыты Бриджмена показывают далее, что изменение сопротивления, наблюдаемое в момент плавления, почти не меняется от давления; например у K при атмосферном давлении и при давлении $97\,000 \text{ кг/см}^2$ имеем

$$\frac{\rho_{\text{жидк.}}}{\rho_{\text{тв.}}} = 1,55.$$

Теоретическое объяснение понижения сопротивления с давлением дано было в рамках теории Зоммерфельда Хоустоном.

Однако теория до сих пор не может объяснить ни одной из аномалий. Попытка объяснения, данная недавно японскими физиками Хонда, Нишина и Хироне, не выдерживает никакой критики, ибо содержит ряд совершенно неверных утверждений в самой основе.

К этому вопросу мы вернемся в дальнейшем.

27. Изменение электропроводности элементов при холодной обработке. Неоднократно наблюдалось, что холодная обработка весьма сильно влияет на сопротивление металла.

Наиболее полное исследование этого вопроса было произведено недавно Кинносукэ Такагаси (Kinnosuke Takahasi).

Он изучал влияние протяжки и последующего затем отжига в химически чистых образцах Cu, Ag, Al, в электролитическом Fe, далее железе Armco (0,03% C, 0,023% Si, 0,008% P.). Исследовалось сопротивление при комнатной

температуре. Затем образец нагревался и отжигался в вакууме.

Особенно тщательно были изучены Cu и Ag. Взяты были цилиндры 4 мм диаметром и протягивались в 6 приемов, последовательно уменьшаясь в диаметре. На рис. 41 дано $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ в процентах, как функция от уменьшения диаметра на $x\%$.

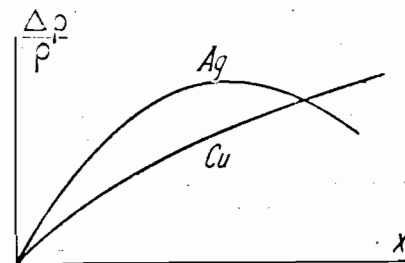


Рис. 41.

Опыты показали, что по мере нагрева в вакууме $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ снова

уменьшается, ибо материал приходит в первоначальное состояние (рис. 42). Аналогично ведут себя при отжиге протянутый Al, Fe.

Автор приводит значения температур для минимума $\frac{\Delta\rho}{\rho}$:

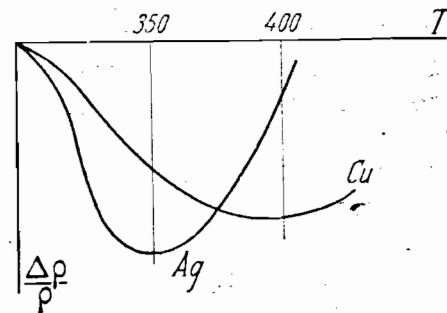


Рис. 42.

Cu	400°
Ag	350°
Al	350°
Электролит. железо	750°

Автор также разбирает существующие гипотезы, предложенные для объяснения этого факта.

1-я гипотеза. Прежде считалось, что изменение сопротивления вызвано ориентацией микросталликов, происходящей при прокатке или протяжке и последующей

затем при отжиге рекристаллизацией, когда ориентация исчезает.

Это объяснение японский автор отбрасывает, как совершенно несостоятельное, по двум причинам. Во-первых, поскольку Cu, Ag, Al кристаллизуются в кубической системе, их сопротивление не зависит от ориентации кристалликов, поэтому ориентация хотя и происходит, но изменения ρ она вызвать не в силах. Во-вторых, при температуре, при которой начинает уже быстро снижаться эффект наклепа, например у Cu она равна 150°C , никакой рекристаллизации нет. Наоборот, как видно из кривых при $350\text{—}400^\circ$, когда рекристаллизация уже в полном ходу, сопротивление очень слабо меняется.

Таким образом это объяснение несостоятельно.

2-я гипотеза. Ряд авторов утверждали, что изменение сопротивления вызвано внутренними напряжениями. Однако уже Тамман в свое время отклонил столь простое объяснение по следующим причинам. В сильно протянутом материале имеется натяжение во внешних слоях и сжатие внутренних. Таким образом там равновесие сохраняется упругими силами.

Поскольку оба напряжения производят взаимно противоположный эффект на сопротивление, они взаимно компенсируются.

3-я гипотеза. По мнению самого Кинносукэ Такагаси и его учителя Хонда, механизм здесь иной. Известно, что одно и то же напряжение при растяжении вызывает большую деформацию, чем при сжатии. Таким образом, хотя напряжения сжимающиеся и растягивающиеся в образце равны, изменения объема неравны. Вследствие этого, как известно, холодная обработка вызывает уменьшение плотности. Это обстоятельство и служит одной из причин изменения сопротивления. В частности, уменьшение плотности сопровождается у Cu, Ag, Al и Fe увеличением сопротивления. Можно предположить, что

это изменение A происходит по закону, указанному на рис. 43.

Кроме того, здесь существенную роль играет другое обстоятельство. Оно заключается в появлении волокнистой структуры. Благодаря ей число промежутков между зернами вдоль образца уменьшается. Кроме того, по мере протягивания, вследствие появляющихся разрывов в тонких слоях окислов и примесей, обычно окутывающих зерна металла, сопротивление между кристалликами понижается. Этот процесс имеет ход вида B . Кривая C представляет собою наблюдаемую кривую, как сложение A и B .

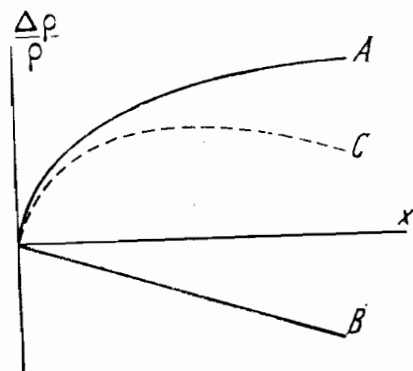


Рис. 43.

При отжиге прежде всего снимаются напряжения (отдых), а с ними и эффект A . Это имеет место при температурах, при которых рекристаллизации еще не происходит.

При более высоких температурах наступает рекристаллизация. Тогда постепенно, как это было показано многими авторами [Глокер, (Gloker) и др.] посредством рентгеновского и микроскопического анализа, волокнистая структура превращается в псевдо-волокнистую. Эффект получается такой, как если бы каждый кристаллик слегка повернулся около оси проволоки. Этим вызывается опять рост сопротивления, как и показывают опыты.

Надо заметить, что отжиг, произведенный не в вакууме, а в атмосфере какого-либо газа, вызывает еще химическое изменение состава самого металла или его примесей. Кроме того, при высоких температурах из ме-

талла начинают выделяться поглощенные в нем газы, что конечно в свою очередь чрезвычайно сильно влияет на электропроводность. Следовало бы произвести все опыты японских исследователей с заранее обезгаженными и очень чистыми металлами в пустоте, тогда можно было бы выделить сущность холодной обработки и последующего нагрева в полной мере. Иначе здесь остается еще ряд темных мест, которые японские авторы пытаются объяснить сомнительными догадками о происходящих в металлах химических реакциях при отжиге.

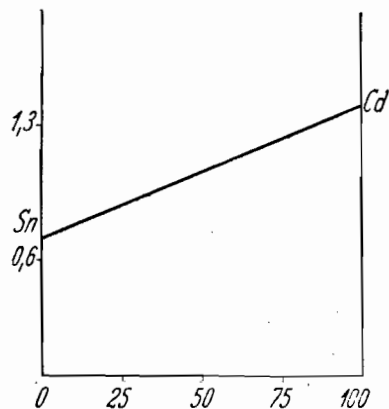


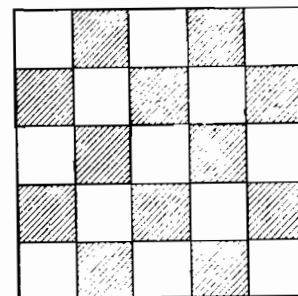
Рис. 44.

точно хорошо может быть вычислена посредством правила смешения (исходя из объемных концентраций). Таким образом, если нанести по ординате электропроводность и по абсциссе процентную концентрацию в объеме, то должна получиться прямая линия. На рис. 44 представлена система Sn—Cd. Однако дальнейшие исследования показали целый ряд отклонений от этого правила (Cd—Zn и Cd—Pb). Лихтенэккер (Lichtenecker), Бенедикс (Benedicks) и наконец Рунге (Runge) и Пирани (Pirani) занялись теоретической проработкой этого вопроса.

Лихтенэккер впервые рассмотрел модель, предложенную Гюртбером (Gürtber). В этой модели оба металла

представляют собой нечто в роде шахматной доски (рис. 45). Каждая часть этой доски должна представлять собою параллелепипед. Разобрав математически сопротивление такого агрегата, Лихтенэккер показал, что линейный ход электропроводности не может быть универсальным законом, но может соблюдаться лишь приближенно, когда электропроводности каждой из компонент в отдельности близки друг к другу.

Бенедикс подошел к проблеме экспериментально, изучая модели разнородных смесей путем погружения круглых дисков одного вещества в массу другого. Варируя относительные толщины, он вариировал их относительные проводимости. Он пришел к заключению, что только в том случае, когда сплошная масса лучше проводит ток, чем диски, закон приближается к линейности. Однако это и некоторые другие заключения Бенедикса вызывают возражения. Дело в том, что например, в системе Cd—Sn мы имеем линейный закон без такого рода условия. Тщательная проверка опытов Бенедикса показала, что если отношение электропроводностей обоих компонент



■ металл I
□ металл II

Рис. 45.

$\frac{K_1}{K_2} = \gamma$ находится в пределах от 0,75 до 1,75, то суммарная электропроводность и суммарное сопротивление имеют приближенно линейный ход. Во всех прочих случаях суммарные электропроводности должны быть меньше вычисленных по правилу смешения. Пирани и Рунге рассчитали случаи погружения в массу одного металла цилиндров и шаров (при различных расположениях цилиндров по отношению к направлению тока) из другого металла. Далее

они рассмотрели случаи, когда одна компонента окутывает тонким слоем кристаллы (цилиндры), причем эти окутанные цилиндры погружены в однородную массу из первого металла, что на самом деле подчас имеет место. Во всех случаях оказалось, что отклонения от линейного закона очень велики и тем больше, чем дальше $\frac{K_1}{K_2} = \gamma$ от единицы. Характерно, что при малых примесях одной компоненты к другой отклонение от линейного закона ничтожно мало. Таким образом ряд моделей, сравнительно простых к тому же, позволил теоретически объяснить ход экспериментальных кривых. Замечательным оказалось то обстоятельство, что *даже при полной несмешиваемости двух металлов и наличии доподлинно однородной смеси кристалликов или переплетенных дендритов, электропроводность агрегата не может быть вычислена просто по правилу смешения, как это казалось на первый взгляд.*

Среди жидких сплавов встречаются особого вида механические смеси (аналогично масло—вода), поскольку существуют не смешивающиеся между собою в жидком состоянии металлы. Таковы например сплавы Pb—Zn, Cu—Pb. С повышением температуры наступает наконец момент, когда смешение происходит—эта точка резко заметна на кривой электропроводности.

б) Неупорядоченные твердые растворы. Мы знаем, что электропроводность обычно бывает тем лучше, чем меньше нарушена правильность решетки.

Это заключение особенно ясно вытекает из исследования воздействия температуры на проводимость. Нарушения решетки могут быть вызваны однако не только температурой, но и например внедрением постороннего атома в кристалл. В особенности отчетливо можно изучать эти явления при очень малых примесях.

Здесь опять-таки заранее можно ожидать, что влияние такого вклиненного в кристалл постороннего атома будет естественно тем меньше, чем меньше то возмущение в окружающей среде, которое внедрение этого атома может вызвать. А это в свою очередь означает что изменение электропроводности должно быть тем

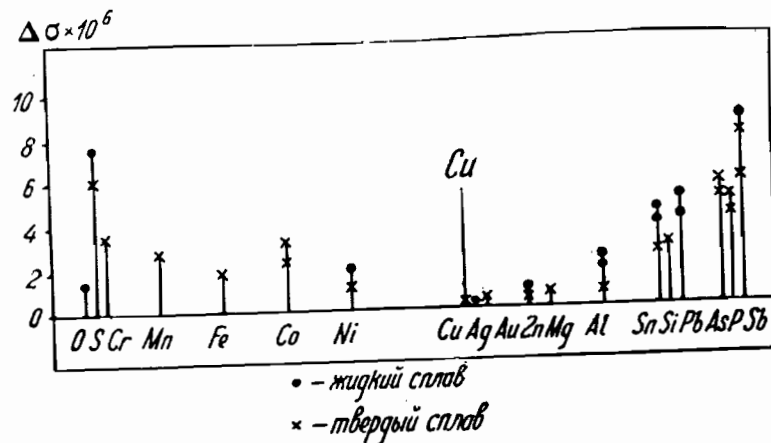


Рис. 46.

незначительнее, чем родственнее по своему строению этот посторонний атом атомам основы. Дело в том, что аналогия в строении означает аналогию в структуре электрического поля, окружающего атом. Действительно, факты в целом ряде случаев подтверждают эту точку зрения (рис. 46 и 47). Суммируя результаты многочисленных измерений, Норбюри впервые высказал следующий закон.

Влияние постороннего атома на электропроводность металла тем больше, чем дальше отстоит этот атом от данного металла в периодической системе элементов (подразумевается классическая форма менделеевской таблицы).

На самом деле одно лишь расстояние между элемен-

тами в таблице не может служить единственным критерием подобия электрических полей, окружающих атом.

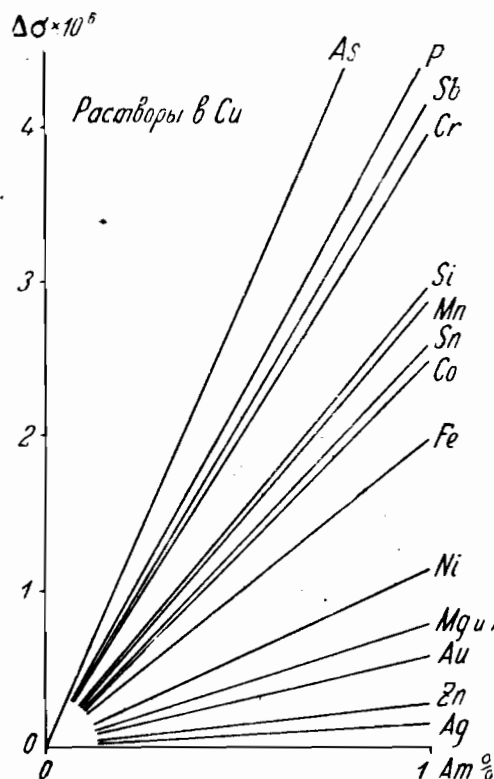


Рис. 47.

ности, чем внедрение Ni и даже чем внедрение Zn. В самом деле, внедрение в Cu (29) 1% (атомного)

Ag (47) вызывает понижение электропроводности на $0,22 \cdot 10^{-6}$

Ni (28)	"	"	"	"	$1,1 - 1,2 \cdot 10^{-6}$
Zn (30)	"	"	"	"	$0,26 - 0,31 \cdot 10^{-6}$
As (33)	"	"	"	"	$4,0 - 5,0 \cdot 10^{-6}$

Весьма характерно, что влияние Mg (12) и Al (13) на электропроводность Cu одинаково мало, между тем как

Здесь существенную роль должна играть валентность т. е. число наружных электронов; например, у меди атомный номер 29, ближайшими к ней элементами являются Zn (30) и Ni (28). С другой стороны, наиболее близким к ней по своему характеру является серебро (47). Естественно ожидать, что атом Ag более подобен Cu, чем атом Ni с его недостроенными электронными группами. И потому естественно думать, что внедрение Ag будет менее опасно для электропроводности.

влияние Si (14) весьма велико. Это значит, что в металлическом состоянии Mg и Al подобны друг другу, что можно себе легко представить, если допустить, что Mg существует в металле, в виде, например, Mg^{++} иона, а Al в виде Al^{+++} иона. Оба эти иона ничтожно отличаются друг от друга. Повидимому Si, будучи гораздо менее электроположительным элементом, сохраняет при себе значительную часть своих валентных электронов, чем и отличается от ионов Mg и Al.

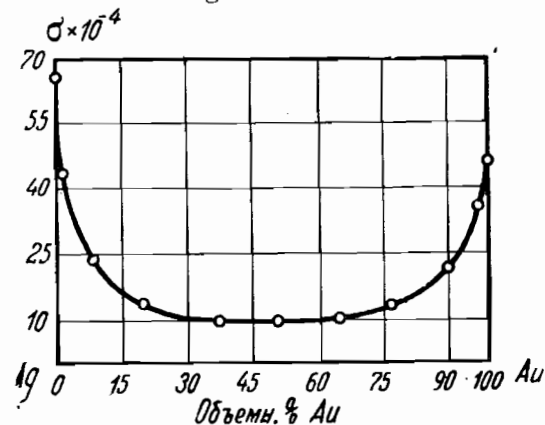


Рис. 48.

Правило Норбюри оказывается точным внутри определенного столбца периодической системы; например, влияние примесей Hg (80), Cd (48) и Zn (30) на электропроводность Au (79) таково, что влияние $Hg < Cd < Zn$.

Недавно Линде исследовал применимость правила Норбюри к серебру, в котором в ничтожных количествах примешаны посторонние металлы. Он пришел к заключению, что если обозначить через N атомный номер серебра, а через N' — атомный номер примеси, то добавочное сопротивление приблизительно пропорционально $(N - N')$. Смысл этого закона пока неясен.

Как показали обстоятельные исследования Маттиссена, Шульце и др., неупорядоченные твердые растворы имеют всегда значительно меньшую электропроводность, чем исходные металлы A и B . Если нанести зависимость σ от состава для данной температуры у какой-либо системы, например $Ag-Au$, то получается характерная кривая (рис. 48), показывающая, что эффект, вызываемый примесями, при дальнейшем увеличении процента примеси уже почти не растет. Приведем таблицу XXI.

Таблица XXI.

Вес % Ag	Атомный % Ag	$\sigma \cdot 10^{-4}$ 0° C	$\sigma \cdot 10^{-4}$ 100° C
0	0	44,1	32,2
2,7	4,9	25,0	22,2
6,2	10,7	18,2	15,9
11,2	18,7	13,2	12,4
18,8	29,7	10,2	9,61
30,8	44,9	8,92	8,40
39,7	54,6	9,1	8,47
45,4	60,3	9,10	8,40
55,8	79,8	10,3	9,70
68,7	80,0	12,8	11,5
76,3	85,5	14,7	13,5
83,6	90,3	19,6	15,9
91,2	95,0	29,4	24,4
100	100	52,5	38,5

Влияние температуры на электропроводность неупорядоченных растворов характеризуется законом Маттиссена. Последний показал, что сопротивление этих сплавов может быть представлено в виде суммы двух членов $\rho = \rho' + \zeta$, причем $\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho'}{dt}$; здесь ρ' — вычисленное по закону простого

смешения сопротивление сплава, ζ — некоторое добавочное сопротивление, зависящее от концентрации, но не зависящее вовсе от температуры. Сопротивление сплава $Au-Ag$ может быть графически разложено на эти две составляющие ρ' и ζ , как показано на рис. 49, 50, 51.

В сущности говоря, правило Маттиссена выражалось первоначально формулой:

$$\alpha\rho = \alpha'\rho'.$$

Гёртлер преобразовал это соотношение таким путем:

$$\frac{\alpha}{t} = \frac{\rho_{t_1} - \rho_{t_2}}{\rho_{t_2}},$$

откуда

$$\left(\frac{\rho_{t_1} - \rho_{t_2}}{\rho_{t_2}}\right)\rho = \left(\frac{\rho_{t_1} - \rho'_{t_2}}{\rho_{t_1}}\right)\rho',$$

полагая, что ρ и ρ' отнесены к температуре t , получаем

$$\begin{aligned}\rho_{t_1} - \rho_{t_2} &= \rho'_{t_1} - \rho'_{t_2}, \\ \rho_{t_1} - \rho'_{t_2} &= \rho_{t_2} - \rho'_{t_2}, \\ \rho_{t_1} &= \rho_{t_2} + \zeta.\end{aligned}$$

и при всех температурах

$$\rho = \rho' + \zeta.$$

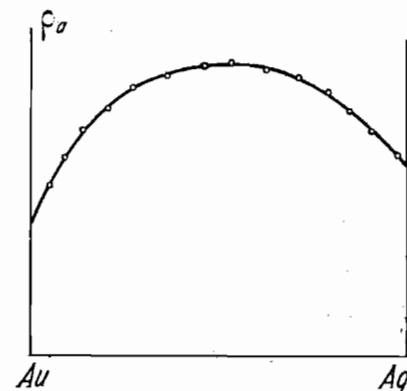


Рис. 49.

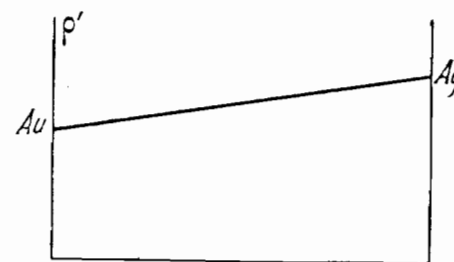


Рис. 50.

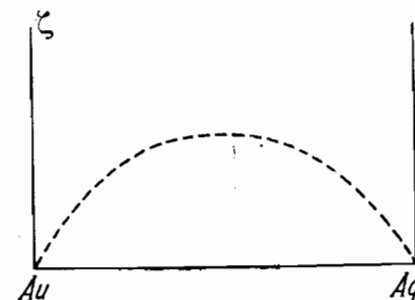


Рис. 51.

Поскольку почти у всех чистых металлов при высоких температурах коэффициент α один и тот же

$$\alpha \approx 29 \times 10^{-4},$$

то очевидно

$$\frac{\alpha' \rho'}{\rho} \approx 29 \times 10^{-4}.$$

Это приближенное соотношение соблюдается (между 0°C и 100°C) в ряде сплавов (таблица XXII), но, как уже указывалось, не является вовсе универсальным, и, кроме того, при низких температурах оно не имеет места, поскольку самый ход температурной зависимости чистых металлов здесь имеет иной вид, чем при высоких.

Таблица XXII.

Объемн. % Ag	Объемн. % Au	$\frac{\alpha' \rho'}{\rho} \cdot 10^4$
20,14	79,86	отожж. 30,49
20,14	79,86	жестк. 31
47,92	52,08	отожж. 28,9
47,92	52,08	жестк. 30,6
80,14	19,86	отожж. 28,0
80,14	19,86	жестк. 29,6
16,9	83,1	31,7

Объемн. % Ag	Объемн. % Cu	$\frac{\alpha' \rho'}{\rho} \cdot 10^4$
1,65	98,35	28,0
4,83	95,17	29,5
22,36	77,64	32,5
53,33	46,67	27,7
91,75	8,25	26,6
98,47	1,53	26,1

Особый физический интерес имеет соотношение $\rho = \rho' + \rho''$. Смысл его заключается в том, что сопротивление твердого раствора складывается из двух факторов. Во-первых, это обычное сопротивление, вызванное тепловым движением атомов, и, во-вторых, это сопротивление, вызванное неодинаковостью атомов. И вполне естественно, что при изменении температуры второй фактор не может слишком сильно меняться.

Современная теория металлов уделяла очень много внимания твердым растворам. С точки зрения этой теории всякое сопротивление в твердом металле вызвано искажением кристаллической решетки, т. е. нарушением периодичности электрических полей, создаваемых атомами. Эти нарушения вызываются, во-первых, тепловым движением и исчезают с замиранием последнего, во-вторых, они вызываются неправильным чередованием атомов различного типа. Таким путем теория объясняет закон Маттиссена.

Любопытно отметить в заключение, что лишь благодаря тому обстоятельству, что правило Маттиссена не соблюдается полностью, мы можем получить сплавы типа константана или манганина, обладающие совершенно ничтожным температурным коэффициентом и потому применяемые в прецизионных приборах, без которых экспериментальная работа в области исследования электропроводности была бы почти невыполнима.

с) Жидкие металлические растворы. Как указывалось выше, понижение электропроводности, с одной стороны, при плавлении металла, с другой стороны при наличии примесей объясняется в настоящее время обычно порчей решетки. С этой точки зрения естественно ожидать, что роль примесей в жидком металле должна быть совершенно иной, чем в твердом. В расплавленном металле никакой правильной периодичности нет, следовательно появление небольшого числа атомов примеси не может

здесь казалось бы произвести тех нарушений, какие они производят в твердых металлах.

Влияние малых количеств примесей посторонних элементов на электропроводность жидких металлов первой

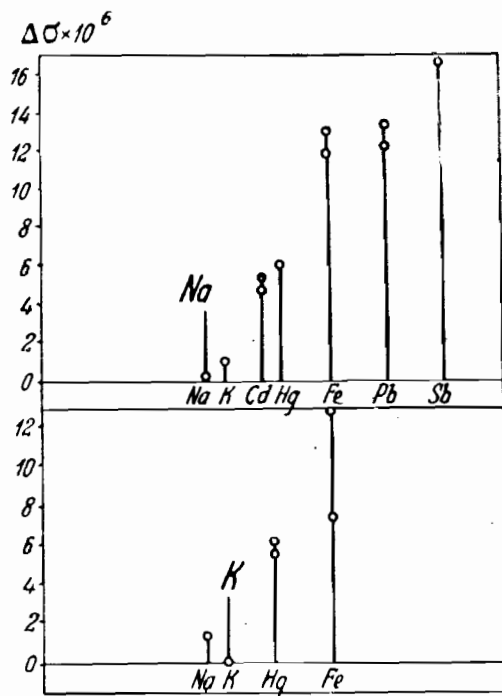


Рис. 52.

группы подчиняется закону установленному Норбюри. Посторонние элементы увеличивают сопротивление расплавленного металла тем сильнее, чем они дальше отстоят от первой группы, вернее, чем выше их валентность (почти пропорционально числу валентных электронов). Последнее обстоятельство весьма любопытно (рис. 52). Казалось бы, раз о порче решетки говорить не приходится, можно было бы ожидать, что, наоборот, увеличение числа электронов должно увеличить электропроводность, а между тем и в Na, и в K, и в Cu факты показывают обратное. Это лишний раз показывает, что роль периодичности решетки в сопротивлении не слишком велика. Весьма курьезно ведет себя Hg. Как видно из рис. 53, металлы резко электроположительные, т. е. несомненно отщепляющие от себя электроны, как Na, Ba, K, Rb, Cs резко понижают электропроводность Hg. Если взять Li, Na, K, Rb, Cs, то видно, что здесь, по мере увели-

чения степени электроположительности примеси, происходит „порча“ электропроводности ртути. И только Li вызывает повышение электропроводности. Далее Ca повышает электропроводность, а Ba понижает. Мы еще не знаем вовсе,

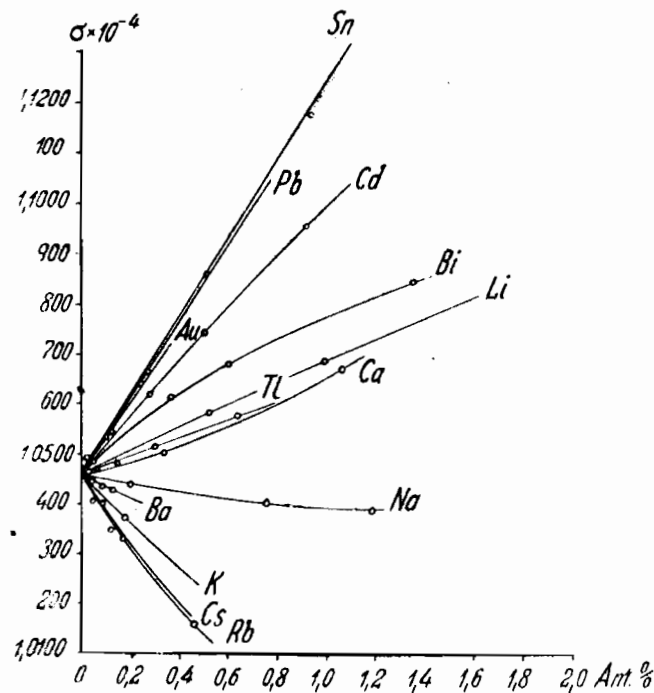


Рис. 53.

как следует объяснить это явление. Столь же своеобразно поведение растворов различных металлов в Cu (рис. 54).

Следует отметить, что для жидкого сплава K—Na оказывается приблизительно верным закон Маттиссена, утверждающий, что $\frac{d\rho}{dt}$ не зависит от примесей. Обозначим $\frac{d\rho}{dt} = \alpha$, $\frac{d\rho'}{dt} = \alpha'$. Буквы без значка относятся к чистому калию; со значком относятся к сплаву.

Имеем при 50% K:

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= 4,4 \cdot 10^{-3} \\ \alpha &= 1,5 \cdot 10^{-3} \\ \sigma' &= 8,5 \cdot 10^{-4} \\ \sigma &= 3 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{\alpha'}{\alpha} &= 2,94 \\ \frac{\sigma'}{\sigma} &= 2,85. \end{aligned}$$

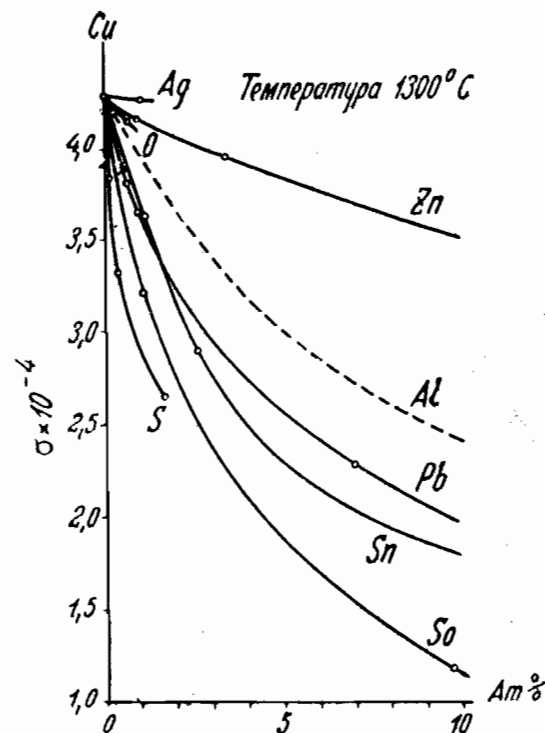


Рис. 54.

При 27% K:

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= 4,1 \cdot 10^{-3} \\ \alpha &= 1,7 \cdot 10^{-3} \\ \sigma' &= 9,2 \cdot 10^{-4} \\ \sigma &= 3,4 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{\alpha'}{\alpha} &= 2,4 \\ \frac{\sigma'}{\sigma} &= 2,7. \end{aligned}$$

При 94% K:

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= 4,8 \cdot 10^{-3} \\ \alpha &= 3 \cdot 10^{-3} \\ \sigma' &= 8,5 \cdot 10^{-4} \\ \sigma &= 4,7 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{\alpha'}{\alpha} &= 1,6 \\ \frac{\sigma'}{\sigma} &= 1,77 \end{aligned}$$

Согласно выводу Гёртлера $\rho = \rho' + \zeta$, причем $\zeta \neq 0$.
То обстоятельство, что $\zeta \neq 0$ и в жидких сплавах, показывает, что закон Маттиссена не является очевидно резуль-

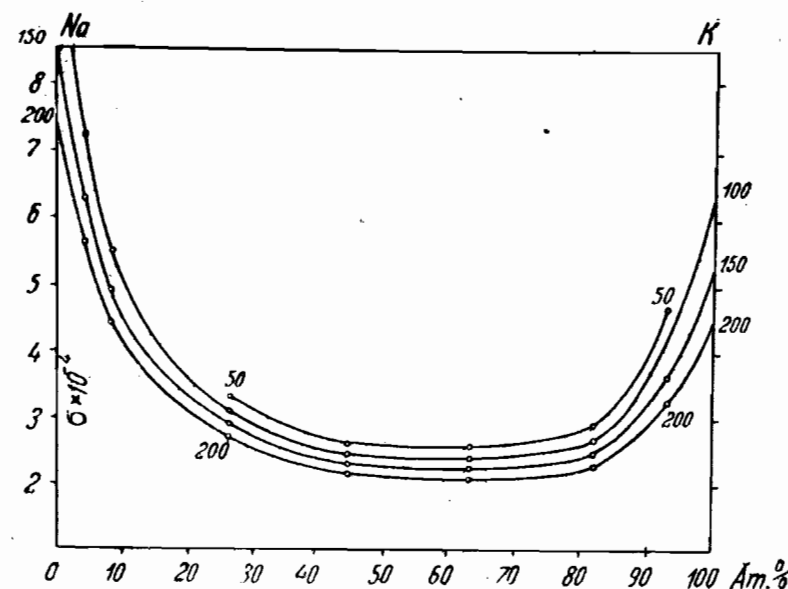


Рис. 55.

татом порчи решетки, о которой в жидком сплаве говорить несколько трудно. Иными словами, повидимому получение закона Маттиссена из современной квантовой теории электропроводности (о чем говорилось выше) является быть может случайным фактом, отнюдь не свидетельствующим о правильности всех физических представлений,

лежащих в основе теории. Этот вопрос крайне важен и следовало бы его изучить с достаточной тщательностью. На наш взгляд это серьезное испытание для гипотезы

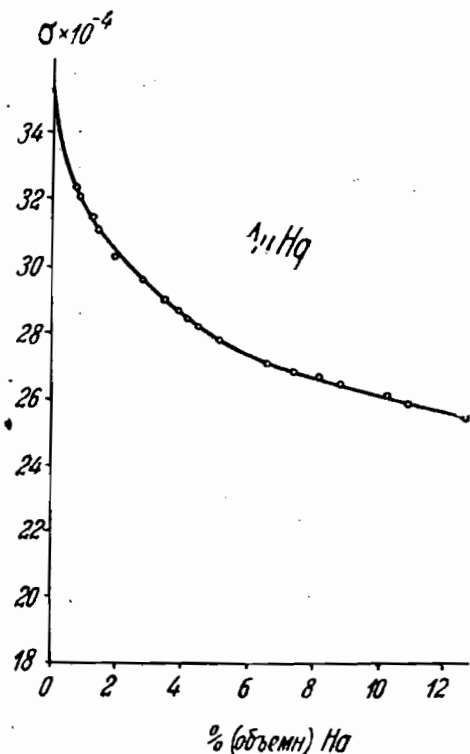


Рис. 56.

о том, что сопротивление создается нарушением периодичности решетки. И по видимому прав Тамман, который уже давно указывал, что „цепная“ линия электропроводности в системах (не упорядоченных) растворов не является вовсе характерным свойством твердого кристалла.

Жидкие сплавы: K—Na, K—Rb, Ni—Cu, отчасти Na—Hg, Au—Hg дают такую же картину (цепная линия) (рис. 55 и 56), как и твердые растворы.

Существуют впрочем жидкие сплавы, у которых отсутствует цепная кривая зависи-

мости σ от состава. Таковы например Pb—Sn, Pb—Bi, Sn—Bi, Bi—Sb, Cd—Pb. В них $\xi = 0$.

С точки зрения теории, полагающей, что сопротивление металлов вызвано „порчей“ периодичности решетки, такой факт должен считаться нормальным и обычно приводится в подтверждение теории. Однако нам представляется, что это заключение более чем сомнительно.

Во-первых, металлы первой группы K, Na, Rb по всем своим свойствам являются образцовыми металлами. Во-вторых, есть серьезное основание думать, что именно в Bi, Sb мы имеем в жидком состоянии значительные комплексы (жидкие кристаллы); даже пар Bi при не слишком высокой температуре состоит преимущественно из молекул Bi_2 . Ход зависимости σ от состава например в Sn—Pb буквально напоминает собою поведение этой системы в твердом состоянии, где мы несомненно имеем дело со смесью кристалликов Pb и Sn. Таким образом нам представляется, что поведение этих аномальных сплавов может быть объяснено двояко: либо в жидком состоянии здесь плавают комплексы и потому по существу такой расплавленный раствор аналогичен смеси кристалликов; либо именно в этих сплавах электрические поля обеих компонент столь подобны друг другу, что ξ становится исчезающе малым. К сожалению, сплавы в жидком состоянии еще не исследованы рентгеновыми лучами, и мы не знаем еще с уверенностью, имеются ли в самом деле те комплексы, о которых мы здесь говорим.

Все эти факты лишь показывают, какой значительный интерес представляет собою подробное и всестороннее исследование жидких металлов.

Рассмотрение наличного материала свидетельствует, что мы здесь пока не имеем даже удовлетворительных опытных данных, на которых можно было бы попытаться воздвигнуть теорию.

На ряду с указанными аномалиями в жидких растворах наблюдается еще одно явление, весьма необычное для металлов вообще — электролиз. Многие авторы подробно изучали это явление, среди них особенно много исследований этого вопроса дал Кремман (Kremann). Пропуская значительные токи через жидкие металлические растворы, он еще под током замораживал их и обнаруживал огромные различия в концентрациях около

катода и анода. И. В. Гребенщиков впервые проверил эти опыты, произведя исследование состава, не замораживая сплава. Оказалось, что небольшие различия в концентрации имеют место, но во много раз меньше, чем те, которые находил Креман. Причина этого разногласия еще не вполне выяснена, но недавно произведенные тщательные опыты Шварца (Schwartz) полностью подтверждают результаты И. В. Гребенщикова. Несомненно, что ионы металла частично увлекаются электрическим полем. Изменение концентраций, наблюдаемое Шварцем, не превосходит нескольких процентов. Следует отметить аппаратуру Шварца. Жидкий металл помещался в прибор, состоящий из двух больших сосудов, соединенных между собою тонкой трубкой. Ток подводился через электроды, вставленные в сосуды. Благодаря такому устройству различие в концентрации компонент, возникшее в обоих сосудах, очень медленно выравнивалось через тонкую соединительную трубку и таким образом удавалось его определить с помощью химического анализа. Различие в концентрациях компонент жидкого сплава у электродов вызывает возникновение подлинной концентрационной электродвижущей силы порядка 10^{-7} вольт. Шварц воспользовался этим явлением для измерения разницы концентраций в сплавах при прохождении электрического тока. И непосредственный химический анализ и метод концентрационного элемента позволил ему измерить „числа переноса“ для жидких ртутных амальгам, причем результаты оказались весьма совпадающими. Чрезвычайно курьезным является то обстоятельство, что одни растворенные металлы выделяются на аноде, другие на катоде, причем из химических свойств данного металла трудно понять, чем вызваны эти различия в знаках. Так например в ртутных амальгамах Li выделяется на одном полюсе, а Na или K — на другом. Между тем все щелочные металлы являются столь электроположительными эле-

ментами, что они все должны образовывать ионы одного знака и притом положительного. Шварц предложил теорию, весьма удовлетворительно объясняющую эти факты (см. ниже). Зависимость чисел переноса от различных факторов — температуры, давления и т. п. — пока еще не изучены. Вообще в этом вопросе на самом деле сделаны лишь первые шаги. Во всяком случае наличие электролиза явно доказывает, что в металле атомы нередко фигурируют в виде ионов.

д) Соединения. Интерметаллические соединения дают на фазовых диаграммах особые точки, в этом их характерная особенность. Однако одни соединения соответствуют максимумам электропроводности, другие — минимумам.

Наиболее простыми примерами являются упорядоченные твердые растворы или (как мы их называем) изоморфные соединения. На примере этого типа соединений обычно демонстрируют роль правильности решетки. В самом деле, пусть мы имеем неупорядоченный раствор. Путем тщательного и продолжительного отжига этот раствор переводится без изменения кристаллической формы в „изоморфное соединение“. Во всех этих случаях и электропроводность и температурный коэффициент сопротивления резко возрастают. Нам представляется однако, что на ряду с упорядоченностью решетки в изоморфных соединениях могут иметь место электронные изменения (сути которых мы пока не знаем). Поэтому приписывать рост электропроводности одной лишь геометрической упорядоченности нам кажется несколько рискованным.

Переход от неупорядоченного твердого раствора к изоморфному соединению был тщательно изучен Борелиусом, Иогансоном и Линде в случае Cu_3Au , Cu_3Pd , CuAu (рис. 57). Природа соединений этого типа однако и в настоящий момент остается неясной.

Вопрос о соединениях, обладающих кристаллической структурой, отличной от структуры компонент, изучен несколько лучше, и на нем следует остановиться подробнее. Характерным для всех интерметаллических соедине-

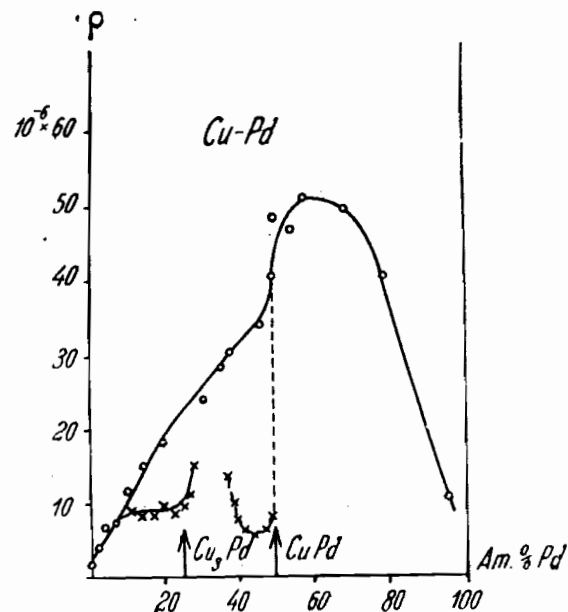


Рис. 57.

ний является их большой температурный коэффициент электропроводности. Это видно чрезвычайно ясно на примере сплавов Al—Mg (рис. 58). Едва заметное на графике электропроводности соединение Al_2Mg_3 выделяется резким максимумом на кривой температурного коэффициента. В данном случае коэффициент почти достигает значений, присущих чистым металлам. Несомненно впрочем, что Al_2Mg_3 соответствует и максимуму электропроводности. Весьма замечательны, с другой стороны, сплавы Ag—Zn (рис. 59), в которых соединение Ag_2Zn_5

соответствует минимуму электропроводности и тем не менее температурный коэффициент имеет резкий максимум при этой концентрации. Иными словами, характерной особенностью механизма прохождения электрического тока через кристаллы интерметаллических соединений является чрезвычайная чувствительность электропроводности к тепловому движению, равная чувствительности чистых металлов.

Эту особенность можно интерпретировать таким образом: совершенно чистые металлы и интерметаллические соединения характеризуются стройностью построения, правильной периодичностью электрического поля внутри кристалла, вследствие чего малейшие нарушения этой гармоничности строения отзываются на электропроводности.

При плавлении металла обнаруживается следующее: соединение соответствует в этом случае весьма размазанному минимуму как самой электропроводности, так

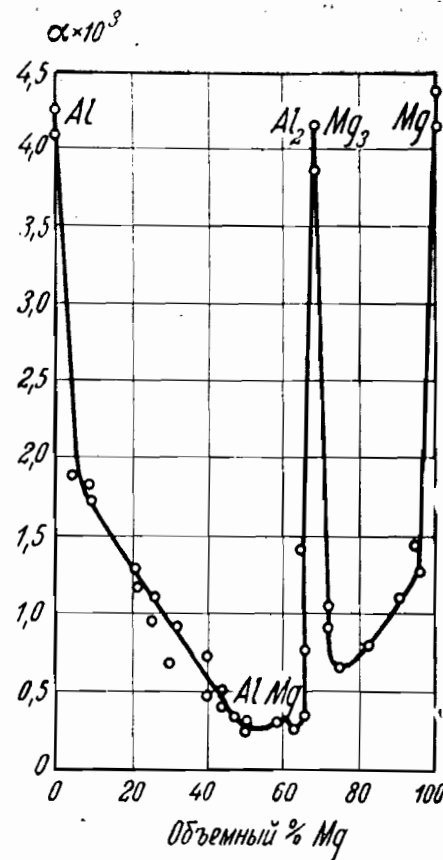


Рис. 58.

и минимуму температурного коэффициента. Однако наиболее замечательным при этом является то обстоятельство, что в таких расплавленных соединениях как Cu_2Cd , Cu_2Al (вернее Cu_3Al_4), Cu_5Zn_8 температурный коэффициент имеет обратный знак, т. е. с повышением тем-

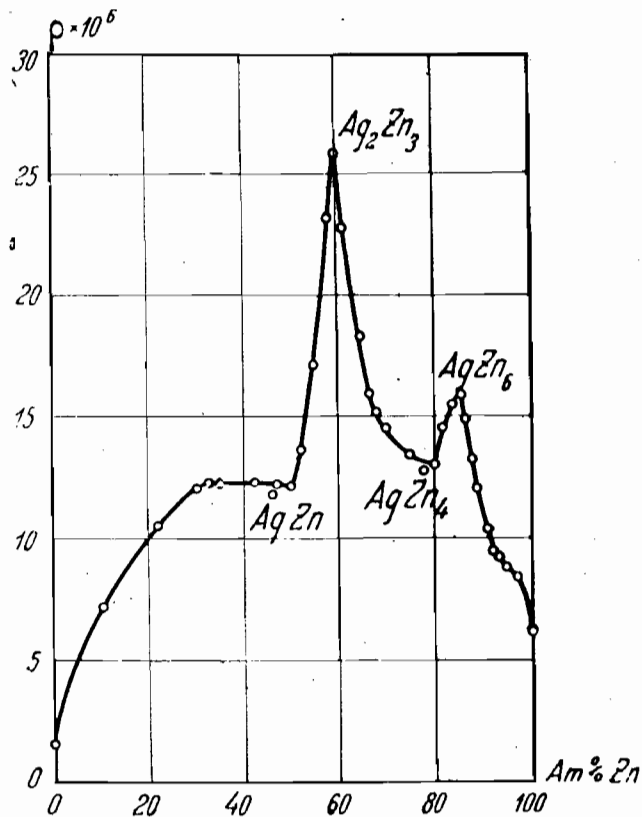


Рис. 59.

пературы электропроводность растет. Этому обстоятельству приходится дать следующее толкование. В расплавленном металле плавают комплексы жидкого соединения, которые с повышением температуры постепенно распадаются. В силу этого обстоятельства число

и размеры комплексов, соответствующих минимуму электропроводности, убывают с ростом теплового движения. С другой стороны, весьма характерно, что перечисленные здесь соединения (Cu_2Cd , Cu_3Al_4 , Cu_5Zn_8) отличаются сами по себе столь высоким сопротивлением, что даже жидкая диссоциированная смесь атомов обеих компонент оказывается много лучшим проводником, чем они (рис. 60).

До сих пор в жидком состоянии изучено очень мало таких соединений, которые дают максимум электропроводности: характерным примером таковых является Hg_2Na . Температурный коэффициент этого соединения в расплавленном состоянии дает слабый минимум, отнюдь не переходящий в обратный знак.

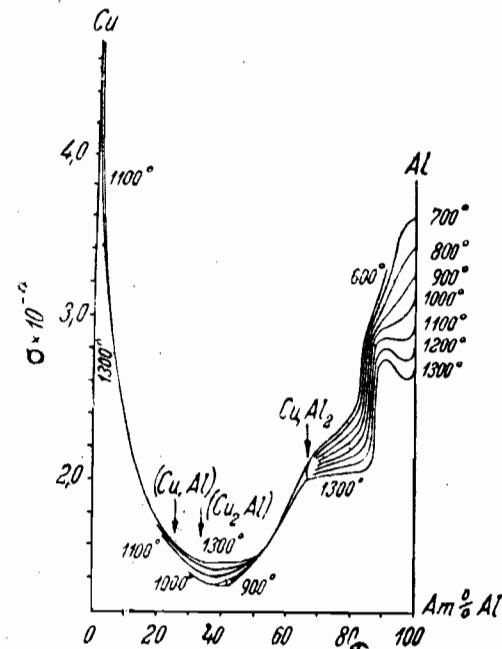


Рис. 60.

Эти факты отчетливо показывают, что интерметаллические соединения могут быть двух типов: 1) при котором имеют особо благоприятные условия для прохождения электрического тока и 2) при котором межатомная связь такова, что электропроводность резко понижается. В твердом состоянии, когда тепловое движение не в силах еще разрушать имеющиеся комплексы, тепловое движение действует одинаково на оба типа

соединений. Как известно, электропроводность должна зависеть от двух обстоятельств: во-первых, от числа имеющихся электронов проводимости, т. е. электронов, обладающих способностью перемещаться от атома к атому, и, во-вторых, от длины свободного пути этих электронов, т. е. от числа столкновений, при которых энергия, накопленная движущимся в электрическом поле электроном, рассеивается и выделяется в виде джоулева тепла. Очевидно, тепловые колебания атомов, нарушавшие стройность решетки и увеличивающие вероятность столкновений, действуют одинаково губительно на электропроводность обоих типов соединений. Сами же типы соединений вероятно отличаются друг от друга числом электронов, способных передвигаться в решетке металла.

Как будет показано в главе о магнитных свойствах, второй тип соединений обнаруживает значительный диамагнетизм, свидетельствующий также о том, что валентные электроны в этом типе сплавов весьма сильно связаны с атомами.

Заканчивая настоящий параграф, остановимся на одном вопросе: на возможности получения сплавов, обладающих большей электропроводностью, чем чистые компоненты. Этот вопрос имеет очень большое значение для техники, ибо естественно казалось бы думать, нельзя ли среди бесчисленных комбинаций металлов найти такую комбинацию, т. е. такой сплав, который бы был еще лучшим проводником, чем применяемые на практике чистая медь, чистый алюминий или даже чистое серебро. В отношении твердых растворов на этот вопрос можно с уверенностью ответить отрицательно.

Шульце в самой категорической форме утверждает, что „поиски нового проводника электричества, электропроводность которого была бы даже близка столь хорошим проводникам, как Cu, Ag или Au, и среди твердых растворов и в равной мере среди интерметаллических

соединений, заведомо безнадежны“. Нам представляется, что это категорическое утверждение в отношении соединений недостаточно обосновано. Дело в том, что, изготавливая соединения, мы обычно их слегка загрязняем одной из компонент, и поэтому даже тогда, когда соединение и могло бы дать весьма высокую электропроводность, наш сравнительно грязный метод приготовления сплавов снижает эту возможную электропроводность. Мы знаем, какую огромную роль играют малейшие примеси в чистых металлах, вероятно меньшую роль они играют в соединениях, ибо поскольку соединения крайне чувствительны к температуре, они должны быть вероятно столь же чувствительны и к примесям. Таким образом мы полагаем, что получение соединений, обладающих очень высокой электропроводностью, есть вопрос техники изготовления интерметаллических соединений и потому отнюдь не должен считаться наперед и навсегда безнадежным. На основании имеющихся опытных данных ни в коем случае принципиально не может быть исключена возможность нахождения даже такого интерметаллического соединения, которое в электротехнике когда-либо заменит собою ныне употребляемые материалы. Возможно ли это практически — покажет будущее.

29. Теплопроводность. На ряду с электропроводностью высокая теплопроводность является характерной чертой металла. Если мы однако не посвящаем теплопроводности такого места, какое уделено электропроводности, то причина этого лежит в неудовлетворительности и скудости опытных данных, относящихся к теплопроводности. Объясняется это исключительной технической трудностью измерения теплопроводности в отличие от электропроводности. В самом деле, при изучении электропроводности можно обеспечить отсутствие утечки тока через окружающую среду, т. е. обеспечить изоляцию при исследовании теплопроводности это чрезвычайно

трудно. В особенности при высоких температурах это становится затруднительным, когда тепловое излучение начинает играть существенную роль. Поэтому измерения теплопроводности связаны с очень большой погрешностью.

Мы называем удельной теплопроводностью κ количество тепла, переносимое образцом в единицу времени через единицу сечения при наличии температурного градиента в один градус вдоль образца

$$dQ = \kappa S \frac{dT}{dx} dT,$$

где dQ — количество тепла, S — поперечное сечение стержня.

По мнению Юм-Розери не исключена возможность, что κ зависит от $\frac{dT}{dx}$; однако до сих пор такой аномалии никто не наблюдал.

Подобно тому, как это делается в отношении электропроводности, теплопроводность может также относиться к грамм-атому, однако атомная теплопроводность не имеет каких-либо преимуществ и отнюдь не разъясняет физического смысла.

Характерно, что наилучшие проводники тока среди металлов являются одновременно и наилучшими проводниками тепла. Это обстоятельство нашло себе количественное выражение в законе Видемана — Франца, выведенном чисто экспериментально и утверждающем, что отношение κ теплопроводности к σ электропроводности при той же температуре для всех металлов почти одно и то же и при 0°C равно примерно 140×10^{-8} (если κ выражено в калориях на градус, а электропроводность выражена в обратных омах на см^3).

В таблице XXIII приведены соответствующие значения. Здесь интересно отметить, что в целом ряде случаев $\frac{\kappa}{\sigma}$ возрастает вниз по столбцу периодической системы, так

Таблица XXIII.
Температура 0°C

Элемент	$\frac{\kappa}{\sigma} 10^8$	Элемент	$\frac{\kappa}{\sigma} 10^8$
Li	134	Tl	157
Na	138	Fe	194
K	155	Co	149
Cu	150	Ni	169
Ag	152	Rh	101
Au	160	Pd	142
Mg	153	Ir	116
Zn	160	Pt	161
Cd	157	Sb	145
Sn	163	Bi	214
Pb	165	Mo	201
Al	136	W	195

например в I группе от Li к K и от Cu к Au, в III группе от Al к Tl, в IV группе от Sn к Pb, в V группе от Sb к Bi.

Теплопроводность монокристаллов по осям исследовалась несколькими авторами. Кэй и Робертс нашли $\perp$ и $\parallel$ главной оси кристалла Bi:

$$\begin{aligned} \kappa_{\perp} &= 0,0221 & \kappa_{\parallel} &= 0,0159 \\ \sigma_{\perp} &= 0,920 \times 10^{-4} & \sigma_{\parallel} &= 0,725 \times 10^{-4} \\ \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)_{\perp} &= 240 \times 10^{-8} & \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)_{\parallel} &= 220 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

Учитывая точность измерений, можно полагать, что закон Видемана — Франца в монокристалле Bi осуществляется, т. е.

$$\left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)_{\perp} \approx \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)_{\parallel}$$

Имеем однако

$$\begin{aligned} \text{для Sb} \cdot \frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} &= 2,56 & \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} &= 1,2 \\ \text{„ Tl} \quad \frac{\kappa_{\parallel}}{\kappa_{\perp}} &= 0,66 & \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} &= 3. \end{aligned}$$

Это показывает, что ни в Sb, ни в Ti о законе Видемана—Франца не может быть и речи. По данным Бриджмэна, закон Видемана—Франца совершенно не имеет места и в монокристаллах Zn и Cd.

Во всяком случае из всех этих данных следует, что теплопроводность резко отлична по различным осям кристалла. Имеется значительное число исследований, утверждающих, что теплопроводность мелкокристаллических агрегатов, состоящих из некубических кристалликов, зависит от величины зерна. Это явление по всей вероятности на самом деле объясняется не величиной зерна, а ориентацией кристалликов (текстура), обладающих, как мы видели, различной теплопроводностью по различным осям. Такое объяснение находит себе подтверждение в том факте, что в кубически кристаллизующихся металлах, как медь или золото, влияние величины зерна на теплопроводность практически незаметно. Огромная разница между монокристаллом и поликристаллом в случае Bi (по данным Бриджмэна теплопроводность поликристалла подчас даже в 2 раза меньше, чем у монокристалла) по всей вероятности обусловлена обычным для металлов выделением примесей на поверхности зерен. Эти пленки, состоящие из плохо проводящих веществ, окутывающие в грязных образцах отдельные зерна, должны естественно понижать теплопроводность металла.

Аналогия между теплопроводностью и электропроводностью в металлах пропадает при изучении влияния температуры на эти два явления. Для той области температур, где электросопротивление растет линейно с температурой (т. е. средние и высокие температуры), теплопроводность почти вовсе не меняется с температурой.

В таблице XXIV приведены значения κ для некоторых металлов при различных температурах.

Из этих данных видно, что например, когда абсолютная температура T меняется от 100° до 900° , теплопровод-

ТАБЛИЦА XXIV.

Металл	$t^\circ \text{C}$	κ	Исследователь
Al	$\left\{ \begin{array}{l} -166^\circ \\ +19^\circ \\ +130^\circ \\ +150^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,528 \\ 0,500 \\ 0,528 \\ 0,527 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Лийс} \\ \text{Шофийлд} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} +253^\circ \\ +370^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,536 \\ 0,542 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Шофийлд} \end{array} \right.$
Cu	$\left\{ \begin{array}{l} -166^\circ \\ +26^\circ \\ +95^\circ \\ +178^\circ \\ +266^\circ \\ +473^\circ \\ +625^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,105 \\ 0,910 \\ 0,901 \\ 0,893 \\ 0,888 \\ 0,858 \\ 0,842 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Лийс} \\ \text{Шофийлд} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} -174^\circ \\ +24^\circ \\ +25^\circ \\ +54^\circ \\ +80^\circ \\ +103^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,283 \\ 0,262 \\ 0,258 \\ 0,246 \\ 0,241 \\ 0,238 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Лийс} \\ \text{Шофийлд} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} -177^\circ \\ +24^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,235 \\ 0,216 \end{array} \right.$	
	$\left\{ \begin{array}{l} -164^\circ \\ +23^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,926 \\ 0,828 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Лийс} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} -160^\circ \\ +13^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,150 \\ 0,146 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Лийс} \end{array} \right.$

ность Cu меняется от 1,105 до 0,842, т. е. всего лишь на 20%.

Ниже $T=100^\circ$ наступает область резкого возрастания κ ; так, уже в области очень низких температур, например у твердой ртути, при изменении температуры от $4^\circ,8$ до $3^\circ,8$ теплопроводность растет с 0,27, до 0,40, т. е. на 50%. До последнего времени полагали, что теплопроводность стремится к бесконечности при абсолютном

нуле. Однако новейшие работы де-Хааза показали, что при более низких температурах теплопроводность вновь начинает убывать и повидимому превращается в нуль у абсолютного нуля. По крайней мере к такому следствию ведут нас данные, полученные из опыта над Pb, In, и сплавом $PbTi_2$. В какой мере такой ход является универсальным, мы не знаем, тем более, что эти изученные металлы принадлежат к классу сверхпроводников.

Описанные здесь явления можно себе представить примерно следующим образом. Закон Видемана—Франца свидетельствует о том, что электроны проводимости переносят с собою тепло, и что в металлах именно этот способ теплопроводности является доминирующим. Очевидно, что электрон может переносить ту долю тепловой энергии, которая ему достается при его столкновениях с атомами. Эта доля тепловой энергии тем больше, чем выше теплоемкость электронов. С другой стороны, электроны будут тем лучше двигаться внутри металла (как это явствует из электропроводности), чем ниже температура. Отсюда понятно, что в пределе (при абсолютном нуле), когда теплоемкость должна приближаться к нулю (закон Нернста) электроны хотя и будут свободно проходить сквозь кристалл, однако они не будут переносить никакой энергии.

Как влияет изменение агрегатного состояния металлов на их теплопроводность, мы в сущности почти не знаем. Судя по некоторым данным, можно думать, что теплопроводность жидкой ртути много меньше (почти в 3 раза), чем твердой. Характерно, что и электропроводность ртути падает при плавлении в 4 раза.

Между тем как температура (при средних и высоких температурах) очень различно влияет на электро- и теплопроводность металлов, в отношении примесей электропроводность и теплопроводность вновь становятся крайне сходными. Для твердых растворов ход теплопроводности

с содержанием подобен ходу электропроводности. Вопрос о том, в какой мере при этом количественно сохраняется закон Видемана—Франца (речь идет о поликристаллах) при различных концентрациях вызвал весьма обширную дискуссию, и проблема до сих пор не решена еще окончательно. Ряд авторов утверждает, что теплопроводность в твердых растворах несколько слабее убывает, чем электропроводность, отчего $\frac{\kappa}{\sigma}$ возрастает в очень

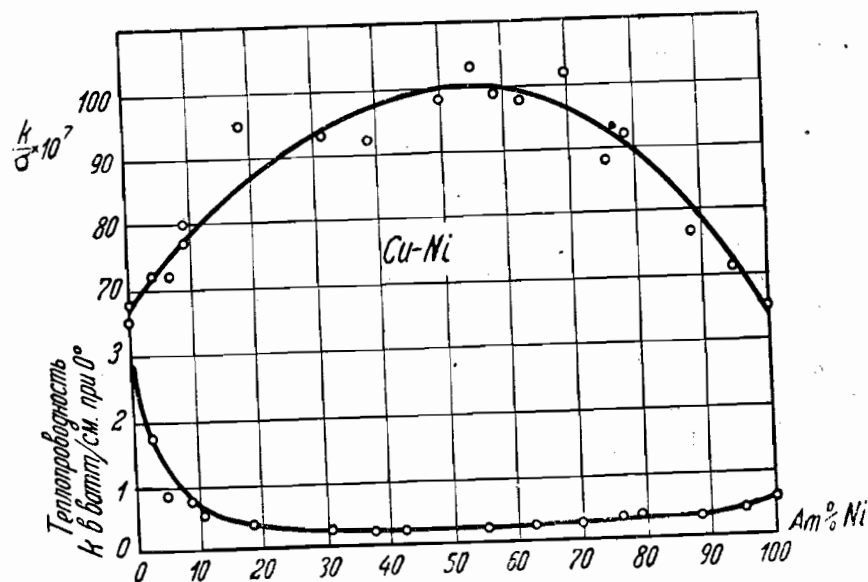


Рис. 61.

многих сплавах с концентрацией примеси (рис. 61), в некоторых сплавах, наоборот, найден полный параллелизм (сплавы Cu—Sn) между κ и σ . Резкое уменьшение теплопроводности при наличии примесей в металле может иметь очень большое значение при изготовлении, например, приспособлений для охлаждения различных частей машин. Очевидно в этих практических случаях следует тщательно следить за чистотой металла.

Грюнэйтzen и Эйкен выдвинули гипотезу, что теплопроводность металлов зависит всегда от двух частей κ_a и κ_e , поскольку тепло может переноситься и электронами проводимости и самой атомной решеткой:

$$\kappa = \kappa_a + \kappa_e.$$

Закон Видемана—Франца должен относиться лишь к электронной теплопроводности κ_e . Чем сильнее связаны электроны, тем меньше и κ_e и σ . Можно считать, что κ_a для всех веществ примерно одного и того же порядка величины, а это значит, что

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\kappa_a + \kappa_e}{\sigma}$$

тем больше, чем меньше электропроводность σ . Это соображение объясняет ход кривой κ для твердых растворов.

Отсюда следует, что для тех интерметаллических соединений, у которых σ имеет резкий минимум, обычно $\frac{\kappa}{\sigma}$ имеет максимум, несмотря на сохранение закона Видемана—Франца.

Так, например, имеем:

$$\begin{aligned} \text{для Sb} \dots\dots \frac{\kappa}{\sigma} &= 6,2 \cdot 10^{-6} \\ \text{Cd} \dots\dots &= 7,9 \cdot 10^{-6} \\ \text{SbCd} \dots\dots &= 660 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Таковы те скудные данные, которые можно считать установленными для теплопроводности. Здесь еще имеется обширное поле для исследований.

30. Теория электропроводности и теплопроводности металлов. Теория электропроводности металлов прошла несколько этапов, из коих все основаны на одном основном представлении Друде—Лоренца, отличающем металлы от диэлектриков. Этой основной чертой металла является наличие в металле электронов, способных проводить

электрический ток, т. е. более или менее свободно движущихся между атомами. Во всех этих теориях джоулево тепло обусловлено столкновениями летящих в направлении электрического поля электронов. Электрон „набирает“ скорость под действием внешнего поля на пути между столкновениями и теряет эту скорость при столкновении. Если число участвующих в электропроводности электронов в единице объема равно n , заряд каждого — e , а добавочная скорость, приобретаемая в поле E , равна u , то очевидно плотность электрического тока

$$I = n e u.$$

Пусть время между столкновениями — τ , следовательно в поле E электрон в среднем получит приращение скорости в направлении поля

$$u = \frac{E e}{2 m} \tau.$$

С другой стороны, если средняя (полная) скорость электрона $\bar{v}$ (причем $\bar{v} \gg u$), а средняя длина пробега его между столкновениями — λ , то очевидно $\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}}$, а значит

$$I = \frac{n E e^2}{2 m} \cdot \frac{\lambda}{\bar{v}}.$$

Электропроводность

$$\sigma = \frac{I}{E},$$

откуда

$$\sigma = \frac{n e^2}{2 m} \cdot \frac{\lambda}{\bar{v}}.$$

Эта основная формула в различных теориях приобретает различный вид. Каждая теория вкладывает свои специфические представления в n , λ и $\bar{v}$, тем самым уста-

навливая различные характерные зависимости σ от различных факторов, как-то: температуры, давления и т. д.

Теория Я. И. Френкеля представляла собою последнюю попытку построения корпускулярной теории металла без применения квантовой механики. В этой теории электроны проводимости крепко привязаны к атомам и в то же время обладают способностью переходить с атома на атом. Эти переходы рассматриваются как своего рода диффузия. Поэтому, с одной стороны, строится модельное представление самих переходов на основе данных о периоде обращения электрона на орбите и о размерах орбиты; с другой стороны, влияние температуры рассматривается как эффект трения орбит при диффузии их внутри металла от атома к атому. Теория давала довольно удовлетворительные результаты для электропроводности, но теплопроводность и закон Видемана—Франца получились мало удовлетворительно. В виду наличия прочной связи электронов с атомами, вопрос о теплоемкости электронов здесь автоматически почти отпадает. Теплоемкость электронов, т. е. $\frac{dW}{dT}$ (где W — свободная энергия), представляет собою степень изменения свободной энергии электронов с температурой. Если электроны прочно связаны с атомами, то энергия их будет весьма мало изменяться с температурой.

Теория Друде—Лоренца и теория Френкеля представляют собою два предельных случая классической модели металла. Первая модель основана на представлении о полной независимости электронов от их атомов; наоборот, вторая кладет в основу представление о прочной связи электронов с атомами. Обе теории решают вопрос с помощью классической статистики.

Классическая электронная теория исходила из представления об электронах проводимости как о своего рода газе, существующем в металле. В первом прибли-

жении этот газ рассматривался как идеальный газ, энергия частиц которого

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Откуда получаем

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda \bar{v}}{6kT}; \quad \rho = \frac{6kT}{ne^2 \lambda \bar{v}}.$$

Столь же просто вычисляется и теплопроводность:

$$\kappa = \frac{1}{2} n \lambda \bar{v} k = \frac{1}{2} n \lambda \cdot k \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

и для отношения

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

Для Ag при $T = 291^\circ$ абс. имеем:

$$\text{измеренное} \dots \frac{\kappa}{\sigma} = 164 \times 10^8,$$

$$\text{вычисленное} \dots \frac{\kappa}{\sigma} = 159 \times 10^8.$$

Хотя эта теория и давала в общих чертах (для высоких температур) правильную зависимость σ от T и правильное значение для $\frac{\kappa}{\sigma}$, тем не менее ее пришлось оставить по ряду причин, из коих самой главной причиной был вопрос о теплоемкости. В самом деле, как впервые отметил Дж. Дж. Томсон, теплоемкость металла должна была бы складываться из теплоемкостей электронов проводимости и ионов. Теплоемкость 1 см^3 идеального электронного газа при 1°C должна составлять 6 г/кал ; между тем теплоемкость 1 см^3 металла Ag в целом составляет на опыте всего лишь $0,6 \text{ г/кал}$.

Ряд исправлений, введенных в классическую теорию, как например учет распределения скоростей, сделанный

Лоренцом, точное вычисление λ в зависимости от закона взаимодействия с атомами, произведенное Бором, и т. д., не могли спасти теории Друде.

Квантовая теория внесла совершенно новые моменты в теорию металлов. И здесь — аналогично теориям Друде, Лоренца и Френкеля, возникли также две предельные теории: теория Зоммерфельда и теория Блоха.

Теория Зоммерфельда представляет собою полный аналог классической теории электронного газа Друде — Лоренца с одной лишь существенной разницей: электронный газ подчиняется не классической (больцмановской) статистике, а новой статистике Ферми (см. гл. II). В обоих этих случаях взаимодействием между электронами пренебрегают, так что „газ“ (либо „больцмановский“, либо „фермиевский“) считается идеальным.

В основе статистики Ферми лежит принцип Паули, согласно которому в данной системе каждому квантовому состоянию соответствует только один электрон. Квантовое состояние электрона определяется его энергией W , количеством движения p и осевым моментом количества движения, так называемым *спином* (от английского spin), (или осевым магнитным моментом электрона). При каждом данном значении W и p *спины* могут быть взаимнопротивоположно направлены, поэтому каждому данному W и p соответствуют два электрона. Число электронов dn , находящихся в единице объема и обладающих скоростями, лежащими в промежутке между ξ , η , ζ и $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ равно в статистике Ферми

$$dn = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 f d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta,$$

где

$$f = \frac{1}{A e^{\frac{E}{kT}} + 1}.$$

В последнем выражении

$$E = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \quad A = e^{-\frac{Z}{kT}},$$

причем Z — термодинамический потенциал электрона.

Заметим, что в статистике Максвелла—Больцмана

$$f' = A e^{-\frac{E}{kT}}.$$

При очень высоких температурах, $f \rightarrow f'$ и $A \ll 1$. Наоборот, при очень низких температурах A весьма велико и в первом приближении

$$\lg A = \frac{h^2}{2mkT} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}},$$

где N — полное число электронов в объеме V .

Полная энергия электронов при $A \gg 1$ равна

$$E = \frac{4\pi V h^2}{5} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{5}{3}} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^2 \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{-\frac{4}{3}} \right] = E_0 + E(T),$$

где

$$E_0 = \frac{4\pi V h^2}{5m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{5}{3}}.$$

В отличие от классической статистики электроны, согласно теории Ферми, обладают значительной энергией E_0 при абсолютном нуле.

На рис. 62 пунктирная прямая соответствует классической статистике, а сплошная — теории Ферми. Статистика Ферми переходит в классическую, когда

$$\frac{nh^3}{2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-\frac{2}{3}} \ll 1.$$

Следовательно для электронов ($m = 9,8 \times 10^{-28}$) классическая статистика должна вступить в свои права при $T > 36000^\circ$. Интересно отметить, что газ, состоящий из атомов массы гелия, перестает следовать статистике

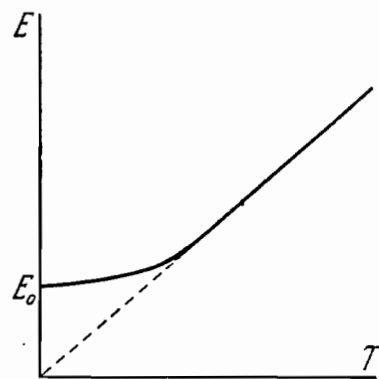


Рис. 62.

Ферми уже при $T > 5^\circ$. Газ, энергия которого почти не зависит от температуры, именуется вырожденным. Итак, электронный газ должен быть вырожденным при $T \ll 36000^\circ$. Следовательно его теплоемкость $C = \frac{dE}{dT}$ будет весьма мала, как и требуется опытом; она примерно в 100 раз меньше теплоемкости атомов металла. Рис. 63 и 64 дают соответственно графическое изображение распределения скоростей по классической теории и по теории Ферми.

Пользуясь методами расчета, разработанными Лоренцом в отношении электронного газа, обладающего максвелл-большимановским распределением скоростей, Зоммерфельд впервые вычислил электропроводность Фермиевой модели металла. Для электропроводности получилось выражение

$$\sigma = \frac{8\pi e^2 \lambda}{3h} \cdot \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}},$$

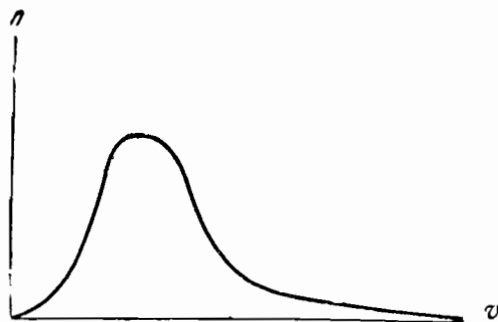


Рис. 63.

а для теплопроводности

$$\kappa = \frac{8\pi^3 \lambda k^2 T}{9h} \cdot \left(\frac{3h}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}},$$

откуда для $\frac{\kappa}{\sigma} = 3,3 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T$.

Между тем классическая теория Друде — Лоренца давала

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

Например для Ag имеем при $T = 291^\circ$ следующие значения для $\frac{\kappa}{\sigma} \cdot 10^{-8}$: опыт — 164; классическая теория — 159; теория Зоммерфельда — 175.

Характерным свойством теории Зоммерфельда является независимость σ от температуры. Дело в том, что формула для электропроводности у Зоммерфельда

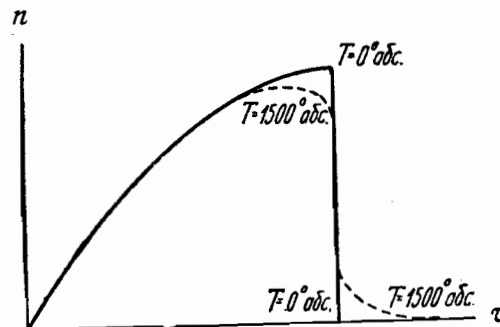


Рис. 64.

вполне соответствует классической формуле Лоренца:

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda}{m \bar{v}}$$

и даже может быть получена из нее путем подстановки значения средней скорости $\bar{v}$ из статистики Ферми (для сравнительно низких температур). В то время, как в статистике Максвелл — Больцмана $\bar{v}$ сильно меняется с температурой, в статистике Ферми, как уж было отмечено, этого нет. Поэтому зависимость σ от температуры здесь

может получиться лишь в результате специальных гипотез, касающихся длины свободного пути λ .

Выведенные Зоммерфельдом формулы представляют собою буквальный перевод теории Лоренца — Друде на язык статистики Ферми. Достаточно только вместо классической средней энергии $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$ подставить фермиевскую среднюю энергию. Однако при рассмотрении зависимости длины свободного пути λ от температуры, произведенном Я. И. Френкелем и Н. Н. Миролубовым, Хоустоном, Нордгеймом и др., приходится исходить из того обстоятельства, что согласно новейшим представлениям электрон является аналогом волны. При такой модели прохождение электрического тока сквозь кристалл аналогично прохождению луча света соответствующей длины волны l . Согласно волновой механике $l = \frac{h}{mv}$, где h — Планковская постоянная, m — масса, а v — скорость электрона. Из численного значения E_0 можно подсчитать среднюю скорость электрона $v \approx 4 \times 10^9 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, откуда $l = 2 \times 10^{-9} \text{ см}$, т. е. $l \approx 0,2$ онгстрема, т. е. электрон в металле подобен гамма-лучу.

Естественно, что вышеупомянутые авторы рассматривали прохождение электрического тока как рассеяние рентгеновых или гамма-лучей. Блох математически показал, что в безукоризненно правильной решетке кристалла электронные волны должны проходить без рассеяния. Но такого рода решетки мыслимы лишь в идеально чистом кристалле и при абсолютном нуле температуры. В реальных же условиях в решетке кристалла будут нарушения правильности решетки, вызванные либо примесями, либо местными механическими напряжениями, либо тепловым движением. Флуктуации решетки, вызванные тепловым движением, зависят от отношения $\frac{T}{\theta}$ (темпера-

тура опыта — T , характеристическая температура данного кристалла — θ).

Теория была далее разработана Блохом и Пейерлсом и привела к следующим результатам для электросопротивления:

1. К зависимости от температуры вида $\rho = 3T^{\frac{1}{2}}$ при очень низких температурах, $\rho = \alpha T$ для более высоких температур¹⁾;

2. К независимости от температуры той части сопротивления, которая вызвана примесями (поскольку температура не влияет на расположение примесей);

3. К резкому увеличению сопротивления металла в момент плавления; поскольку в жидком металле отсутствует всякая правильность расположения, то дальнейшее влияние роста температуры на сопротивление жидкого металла должно быть почти равно нулю, ибо тепловое движение здесь не может нарушать правильности расположения, раз последняя вообще отсутствует.

С. П. Шубин распространил теорию Блоха — Пейерлса на жидкие металлы и показал, что в жидком металле температурное влияние на электропроводность обусловлено не нарушением периодичности (которой в жидкости нет), а изменением объема (тепловым расширением). Влияние теплового расширения имеет место и в твердых телах.

Хоустон и Уотермэн применили теорию к явлению влияния давления на сопротивление твердого кристалла. При этом предполагается, что давление, сближая между собою атомы, меняет картину электрического поля, окружающего атомы. Эти расчеты приводят к уменьшению

¹⁾ Недавно С. В. Вонсовский и А. А. Смирнов показали, что при более точном вычислении для низких температур получается закон, дающий в отдельных случаях самые различные зависимости ρ от температуры от $\sim T^{\frac{1}{2}}$ вплоть до $\sim T^{\frac{1}{3}}$. Этот результат хорошо согласуется с опытными данными.

электросопротивления под давлением, однако наблюдающееся подчас увеличение сопротивления не может быть пока объяснено теорией без дополнительных сомнительных гипотез.

С иной стороны подошел к этому вопросу в своей новой теории Блох, считающий, что в металле электроны отнюдь не похожи на газ, даже газ Ферми, что они движутся по замкнутым путям около своих атомов, но вместе с тем, переходя от атома к атому, принадлежат всему металлу. Металлическая решетка рассматривается как

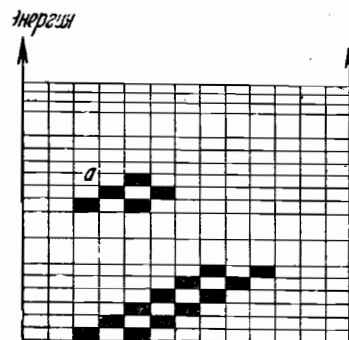


Рис. 65.

периодическое электрическое поле. На основании волновой механики оказывается, что эти связанные с атомами электроны обладают способностью двигаться сквозь металл в периодическом поле решетки. Между тем как для „газа“ возможно бесчисленное множество квантовых состояний электронов, в периодическом поле решетки возможные состояния электронов разбиты на полосы с конечным числом состояний (узких полос) в каждом из них (рис. 65). Не все возможные состояния заняты электронами (электроны показаны черными прямоугольниками). Когда прилагается электрическое поле, электроны ускоряются, т. е. их энергия растет. Это значит, что электрон переходит в следующие ближайшие свободные „этажи“, но такие свободные этажи имеются лишь у самых верхних электронов, например *a*. Поэтому только эти „верхние“ электроны и участвуют в электропроводности, а остальные следуют за ними по мере освобождения этажей. Если бы таких пустых мест не было вообще, вещество было бы изолятором. Мы не будем приводить очень сложных

расчетов Блоха, пока впрочем не позволяющих конкретно рассчитать электропроводность и сравнить теорию с опытом. Теория детально рассматривает столкновения электронов с решеткой и подобно другим теориям видит источник сопротивления в порче решетки. Джоулево тепло рассматривается как процесс столкновения электронных волн с упругими (тепловыми) волнами в решетке кристалла.

Блох получает для своей модели связанных электронов те же примерно зависимости от внешних факторов, какие найдены для модели Зоммерфельда. Ценность теории Блоха главным образом состоит в том, что она дает впервые метод, при помощи которого можно рассчитывать движение *связанных* электронов через решетку металла.

Это еще пока лишь грубый набросок, не позволяющий строго вычислить конкретные случаи и потому не поддающийся строгой проверке на опыте.

Слэтер обратил однако внимание на то обстоятельство, что из модели нейтральных атомов в решетке металла (предложенной Блохом) хотя и возникает наличие переходов электронов с одного атома на другой, однако электрического тока получить нельзя. Преимущественное движение электронов в одну сторону будет возможно лишь при согласованном перемещении их в целых рядах атомов, что является весьма мало вероятным. Слэтер пришел к заключению, что в металле помимо нейтральных атомов должны иметься положительные и отрицательные ионы. Электропроводность при этом условии осуществляется тем, что электрон, сорвавшийся с атома, (и превративший его в положительный ион) садится на нейтральный атом (образуя тем самым отрицательный ион). Двигаясь таким образом с одного нейтрального атома на другой, электрон создает ток. Однако создание отрицательных металлических ионов кажется

несколько сомнительным. В целом ряде случаев, как явствует из теории атома, образование отрицательных ионов требует затраты значительной энергии. Это наводит на иную мысль, высказанную Я. И. Френкелем о том, что поскольку в металле мы имеем, во-первых, „свободные“ электроны, а во-вторых, положительные ионы, то электрический ток осуществляется отчасти благодаря движению „свободных“ электронов, а отчасти благодаря переходам связанных электронов с нейтральных атомов на соседние положительные ионы.

Такая модель представляется чрезвычайно вероятной. Как мы увидим ниже, изучение магнитных свойств металлов свидетельствует о существовании в металле положительных ионов. Наличие отрицательных ионов пока не вытекает из изучения магнитных свойств, если не принять каких-то специальных гипотез.

В этой модели имеется одно весьма интересное обстоятельство. Переход электрона с нейтрального атома на положительный ион равносильно переходу „дырки“ во встречном направлении, ибо мы можем всегда изобразить этот процесс перехода так, как если бы положительный ион металла имел положительно заряженную „дырку“ (отсутствие электрона). Таким образом электрический ток в металле следует рассматривать как одновременное движение отрицательных свободных электронов и положительных связанных „дырок“. Это значительно усложняет картину. Преобладание того или иного способа переноса тока будет создавать различные аномалии. Так например обратный (аномальный) знак явления Холла (см. гл. VIII) повидимому вызван преобладанием роли „дырок“ в данном металле.

К сожалению модель эта еще не рассчитана.

Таким образом оказывается, что теория электропроводности твердых металлов еще далеко не установлена. В момент плавления металла ионы металла получают

значительную способность передвижения, и появляется электролиз. К. Вагнер (Wagner) дал теорию этого явления. Пусть имеется сплав, состоящий из C_A молей металла A , растворенных в металле B . После пропускания тока у одного из электродов (допустим — катода) возникнет избыток металла A в количестве n_A молей. Если подвижности металлов (т. е. скорости, приобретаемые в поле $1 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$) равны u_A и u_B , а заряды, несомые ионами, соответственно равны z_A и z_B , то, под действием поля в $1 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$, через сечение в 1 см^2 в 1 сек. будет перенесено

$$n_A = c_A (z_A u_A - z_B u_B).$$

„Число переноса“ v_A , т. е. количество избыточных молей металла A , перенесенных при прохождении сквозь сплавы e кулонов электричества (Фарадеево число) равно

$$v_A = \frac{c_A e}{\sigma} (z_A u_A - z_B u_B),$$

где σ — электропроводность сплава.

Экспериментально мы определяем коэффициент диффузии металла A в сплаве равным D_A и, соответственно, для металла B — D_B , причем, как известно,

$$u = \frac{N}{RT} D,$$

где N — число Авогадро, R — газовая постоянная.

Следовательно

$$\frac{v_A}{c_A} = \frac{e}{\sigma} (z_A D_A - z_B D_B).$$

Несколько иначе подошел к этому вопросу Шварц. Он предполагает, что в поле E ионы испытывают силы $z_A E$ и $z_B E$. По закону Архимеда к катоду прижимаются

избыточные ионы с наибольшей плотностью заряда, следовательно число переноса, отнесенное к 1 молю металла A , равно

$$\frac{\nu_A}{c_A} = \frac{e}{\sigma} \left(\frac{z_A}{V_A} - \frac{z_B}{V_B} \right) V_B,$$

где V_A и V_B — атомные объемы металлов A и B .

Попытка сравнения теории с опытом, сделанная Шварцем, показывает, что формула Шварца значительно лучше соответствует опытам, чем формула Вагнера. Так например, при исследовании ртутных амальгам Li , Na , K , Cs оказывается, что в литиевой амальгаме избыток ионов лития получается у катода, между тем как в амальгамах Na , K , Cs числа переноса имеют обратный знак, ибо избыток ионов Na , K и Cs возникает у анода. Коэффициенты диффузии этих металлов в ртути ничтожно отличаются друг от друга и потому $(z_A D_A - z_B D_B)$ не может изменить внезапно знака, наоборот, быстрый рост атомных объемов от Li к Cs приводит к обращению знака. Вычис-

ленные по формуле Шварца $\frac{\nu_A}{c_A}$ и по абсолютным значениям превосходно согласуются с опытом. Теория эта основана на предположении, что все атомы ионизованы в расплавленном состоянии, а формула позволяет определить z_A и z_B . Шварц заключает, что очевидно все предпосылки его теории верны, и вычисляет следующие значения z :

для Li , Na , K , Cs , Tl , Pb , Hg $z=1$; для Au , Zn , Cd , Sn $z=2$, для Bi $z=0$. Разумеется эти значения трудно считать в данный момент константами, но они во всяком случае показывают, что теория не слишком далека от истины. Подробное изучение свойств таких растворов может вероятно заполнить наши знания о значениях числа z , а тем самым удалось бы проверить теории Шварца и Вагнера,

ЛИТЕРАТУРА.

Монографии.

K. Baedeker, Die Elektrischen Erscheinungen in Metallischen Leitern, 1911.

Hume-Rothery, The metallic state.

Guertler, Metallographie. B. II. Berlin 1923.

Brillouin, Die Quantenstatistik. Berlin 1931.

Обзоры.

Я. И. Френкель, Теория электропроводности металлов. Успехи физ. наук. в. IV, 1928.

R. Peierls, Elektronentheorie der Metalle. Erg. d. exakt. Naturw. B. XI. 1932 (там же вся теоретическая литература).

L. Nordheim, Über die Natur der Elektronenbewegung in Kristallen. Metallwirtschaft II, № 9—10, 1928.

E. Grüneisen. Metallische Leitfähigkeit. Handb. d. Phys. B. XIII, 1928.

Оригинальные работы.

A. Sommerfeld, Zs. f. Phys. 54, 1928.

F. Bloch, Zs. f. Phys 52, 1928; Ibidem 59, 1930. Physik. Zs. 32; 881; 1931.

R. C. Tolman u T. D. Stewart. Phys. Rev. B. 8; 97; 1916.

A. Matthiessen и C. Vogt; Pogg. Ann. 122; 19; 1864.

E. Grüneisen и E. Goens, Zs. f. Phys. 26; 250; 1924.

H. Kammerling-Onnes u. W. Tuyn, Comm. Leiden. Suppl. № 58, 1926.

W. Meissner u B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 761, 1930.

Brigdman, The physics of high pressures, 1932.

J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 1930; Ibidem 36, 1930.

С. В. Вонсовский и А. А. Смирнов. Журн. Эксп. и Теор. Физики 3, 1933.

R. Kremann, Monatsh. Chem. 47, 1926.

K. Schwarz Zs. f. Phys. Chem. A. 154, 1931; Ibidem 156, 1933.

Глава V.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО.

31. Определение термоэлектрических эффектов. Под термоэлектрическими явлениями мы подразумеваем явления, обусловленные связью между тепловым и электрическим током. Существование такого рода связи вытекает непосредственно из того обстоятельства, что как перемещение тепловой энергии (тепловой ток), так и перемещение электрической энергии (электрический ток) осуществляются в металлах одними и теми же частицами — электронами. Характерным признаком термоэлектрических явлений является то обстоятельство, что при изменении направления одного из взаимосвязанных эффектов обязательно меняется по направлению и другое, например, при изменении направления электрического тока (изменении знака разности потенциалов) меняется также и направление связанного с ним теплового тока (меняет знак возникающая разность температур). Разумеется, что из данного рассмотрения совершенно исключается джоулево тепло, которое в этом случае играет второстепенную роль.

Одним из наиболее характерных термоэлектрических явлений нам представляется так называемый эффект Томсона. Если по металлическому стержню, вдоль которого существует некоторое падение температур, а следовательно имеется тепловой поток, пропустить электрический

ток, то совершенно независимо от джоулева тепла в каждом месте проводника в любом сколько-нибудь малом объеме металла выделяется, а иногда и поглощается некоторое количество тепла. Это явление и носит название эффекта Томсона.

Экспериментально эффект Томсона наблюдается и измеряется следующим образом (рис. 66). Через проводник P , в котором хотя

наблюдать эффект, пропускают электрический ток i . Форма проводника такова, как это изображено на рисунке: в верхней половине ток протекает от более нагретой части металла, с температурой τ_1 к менее нагретой части τ_2 ($\tau_1 > \tau_2$), а в нижней половине — наоборот.

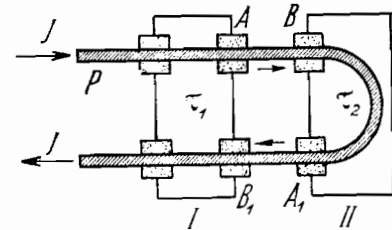


Рис. 66.

Если в верхней части металла на протяжении AB , где имеет место падение температуры, выделяется некоторое количество тепла, то на протяжении A_1B_1 в нижней половине металла такое же количество тепла должно поглощаться, ибо поглощение или выделение тепла зависит от относительных направлений электрического тока и тока теплового, т. е. падения температуры. Мы говорим — такое же количество, ибо в опыте предполагается, что падение температуры на участке AB численно равно падению температуры на участке A_1B_1 ; кроме того, предполагается, что длина участка одинакова, сечение проводника одинаково и наконец температуры точек A и B и соответственно B_1 и A_1 одинаковы. Только при этих условиях количество выделившегося тепла на участке AB и поглотившееся на участке A_1B_1 будут между собой равны.

Отсюда следует, что участок AB охладится, а участок

A_1B_1 нагреется. Возникшая благодаря этому разность температур между ними может быть легко измерена, например дифференциальным термоэлементом. Если еще промерить теплоемкость исследуемого образца, то по измеренной разности температур можно легко измерить также и количество выделившегося тепла. Это количество тепла, выделившееся благодаря наличию эффекта Томсона, определяется из уравнения

$$W_E = s \frac{dT}{dx} it, \quad (1)$$

где $\frac{dT}{dx}$ — градиент температуры вдоль x (направление тока), i — сила тока, протекающего по проводнику, t — время и s — так называемый коэффициент Томсона, зависящий, вообще говоря, от температуры и являющийся материальной константой образца. Ее-то и определяют экспериментально при помощи схемы, указанной выше. Именно, определяют количество выделившегося или поглотившегося тепла W (по измеренным разности температур и теплоемкости); измеряя при этом градиент температуры вдоль образца, отмечая время t продолжительности опыта, легко определяют коэффициент s . Этот коэффициент s , как то легко видеть из уравнения (1), представляет собою то количество тепла (в калориях), которое переносится одним кулоном электричества в 1 секунду ($it = 1$), протекшим через металл под влиянием градиента температуры, равного одному градусу на сантиметр. Коэффициент s может быть как положительным, так и отрицательным. Мы будем s считать положительным в том случае, если ток, протекающий в металле от более высокой температуры к более низкой, вызывает нагревание. В противном случае мы считаем коэффициент s отрицательным. В разобранный выше примере очевидно s будет отрицательным. Более точное выраже-

ние для количества тепла, образованного благодаря эффекту Томсона, можно получить, написав выражение (1) в дифференциальном виде. Именно:

$$dW = s \frac{dT}{dx} it dx, \quad (2)$$

где dW — количество тепла, выделившееся на участке металла dx , на котором существует градиент температуры $\frac{dT}{dx}$, при протекании тока силой i в течение времени t . Общее количество тепла, выделившееся в части проводника между точками x_1 и x_2 , температуры которых T_1 и T_2 , выразятся следующим образом:

$$W = it \int_{x_1}^{x_2} s \frac{dT}{dx} dx = it \int_{T_1}^{T_2} s dT. \quad (3)$$

Из последнего уравнения между прочим следует весьма важный вывод: количество выделившегося тепла не зависит от характера распределения температуры вдоль проводника, оно зависит исключительно от разности температур между обеими точками.

Физическая интерпретация эффекта Томсона, кажущаяся на первый взгляд весьма простой, на самом деле осложняется фактом существования положительного знака у этого эффекта. В самом деле, на первый взгляд, казалось бы, дело выглядит чрезвычайно ясным: по металлу протекает электрический ток, стало быть происходит перемещение отрицательно заряженных электронов из более нагретой части металла в менее нагретую часть, следовательно выделяется всегда некоторое количество тепла, и знак s должен всегда быть отрицательным, согласно принятому нами условию о нормировании знака (направление тока противоположно направлению движения электронов). Тот факт, что у некоторых метал-

лов коэффициент Томсона имеет противоположный знак, показывает, что такая примитивная интерпретация не может считаться удовлетворительной. Ниже мы еще вернемся к этому вопросу при рассмотрении теории термоэлектрических явлений.

Кроме этого эффекта, существуют еще два хорошо известных явления, которые имеют место не в однородном металле, который мы до сих пор рассматривали, а в случае наличия неоднородного металла, в простейшем случае — при наличии двух металлов. Первое из них это так называемое явление Зеебека. Заключается оно в следующем. Если место соединения двух разных металлов находится при температуре, отличной от остальных частей металлов, тогда между свободными концами этих металлов возникает разность потенциалов, которая может быть измерена как электростатически (электрометром), так и при замыкании этих концов на гальванометр.

Электродвижущая сила, вызывающая эту разность потенциалов, называется термоэлектродвижущей силой (разность потенциалов на концах при разомкнутой цепи).

Второе явление, так называемое явление Пельтье (Peltier) заключается в следующем. Если через место соединения двух металлов пропустить электрический ток, то в этом месте возникает некоторое количество тепла, которое может либо поглотиться, либо выделиться в зависимости от направления тока (разумеется, джоулево тепло исключается).

Это количество тепла Q , определится из уравнения:

$$Q = Pit, \quad (4)$$

где i — сила тока, t — время его протекания, а P — так называемый коэффициент Пельтье.

Само собой разумеется, что в случае изучения явления Зеебека в замкнутой цепи, когда следовательно по

цепи протекает термоэлектрический ток, обязательно одновременно возникнут как эффект Томсона, так и эффект Пельтье. Это обстоятельство позволяет на основании чисто термодинамических законов вывести количественные соотношения между этими тремя явлениями. Пока отметим лишь, что явление Пельтье является непосредственно обратным явлению Зеебеку, ибо в последнем мы под влиянием нагрева места спая между металлами, т. е. сообщением тепла, получаем электрический ток в цепи, а в первом случае, наоборот, мы, пропуская ток, получаем некоторое количество тепловой энергии. Таким образом действительно оба эти эффекта являются друг другу взаимно обратными. К вопросу о существовании эффекта, обратного эффекту Томсона, мы вернемся ниже.

32. Основные данные, относящиеся к явлениям термоэлектричества. Явления термоэлектричества получили, как известно, большое практическое применение. Здесь нужно указать прежде всего на то обстоятельство, что без помощи термоэлементов сейчас не может обойтись почти ни одна лаборатория. Точно так же все заводы, обладающие тепловыми установками, широко пользуются термоэлементами для измерения температур. Термоэлектрический способ измерения температур является одним из самых простых и вместе с тем наиболее прецизионных. Далее, на явлении термоэлектричества основано устройство весьма чувствительных приборов для измерения малых постоянных и переменных токов. При помощи особо сконструированных термоэлементов измеряют лучистую энергию, и наконец термоэлектричество в некоторых случаях может служить источником тока. Такое разнообразие практических применений явлений термоэлектричества заставило всесторонне и тщательно исследовать это явление. И действительно, к настоящему времени мы располагаем колоссальным экспериментальным материалом в области термоэлектричества. Подроб-

ного рассмотрения практических применений термоэлектричества мы делать не будем, сейчас мы рассмотрим лишь те основные данные, которые были получены при экспериментальном исследовании указанных термоэлектрических явлений.

Мы впредь будем называть каждое соединение разных металлов, пусть это спай (как это большею частью делается) или какой-нибудь другой способ соединения, термоэлементом или термопарой. При наличии разности температур между различными частями термоэлемента возникает термоэлектродвижущая сила, которая зависит не только от разности температур, но и от материалов, из которых термоэлемент составлен. Практически обычно измеряют термоэлектрический ток, и, зная сопротивление замкнутой цепи, можно, пользуясь законом Ома, вычислить и самую термоэлектродвижущую силу.

Обычно при вычислениях, в качестве основной величины, пользуются термоэлектродвижущей силой, вызванной разностью температур между частями термопары в 1° . Если следовательно dE представляет собой термоэлектродвижущую силу, вызванную разностью температур dT , то за меру термоэлектродвижущей силы принимают

$$e = \frac{dE}{dT},$$

которая выражается в вольтах на градус.

Термоэлектродвижущая сила только для малой области температур может считаться пропорциональной температуре. Вообще же говоря, она является весьма сложной функцией температуры.

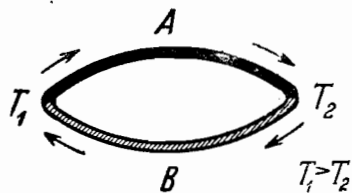


Рис. 67.

Знак термоэлектродвижущей силы определяется следующим образом: если в термопаре AB (рис. 67) ток течет в холодном спае из металла A в металл B , то термоэлектродвижущая сила металла A считается положительной по отношению к металлу B .

33. Термоэлектрический ряд. Металлы периодической системы можно расположить в последовательный ряд так, чтобы любой предыдущий металл был положителен в термоэлектрическом отношении относительно последующего. Ряд этот следующий:

Si, Sb, Fe, Mo, Cd, Zn, Cu, Au, Ag, Ir, Rh, Cs, Pb, Sn, Mg, Al, C, Pt, Hg, Na, Pd, K, Ni, Co, Bi ($\perp$ оси) Bi (II оси).

В некоторых случаях в этом ряду встречаются (подчеркнуто) металлы, между которыми термоэлектродвижущая сила настолько мала, что не удалось точно выяснить их взаимное расположение. Следует отметить, что такого рода расположение справедливо для чистых металлов, малейшие примеси существенно меняют всю картину.

Термоэлектродвижущая сила чрезвычайно чувствительна ко всякого рода примесям, механическим неоднородностям и т. д.

Отметим еще одно весьма существенное обстоятельство, имеющее место при образовании цепи из металлов. Если соединить несколько металлов (рис. 68) и создать вдоль всей цепи падение температуры, то результирующая электродвижущая сила между точками A и B определится как сумма всех электродвижущих сил между каждой парой металлов, а именно:

$$E_{AB} = E_{A,1} + E_{1,2} + E_{2,3} + E_{3,4} + E_{4,5} + E_{5,6} + E_{6,B}. \quad (4)$$

Это непосредственно следует из того положения, что

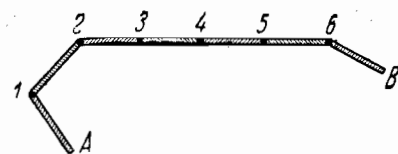


Рис. 68.

разность потенциалов между двумя точками цепи не зависит от способа соединения цепи. Отсюда следует, что для того, чтобы измерить термоэлектродвижущую силу между двумя металлами A и B , достаточно знать термоэлектродвижущую силу каждого из них относительно любого третьего металла C .

34. Зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры. Как было упомянуто выше, термоэлектродвижущая сила только в первом приближении можно считать пропорциональной температуре. Вообще же говоря, зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры сложнее. В виду того важного значения, которое имеет термоэлектричество при измерениях температур, этот вопрос многократно и тщательно исследовался на опыте. В результате мы имеем ряд эмпирических формул для зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры.

Так, в первом приближении мы можем удовольствоваться просто разложением в степенной ряд функции от температуры, приняв

$$E = a(T_1 - T_2) + b(T_1 - T_2)^2 + c(T_1 - T_2)^3 + \dots, \quad (5)$$

где $T_1 - T_2$ — разность температур между горячим и холодным спаем термопары. При практическом пользовании этой формулой обычно ограничиваются первыми двумя членами ряда и получают упрощенную формулу:

$$E = at + bt^2, \quad (6)$$

где t — соответственно разность температур $T_1 - T_2$. Пеллабон, исследовавший термоэлектродвижущие силы разных металлов против платины, нашел, что эта формула достаточно удовлетворительна, причем a имеет величину порядка $10^2 - 10^3$, а b — порядка единицы (если E выражать в эл.-магн. единицах), откуда для $e = \frac{dE}{dt}$ получаем выражение

$$e = a + 2bt. \quad (7)$$

Этими формулами и можно пользоваться при практических исследованиях термоэлектрических явлений. Они являются грубо эмпирическими и справедливы только для сравнительно небольшой области температур.

Электронная теория металлов Друде — Лоренца, приведенная в главе об электропроводности, позволяет вычислить теоретически термоэлектрические эффекты. И хотя, как мы теперь это знаем, эта теория является лишь грубым приближением к истине, тем не менее мы считаем полезным привести некоторые сведения о применении этой теории к термоэлектрическим явлениям, чтобы тем дать возможность хотя бы грубой количественной оценки термоэлектрическим величинам, тем более, что сами вычисления очень просты.

Итак, вспомним, что теория Друде исходит из той простой предпосылки, что электроны в металлах ведут себя подобно газовым молекулам, принимают участие в тепловом движении и обладают средней кинетической энергией $\frac{3}{2}kT$.

С этой точки зрения термоэлектрические явления приобретают весьма простое объяснение, правда в грубой форме.

Эффект Томсона с этой точки зрения можем трактовать следующим образом. В металле, в котором существует падение температуры, должна происходить диффузия электронов из места более нагретого в менее нагретое. Вследствие этого возникает своего рода „давление“ электронного газа, которое можно написать в виде

$$p = NkT,$$

где N — концентрация электронов, k — постоянная Больцмана, T — температура. Если в слое металла толщиной dx число электронов (предполагается, что падение температуры происходит вдоль оси x -ов) равно dN , то падение „давления“ dp на протяжении этого слоя определяется

$$dp = k d(NT).$$

При равновесии это давление, вызывающее диффузию, должно компенсироваться силой электрического поля E , действующего на все эти электроны. Электрическая сила при этом очевидно будет равна произведению напряженности поля E на заряд электронов в слое толщиной dx ; эта сила равна $-EeN dx$, следовательно при равновесии мы имеем:

$$-EeN dx = kd(NT),$$

откуда само электрическое поле E имеет значение:

$$E = -\frac{k}{Ne} \frac{d(NT)}{dx}.$$

Итак, в этом случае каждому электрону приходится при своем движении под влиянием внешнего электрического поля (по металлу идет ток) преодолевать противодействующую силу eE . В слое dx электрон совершает дополнительную к джоулеву теплу работу

$$Ee dx = -\frac{k}{N} d(NT).$$

Если электрон перемещается от более нагретой части металла к менее нагретой, то он совершает работу, отнимая указанное количество тепла от металла в этом слое. При обратном направлении перемещения такое же количество тепла должно выделяться. Кроме этого количества тепла еще необходимо добавить то количество тепла, которое приносит (или уносит) с собою электрон, приходя (уходя) из слоя металла с температурой T в слой температуры $T + dT$ и равное

$$\frac{3}{2} k dT.$$

Следовательно общее количество выделенной электроном энергии при охлаждении слоя dx имеет величину:

$$\frac{3}{2} k dT + Ee dx = \frac{3}{2} k dT - \frac{k}{N} d(NT).^1$$

Это относится к случаю, когда электрон движется от нагретой части металла к холодной; разумеется, при обратном движении электрона такое же количество тепла им поглощается.

Для того чтобы полученное выражение сопоставить с (2), необходимо выразить эту энергию через силу тока. Действительно, количество электронов, проходящих в единицу времени через данное сечение, равно $\frac{i}{e}$, где i — сила тока. Следовательно общее количество тепла, выделенное этим количеством электронами за время dt

$$W = \frac{i}{e} \left[\frac{3}{2} k dT - \frac{k}{N} d(NT) \right] dt;$$

отсюда, сравнивая полученное выражение с (2, стр. 203), явствует, что

$$s = \frac{3}{2} \frac{k}{e} \left[1 - \frac{2}{3N} \frac{d}{dT} (NT) \right].$$

Мы могли бы оценить численное значение s , если бы мы знали, как N — концентрация электронов — зависит от температуры. Предположив в первом приближении, что N от температуры не зависит, что, вообще говоря, близко к действительности, (концентрация электронов действительно мало зависит от температуры), мы получаем для коэффициента Томсона s выражение:

$$s = \frac{3}{2} \frac{k}{e} = 3 \times 10^{-5} \frac{\text{калорий}}{\text{кулон}} \left(\frac{\text{вольт}}{\text{градус}} \right)$$

¹ Мы пишем всюду $d(NT)$, ибо неизвестно, как зависит N от температуры.

что приблизительно в 100 раз больше значений, получаемых из опыта. Это расхождение есть результат грубости расчета.

Также довольно просто вычислить и эффект Зеебека. Здесь нам очевидно нужно вычислить термоэлектродвижущую силу, т. е. разность потенциалов на концах разомкнутого термоэлемента.

Механизм возникновения электродвижущей силы в этом случае будет такой же, как в только что рассмотренном случае эффекта Томсона, т. е. тоже будет обусловлен диффузией электронов. Но при вычислении термоэлектродвижущей силы нам придется учесть еще диффузию, происходящую вследствие разных концентраций электронов у обоих металлов, составляющих термоэлемент на границах спаев. Итак, пусть мы имеем наш контур (рис. 67), состоящий из двух металлов A и B ; температура спаев — T_1 и T_2 . Тогда мы имеем следующее. В металле A возникает по предыдущему в слое dx электрическое поле

$$E = -\frac{k}{N_A e} \frac{d(N_A T)}{dx}$$

и падение потенциала

$$dV = -Edx = \frac{k}{N_A e} d(N_A T).$$

Следовательно разность потенциалов на концах металла A

$$V_A = -\frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{N_A} \frac{d(N_A T)}{dT} dT,$$

аналогично в металле B

$$V_B = -\frac{k}{e} \int_{T_2}^{T_1} \frac{1}{N_B} \frac{d(N_B T)}{dT} dT.$$

К этому еще необходимо прибавить падения потенциалов, возникающие в местах спаев обоих металлов, обусловленные разностью концентраций электронов в них.

Эти разности потенциалов будут равны $\frac{k}{e} T_1 \lg \frac{N_{A_1}}{N_{B_1}}$ и $\frac{k}{e} T_2 \lg \frac{N_{B_2}}{N_{A_2}}$ соответственно для спаев температуры T_1 и T_2 , причем N_{A_1} означает концентрацию электронов в металле A при температуре T_1 аналогичный смысл имеют обозначения N_{B_1} , N_{A_2} , N_{B_2} . Общая термоэлектродвижущая сила E следовательно выразится суммой всех четырех выражений:

$$E = -\frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{N_A} \frac{d(N_A T)}{dT} dT - \frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{N_B} \frac{d(N_B T)}{dT} dT + \frac{k}{e} T_1 \lg \frac{N_{A_1}}{N_{B_1}} + \frac{k}{e} T_2 \lg \frac{N_{B_2}}{N_{A_2}}.$$

Интеграл

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{N_A} \frac{d(N_A T)}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} T d(\lg N_A T)$$

берется по частям:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{N_A} \frac{d(N_A T)}{dT} dT = T_2 \lg(N_{A_2} T_2) - T_1 \lg(N_{A_1} T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \lg(N_A T) dT.$$

Аналогичное выражение получаем для интеграла

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{1}{N_B} \frac{d(N_B T)}{dT} dT$$

Вставив полученные выражения в формулу для E и производя соответствующие сокращения, получаем окончательно

$$E = \frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \lg \frac{N_A}{N_B} dT.$$

Из этого выражения нельзя еще получить численных результатов, ибо нам неизвестна зависимость от температуры электронной концентрации. Однако, предположив, как и раньше, что N от температуры не зависит, получаем формулу:

$$E = \frac{k}{e} \lg \frac{N_A}{N_B} (T_2 - T_1),$$

по которой легко подсчитать численное значение термоэлектродвижущей силы, если известны концентрации.

Однако точного значения концентрации электронов в металле мы не знаем, поэтому мы можем лишь косвенно установить наличие соответствия между полученным выражением и опытными данными.

Из целого ряда соображений мы должны ожидать небольшого различия в электронной концентрации у разных металлов. Попытаемся поэтому вычислить отношение концентраций электронов в двух каких-либо металлах по известным их термоэлектрическим свойствам.

Для термопары $Mg - Ag$ термоэлектродвижущая сила при разности температур в 1° равна приблизительно 5×10^{-6} вольт. Следовательно

$$\lg \frac{N_{Ag}}{N_{Mg}} = \frac{E}{\frac{k}{e}} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^2 \frac{k}{e}} = 5,9 \cdot 10^{-2},$$

откуда

$$\frac{N_{Ag}}{N_{Mg}} \approx 1,35,$$

т. е. числа электронов в обоих металлах одинакового порядка. Аналогичные результаты получаются и для других пар металлов. Таким образом значительных расхождений здесь нет, но тем не менее это только косвенная проверка.

С другой стороны, полученное нами выражение для E :

$$E = \frac{k}{e} \lg \frac{N_A}{N_B} (T_2 - T_1)$$

требует линейной зависимости термоэлектродвижущей силы от разности температур между спаями, как это на самом деле и имеет место в первом приближении. Но только в первом приближении, как мы видели, такой линейный закон имеет место лишь в весьма ограниченной области температур. Более точные измерения дают уже квадратичную зависимость изменения термоэлектродвижущей силы с температурой, а иногда и еще более сложную форму. Правда, этого и следовало ожидать, раз мы пользовались для вычислений примитивными представлениями о механизме электронной проводимости металлов.

Вычислим на основании этих представлений еще эффект Пельтье.

Явление Пельтье, с точки зрения развитых нами представлений, также является эффектом, обусловленным диффузией электронов, которая вызвана различием концентраций в исследуемой паре металлов.

Действительно, при прохождении электрического тока через спай двух металлов A и B электроны встретят в этом спая скачок потенциала, вследствие диффузии электронов, имеющей место благодаря разности концентраций. Этот скачок потенциала очевидно равен

$$\frac{kT}{e} \lg \frac{N_A}{N_B}.$$

Под влиянием этого падения потенциала электроны будут либо ускоряться, либо замедляться, в зависимости от знака этого падения потенциала. Так или иначе, дополнительная (к джоулеву теплу) работа, совершенная или поглощенная электроном, при этом очевидно равна

$$\Delta w = \frac{k}{e} T \lg \frac{N_A}{N_B} it,$$

где i — сила проходящего через спай тока и t — время прохождения (it — протекшее количество электричества). Эта дополнительная работа Δw выделяется или поглощается в виде тепла, которое и есть не что иное, как тепло Пельтье Q :

$$Q = \frac{kT}{e} \lg \frac{N_A}{N_B} it.$$

Сравнив это выражение с выражением для тепла Пельтье (стр. 204), находим, что коэффициент Пельтье

$$\Pi = \frac{k}{e} T \lg \frac{N_A}{N_B}.$$

Численное значение этого коэффициента, если принять то различие в концентрациях, которое мы вычислим в металлах из термоэлектрических данных, например для пары Ag — Mg, получается

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot 1,35}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 4,2 \cdot 10^7} = \\ &= 8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кал}}{\text{кулон}}, \end{aligned}$$

что по порядку величины совпадает с тем, что было измерено на опыте. Отметим еще здесь, что вычисленные нами из электронной теории значения термоэлектрических коэффициентов находятся между собой в соотно-

шениях, которые требуются термодинамической теорией, в чем не трудно убедиться, руководствуясь указаниями § 38.

К сожалению, мы еще не имеем строго до конца разработанной теории термоэлектричества, чтобы, опираясь на нее, получить более точную зависимость от температуры. К статистической теории термоэлектричества мы еще вернемся ниже. Во всяком случае, чтобы удостовериться в том, насколько грубым приближением к истине являются формулы (6) и (7), достаточно взглянуть на рис. 69, где приведены кривые, выражающие зависимость термоэлектродвижущей силы разных металлов по отношению к железу от температуры. Мы здесь находим самые причудливые зависимости, которые конечно не могут быть описаны уравнениями (5), (6) и (7). Однако особенный интерес представляют исследования термоэлектродвижущей силы при очень низкой температуре. Дело в том, что по термодинамическому принципу Нернста термоэлектродвижущая сила должна уменьшаться при понижении температуры и совершенно исчезнуть при абсолютном нуле, т. е.

$$e = \frac{dE}{dT} \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Разумеется, формула (5) этому непосредственно противоречит, ибо при $T = 0$, $e = a$; уже это одно обстоятель-

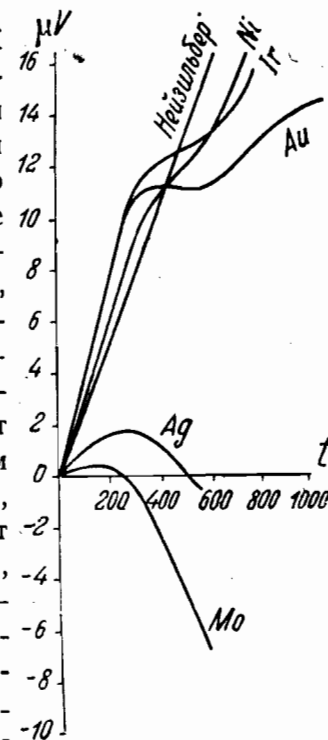


Рис. 69.

ство показывает, насколько грубо приближенный характер имеют формулы (5), (6) и (7), приведенные выше.

Итак, из принципа Нернста вытекает, что кривая, выражающая зависимость термоэлектродвижущей силы E от температуры, должна, при низких температурах, близких в абсолютному нулю, превратиться в горизонтальную прямую, параллельную оси температур.

Опыты, поставленные Каммерлинг-Оннесом для проверки этого вопроса, в основном подтвердили это положение. Кривая зависимости E от T действительно в области температур жидкого гелия стремилась превратиться в горизонтальную линию, и следовательно $\frac{dE}{dT} \rightarrow 0$. Исключением из этого представляется термopара платина—золото, которая, вплоть до температуры $2,26^\circ$ абс., еще обладала явно выраженной зависимостью термоэлектродвижущей силы от температуры. Само собой разумеется, что благодаря этому обстоятельству в области низких температур большинство термopар не пригодны для измерения температуры. Кроме того, сама зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры при низких температурах (до горизонтального участка) становится значительно сложнее, так что формулы (6) и (7) даже в первом приближении становятся непригодными.

Электродвижущие силы e , рассчитанные на 1° разности температур, убывают с понижением температуры, и даже такие металлы, как ферромагнитные, которые по отношению к нормальным металлам обладают необычайно большой термоэлектродвижущей силой, при низких температурах приближаются к нормальным металлам.

Весьма интересные, правда, в такой же степени еще мало понятные явления обнаружил Борелиус при исследовании эффекта Томсона при низких температурах, до -206° С. При этом получились следующие результаты. Коэффициент Томсона, положительный при температурах комнат-

ных, уменьшается до нуля при температуре около -140° С, достигает минимума (отрицательный знак) при температуре около -180° С и при дальнейшем понижении температуры начинает возрастать, переходя снова через нуль при -195° и дальше становится положительным. Приблизительно такие же результаты получаются у серебра, к которому примешано небольшое количество золота. Повидимому эффект Томсона, являющийся сам по себе явлением достаточно сложным, весьма сильно зависит от примесей, даже в самых ничтожных количествах. По всей вероятности примеси вызывают странные аномалии которые наблюдались при низких температурах. Представлялось бы чрезвычайно интересным проделать систематическое исследование влияния примесей на эффект Томсона, и на ряду с этим изверить этот эффект на наиболее чистых образцах. К сожалению, эффект Томсона—наименее исследованный из всех термоэлектрических явлений.

Естественно, самым трудным для физического понимания смысла эффекта Томсона является факт наличия обратного знака у некоторых металлов. Обратный знак, по существу говоря, означает, что электроны переносят энергию при протекании электрического тока из более холодных частей металла в более нагретые его части, а не наоборот, как это, казалось бы, должно было быть. Это обстоятельство пока теоретически еще не имеет никаких обоснований.

Чтобы закончить вопрос о температурном влиянии на термоэлектричество, упомянем еще, что при наступлении у металла сверхпроводимости, термоэлектродвижущая сила исчезает, исчезает следовательно и эффект Томсона. Но об этом подробнее в главе о сверхпроводимости.

35. Влияние кристаллического состояния на термоэлектродвижущую силу. Кристаллическая структура

металла повидимому играет решающую роль в термоэлектрических явлениях. Особенно убедительны и любопытны опыты Грюнэйзена и Бриджмэна, которые исследовали термоэлектрические явления на монокристаллах (Zn, Cd, Bi и др.). Оказалось, что можно создать термопару из двух кусков одного и того же металла, если только их кристаллические оси будут разно ориентированы. Так например, Грюнэйзен исследовал термоэлектродвижущую силу между медью и цинком, причем последний был в разных опытах по-разному ориентирован. При этом было установлено, что для зависимости термоэлектродвижущей силы от направления кристаллических осей пригодна классическая формула Фогта (Voigt)

$$P_{\alpha} = P_{\parallel} \cos^2 \alpha + P_{\perp} \sin^2 \alpha,$$

где P_{α} — термоэлектродвижущая сила для направления, составляющего угол α с главной кристаллографической осью, $P_{\parallel}$ — термоэлектродвижущая сила в направлении, параллельном этой оси, $P_{\perp}$ — тоже для направления, перпендикулярного главной оси.

То же правило относится и к эффекту Пельтье и эффекту Томсона. На рис. 70 даны кривые, полученные для термоэлектродвижущих сил между двумя монокристаллами Zn, главные оси которых были ориентированы под прямым углом друг к другу, и то же для кадмия. Зависимость от температуры конечно не квадратичная, как это в большинстве случаев бывает, но, как было указано, строгого выполнения этого закона требовать не приходится, ибо закон этот грубо эмпирический.

36. Влияние всестороннего сжатия на термоэлектродвижущую силу. Такого рода исследование было выполнено в 1917—1918 г. Бриджмэном, который подвергал исследуемый термоэлемент всестороннему сжатию до 12000 кг/см^2 . При этом расстояние между атомами должно

уже значительно измениться, и поэтому казалось существенным выяснить влияние этого фактора на термоэлектродвижущую силу. Однако полученные результаты представляются достаточно сложными для того, чтобы их под-

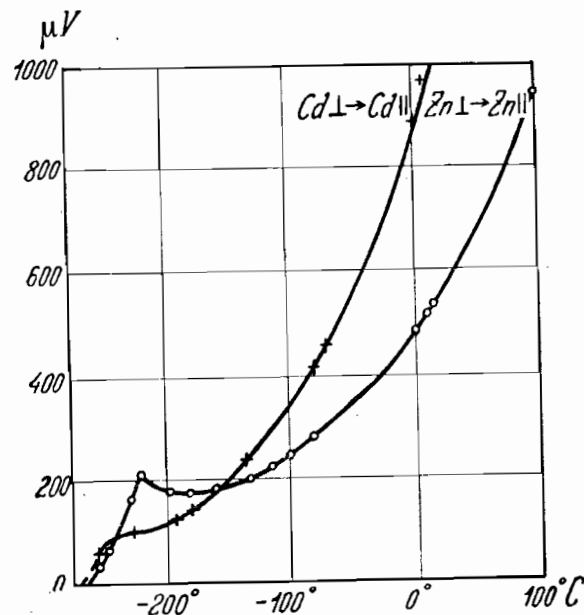


Рис. 70.

вергать сколько-нибудь подробной интерпретации. Общий же результат, полученный при этих исследованиях, таков, что термоэлектродвижущая сила в металле возрастает с увеличением давления, т. е. с уменьшением расстояния между атомами. При этом необходимо выяснить, что значит увеличение термоэлектродвижущей силы. При исследовании Бриджмэн устраивал термопару из двух кусков одного и того же металла, причем одна из них подвергалась сжатию. При этом, при нагревании спая, между сжатым и несжатым металлом возникала

термоэлектродвижущая сила, которую мы будем называть положительной, если термоэлектрический ток в нагретом спае течет от несжатого металла к сжатому. Так, для большинства металлов действие всестороннего сжатия таково, что возникающая термоэлектродвижущая сила положительна. Исключениями являются следующие металлы: магний, кобальт, железо, алюминий и олово; для первых двух всегда отрицательный (в упомянутом выше смысле), а для остальных же влияние всестороннего давления еще более сложно. Точно так же меняются и эффект Пельтье и эффект Томсона под влиянием давления.

Естественно ожидать, что при растяжении металла должна меняться термоэлектродвижущая сила, ибо при этом расстояние между атомами увеличивается. Действительно, было найдено изменение термоэлектродвижущей силы при растяжении металла. При этом, как и в предыдущем случае, измерялась термоэлектродвижущая сила, возникающая между двумя проволоками из одного и того же металла, из которых одна была растянута, другая же — нет. Явления, протекающие при этом, весьма сложны; для разных металлов явление протекает качественно отлично, так что никаких обобщающих выводов сделать нельзя.

Из всего изложенного следует один вывод общего характера, именно тот, что влияние всякого рода неоднородностей, будь то механического характера, или характера химического, на термоэлектрические явления весьма велико. Если мы хотим выяснить закономерности, которым подчиняются термоэлектрические явления, то мы должны вести исследования на совершенно чистых образцах, лишенных всякого рода неоднородностей механического порядка. Повидимому лучше всего — на чистых жидких металлах, где возникновение механических неоднородностей мало вероятно.

37. Аномалии около точки плавления металлов. При переходе металла из твердого в жидкое состояние обычно происходит резкое изменение термоэлектродвижущей силы. Особенно тщательно в последнее время были исследованы в этом отношении щелочные металлы Бидвеллом (Bidwell). Он исследовал термоэлектродви-

$$\gamma = \frac{dE}{dT} \times 10^{-6}$$

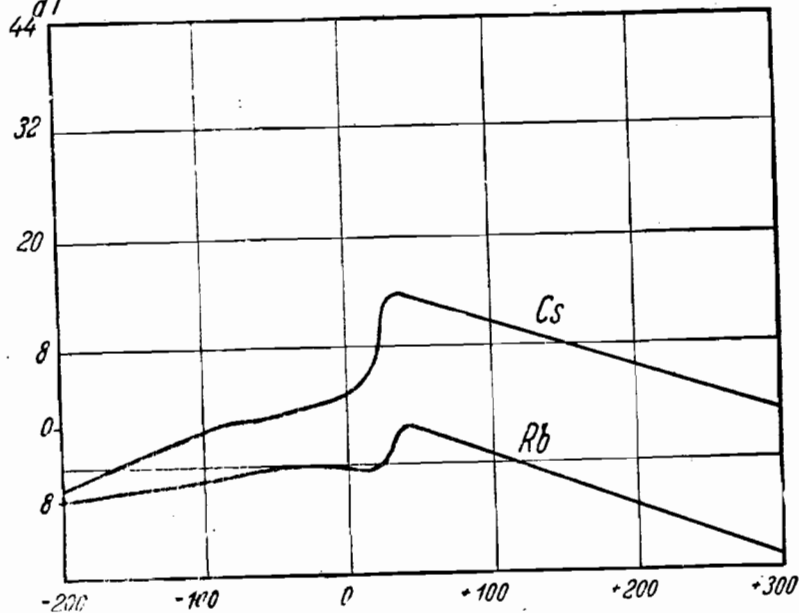


Рис. 71.

жущие силы всех щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) при переходе через точку плавления. Результаты, полученные Бидвеллом, приведены на рис. 71, где по оси ординат нанесены данные $\frac{dE}{dT}$ для разных металлов, измеренные против платины, а по оси абсцисс — температуры. Из этих кривых можно усмотреть ряд весьма интересных и важных фактов. Прежде всего бросается

в глаза резкое изменение самой величины $\frac{dE}{dT}$ при изменении агрегатного состояния металла, при этом существенно то обстоятельство, что отклонение от нормального хода кривой наблюдается уже при температурах ниже самой температуры плавления. Отклонения от нормы начинают проявляться уже при температуре приблизительно на $10\text{--}15^\circ$ ниже температуры плавления. Этот факт является важным потому, что, как показали рентгенографические исследования, произведенные над теми же металлами, дифракционные рентгеновские кольца также начинают размываться при температурах, лежащих несколько ниже температуры плавления (приблизительно на 10°C). Это значит, что сам процесс ослабления связей кристаллической решетки начинается несколько раньше той температуры, которую называют температурой плавления, и что состояние кристаллической решетки весьма существенно влияет на величину и ход термоэлектродвижущей силы. Влияние это настолько значительно, что, как можно усмотреть из тех же кривых, некоторые металлы меняют даже знак термоэлектродвижущей силы при плавлении. Такое явление имеет место например для Na. Весьма значительно меняет свою термоэлектродвижущую силу при плавлении Rb, причем также имеет место изменение знака. У висмута это повидимому связано с целым рядом кардинальных изменений других физических свойств, как например при плавлении происходит резкое изменение диамагнитной восприимчивости (уменьшение), уменьшается удельный вес его, уменьшается сопротивление и т. д. Качественный же ход термоэлектродвижущей силы жидких металлов с температурой в основном остается таким же, как и для твердых, $\frac{dE}{dT}$ для жидких металлов приблизительно линейно меняется с температурой, имеет место для твердых ме-

таллов. В этом отношении принципиально качественных изменений термоэлектрических свойств с при направлении не происходит.

38. Соотношения между термоэлектрическими эффектами. Пользуясь первым и вторым началами термодинамики, легко установить теоретически соотношения между различными термоэлектрическими эффектами или, точнее, между коэффициентами, которые их определяют. Такого рода термодинамическая теория была развита В. Томсоном. Разумеется, при этом предполагается, что термоэлектрические процессы строго обратимы, только в таком

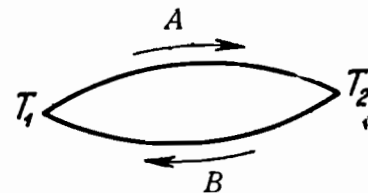


Рис. 72.

предположении и можно прилагать термодинамику. Считать однако в действительности термоэлектрические процессы строго обратимыми нельзя. Это в значительной степени, как мы увидим ниже, обесценивает эту термодинамическую теорию. Решающим в этом вопросе является эксперимент, который единственно может установить, насколько законно применять термодинамическую теорию, и какова область применимости ее.

Итак, представим себе замкнутую термоэлектрическую цепь, состоящую из двух металлов A и B (рис. 72). Температуры спаев пусть будут T_1 и T_2 . На протяжении этой цепи следовательно существует падение температуры, и по цепи будет циркулировать термоэлектрический ток. При этом, как уже было упомянуто выше, мы имеем дело со всеми тремя термоэлектрическими явлениями. Во-первых, мы имеем наш термоэлектрический ток, затем вследствие того, что этот ток проходит через спаи, температура которых T_1 и T_2 , в них будут выделяться или поглощаться тепло (эффект Пельтье), и наконец, благодаря тому, что в каждом металле

существует падение температуры, обязан существовать еще и эффект Томсона. Пусть для определенности металл A будет положителен по отношению к металлу B . Благодаря существованию эффекта Томсона на бесконечно малом участке в металле A возникает некоторое количество тепла — $s_A dT$, а в металле B $s_B dT$; кроме того, в спаях выделяется или поглощается некоторое количество тепла вследствие эффекта. Пельтье обозначим его через $d\Pi$. На основании закона сохранения энергии мы можем написать:

$$s_B dT - s_A dT + d\Pi = e dT. \quad (8)$$

Это означает, что тепловая энергия возникла за счет электрической энергии термоэлектрического тока. Уравнение (8) можно переписать в виде:

$$e = (s_B - s_A) + \frac{d\Pi}{dT}. \quad (9)$$

Второе начало термодинамики, как известно, может быть написано в следующем виде:

$$\sum \frac{q_i}{T_i} \leq 0, \quad (10)$$

где q_i — количества тепловой энергии, сообщенные данной системе при абсолютных температурах T_i . Знак равенства соответствует полной обратимости процесса. В нашем случае слагающими q_i , т. е. количества тепла, с которым приходится иметь дело, следующие:

- 1) тепло вследствие эффекта Пельтье (при T_2) — Π_2 ;
- 2) " " " " (при T_1) — Π_1 ;
- 3) тепло, выделяемое благодаря эффекту Томсона;

$$\text{в металле } B - \int_{T_1}^{T_2} s_B dT;$$

- 4) тепло выделяемое благодаря эффекту Томсона в металле A , равное $\int_{T_1}^{T_2} s_A dT$.

Следовательно второе начало термодинамики выразится следующим образом:

$$\frac{\Pi_2}{T_2} - \frac{\Pi_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{s_B}{T} dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{s_A}{T} dT \leq 0. \quad (11)$$

Переходя к малым разностям температур, мы можем переписать уравнение (11) в дифференциальной форме:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) dT + \frac{s_B}{T} dT - \frac{s_A}{T} dT \leq 0. \quad (12)$$

Считая, что процесс строго обратимый, получим

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{s_B}{T} - \frac{s_A}{T} = 0$$

или

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) = \frac{s_A - s_B}{T}. \quad (13)$$

Подставляя значение $s_A - s_B$ из (13) в (9), получаем

$$e = -T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{d\Pi}{dT}$$

или

$$e = \frac{\Pi}{T}. \quad (14)$$

Такое простое соотношение между термоэлектродвижущей силой и теплотой Пельтье мы получаем из простейших термодинамических предпосылок. Уравнение (14) представляет собою так называемое первое уравне-

ние Томсона. Продифференцировав обе части этого уравнения, мы получаем

$$\frac{de}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{d\Pi}{dT} - e \right),$$

откуда, приняв во внимание (9), получаем:

$$\frac{de}{dT} = \frac{s_A - s_B}{T}, \quad (15)$$

т. е. второе уравнение Томсона, из которого собственно и можно было бы получить зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры простым интегрированием, если бы только была известна зависимость s от температуры. К сожалению последняя теоретически не вычислена.

Из последнего уравнения (15) непосредственно следует, что если бы s_A и s_B равнялись нулю, т. е. в случае если бы эффекта Томсона не существовало, то $\frac{de}{dT} = 0$ и следовательно $e = \text{const}$. Термоэлектродвижущая сила должна была бы строго линейно меняться с абсолютной температурой, чего на самом деле не наблюдается. Это обстоятельство и побудило Томсона, который раньше попытался провести весь термодинамический расчет, учтя только явления Зеебека и Пельтье, высказать предположение о существовании еще одного эффекта. Этот эффект в действительности был найден и получил название эффекта Томсона.

39. Экспериментальная проверка термодинамической теории. Предварительно укажем вкратце на применяющиеся обычно методы измерения термоэлектрических явлений. Метод измерения эффекта Томсона был уже указан в § 1; остановимся здесь лишь на методах измерения термоэлектродвижущей силы (явления Зеебека) и теплоты Пельтье.

Термоэлектродвижущие силы обычно сравнительно малы и составляют приблизительно $10^{-6} - 10^{-5}$ вольта на 1 градус разности температур между спаями. Для измерения их обычно пользуются компенсационными схемами, т. е. измеряемую термоэлектродвижущую силу компенсируют какой-нибудь хорошо известной электродвижущей силой, например от нормального элемента через соответствующий потенциометр. При измерениях, разумеется, существуют контакты в местах присоединения концов термоэлемента к компенсационному аппарату, к ключам, к гальванометру и т. д. Если разные части такой сложной цепи состоят из различных металлов, как это обычно бывает, то разумеется необходимо принять ряд предосторожностей во избежание возникновения в местах контактов дополнительных электродвижущих сил, которые исказят результаты измерений. Для этого необходимо, чтобы все части измерительной установки были защищены от всяких температурных колебаний. Это достигается тем например, что либо все части установки помещаются в термостат, или места контактов, где могут образоваться термоэлектродвижущие силы, погружают в ванны, в которых поддерживается постоянная температура. Исследованные металлы обычно берутся в виде тонких проволок, соединение их между собою достигается сваркой этих металлов, при этом получается наиболее надежный контакт. Для увеличения теплоемкости спая в месте сварки образуют шарик, который и погружается в печь, где создается нужная температура. Обычно употребляемый метод измерения схематически представлен на рис. 73. Здесь T_0 — спай металлов A и B , между которыми исследуется термоэлектродвижущая сила, T_1 — второй спай, погружаемый в термостат, где поддерживается постоянная температура (сосуд Дьюара); G — гальванометр; r — сопротивление, на котором создается требуемое для компенсации термоэлектродвижу-

шей силы падение потенциала Ir от электродвижущей силы E ; R — балластное сопротивление, которым это падение потенциала регулируется, A — амперметр, измеряющий силу тока i . Такая сравнительно простая схема при аккуратной сборке ее с принятием предосторожностей, указанных выше, вполне удовлетворительно работает. Зна-

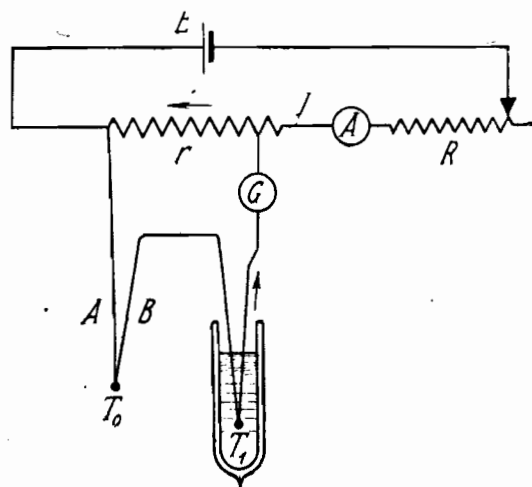


Рис. 73.

чительно удобнее пользоваться готовыми компенсационными аппаратами, которые изготавливаются различными фирмами.

Измерение эффекта Пельтье производится обычным калориметрическим путем, как и всегда, когда приходится измерять количество выделившегося или поглощенного тепла. Метод измерения представлен схематически на рис. 74. Здесь A и B — два спая исследуемых металлов, через которые пропускается электрический ток от элемента E . Оба спая помещены в дьюаровские сосуды для тепловой защиты. Выделяющееся количество тепла в спая A равно поглощаемому количеству тепла в спая B , если они одинаковы (в спая A ток идет от металла I ко вто-

рому, в спая B — наоборот). Благодаря противоположным знакам возникшей тепловой энергии в обоих спаях между ними возникает соответственная разность температур, которая измеряется дифференциальной термопарой $A'B'$. Чтобы джоулево тепло не оказывало заметного влияния на результаты измерений, подбирают сопротивления обеих ветвей схемы одинаковыми, тогда количество выделившегося джоулева тепла будет одинаково, и дифференциальная термопара его не обнаружит. Можно еще переключением направления тока проконтролировать действительное отсутствие влияния джоулева тепла. По изменению температуры, измеренной термопарой, по силе тока и времени его прохождения можно легко определить и количество выделившегося тепла, если предварительно калориметр градуировать.

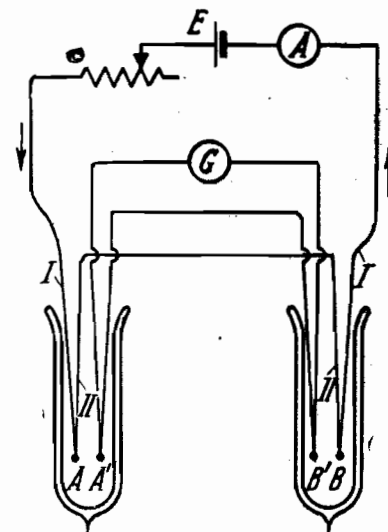


Рис. 74.

Обратимся теперь к поставленному выше вопросу — в какой мере соотношения между термоэлектрическими величинами, полученные термодинамическим путем, соответствуют действительности. По этому поводу было проделано большое количество исследований, которые были посвящены проверке двух формул Томсона (14) и (15). Не вдаваясь в подробности всех исследований, отметим только, что наиболее тщательные исследования, проделанные Борелиусом, показали, что в пределах ошибок опыта можно утверждать, что опыт подтверждает теорию Томсона. Это означает,

это весьма существенно отметить, что действительно термоэлектрические процессы протекающие в металлах, можно рассматривать как процессы строго обратимые, ибо это — основная предпосылка, из которой исходит теория Томсона. Существенно, что формулы Томсона подтвердились не только на чистых металлах, но и на сплавах, которые также были исследованы в большом количестве.

Это хорошее подтверждение теории Томсона экспериментальными данными позволило высказать утверждение, что в замкнутой цепи никаких других термоэлектрических токов существовать не должно, ибо в противном случае формула Томсона должна была бы измениться. В частности должна быть исключена возможность существования четвертого термоэлектрического явления, которого на первый взгляд можно было ожидать из соображений симметрии. В самом деле, мы имеем явление Зеебека, и при этом существует обратный ему эффект — явление Пельтье. Можно было думать, что если в однородном металле существует эффект Томсона, то должен был бы существовать и обратный ему эффект, который мы пока назвали четвертым термоэлектрическим явлением. Этот эффект должен был заключаться в том, что при наличии падения температуры в металле, и следовательно наличии теплового тока, который, как известно, в главной своей части осуществляется электронами, должен был возникнуть и соответствующий электрический ток. Но, повторяем, это обстоятельство изменило бы формулы, полученные Томсоном, которые, как мы указали, очень хорошо подтверждаются опытом. Действительно, исследования Магнуса показали, что никакого термоэлектрического тока в металле, в котором создано какое-то падение температуры, не возникает. Это даже привело Магнуса к формулированию специального закона (закон Магнуса), гласящего что в однород-

ном проводнике под влиянием одних лишь температурных градиентов ни в каком случае не могут возникнуть разности потенциалов, вызывающих электрический ток. Тем не менее шведский физик Бенедикс (Benedicks) за последние годы опубликовал ряд работ, в которых пытается экспериментально доказать наличие этого четвертого термоэлектрического эффекта (как он его называет — эффект Бенедикса). Не вдаваясь в подробности экспериментальных установок, примененных Бенедиксом, отметим лишь, что сам Бенедикс является единственным почти физиком, который наблюдал этот эффект. Исследования же, поставленные целым рядом других физиков (Бриджмэном, Бенаде, Румфом и др.), не подтвердили существования этого эффекта. Повидимому мы здесь имеем дело с теми электродвижущими силами, которые вызываются неоднородностями, которые неизбежны в металле. Целый ряд других эффектов совершенно постороннего характера может появиться в такого рода опытах, на которые указывали целый ряд исследователей. Повидимому, можно с большой степенью достоверности утверждать, что такого „Бенедикс-эффекта“ не существует. В этом вопросе можно утверждать, что теория Томсона торжествует. Однако отсюда отнюдь не следует, что четвертого термоэлектрического эффекта не существует. Он должен существовать, но наблюдать его нужно совершенно иначе. Никакого электрического тока четвертый термоэлектрический эффект вызвать не может в полном согласии с теорией Томсона. Однако соответствующая разность потенциалов под влиянием разности температур в металле должна возникнуть.

Чтобы детальнее разобрать этот вопрос, мы обратимся сейчас к феноменологической теории термоэлектричества, имеющей статистический характер, которую развили Зоммерфельд и один из его учеников — Франк.

40. Статистическая теория термоэлектрических явлений. Зоммерфельд развил недавно новую статистическую теорию электрических свойств металлов, основываясь на представлении о том, что электроны в металле ведут себя как электронный газ, подчиняющийся статистике Ферми. На основании этого ему удалось вывести общее выражение для силы электрического тока и теплового тока в металле, откуда, между прочим, легко получаются и термоэлектрические эффекты. К рассмотрению этой теории в самых общих чертах мы и перейдем сейчас. Метод расчета, примененный Зоммерфельдом, совершенно аналогичен методу, который в свое время применял Лоренц при расчете электро- и теплопроводности металлов, и сводится к следующему. Мы рассматриваем кусок металла в тепловом равновесии с окружающей средой при некоторой температуре T . Свободные электроны в металле при этом распределены по скоростям так, как это полагается по Ферми. Число электронов в единице объема, составляющие скорости которых лежат в интервале от ξ до $\xi + d\xi$, η и $\eta + d\eta$ и $\zeta + d\zeta$, определяется, как известно, выражением

$$dn = f_0(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta, \quad (1)$$

где g — некоторый фактор, определяющий вес такого распределения, который в случае свободных электронов, обладающих, как известно, собственным осевым моментом spin) равен 2; $\left(\frac{m}{h}\right)^3$ — объем элементарной фазовой ячейки в статистике Ферми и f_0 — функция распределения электронов по скоростям, вид которой определяет характер применяемой статистики. В статистике Ферми f_0 имеет следующий вид:

$$f_0 = g \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{m v^2}{kT}} + 1} \quad (2)$$

здесь $v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$, k — постоянная Больцмана и A — множитель, пропорциональный концентрации свободных электронов в металле. Между прочим при малом A первый член знаменателя (2) становится большим по сравнению с единицей, которой по этому можно пренебречь, и тогда мы получаем обычное максвелловское распределение. В случае металла, как это было показано (стр. 83), A является величиной значительно большей единицы.

Если к металлу приложить электрическое поле в каком-нибудь направлении, то очевидно распределение по скоростям изменится, и функция распределения станет отличной от f_0 . Очевидно на это распределение наложится еще какое-то распределение, обусловленное приложенным полем. Новая функция распределения f примет вид:

$$f = f_0 + \varphi, \quad (3)$$

где φ является дополнительной функцией распределения, которую необходимо считать малой по сравнению с f_0 , ибо от наличия электрического поля, как мы это уже знаем, скорости меняются незначительно. Дополнительная скорость, которую электроны получают под действием электрического поля, составляют лишь малую добавку к основной тепловой скорости электронов. Положим далее, что мы приложим электрическое поле в направлении x . Тогда очевидно, что эта дополнительная функция распределения φ не будет уже симметричной по отношению к составляющим ξ , η , ζ , как это имеет место для f_0 . Очевидно φ должна иметь такой вид, чтобы для составляющей скорости ξ (по направлению x) она была несколько отлична, нежели для остальных составляющих η и ζ , которые в этом случае равноправны, они оба перпендикулярны к полю. Функция φ должна быть так сконструирована, чтобы она удовлетворяла, кроме указанного условия, еще и следующим

двум условиям: во-первых, общее число электронов не должно меняться от приложения электрического поля, и, во-вторых, при приложении поля тепловая скорость электрона оставалась постоянной. Эти оба условия математически могут быть выражены следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} 1) \int \varphi d\xi d\eta d\zeta &= 0 \\ 2) \int v^2 \varphi d\xi d\eta d\zeta &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Простейшей функцией, удовлетворяющей этим условиям, является функция вида $\xi\varphi(v)$, где $\varphi(v)$ функция, зависящая только от скорости v . В таком виде мы и будем искать функцию φ .

Мы перепишем уравнение (3) в виде:

$$f = f_0 + \xi\varphi(v). \quad (3a)$$

Сила электрического тока в направлении оси x -ов (направление поля) определяется произведением заряда электрона на число их, протекающих в секунду в направлении x , т. е.

$$I = e \int \xi dn$$

или, подставляя вместо dn его значение из (1), получаем

$$I = e \int \xi f g \left(\frac{m}{h} \right)^3 d\xi d\eta d\zeta = e \int \xi f d\omega,$$

где

$$d\omega = g \left(\frac{m}{h} \right)^3 d\xi d\eta d\zeta.$$

Подставляя вместо f его значение из (3a), получаем

$$I = e \int \xi [f_0 + \xi\varphi(v)] d\omega = e \int \xi f_0 d\omega + e \int \xi^2 \varphi(v) d\omega$$

и окончательно для силы тока получаем значение:

$$I = \frac{e}{3} \int v^2 \varphi(v) d\omega = \frac{e}{3} \int_0^\infty v^4 \varphi(v) 4\pi g \left(\frac{m}{h} \right)^3 dv. \quad (5)$$

(ибо $\int \xi f_0 d\omega = 0$, и ξ^2 мы можем положить равным $\frac{v^2}{3}$).

Тепловой ток мы получим, если просуммируем все кинетические (тепловые) энергии всех электронов, протекающих через данное сечение в единицу времени в направлении оси x -ов, т. е. тепловой поток

$$\begin{aligned} W &= \int \frac{mv^2}{2} \xi f d\omega = \frac{m}{2} \int v^2 \xi f d\omega = \frac{m}{2} \int v^2 \xi (f_0 + \xi\varphi(v)) d\omega = \\ &= \frac{m}{2} \int v^2 \xi f_0 d\omega + \frac{m}{2} \int v^2 \xi^2 \varphi(v) d\omega; \end{aligned}$$

или, зная, что $\xi^2 = \frac{v^2}{3}$, получим:

$$W = \frac{m}{6} \int v^4 \varphi(v) d\omega. \quad (6)$$

Остается теперь для определения $\varphi(v)$ подчинить ее пограничным условиям. Такими условиями являются условия непрерывности и условие стационарности тока, аналогично тому, как эти условия вводятся в гидродинамике.

Условие стационарности заключается в том, что изменение количества электронов есть непрерывная функция времени, изменение количества электронов происходит непрерывно со временем. Математически это запишется следующим образом.

В некоторый момент времени число электронов в объеме (геометрическом) $d\tau$, скорости которых находятся в интервале $\xi, \xi + d\xi, \eta, \eta + d\eta, \zeta, \zeta + d\zeta$, определяется формулой:

$$dn = f d\xi d\eta d\zeta. \quad (7)$$

Через бесконечно малый промежуток времени dt электроны изменяют свои координаты, и если в начале их координаты были x, y, z , то по прошествии времени dt их координаты станут: $x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt$, где $\xi dt, \eta dt, \zeta dt$ составляющие пути, который прошел электрон за время dt ; составляющие же скорости электронов по прошествии этого времени станут

$$\xi + \frac{eE}{m} dt, \eta, \varphi,$$

ибо, как мы предположили, поле E приложено по оси x ; следовательно только составляющие скорости, параллельные этой оси, изменятся; $\frac{eE}{m}$ — ускорение, полученное электроном под влиянием поля напряжением E (по закону Ньютона). Число исчезающих в объеме $d\omega$ вследствие столкновений электронов за время dt определяется ур-нием

$$\frac{v dt}{l} dn = \frac{v}{l} f d\tau d\xi d\eta d\zeta dt, \text{ и число вновь появляющихся —}$$

$$\frac{v dt}{l} dn' = \frac{v}{l} f_0 d\tau d\xi d\eta d\zeta dt,$$

где l — длина свободного пути электрона и следовательно $\frac{v}{l}$ есть число столкновений электрона в 1 секунду.

Соответственно уравнение стационарности может быть выражено в следующей форме:

$$\begin{aligned} f(x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt, \xi + \frac{eE}{m} dt, \eta, \zeta) d\omega d\tau - \\ - f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) d\omega d\tau = \frac{v}{l} (f_0 - f) d\omega d\tau dt = \\ = \frac{v}{l} \xi \varphi(v) d\omega d\tau dt, \end{aligned} \quad (8)$$

где $d\omega$ и $d\tau$ — элементы фазового и пространственного объема.

Дифференцируя (8), получаем

$$\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{v}{l} \xi \varphi(v), \quad (9)$$

откуда

$$\begin{aligned} \xi \varphi(v) &= - \frac{l}{v} \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \\ &= - \frac{l}{v} \left[\frac{eE}{m} \frac{\partial [f_0 + \xi \varphi(v)]}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial [f_0 + \xi \varphi(v)]}{\partial x} \right], \end{aligned}$$

считая, что возмущение, вызванное электрическим полем, невелико, (φ — мало) мы получим

$$\xi \varphi(v) = - \frac{l}{v} \left(\frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f_0}{\partial x} \right). \quad (10)$$

Далее

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{\xi}{v},$$

ибо

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}} = \frac{\xi}{v};$$

следовательно можно написать

$$\xi \varphi(v) = - \frac{l}{v} \left(\frac{eE}{m} \frac{\xi}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} + \xi \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)$$

или, сокращая на ξ ,

$$\varphi(v) = - \frac{l}{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{eE}{mv} \frac{\partial f_0}{\partial v} \right). \quad (11)$$

Таким образом мы вычислили $\varphi(v)$, определяющее собой изменение функции распределения электронов при наложении электрического поля E .

Теперь можно написать выражение (5) для силы тока в виде:

$$I = \frac{e}{3} \int v^2 \varphi(v) d\omega = \frac{e}{3} \int_0^\infty v^2 \varphi(v) 4\pi v^2 dv =$$

$$= \frac{4\pi e}{3} g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^\infty v^4 \left[-\frac{l}{v} \left(\frac{\partial F_0}{\partial x} + \frac{eE}{mv} \frac{\partial F_0}{\partial v} \right) \right] dv =$$

$$= -\frac{4\pi e}{3} g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\int_0^\infty v^3 l \frac{\partial F_0}{\partial x} dv + \frac{eE}{m} \int_0^\infty v^2 l \frac{\partial F_0}{\partial v} dv \right], \quad (12)$$

$$\text{причем } F_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} l \frac{mv^2}{kT} + 1}$$

Проделав те же преобразования для выражения теплового тока (6), получаем

$$W = -\frac{2\pi}{3} mg \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\int_0^\infty l v^5 \frac{\partial F_0}{\partial x} dv + \frac{eE}{m} \int_0^\infty l v^4 \frac{\partial F_0}{\partial v} dv \right]. \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) представляют в самом общем виде выражения как для силы электрического тока, так и для теплового тока в направлении электрического поля E . При этом предполагается, и это весьма важно, что длина свободного пути l зависит как-то от скорости v и от температуры T .

Теперь нам остается ввести еще в рассмотрение температуру T , которая содержится в выражении для f_0 , v и l . Для этого нужно в выражения (12) и (13) подставить вместо F_0 его значение

$$f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{mv^2}{kT}} + 1}$$

и принять еще во внимание, что

$$\frac{\partial F_0}{\partial x} = \frac{\partial F_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Мы не станем приводить подробных вычислений, при помощи которых интегралы, входящие в выражение (12) и (13), берутся, так как для нашей цели они пока безразличны.

Укажем лишь здесь, что выражения (12) и (13) могут быть преобразованы в более удобную форму, если произвести интегрирование первого интеграла в формулах (12) и (13) по частям.

Мы получим

$$I = \frac{3}{4} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{eE}{m} \int_0^\infty F_0 \frac{\partial(lv^2)}{\partial v} dv - \int_0^\infty l v^3 \frac{\partial F_0}{\partial x} dv \right], \quad (12a)$$

$$W = \frac{2}{3} \pi m g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{eE}{m} \int_0^\infty F_0 \frac{\partial(lv^4)}{\partial v} dv - \int_0^\infty l v^5 \frac{\partial F_0}{\partial x} dv \right]. \quad (13a)$$

В эти выражения мы должны поставить соответствующие значения F_0 и $\frac{\partial F_0}{\partial x}$. Интегралы эти можно взять лишь приближенно, и у Зоммерфельда был выработан специальный метод решения таких интегралов полуграфическим путем, на котором нам останавливаться нет надобности. Обозначим лишь эти интегралы для краткости письма соответствующими буквами:

$$\int_0^\infty F_0 \frac{\partial(lv^2)}{\partial v} dv = H_1, \quad \int_0^\infty F_0 \frac{\partial(lv^4)}{\partial v} dv = H_3,$$

$$\int_0^\infty F_0 l v^3 dv = H_2, \quad \int_0^\infty F_0 l v^5 dv = H_4.$$

После производства указанных подстановок и после всех вычислений, мы получаем окончательно для силы

электрического тока I и потока тепла W следующие выражения:

$$I = \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{eE}{m} H_1 - H_2' \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (14)$$

$$W = \frac{2}{3} \pi m g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{eE}{m} H_3 - H_4' \frac{\partial T}{\partial x} \right], \quad (15)$$

где H со значком кверху означает производную соответствующего интеграла по температуре.

Уравнения (14) и (15) дают соотношения между четырьмя величинами: силой тока I , потоком тепла W , электрическим полем E и градиентом температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$.

Так как уравнений имеется только два, то очевидно, что для решения их необходимо, чтобы две из этих четырех величин были даны, тогда можно по уравнениям (14) и (15) найти остальные две. Практически говоря, дело заключается в том, что, задавая любые две из этих четырех величин условиями опыта, можно остальные две подсчитать. При этом Франк, который детально развил теорию Зоммерфельда, рассматривает следующие четыре случая, которые имеют интерес при изучении термоэлектрических эффектов.

Первый случай. Дано $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, и по проводникам протекает некоторый ток I , требуется определить E и W .

С таким случаем мы имеем дело, когда мы измеряем сопротивление металла. Для этого мы пропускаем ток I в металл при постоянной температуре и определяем падение потенциала и количество протекшего тепла. Тогда из уравнений (14) и (15) получим

$$E = \frac{Im}{\frac{4}{3} \pi e^2 g \left(\frac{m}{h} \right)^3 + H_1};$$

следовательно электропроводность металла

$$\sigma = \frac{I}{E} = \frac{4\pi e^2 g \left(\frac{m}{h} \right)^3}{3m} H_1. \quad (16)$$

Выражение для потока тепла будет

$$W = \frac{m}{2e} \frac{H_3}{H_1} I = \frac{m\sigma}{2e} \frac{H_3}{H_1} E. \quad (16a)$$

Мы видим, что в этом случае наряду с электрическим током имеет место и поток тепловой энергии W (отличный от нуля), пропорциональный приложенному электрическому полю и ничего, разумеется, общего не имеющий с джоулевым теплом. Однако в виду того, что падение температуры вдоль металла равно нулю, этот поток тепла не есть томсоновское тепло, о котором мы говорили выше. Это есть эффект, похожий лишь на него.

Случай второй. Экспериментально неосуществимый случай, однако он имеет существенный теоретический интерес, а именно: положим, что $W = 0$ (задается экспериментально) и по металлу протекает некоторый электрический ток I . Тогда из уравнений (14) и (15) непосредственно следует, что в металле при этом должны быть, во-первых, соответствующая разность потенциалов, уже теперь не равная тому падению потенциала, который получается из закона Ома $\left(\frac{I}{\sigma} \right)$ и, во-вторых, соответствующее падение температуры, компенсирующее тепловой ток; из (14) и (15) легко вычислить и то и другое.

Возникающее падение потенциала

$$E = \frac{m}{e} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{H_4'}{H_3} \quad (17)$$

и падение температуры

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{m}{2e} \frac{1}{k} \frac{H_3}{H_1} \quad (17a)$$

Случай третий. Предполагаем, что $I=0$; однако имеет место падение температуры ($\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0$). При этом разумеется создается поток тепла, определяемый теплопроводностью κ металла

$$W = \kappa \frac{\partial T}{\partial x},$$

причем κ легко определяется из тех же уравнений (14) и (15), если приравнять левую часть первого уравнения нулю ($I=0$) и, определив отсюда E , подставить его значение в уравнение (15). Тогда получаем

$$\frac{e}{m} E H_1 = H_2' \frac{\partial T}{\partial x}$$

или

$$E = \frac{m}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (18)$$

и

$$W = \frac{4\pi mg}{6} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(H_4' - \frac{H_3 H_2'}{H_1}\right) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (18a)$$

т. е. мы видим, что

$$\kappa = \frac{4\pi mg}{6} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(H_4' - \frac{H_3 H_2'}{H_1}\right).$$

Кроме того, мы видим, что возникает еще и соответствующее электрическое поле (при токе, равном нулю) E , определяемое равенством (18). Это обстоятельство весьма существенно, ибо показывает, в чем заключалась ошибка Бенедикса, который, как было указано, пытался измерить

разность потенциалов между нагретой и холодной частью одного и того же металла. Бенедикс измерял появляющуюся разность потенциалов при помощи гальванометра, т. е. по существу пытался измерять электрический ток в цепи, который в этом случае должен равняться нулю, $I=0$. Если хотят определить эту электродвижущую силу в данном металле, вызванную падением температуры, то для этого необходимо измерения производить электростатически при токе, равном нулю, и получить величину, определяемую из (18).

Такой эффект, если он будет найден, можно назвать эффектом, обратным до некоторой степени эффекту Томсона.

Случай четвертый. Этот случай не представляет особого интереса, ибо он экспериментально неосуществим, и мы его здесь напишем лишь для симметрии. Положим, что $E=0$ и имеется некоторый градиент температуры; тогда очевидно из рассмотрения предыдущего случая вытекает, что должен возникнуть электрический ток I , такой, что созданное им падение потенциала компенсировало электрическое поле, вызванное наличием градиента температуры, и кроме того возникнет тепловой ток. Вычислить силу электрического тока и потока тепла можно легко все из тех же уравнений (14) и (15), причем получим

$$I = \frac{m^2}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (19)$$

и

$$W = -\frac{m^2}{2e^2} \frac{H_4'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (19a)$$

Итак, четыре термоэлектрических эффекта возможны в однородном металле, из которых два (1-й и 3-й) пока не обнаружены на опыте.

То же, что мы раньше определяли как эффект Томсона, не вошло ни в один из четырех рассмотренных нами случаев, однако может быть вычислено при помощи полученных нами выражений. В самом деле, мы определили коэффициент Томсона s как количество тепла, возникающее в единице объема проводника, по которому одновременно протекает и электрический ток I и тепловой $I \left(\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0 \right)$, причем коэффициент Томсона s мы определили следующим выражением:

$$s = \frac{W_T}{I \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (20)$$

как это непосредственно вытекает из (1); если положить $t=1$, легко получить теоретическое значение для s из наших общих уравнений (14) и (15). В самом деле, вычислим E из уравнения (14); получаем

$$E = \frac{I}{\frac{4\pi e^2 g}{3m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 H_1} + \frac{m}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x}$$

или

$$E = \frac{I}{\sigma} + \frac{m}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (21)$$

Подставляя это значение в (15), получаем выражение для потока тепла

$$W = \frac{m}{2e} \frac{H_3}{H_1} I - \kappa \frac{\partial T}{\partial x} I, \quad (22)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, определяемый из уравнения (18а).

Определим теперь количество тепла Q , выделяемое

в единицу времени в проводнике электрическим током, при наличии падения температуры в нем $\frac{\partial T}{\partial x}$:

$$Q = IE - \frac{\partial W}{\partial x}, \quad (23)$$

где IE — джоулево тепло, выделяемое в проводнике, а $\frac{\partial W}{\partial x}$ — тепло, отводимое вследствие теплопроводности.

Подставляя в уравнение (22) найденные нами значения E и W из (21) и (22), получаем:

$$Q = I \left[\frac{I}{\sigma} + \frac{m}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \frac{m}{2e} I \frac{d}{dx} \left(\frac{H_3}{H_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

или

$$Q = \frac{I^2}{\sigma} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + I \frac{m}{e} \frac{H_2'}{H_1} \frac{\partial T}{\partial x} - I \frac{m}{2e} \frac{d}{dT} \left(\frac{H_3}{H_1} \right) \frac{\partial T}{\partial x},$$

ибо интегралы H_3 и H_1 зависят только от T , но не от x . Откуда окончательно:

$$Q = \frac{I^2}{\sigma} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{m}{e} \left(\left(\frac{H_2'}{H_1} \right) - \frac{1}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{H_3}{H_1} \right) \right) I \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (24)$$

Из трех членов, входящих в выражение для энергии, выделяемой в проводнике, первый представляет собой джоулево тепло, второе — тепло, отводимое вследствие теплопроводности под влиянием падения температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$ и третий представляет собой не что иное, как тепло, выделяемое вследствие эффекта Томсона, и выражение, служащее коэффициентом при $I \frac{\partial T}{\partial x}$, представляет собой коэффициент Томсона s . Последний член выражения (24) может быть написан в виде:

$$s I \frac{\partial T}{\partial x} = WT,$$

где

$$s = \frac{m}{2} \frac{H_2'}{H_1} - \frac{1}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{H_3}{H_1} \right). \quad (25)$$

Вычислив интегралы, обозначаемые буквами H с индексами, мы получим и численные значения для коэффициентов Томсона. Вычисленные таким образом значения достаточно удовлетворительно соответствуют численным значениям, найденным экспериментально. Численное значение коэффициента Томсона мы получаем, если подставить значения интегралов H_i ($i=1, 2, 3, 4$), которые входят в формулу (25). Тогда получается следующее выражение:

$$s = \lambda \frac{\pi^2 k}{3e} \frac{2mkT}{h^2} \left(\frac{3N}{8\pi v} \right)^{-\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{2T}{3} \frac{v}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N}{v} \right) + \frac{T_d \lg \lambda}{\partial T} \right), \quad (26)$$

где k — постоянная Больцмана, e и m — заряд и масса электрона, T — абсолютная температура, h — постоянная Планка, N — концентрация электронов, v — удельный объем металла, λ — коэффициент порядка единицы, в первом приближении и, строго говоря, зависящий от длины свободного пути, полагая в первом приближении $\lambda=1$ и считая, что концентрация электронов от температуры не зависит, мы можем легко высчитать коэффициент Томсона s . Положив

$$\frac{N}{v} \approx 6 \times 10^{22} \text{ и } T = 300^\circ \text{ К}$$

получаем

$$s = \frac{\pi^2 k}{3eh^2} \frac{2mkT}{h^2} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{-\frac{2}{3}} = 3 \times 10^{-7} \frac{\text{кал}}{\text{кулон}} \left(\frac{\text{вольт}}{\text{град.}} \right),$$

что значительно ближе к значениям, найденным на опыте (см. табл. XIII), нежели значения, получаемые классической

формулой, которая при тех же упрощениях (независимость N от температуры дает для $s = \frac{3}{2} \frac{k}{e}$ (см. § 4) значение приблизительно $2 \times 10^{-5} \frac{\text{кал}}{\text{кулон}}$. Кроме того, (26)

дает приблизительно правильную температурную зависимость s от температуры. Действительно, при высоких температурах s линейно зависит от T .

Что касается знака коэффициента Томсона, то согласно (26) он должен быть всегда отрицательным (выражение, стоящее в скобках, < 0). На самом деле существует ряд металлов, которые имеют знак, противоположный тому, который требуется теорией, так что в этом вопросе теоретические трудности еще далеко не преодолены.

Итак, приведенная выше статистическая теория, основанная на гипотезе существования свободных электронов в металле, дает сравнительно простой метод вычисления термоэлектрических явлений в однородном металле. Если только гипотеза наличия свободных электронов в металле сколько-нибудь близка к истине, то результаты, получаемые этим методом, должны отражать действительность. Но ясно без особых доказательств, что такого рода гипотеза может быть верна в первом приближении, коль скоро не учитывается ни взаимодействие электронов между собой, ни взаимодействие их с ионами металла. Поэтому особо высоких требований мы не можем предъявлять к этой теории в том смысле, чтобы численные значения, измеренные экспериментально, целиком совпадали с теоретически рассчитанными. Мы для того несколько подробнее остановились на теоретическом расчете, чтобы ознакомить читателя со статистическим методом в том виде, как он применяется в теории металлов.

Термоэлектрические явления, протекающие в случае

неоднородного металла, явления Зеебека и Пельтье легко вычисляются тем же методом, при учете лишь явлений, происходящих на границе двух металлов. В частности явление Пельтье получает весьма простую интерпретацию с точки зрения рассмотренных нами уже случаев. В самом деле, мы уже видели из анализа наших общих уравнений (14) и (15), что если в металле (однородном) протекает ток и градиент температуры равен нулю, то внутри металла возникает электрическое поле E и поток тепла W , зависящий, разумеется, от свойств металла. Свойства металла учитываются, разумеется, коэффициентом A , зависящим от концентрации электронов, входящими в формулу для f_0 — распределения по скоростям. При соединении двух металлов потоки тепла в каждом из них будут разные, так же, как и электрические поля в них. В частности на границе обоих металлов должен возникнуть скачок потенциала, который ток должен пройти. Следовательно количество тепла, выделяемое в спаяе, складывается из разности потоков тепла в обоих металлах $W_1 - W_2$, вычисляемых из (16а), плюс тепло, выделяемое при переходе через скачок потенциала.

В первом приближении вычисление дает выражение для эффекта Пельтье¹

$$\Pi_{1,2} = \frac{\pi^2 k T}{3e} \left[\left(\frac{\lambda}{\alpha} \right)_1 - \left(\frac{\lambda}{\alpha} \right)_2 \right], \quad (27)$$

где λ — коэффициент порядка единицы и

$$\alpha = \lg A \approx \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (27a)$$

Отметим еще, что классическая теория Лоренца, принимающая для электронов максвелловское распределе-

¹ См. гл. III, где изложены основы статистики.

ние по скоростям, дает несколько иное выражение для эффекта Пельтье:

$$\Pi_{1,2} = \frac{kT}{e} \left(\lg \frac{N_1}{V_1} - \lg \frac{N_2}{V_2} \right) \text{ (см. выше),} \quad (28)$$

где N и V — соответствующие концентрации электронов и удельный объем металла.

Термоэлектродвижущая сила (явление Зеебека), вычисленная тем же методом, определяется следующим выражением:

$$E = \frac{\pi^2 k^2}{6e} \left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{b_2} \right) (T_2^2 - T_1^2),$$

где T_2 и T_1 — температуры, т. е. в полном согласии с экспериментом, термоэлектродвижущая сила зависит квадратично от температуры $b = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}$.

41. Термоэлектрические свойства сплавов. Вопросу о термоэлектрических свойствах сплавов посвящено очень большое количество работ, однако ясности в этом вопросе до сих пор нет. Еще пока не удалось установить каких-нибудь общих закономерностей относительно зависимости термоэлектродвижущей силы от характера сплавов, от концентрации и т. д. Поэтому в настоящем параграфе мы перечислим лишь некоторые экспериментальным путем полученные данные, не входя в сколько-нибудь детальную интерпретацию их.

Обычно при исследовании термоэлектрических свойств сплавов задача сводится к тому, чтобы исследовать термоэлектродвижущую силу данного сплава относительно какого-нибудь стандартного металла, при разных составах сплава. В случае сплавов, представляющих собою твердый раствор, при любых концентрациях, т. е. когда компоненты сплава растворяются друг в друге

целиком (в твердом состоянии), зависимость термоэлектродвижущей силы от концентрации компонент изображается U-образной кривой подобно тому, как это имеет место для сплава медь—серебро (рис. 75), на котором

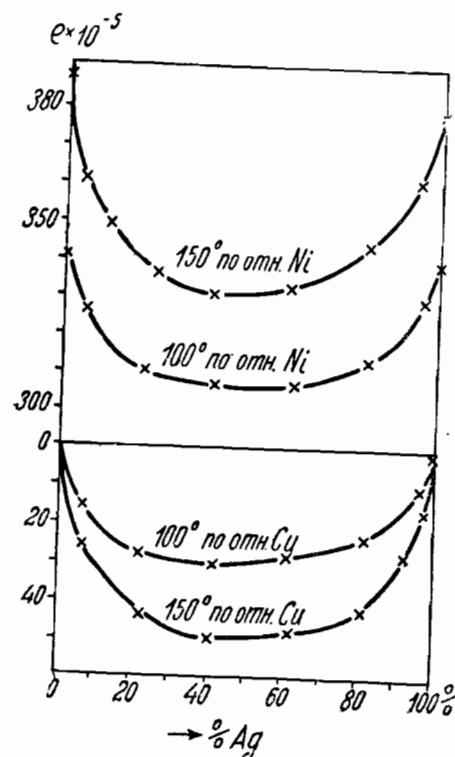


Рис. 75.

его электропроводность, нежели термоэлектрические его свойства.

Аналогичный ход термоэлектродвижущей силы от концентрации показывают и другие твердые растворы.

Что касается величины термоэлектродвижущей силы, то она целиком определяется свойствами как самого сплава, так и свойствами металла, по отношению к которому термоэлектродвижущая сила измеряется.

представлена зависимость термоэлектродвижущей силы этого сплава по отношению к Ni и Cu при двух температурах 100 и 150° С, причем холодный спай находился при температуре 0° С. Кривые имеют вид, аналогичный тому, который мы видели при изучении электропроводности этого сплава в зависимости от концентрации компонент (см. гл. IV). Однако в этом случае кривизна кривой меньше, нежели кривизна в случае проводимости, т.е. прибавление примеси к основному металлу более резко меняет его электропровод-

Так, например, известно, что термоэлектродвижущая сила как для чистого золота, так и для чистого серебра по отношению к никелю довольно значительны, тогда как термоэлектродвижущая сила сплава этих металлов меньше по отношению к тому же никелю. При замене никеля медью картина изменяется. Если компоненты обладают малой термоэлектродвижущей силой по отношению к никелю, то у сплава она повышается. Однако пока не удалось указать здесь какую-нибудь зависимость от положения металла в периодической системе Менделеева.

Когда мы имеем дело с более сложными системами металлов и когда они не дают сплошной области растворимости, тогда вопрос о термоэлектродвижущей силе осложняется еще больше. Здесь царствует пока голый эмпиризм. Можно только в общем виде сказать относительно сплавов, что всякое изменение состояния системы, каждое фазовое превращение, происходящее в сплаве тотчас сказывается на термоэлектродвижущей силе. При всяком фазовом превращении термоэлектродвижущая сила резко меняет свою величину. По этому изменению в металлографии очень часто и фиксируют наступившее изменение состояния. Вопрос о термоэлектродвижущей силе интерметаллических соединений еще совсем мало исследован. В качестве самого общего правила, которое достаточно хорошо подтверждается на опыте, мы имеем правило, найденное в свое время Гакеном (Haken).

Это правило гласит, что сплавы, имеющие малую электропроводность, обладают сравнительно большой термоэлектродвижущей силой. Предполагается, что сравнение производится относительно одного и того же металла.

42. Термоэлектрические свойства ферромагнитных металлов. Ферромагнитные металлы в отношении своих термоэлектрических свойств показывают аномалию, как впрочем и в отношении других свойств. В частности,

ферромагнитные металлы показывают резкую аномалию в температурном ходе величины термоэлектродвижущей силы около температуры Кюри. Наиболее тщательному исследованию в последнее время (Я. Г. Дорфманом, И. К.

$$\frac{dE}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{volt}}{\text{grad}}$$

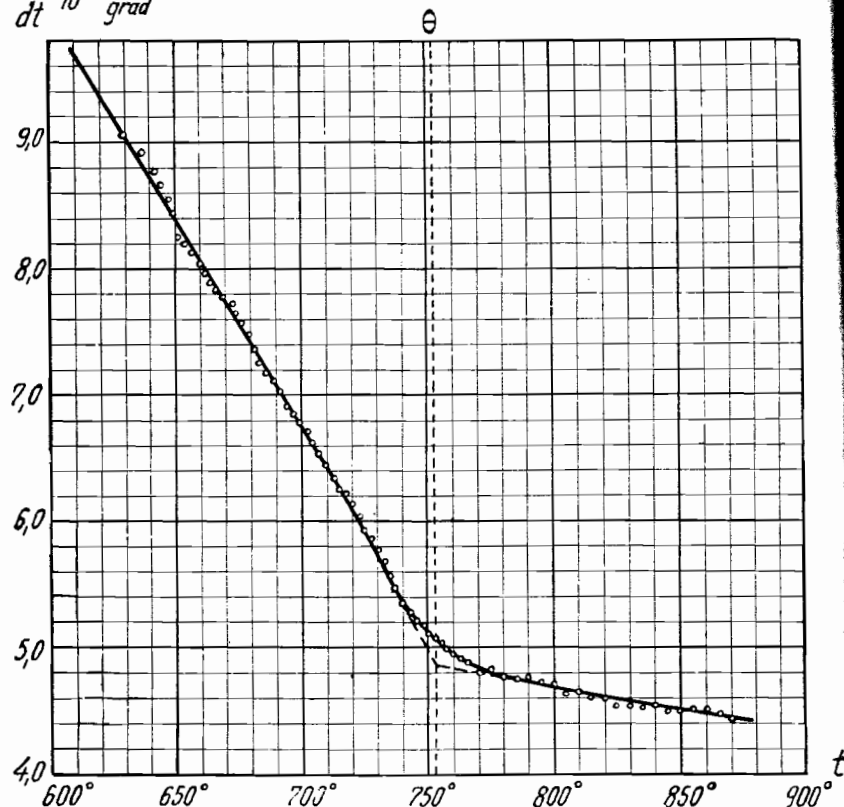


Рис. 76.

Кикоиным, Р. И. Янусом, К. В. Григоровым и Черниковским) были подвергнуты никель и железо, для которых была измерена зависимость термоэлектродвижущей силы (по отношению к платине) от температуры при переходе через температуру Кюри. Соответствующие кривые приведены

на рис. 76 и 77. Исследования были поставлены с целью выяснить роль электронов проводимости в ферромагнетизме. В самом деле, выше мы видели, что по классической термодинамической теории термоэлектричеств-

$$T \frac{d^2 E}{dT^2} \cdot 10^5 \frac{\text{volt}}{\text{grad}}$$

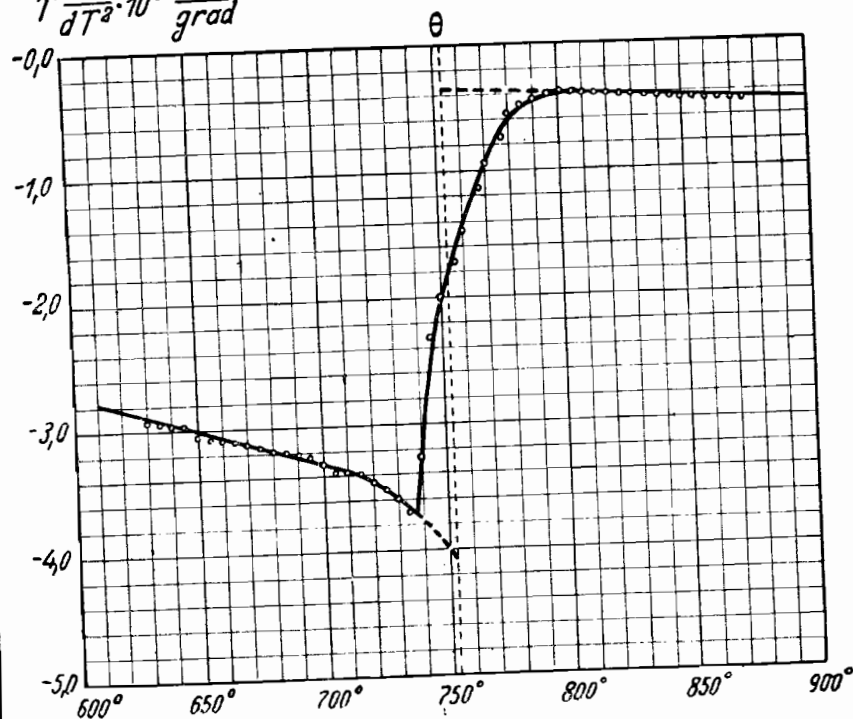


Рис. 77.

в металлах имеется непосредственная связь между термоэлектродвижущей силой и коэффициентами Томсона. Именно, мы получили выражение (15) на стр. 228:

$$T \frac{d^2 E}{dT^2} = s_A - s_B,$$

где T — абсолютная температура, E — термоэлектродвижущая сила между двумя металлами A и B , а s и s_B —

коэффициенты Томсона соответственно для этих металлов, причем согласно определению коэффициенты Томсона s_A и s_B можно интерпретировать как „теплоемкость“ носителей электричества, в данном случае электронов. Таким образом, определив зависимость E от температуры и дважды продифференцировав полученную кривую, можно получить значение s_A и s_B . На рис. 76 и 77 приведены кривые для первой и второй производной соответственно. Имеется целый ряд оснований к тому, чтобы утверждать, что элементарным магнитиком, обуславливающим ферромагнетизм, является осевой момент (spin) электрона. Следовательно можно было задаться вопросом, не является ли спин электрона проводимости этим самым элементарным магнитиком. Указанные термоэлектрические измерения и должны были дать ответ на этот вопрос. Дело в том, что уже давно было известно, что при температуре Кюри происходит скачок теплоемкости у ферромагнитных тел, обусловленный исчезновением внутренней взаимной энергии элементарных магнитиков. Этот скачок теплоемкости экспериментально наблюдался при калориметрических измерениях, но при обычных калориметрических измерениях невозможно указать, за счет чего этот скачок теплоемкости произошел, то ли за счет теплоемкости атомов, то ли за счет электронов, то ли, наконец, за счет тех и других. При измерениях же коэффициента Томсона s в случае, ежели он будет иметь скачок в точке Кюри, его вероятно следует отнести за счет электронов. Из кривой рис. 77 видно, что на самом деле значение

$$T \frac{d^2 E}{dT^2} = s_{Ni} - s_{Pt}$$

претерпевает скачок в точке Кюри. Можно, сравнив величину этого скачка, который несомненно нужно отнести к скачку s_{Ni} (Pt — не ферромагнитна), с величиной, полу-

ТАБЛИЦА XXV.

Коэффициенты Томсона для различных металлов
(Положительным коэффициентом Томсона s считается тогда, когда тепло перемещается по направлению тока).

Металл	$t^\circ \text{C}$	s в $\mu \text{v/град.}$	Металл	$t^\circ \text{C}$	s в $\mu \text{v/град.}$
Алюминий	27	+0,89	Олово	-173	+0,68
	127	-0,56		-143	+0,85
	20	+940		+27	+0,07
Висмут	20	+940	Платина	+127	-0,45
Вольфрам	99,5	+2,03		-50	-9,4
Графит	50	+4		0	-9,1
Железо	100	+13,8		+50	-9,0
	200	-16,8		+100	-9,1
	330	-14,2	Ртуть	+100	7,6
	400	-7,3		-153	-0,19
Золото	-173	+0,29	Свинец	-123	-0,30
	-113	+0,96		73	-0,45
	-73	+1,18	Серебро	+127	-0,85
Кадмий	+127	+2,05		-168	-0,10
	-163	-0,65		-153	+0,25
	-123	0,00		-123	+0,55
	-83	+0,55		-73	+0,81
Константан	-43	+2,7	Тантал	+100	+3,46
	+27	+7,1		+300	+4,20
	+98	+9,8		+500	+4,95
	+107	-23		1427	+16
	0	-25,5		1627	+20
Кремний	17	-19,9	Сурьма	1827	+24
	200	-13,7		20	+2340
	400	-942		20	+3330
	46	-0,16	Мышьяк	-173	+0,8
	-173	+0,06		-73	+1,25
Медь	-133	+0,9	Цинк	+100	+3,4
	-100	+1,10		+300	+3,8
	-43	+1,6			
	-0	+2			
	+100	+2,6			
	+500				

ченной из калориметрических измерений, сделать заключения о роли электронов в ферромагнетизме. Полученный указанными авторами результат однако не дал окончательного ответа на поставленный вопрос. Дело в том, что скачок в коэффициенте Томсона (около точки Кюри) на один электрон хотя и был по абсолютному значению примерно равен скачку теплоемкости на один sp , вычисленному из теории, однако имел обратный знак.

Это последнее обстоятельство показывает, что интерпретировать Томсон-эффект так просто нельзя, а следовательно и интерпретация этих интересных экспериментальных результатов с Ni и Fe затруднена. Э. Стонер предложил недавно новое объяснение этих фактов. Он полагает, что обратный знак эффекта обусловлен как раз тем, что носителями ферромагнетизма являются

Таблица XXVI.

Термоэлектродвижущие силы (в милливольты) различных металлов против платины при $t = 100^\circ \text{C}$ (холодный спай находится при 0°C).

Металл	Милливольты	Металл	Милливольты
Алюминий . .	+ 0,38	Манганин . .	+ 0,57
Висмут . . .		Медь	+ 0,72
⊥ к оси крист.	- 5,2	Молибден . .	+ 1,31
" " "	- 7,7	Натрий . . .	- 0,21
Вольфрам . .	+ 0,79	Никель . . .	- 1,62
Графит . . .	+ 0,22	Олово	+ 0,42
Железо . . .	+ 1,45	Палладий . .	- 0,56
Золото . . .	+ 0,72	Родий	+ 0,65
Иридий . . .	+ 0,65	Ртуть	0,00
Кадмий . . .	- 0,85	Свинец . . .	+ 0,41
Калий	- 0,94	Серебро . . .	+ 0,71
Кобальт . . .	- 1,52	Тантал	+ 0,51
Константан .	- 3,44	Цезий	+ 0,50
Кремний . . .	+ 44,8	Цинк	+ 0,75
Магний . . .	+ 0,42		

именно не „свободные“ электроны, а ионы металла. Надо однако заметить, что попытка математического обоснования у Стонера здесь крайне сомнительна, а посему и самое его объяснение вряд ли может претендовать на обязательность. Тем не менее эта идея Стонера чрезвычайно интересна и, как мы увидим далее, есть много оснований к тому, чтобы считать ионы элементарными магнитиками ферромагнитных тел. В заключение этой главы приводим в таблице XXVII значения коэффициента Пельтье.

Таблица XXVII.

Коэффициент Пельтье для различных металлов. (Направление стрелки показывает направление тока в месте спая, при котором последний нагревается).

Пара металлов	t°	$\frac{P}{\text{м. кал. град.}}$
Cu → Ag	0	0,0168
Cu → Constantan	0	2,436
Cu → Pt	0	0,238
Cu → Au	0	0,0813
Cu → Pd	0	0,588
Fe → Cu	0	0,664
Fe → Hg	18,4	1,164
	99,64	1,388
	182,3	1,511
Pb → Constantan	0	1,90
	100	2,73
	200	3,6
	300	4,4
Cd → Ni	15	1,53
Sb → Pb	20	0,186
Zn → Zn ⊥	20	0,126 *
Cd → Cd ⊥	20	0,203 *
Bi → Bi ⊥	20	3,59 *

* Вычислено по термодинамической формуле из значений коэффициента Томсона и термоэлектродвижущей силы.

цессом электромагнитным). Следовательно, воздействуя именно магнитным полем, мы можем надеяться получить новые полезные сведения о механизме прохождения электрического тока через металлы и о строении металлов вообще.

44. Изменение сопротивления чистых металлов в магнитном поле. Первым исторически открытым явлением в этой области является эффект воздействия магнитного поля на омическое сопротивление металлов. Явление было открыто В. Томсоном в 1856 г. В. Томсон заметил, что сопротивление железной проволоки, помещенной в поперечное магнитное поле, изменяет свою величину. Поперечным магнитным полем мы будем называть поле, перпендикулярное направлению электрического тока. Это явление было Томсоном обнаружено на всех ферромагнитных веществах. Позднее Гольдгаммер нашел, что это явление, хотя и в меньшей степени, имеет место во всех металлах. Каждый металл, кроме ферромагнитных, помещенный в поперечное магнитное поле, увеличивает свое сопротивление электрическому току. Рассуждая с точки зрения примитивных электронных представлений, этот эффект представляется довольно понятным. В самом деле, мы раньше установили, что сопротивление металла обусловливается столкновениями электронов с атомами; число столкновений или, иначе, длина свободного пути электрона является величиной, определяющей сопротивление металла. Совершенно естественно, что, если металл, по которому протекает электрический ток, поместить в магнитное поле, то благодаря поперечному воздействию магнитного поля на движущиеся электроны, последние должны „искривить“ свой путь, т. е. будут чаще сталкиваться с атомами, и длина их свободного пути уменьшится. Следовательно сопротивление должно возрасти. Таким образом представляется процесс с точки зрения классической

электронной теории (Друде, Лоренц). Ниже мы увидим, что такого рода элементарные представления будут недостаточны для детального объяснения явления. К настоящему времени влияние магнитного поля на сопротивление исследовано достаточно подробно, и в основном характер явления выяснен с экспериментальной стороны.

При экспериментальном исследовании вопроса о влиянии магнитного поля на сопротивление металла никаких особых трудностей не встречается, ибо при современном состоянии техники электрических измерений не представляет никаких особых трудностей измерить сопротивление металла с точностью до 10^{-6} всей величины (если только сами измеряемые сопротивления не слишком малы). Относительное же увеличение сопротивления, которое испытывает большинство металлов в полях около 10 000 гаусс (область полей, с которыми обычно приходится иметь дело при этих исследованиях, это от 5000 — 25 000 гаусс), составляет приблизительно 10^{-4} всей величины. Таким образом данный эффект можно достаточно удовлетворительно измерить с точностью до нескольких процентов. Особенно велико изменение сопротивления висмута в магнитном поле. Это изменение сопротивления уже в полях порядка 1000 гаусс составляет несколько процентов первоначальной величины, и, как известно, этим обстоятельством пользуются для измерения напряжения магнитного поля. Для этого употребляются так называемые висмутовые спирали, которые представляют собою компактно смонтированную в виде плоской спирали висмутовую проволоку (рис. 78), сопротивление которой может быть измерено даже техническим мостом Уитстона. При помещении такой спирали в измеряемое магнитное поле наблюдают возникающее увеличение сопротивления. Предварительно конечно спираль должна быть проградуирована по известному полю.

Обычно при экспериментальном исследовании влияния магнитного поля на сопротивление металлов приходится иметь дело с относительным изменением сопротивления. Под этим понимают отношение $\frac{\Delta r}{r}$, где

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_1 - r_0}{r_0}.$$

Здесь r_1 означает сопротивление металла в магнитном поле, а r_0 — сопротивление без магнитного поля.

45. Результаты исследования в слабых полях. Большинство металлов, исследованных Гольдгаммером, Пат-

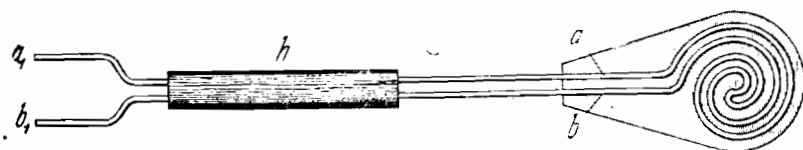


Рис. 78.

терсоном, Грумнахом и др. в полях до 30 000 гаусс, показали, что величина $\frac{\Delta r}{r}$ растет пропорционально квадрату напряжения поля, и следовательно зависимость $\frac{\Delta r}{r}$ от поля может быть выражена уравнением

$$\frac{\Delta r}{r} = \alpha H^2, \quad (1)$$

где $\frac{\Delta r}{r}$ и r имеют значения, указанные в предыдущем параграфе. H — напряжение поля и α — материальная константа, зависящая от исследуемого вещества.

Такому закону подчиняется подавляющее большинство металлов в полях, напряжением от 0 до 30 000 гаусс.

На рис. 79 приведены характерные кривые, полученные для некоторых металлов. Данные относятся к комнатной температуре. Значения величины α составляют

приблизительно 10^{-13} . Исключением является, как это было указано выше, висмут, для которого значения α значительно больше. На рис. 80 приведена кривая зави-

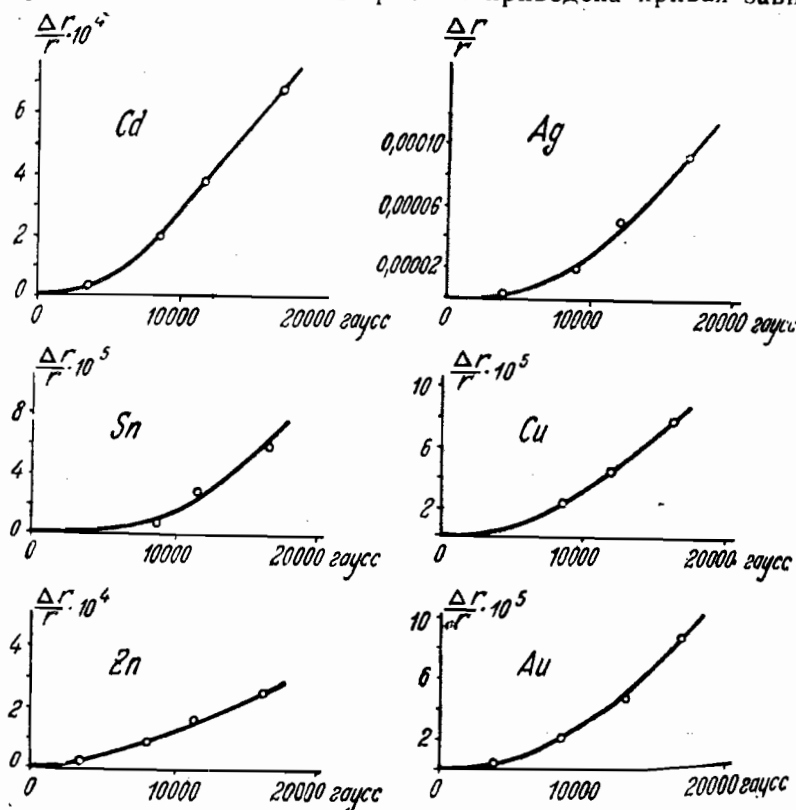


Рис. 79.

симости $\frac{\Delta r}{r}$ от поля для висмута при комнатной температуре.

Классическая электронная теория металлов, развитая Друде и усовершенствованная Лоренцом, позволила достаточно просто провести расчет явления влияния магнитного поля, что и было сделано Дж. Дж. Томсо

ном. Выражение, полученное им, весьма удовлетворительно объяснило результаты экспериментов, приведенные выше, именно, формула Томсона для зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{12} \frac{e^2 \cdot l}{m^2} H^2 \quad (2)$$

(l — длина свободного пути), т. е. ход $\frac{\Delta r}{r}$ с полем квадратичен, как это наблюдается на опыте.

Казалось, что в основных чертах вопрос о влиянии магнитного поля на сопротивление металлов может считаться решенным как с точки зрения теоретической, так и экспериментальной. Но в 1928 г. исследования П. Л. Капицы над влиянием сильных магнитных полей на сопротивление металлов привели к существенно новым результатам, показавшим наличие пробелов в классической интерпретации процесса, данной Томсоном.

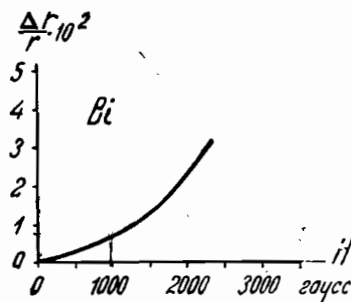


Рис. 80.

46. Влияние сильных магнитных полей на сопротивление металлов.

Как известно, П. Л. Капице удалось сконструировать установку, дающую кратковременные магнитные поля напряжением до 360 000 гаусс. Методику работы и технику получения таких полей мы здесь излагать не будем, но укажем лишь, что Капица в таких полях исследовал изменение сопротивления для 35 металлов. Результаты, полученные при этом, существенно отличны от тех данных, которые были получены в полях „слабых“, до 30 000 гаусс, и представляют значительный интерес.

Общий характер зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от поля явствует из кривой рис. 81, относящейся к магнию.

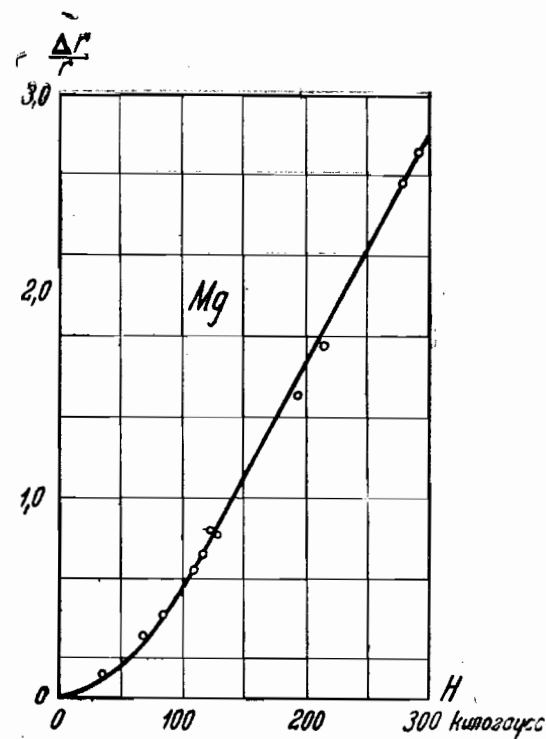


Рис. 81.

Как видно из этой кривой, $\frac{\Delta r}{r}$ при полях сравнительно слабых, т. е. меньших определенного критического поля H_k (характерного для исследуемого образца), меняется пропорционально квадрату напряжения поля, в точном согласии с результатами других исследований (см. предыдущий параграф). Но в сильных полях, больших некоторого H_k , относительное изменение сопро-

тивления $\frac{\Delta r}{r}$ начинает расти линейно с полем, и эта линейность сохраняется до самых сильных полей, которых удавалось достичь (320 000 гаусс). В пределах ошибок опыта, характер зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H можно выразить следующими уравнениями:

$$\text{для полей } H < H_k \quad \frac{\Delta r}{r} = \frac{\beta}{3H_k} H^2 \quad (1)$$

$$\text{и для полей } H \gg H_k \quad \frac{\Delta r}{r} = \beta H_k - \frac{\Delta r_0}{r_1} \quad (2)$$

где H_k — указанное выше критическое поле.

Значение постоянных β и H_k иллюстрируется рис. 82. Здесь ОС схематически изображает характер кривых,

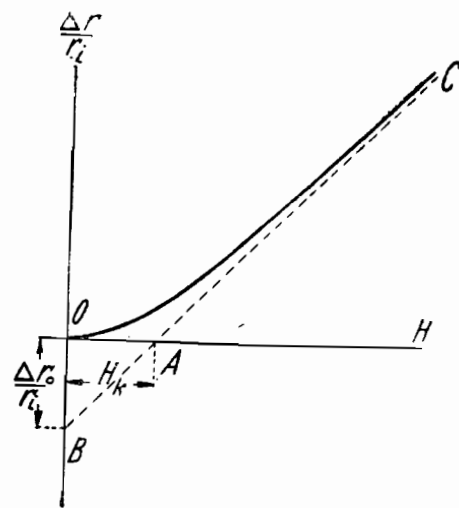


Рис. 82.

полученных для большинства металлов. H_k — значение поля, при котором асимптота кривой BC пересекает ось полей; β представляет собою тангенс угла наклона этой асимптоты к оси полей. Аналогичные кривые Капица получил для всех исследованных им металлов, за исключением графита, германия и теллура, для которых при высоких полях (для H — около 80 000 гаусс) наблюдалось нечто в роде насыщения зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H . На рис. 83 приведена кривая, полученная Капицей для теллура. Особенно резко явление насыщения выступает при низких температурах.

Это обстоятельство мы здесь особо отмечаем, ибо оно нам в дальнейшем потребуется при теоретическом разборе явления.

Величины β и H_k формулы (1) и (2) являются материальными константами, зависящими не только от самого вещества, но и от физического и химического состояния.

На величины β и H_k в весьма сильной степени влияют наличие всякого рода примесей, существующих в металле и, в не меньшей степени, если не в большей, всякие механические неоднородности, нарушение решетки, имеющие место в исследуемом материале.

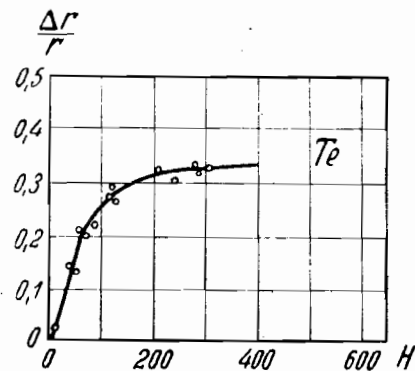


Рис. 83.

Для иллюстрации приведены кривые зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H , полученные для меди, подвергнутой различной механической и термической обработке (рис. 84).

Кривая 1 относится к отожженной меди, кривая 2 — к полукотожженной и, наконец 3 — представляет зависимость $\frac{\Delta r}{r}$ от H для холодно-тянутой проволоки.

Из этих кривых видно, что для данного вещества (медь) ход относительного изменения сопротивления с полем резко зависит от механической обработки, причем существенно отметить, что весьма значительно меняется от этого критическое поле H_k , тогда как величина β , определяющая наклон прямолинейной части кривой остается практически постоянной и равной $1,9 \cdot 10^{-6}$. Такие же, в общем, результаты получались и на остальных исследованных

веществах. Такова характеристика процессов, происходящих в сильных магнитных полях, достигающих 320 000 гаусс. Максимальные поля, достигнутые П. Л. Капицей, составляют около 360 000 гаусс.



Рис. 84.

Таким образом формулы (1) и (2) являются своего рода универсальными формулами для выражения зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H , причем для $T = 90^\circ$ абс. у нормальных металлов $\beta \approx 10^{-6}$.

Для теоретического объяснения этих эффектов Капица приводит следующие рассуждения. Истинным законом, управляющим изменением сопротивления в магнитном поле, по мнению Капицы, является закон, имеющий место в сильных полях, т. е. когда $\frac{\Delta r}{r}$ пропорционально

$$\alpha = \frac{\beta}{3 I' h}. \quad (3)$$

напряжению поля. То обстоятельство, что этот „истинный“ закон проявляется лишь по достижении вполне определенного критического поля, показывает, что, видимо, существуют какие-то эквивалентные силы внутри металла, которые необходимо преодолеть, и которые сами следовательно производят такое же действие, как и внешнее их преодолевающее поле. Короче, — необходимо предполагать наличие в металле эффективных полей h , повышающих сопротивление металла. Тогда при приложении внешнего магнитного поля общее изменение сопротивления будет определяться совместным действием внутренних полей h и внешнего поля H . Очевидно, что при внешних полях, значительно превышающих эффективные поля h , существующие внутри металла, весь эффект влияния магнитного поля будет определяться только внешним полем, и таким образом мы получаем постепенный переход к линейному закону изменения сопротивления с магнитным полем.

Приняв, как было указано, предположение о том, что линейный закон изменения сопротивления с полем является истинным, мы должны предположить, что это справедливо также и для эффективного поля h .

$$\left(\frac{\Delta r}{r}\right)_h = \beta h, \quad (4)$$

где $\left(\frac{\Delta r}{r}\right)_h$ — относительное изменение сопротивления, обусловленное эффективным внутренним полем h , которое необходимо рассматривать как вектор, различно направленный в отдельных частях металла; коэффициент β , вообще говоря, будет различен для разных направлений h , в зависимости от того, параллельно или перпендикулярно h в данном месте по отношению к току, протекающему по проводнику. Но для упрощения вычисления оказалось возможным считать $\beta \perp = \beta \parallel$. Кроме того, мы

уже отмечали, что наблюдаемое на опыте сопротивление металла:

$$r = r_i + \Delta r_0, \quad (5)$$

где r_i — идеальное сопротивление образца, а Δr_0 — сопротивление, вызванное внутренним полем h .

Для вычисления действия приложенного внешнего поля, необходимо вычислить результирующее действие векторной суммы H и h . Такого рода вычисления не являются очень сложными, и в результате мы получаем выражение для относительного изменения сопротивления с полем следующего вида:

$$\frac{\Delta r}{r_i} = \beta_0 \frac{H^2}{3H_k} \text{ для } H \leq H_k \quad (6)$$

и

$$\frac{\Delta r}{r_i} = \beta_0 \left(H - H_k + \frac{H_k^2}{3H} \right) \text{ для } H \geq H_k, \quad (6a)$$

где H_k представляет собою упомянутое „внутреннее поле“ h . Формулы (6) и (6a) отличаются от формул (3) и (2) лишь обозначениями. Эта зависимость дана кривой на рис. 82. Уравнение асимптоты этой кривой следовательно имеет вид:

$$\frac{\Delta r'}{r_i} = \beta_0 (H - H_k).$$

Точка пересечения этой асимптоты с осью абсцисс дает значение H_k , т. е. начальное внутреннее поле h . Отрезок же по оси ординат, отсекаемый этой прямой, равен отношению дополнительного сопротивления Δr_0 к идеальному (рис. 82). Из кривых, подобных приведенным выше, получаемых на опыте, удастся определить значения β_0 — коэффициента, относящегося к „идеальному“ сопротивлению, и r_i — само „идеальное“ сопротивление. Дополнительное сопротивление Δr_0 весьма мало меняется

с температурой, тогда как идеальное сопротивление увеличивается приблизительно прямо пропорционально абсолютной температуре. Таким образом при достаточно низких температурах мы можем столкнуться с таким обстоятельством, когда дополнительное сопротивление Δr_0 превысит самое r_i ; последнее же может принять неизмеримо малое значение, и тогда наблюдаемое на опыте сопротивление от температуры зависеть не будет. Таким образом мы находим подтверждение совсем с другой стороны знаменитого правила Маттиссена о независимости сопротивления, обусловленного примесями, от температуры, уже так убедительно подтвердившегося при исследовании сопротивления при весьма низких температурах (см. гл. V). На этом основании П. Л. Капица высказал предположение, что именно это остаточное сопротивление мешает экспериментально наблюдать наличие сверхпроводимости, которое принципиально может существовать будто бы во всех металлах.

Если бы можно было получить материал, достаточно свободный от примесей и всяких механических неоднородностей, то они все оказались бы сверхпроводящими. Но повидимому такого рода допущение не соответствует действительности, ибо опыты того же Капицы сделанные над заведомо сверхпроводящими материалами (свинец, олово), показали, что для них критическое поле H_k отнюдь не представляет слишком малой величины, меньшей, нежели у остальных металлов. Величина H_k и является решающей, как указано выше, в смысле наличия остаточного сопротивления. Особенно малые значения для H_k и, следовательно, для Δr_0 оказались у кадмия (Cd) и у галлия (Ga). У первого, при достаточно тщательной кристаллизации и очистке, H_k практически даже не удалось измерить, у Ga оно оказалось также сравнительно малым — около 5000 гаусс. Таким образом процесс изменения сопротивления в сильных

магнитных полях и в достаточно хорошо образованных кристаллах обнаруживает линейный закон изменения $\frac{\Delta r}{r}$ от поля и возможно, что этот закон является истинным, как это предполагалось выше. Это обстоятельство весьма существенно для понимания всего механизма влияния магнитного поля на сопротивление металлов. Дело в том, что, согласно тем примитивным представлениям, о которых говорилось выше (см. гл. V), и которые математически были оформлены Томсоном, закон изменения $\frac{\Delta r}{r}$ с полем H дается выражением

$$\frac{\Delta r}{r} = \alpha H^2.$$

Согласно этому закону, при любых полях мы должны получить квадратичную зависимость $\frac{\Delta r}{r}$ от H . Тот факт, что исследования, сделанные в весьма сильных полях, дают иной закон изменения $\frac{\Delta r}{r}$, показывает наличие существенного пробела в наших представлениях, и следовательно необходимо некоторое усовершенствование теории. Такого рода усовершенствование и было сделано учеником Зоммерфельда, Франком, на основании теории электропроводности, данной Зоммерфельдом. Как уже было указано в гл. IV, теория электропроводности, развитая Зоммерфельдом, так же, как и классические теории электропроводности, исходит из представления о том, что электроны в металле совершенно свободны и образуют электронный газ, подчиняющийся по новым представлениям статистике Ферми. При точном решении задачи о движении электронов в электрическом поле, при наличии перпендикулярного магнитного поля, Франк

получает следующее выражение для относительного сопротивления $\frac{\Delta r}{r}$:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{BH^2}{1 + CH^2}, \quad (7)$$

где B и C — некоторые материальные константы, связанные с другими гальваномагнитными явлениями, о которых речь будет ниже.

Из формулы (7) ясно видно, что при достаточно малых H , когда в знаменателе можно пренебречь членом CH^2 по сравнению с единицей (коэффициент C весьма мал, порядка 10^{-12}), мы получаем квадратичный закон изменения сопротивления с полем и, наоборот, при очень больших полях, когда в знаменателе можно пренебречь единицей по сравнению с CH^2 , мы получим $\frac{\Delta r}{r}$, не зависящее от H , т. е. явление насыщения. Кривая зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H имеет вид, изображенный на рис. 85.

Таким образом на первый взгляд, казалось бы, эта теория достаточно удовлетворительно объясняет наблюдаемые явления. В самом деле, она дает в случае слабых полей квадратичный закон изменения $\frac{\Delta r}{r}$ с полем, т. е. полное согласие с данными, приведенными выше. Переходная же область AB (рис. 85) может в первом приближении рассматриваться как отрезок прямой линии, и таким образом эта теория объясняет также линейный ход $\frac{\Delta r}{r}$ в сильных полях. Что касается насыщения, требуемого теорией, то для большинства металлов оно должно наступать при полях, напряжение которых еще выше тех, которые удалось достигнуть Капице. Воз-

можно следовательно, что при еще больших полях в действительности удастся наблюдать такого рода насыщение. Это тем более вероятно, что для трех веществ — теллура (Te), графита (C) и германия (Ge) Капица наблюдал отклонение кривой $\frac{\Delta r}{r}$ от прямолинейности при высоких полях. Соответствующая кривая показана на рис. 83.

Таким образом повторяем, качественно новая теория удовлетворительно объясняет имеющиеся факты. Но ко-

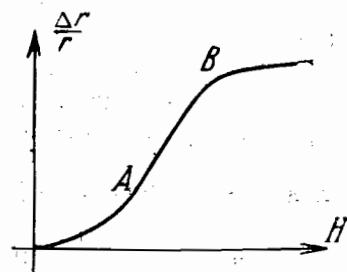


Рис. 85.

личественно в таком простом виде эта теория дает значительные расхождения с экспериментом. Оказывается, что численные значения для величины $\frac{\Delta r}{r}$, получаемые на опыте, в 10 000 раз больше тех значений, которые получают-ся из указанной теории. Последнее обстоятельство заставило теоретиков внести существенные дополнения в исходные предпосылки теории. Первый шаг в этом направлении был сделан Пейерлсом, который отбросил представление об абсолютно свободных электронах и учёл действие электрических полей, обусловленных атомами решетки. Пейерлс приблизительно решил задачу о движении электрона в периодическом поле решетки, и формула, полученная им, в основном мало отличается от формулы (7), но количественное согласие с опытом оказалось гораздо лучше. Однако и до настоящего времени нет еще полной теории проводимости металлов, которая в состоянии была бы вполне удовлетворительно объяснить наблюдаемые явления. Даже испра-

вленная теория Франка, как мы увидим ниже, также является мало удовлетворительной.

47. Явления в жидких металлах. С точки зрения классической электронной теории металлов, или даже в модифицированном Зоммерфельдом виде ее, жидкий металл в отношении своих электрических свойств ничем не отличается от твердого. В частности, и явление влияния магнитного поля [на сопротивление металла, которым мы сейчас занимаемся, не должно в металле в жидком состоянии существенно отличаться от аналогичных явлений в твердом состоянии его. И действительно, в последнее время И. Кикоину и И. Факидову удалось наблюдать эффект влияния магнитного поля на сопротивление сперва жидкого сплава KNa (сплав — жидкий при комнатной температуре), а затем и на расплавленном чистом калии. До этого не удавалось наблюдать этого эффекта из-за побочных эффектов, маскировавших истинную картину явления. Дело заключается в том, что при прохождении электрического тока через жидкий металл, помещенный в магнитное поле, каждая частица металла испытывает пондеромоторные силы, определяемые произведением $[H \times I]$ (H — напряжение магнитного поля, I — сила тока). Под влиянием этих сил в жидком металле возникают движения, поглощающие энергию за счет электрической энергии тока. Это сказывается разумеется как кажущееся увеличение сопротивления металла, ничего общего с искомым эффектом не имеющее. Для измерения истинного изменения сопротивления в магнитном поле необходимо было исключить этот эффект. Указанным авторам это удалось осуществить тем, что они избежали наличия градиента тока в исследуемом приборе и поместили его в однородное магнитное поле. При этих условиях, именно, когда плотность тока вдоль исследуемого образца всюду одна и та же и когда поле однородно, никаких движений внутри жидкого металла

не возникает, и тогда выступает только искомый эффект истинного изменения сопротивления в магнитном поле. Однородное поле было получено благодаря тому, что исследование велось в пространстве между полюсами электромагнита большого диаметра (значительно большего, чем размер самого образца), одинаковую плотность тока удалось создать тем, что в капилляр, заполняемый

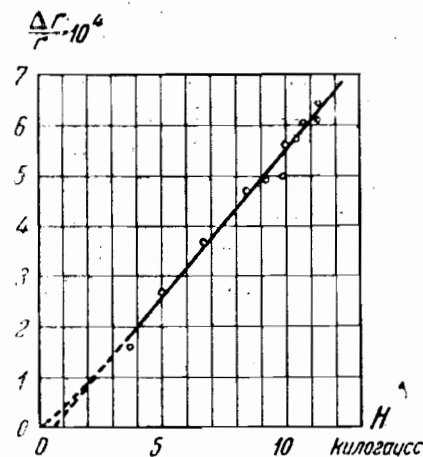


Рис. 86.

исследуемой жидкостью, были впаяны электроды (платиновые), имевшие диаметр, равный диаметру самого капилляра (сравнительно трудная экспериментальная задача). Контрольные измерения в таких условиях показали, что указанный выше побочный эффект полностью был устранен.

Результаты, полученные при этих исследованиях, изображены на рис. 86, где по оси абсцисс отнесены напряжения поля в гауссах, и по оси ординат соответствующие значения $\frac{\Delta r}{r}$ для сплава KNa и для K. Из этих данных видно, что хотя поля, с которыми придется иметь дело, порядка всего лишь 10 000 гаусс, однако характер изменения $\frac{\Delta r}{r}$ с полем совершенно такой же, какой

был получен Капицей в сверхсильных полях при исследовании большинства твердых металлов. До полей в 500 гаусс для KNa и 3000 для K мы имеем квадратичный (приблизительно) закон, а выше — линейный закон изменения

исследуемой жидкостью, были впаяны электроды (платиновые), имевшие диаметр, равный диаметру самого капилляра (сравнительно трудная экспериментальная задача). Контрольные измерения в таких условиях показали, что указанный выше побочный эффект полностью был устранен.

Результаты, полученные при этих исследованиях, изображены на рис. 86, где по оси

$\frac{\Delta r}{r}$ с полем. Таким образом значения H_k в обоих случаях достаточно малы. Это обстоятельство и находится в противоречии с тем, что было указано в конце предыдущего параграфа. В самом деле, поправка, которая была сделана Пейерлсом, базировалась на той предпосылке, что принималось во внимание периодическое потенциальное поле, создаваемое атомами, составляющими кристаллическую решетку; то обстоятельство, что в жидких металлах, где кристаллической решетки заведомо нет, эффект имеет тот же порядок величины, показывает, что и эта теория не является еще достаточно удовлетворительной.

К сожалению, до настоящего времени жидкие металлы еще очень мало исследованы, и отличия их от твердых металлов еще не достаточно изучены, те же данные, которые существуют относительно жидких металлов, показывают, что нет, по крайней мере качественно, существенных отличий от твердых металлов.

48. Влияние температуры на эффект изменения сопротивления в магнитном поле. Как правило, опыт пока-

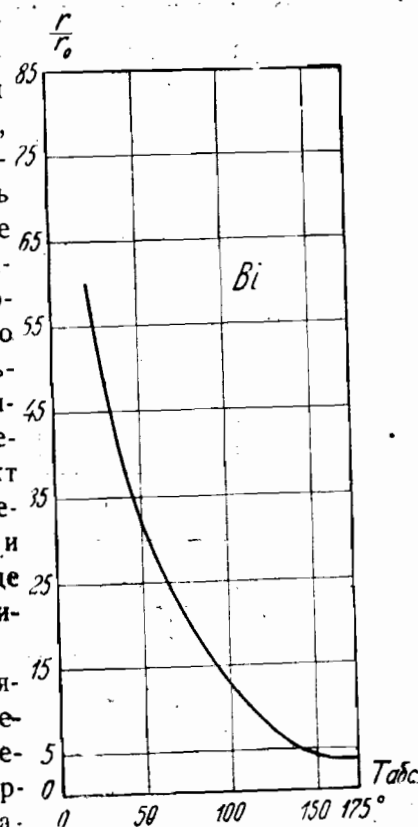


Рис. 87

зывает, что с понижением температуры эффект влияния магнитного поля на сопротивление возрастает весьма значительно. Так например, для висмута было найдено, что при данном поле величина $\frac{\Delta r}{r}$ экспоненциально убывает с возрастанием температуры (рис. 87), для других

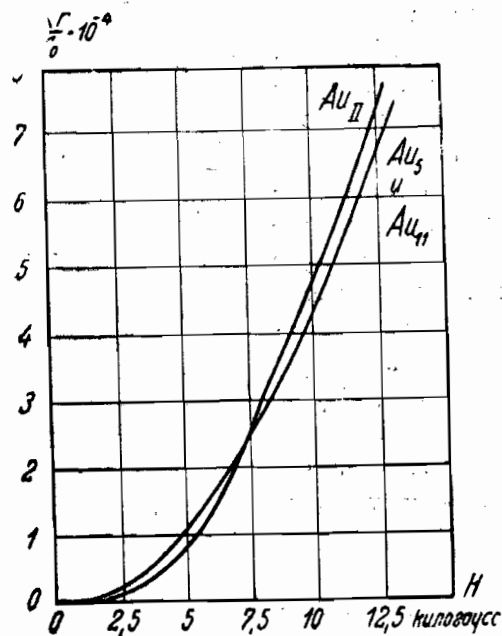


Рис. 88.

металлов вопрос не достаточно точно исследован для того, чтобы твердо указать закон убывания $\frac{\Delta r}{r}$ с температурой, но во всяком случае несомненно, что это убывание весьма значительно. Особенно тщательно было исследовано влияние температуры в области низких температур. Этот вопрос имеет весьма существенное значение в связи со взглядами Капицы, изложенными выше. Мейснер и Шефферс подробно исследовали этот вопрос:

Полученные Мейснером и Шефферсом результаты изображены на рис. 88, 89 и 90, причем на рисунках по оси абсцисс отложены напряжения полей, по оси ординат — значения $\frac{\Delta r}{r_0}$

где Δr — увеличение сопротивления, вызванное данным полем, а r_0 — сопротивление проводника при температуре 0°C . Так что ординаты представляют собою величины, пропорциональные Δr_0 . Измерения были проделаны на трех образцах монокристаллов золота Au_{II} , Au_5 и Au_{II} . Разные рисунки соответствуют различным температурам измерений.

Из этих кривых прежде всего явствует, что значения $\frac{\Delta r}{r_0}$ не слишком

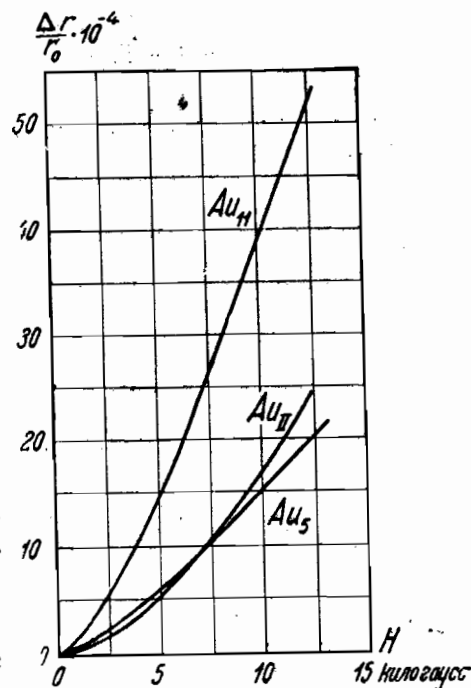


Рис. 89.

сильно зависят от примесей, которые могут существовать в образцах, ибо исследованные образцы имели разную степень чистоты, тем не менее данные для них при одной и той же температуре отличаются друг от друга незначительно. Далее, из самого даже рассмотрения кривых ясно вытекает то обстоятельство, что ход кривых $\frac{\Delta r}{r_0}$ при разных температурах и для различных образцов различный; так например, кривые для

Au_5 обладают большей кривизной, нежели кривые для Au_{11} , при тех же полях и температурах. Далее видно, что кривые зависимости $\frac{\Delta r}{r_0}$ от H имеют разные кривизны при разных температурах даже в одинаковых областях полей.

Поэтому температурный ход магнитного изменения сопротивления будет вообще различен по характеру для

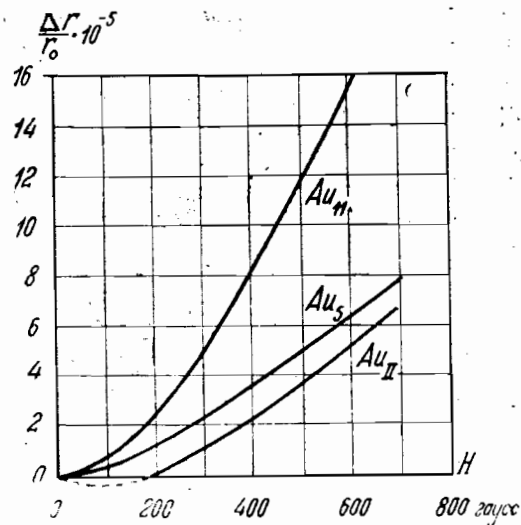


Рис. 90.

разных областей полей. При малых полях мы например будем иметь характер температурной зависимости, отличный от того, который мы получили при высоких полях. Поэтому проще всего изучить влияние температуры на магнитное изменение сопротивления в тех областях, где зависимость $\frac{\Delta r}{r}$ от поля линейная, тогда мы для всех полей этой области получим однозначный результат для зависимости от температуры. Из рис. 89 видно, что в сравнительно слабых полях уже имеет место линейный закон изменения $\frac{\Delta r}{r}$ с полем, поэтому имеет смысл из этих данных выяснить температурный ход магнитного изменения сопротивления.

На кривых рис. 91 соответственные кривые нанесены для трех образцов золота при поле в 12000 гаусс. Из этих

кривых явствует, что температурная зависимость магнитного изменения сопротивления весьма сильно зависит от степени чистоты образца, причем эта зависимость становится сравнительно незначительной при высоких температурах; при этом и влияние примесей становится меньше. Это вполне естественно и соответствует тому, что мы уже знаем относительно влияния примесей, которое наиболее резко выражено бывает всегда при низких температурах. Но самым важным в этом исследовании Мейснера и Шеффера является то, что здесь можно было проверить теорию, которую дал Капица для объяснения влияния маг-

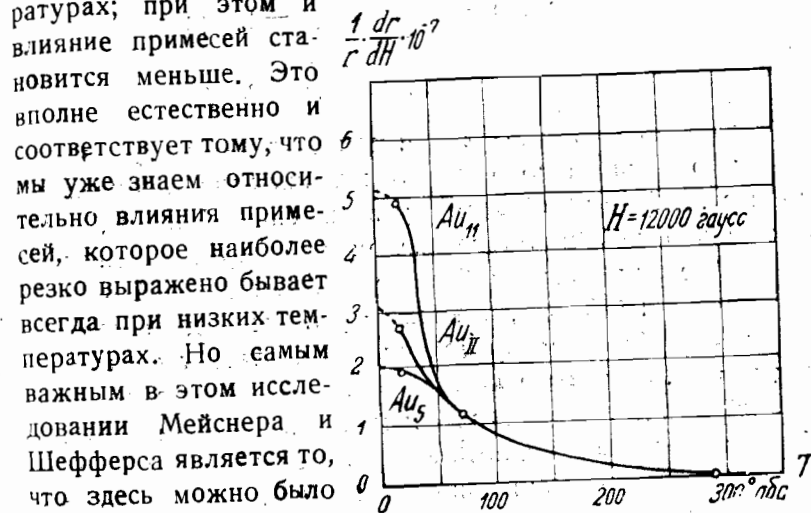


Рис. 91.

нитного поля на сопротивление металла. В самом деле, с точки зрения Капицы величина $\frac{\Delta r_0}{r_i}$, соответствующая

отрезку, отсекаемому асимптотой кривой $\frac{\Delta r}{r} = f(H)$ (см. выше), представляет собою величину, не зависящую от температуры, ибо Δr_0 — дополнительное к идеальному сопротивлению, обусловленное неоднородностями и примесями, которые по правилу Маттиссена от температуры зависеть не должны. По данным же Мейснера и Шеффера, полученным при их исследовании, оказалось, что это предположение Капицы не оправдывается. Эта величина

Δr_0 весьма сильно зависит, как оказалось, от температуры.

Так, при $T = 78,5^\circ$ величина $\frac{\Delta r_0}{r_0} = 1,8 \times 10^{-4}$;

" $T = 20,4^\circ$ " $\frac{\Delta r_0}{r_0} = 1,2 \times 10^{-3}$;

" $T = 4,2^\circ$ " $\frac{\Delta r_0}{r_0} = 2,8 \times 10^{-2}$.

Очевидно, что о независимости от температуры этого якобы дополнительного сопротивления говорить не приходится. Таким образом утверждение Капицы, что в идеально чистом металле изменение сопротивления металла уже при самых слабых полях должно линейно зависеть от поля ($H_k = 0$), повидимому лишено достаточных оснований. Повидимому приходится считать теорию Капицы, несмотря на всю ее простоту и изящество, не соответствующей действительности в этой ее части. Повидимому квадратичный закон изменения сопротивления должен принципиально иметь место во всех случаях, как это и вытекает из теории Зоммерфельда и Франка, причем область полей, в которых этот квадратичный закон соблюдается, т. е. величина H_k , зависит от свойств вещества, и еще от температуры, как это было показано Капицей и подтверждено Мейснером.

Существенно было бы исследовать влияние температуры на магнитное изменение сопротивления при высоких температурах, т. е. при температурах выше характеристической температуры Дебая θ , ибо теоретически при этом эта зависимость должна быть весьма слаба; к сожалению такие исследования до сих пор еще не проделаны. Вопрос же о влиянии температуры на магнитное изменение сопротивления при низких температурах еще недостаточно хорошо теоретически разработан, как и вообще теория электрической проводимости при низких температурах (ниже температуры Дебая θ).

Только сравнительно недавно Пейерлс сделал попытку дать такого рода теорию, на основании общей теории электропроводности, учитывающей взаимодействие электронов с ионами решетки, причем он пришел к выводу, что существуют два критических поля H_1 и H_2 , таких, что ниже одного и выше другого изменение сопротивления при низких температурах происходит различно, а именно: при $H \ll H_1$

$$\frac{\Delta r}{r} = D_1 \frac{H^2}{H_1 H_2},$$

т. е. квадратичный закон; при $H_1 \ll H \ll H_2$

$$\frac{\Delta r}{r} = D_2 \frac{H^2}{H_1 H_2}$$

тоже квадратичный закон с другим параметром D_2 , и наконец при $H \gg H_1$

$$\frac{\Delta r}{r} = D_3,$$

от поля следовательно не зависит. Величина H_1 представляет собой величину порядка $\frac{1}{R\alpha}$, где R — константа

Холла, а α — электропроводность, или, более наглядно, как это показал Пейерлс, H_1 — поле, при котором период прецессии по Лармору становится сравнимым с временем между столкновениями. H_2 представляет собой величину, зависящую от температуры и приблизительно равную $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$, где θ — критическая температура Дебая.

С этой точки зрения обязательно должна существовать квадратичная часть на кривой изменения сопротивления в магнитном поле. Правда, при больших полях и эта теория требует наличия насыщения, т. е. независимость изме-

нения сопротивления от поля, но до сих пор такого явления на нормальных металлах не наблюдалось.

Все до сего времени построенные теории влияния магнитного поля на электропроводность базируются на явлении отклонения движущегося электрона от своего пути под действием поля. Однако весьма вероятно, что этот принцип не является единственным принципом, на котором можно строить объяснение наблюдаемых фактов. Магнитное поле не только отклоняет электрон от его пути, но оно и стремится ориентировать его спин, а значит тем самым воздействует на энергию электрона. Мы полагаем, что это изменение энергетических уровней электронов в магнитном поле может оказаться главной причиной изменения сопротивления.

49. Изменение сопротивления ферромагнитных металлов в продольном магнитном поле. А priori следует ожидать, что совсем по иному будет меняться сопротивление в магнитном поле у ферромагнитных металлов. Ферромагнетизм должен как-то сказываться в этом явлении. Такого рода исследование ферромагнитных металлов представляется крайне интересным как с точки зрения механизма электропроводности, так и с точки зрения механизма самого ферромагнетизма. Естественно поэтому, что исследованию в магнитном поле сопротивления ферромагнитных металлов посвящено большое количество работ. Мы попытаемся здесь кратко изложить полученные результаты и дать их интерпретацию.

Изменение сопротивления в продольном магнитном поле в последнее время очень тщательно было исследовано Герлахом и его сотрудниками. Исследования производилось в продольном магнитном поле над проволокой из никеля, причем одновременно измерялось как изменение сопротивления в зависимости от намагничивания, так и изменение последнего от температуры. Таким образом можно было получить картину явления

при изменении намагничивания и при изменении температуры. При такого рода экспериментальном исследовании сопротивления в продольном магнитном поле необходимо принять во внимание следующее существенное обстоятельство. Необходимо тщательно установить измеряемый объект строго параллельно полю, потому что, как мы увидим ниже, характер изменения сопротивления ферромагнитных металлов в поперечном поле совершенно отличается от такового в продольном поле; поэтому при небольшой непараллельности поля проволоки с током, тотчас появится перпендикулярная составляющая поля и исказит все результаты, как это имело место в некоторых более старых исследованиях (до Герлаха).

Герлаху удалось показать, что изменение сопротивления ферромагнитных металлов в продольном магнитном поле,—двух родов, принципиально отличных один от другого. Если изменения спонтанного намагничивания под влиянием внешнего поля не происходит, то замечается увеличение сопротивления; если же приложенное внешнее поле увеличивает спонтанное намагничивание, то сопротивление образца уменьшается. Можно сказать, что при увеличении спонтанного намагничивания внешним полем последнее, так сказать, упорядочивает, ориентирует элементарные магнитики, и благодаря этому происходит (неизвестно почему) уменьшение сопротивления; электронам как будто легче двигаться в этом случае. Наоборот, увеличение сопротивления, которое имеет место у ферромагнитных металлов при обычных условиях в продольном магнитном поле должно рассматриваться как нарушение спонтанного намагничивания. (Подробно об этом изложено в главе о магнитострикции.)

Рассмотрим сейчас опыты, подтверждающие такую точку зрения на механизм изменения сопротивления в магнитном поле. При экспериментальном исследовании влияния продольного магнитного поля на сопротивление

ферромагнитных металлов была исследована, как мы уже выше упоминали, зависимость увеличения сопротивления от намагничения I при разных температурах. Основные результаты, полученные при этом (для никеля), графически изображены на рис. 92, где по оси абсцисс отложены квадраты намагничения (I^2), а по оси ординат — соответ-

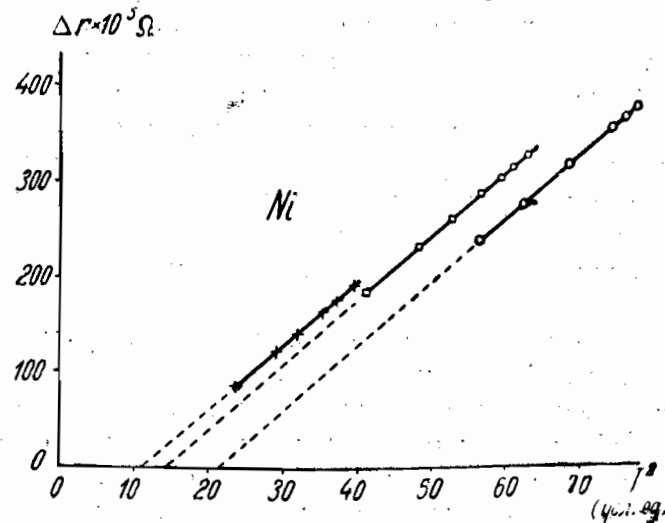


Рис. 92.

ствующие увеличения сопротивления Δr . Разные кривые относятся к различным температурам измерения. Пунктирные продолжения сплошных кривых являются результатом экстраполяции. Как легко усмотреть из этих кривых, зависимость Δr от намагничения I удовлетворительно описывается уравнением

$$\Delta r = c(I^2 - I_0^2), \quad (1)$$

т. е. увеличение сопротивления пропорционально квадратам намагничения. Но однако такая пропорциональность имеет место только выше определенного значения намагничения I , ниже этого пропорциональность нарушается,

и закон изменения сопротивления другой, причем существенно отметить, и это видно из кривых рис. 92, что чем выше температура, тем в большей области значений намагничения уравнение (1) справедливо, и еще, что кривые при разных температурах имеют одинаковый наклон; коэффициент c в (1) от температуры не зависит. Мы все время оперируем с абсолютным изменением сопротивления Δr , между тем Δr само состоит из двух независимых друг от друга частей. Всегда имеют место два эффекта: во-первых, некоторое увеличение сопротивления в магнитном поле, и наряду с этим уменьшение сопротивления при намагничении. Уменьшение сопротивления наступает тогда, когда под влиянием приложенного внешнего магнитного поля увеличивается так называемое спонтанное (самопроизвольное) намагничение. Дело в том, что согласно современной теории ферромагнетизма, всякий ферромагнитный металл необходимо рассматривать состоящим из ряда „областей“ уже намагниченных (без внешнего магнитного поля). Каждая такая область следовательно представляет собою ряд параллельных друг к другу ориентированных магнитиков. Без внешнего поля эти области расположены в металле хаотически, результирующий, следовательно, момент их равен нулю, хотя, повторяем, магнитный момент каждой отдельной области и отличен от нуля. Роль внешнего поля собственно сводится к тому, чтобы ориентировать все эти „готовые“ уже области параллельно друг к другу, причем для этого особо больших полей не требуется; как известно, магнитное насыщение наступает при сравнительно слабых полях (внешних), а насыщение и наступает как раз тогда, когда все упомянутые области стали параллельны друг к другу. Внешнее поле, недостаточно сильное при обычных условиях, не может воздействовать на магнетики внутри такой области, ибо молекулярное поле, так называется эквивалентное магнитное поле, об-

условливающее самопроизвольную (спонтанную) ориентацию магнетиков внутри данной области, при обычных температурах, очень велико (порядка $10 - 10^7$ гаусс). Это спонтанное намагничение убывает при повышении температуры вследствие возмущающего действия теплового движения, и становится равным нулю при вполне определенной температуре (температуре Кюри), выше которой ферромагнитный металл становится нормальным металлом. Следовательно вблизи температуры Кюри уже сравнительно слабые внешние поля не в состоянии воздействовать на спонтанное намагничение, увеличить его. И действительно, опыт показывает, что вблизи температуры Кюри уже сравнительно слабые (внешние) поля увеличивают спонтанное намагничение.

Итак, повторяем, уменьшение сопротивления ферромагнитного материала в продольном магнитном поле наблюдается тогда, когда последнее может увеличить спонтанное намагничение образца. Это же легче всего обнаружить, как было упомянуто, вблизи температуры Кюри, когда спонтанное намагничение невелико. Действительно, Герлаху удалось наблюдать при 300°C у никеля (температура Кюри 365°C) уменьшение сопротивления уже при внешнем поле в 100 гаусс.

Графически мы всегда будем наносить зависимость $\frac{\Delta r}{r_0}$ от поля, но это сделано ради удобства, ибо если изучать относительное изменение сопротивления $\frac{\Delta r}{r}$, приходится тогда принимать в расчет аномальный ход сопротивления ферромагнетиков r при разных температурах, и тогда картина получается значительно более запутанной.

Итак, увеличение сопротивления, начиная с некоторого значения намагничения, растет пропорционально квадрату намагничения. То обстоятельство, что только начиная с некоторого значения намагничения I_0 по-

является линейная зависимость Δr от I , легко объясняется той гипотезой, которая была выставлена выше, о том, что увеличение сопротивления должно обуславливаться нарушением спонтанного намагничения, которое вызывается внешним полем. Очевидно до вполне определенного поля, а следовательно намагничения, это нарушение не слишком велико, и лишь при достаточной величине намагничения $I = I_0$ это нарушение имеет значительные размеры и наблюдается увеличение сопротивления. В этом случае спонтанное намагничение внешним полем не увеличивается, а уменьшается, „порядок“ внутри металла нарушается и сопротивление возрастает. Точнее говоря, при этом уменьшается магнитная энергия спонтанного намагничения, с этим уменьшением магнитной энергии (спонтанного намагничения конечно, а не вообще энергии, которая конечно увеличивается при намагничении) и связано увеличение сопротивления металла. В виду того, что магнитная энергия пропорциональна всегда квадрату намагничения, ясно, Δr определяется I^2 , а не I .

50. Ферромагнитные монокристаллы. Особенности в отношении магнитного представляют ферромагнитные монокристаллы. Влияние магнитного поля на сопротивление их особенно тщательно исследовал Уэбстер (Webster). Прежде чем перейти к результатам его опытов и их интерпретации мы вкратце остановимся на магнитных свойствах монокристаллов, о которых подробно будет речь в главе о ферромагнетизме.

Указанное выше понятие о спонтанном намагничении I_0 определяется магнитной энергией каждой элементарной области; именно эта энергия пропорциональна квадрату намагничения I_0^2 . Это спонтанное намагничение не может быть измерено непосредственно, ибо, как было выше указано, результирующий момент этого намагничения равен нулю для всего куска металла в целом,

поэтому это намагничение и определяется по энергии, т. е. по теплоемкости ферромагнитного тела. Монокристалл в идеале должен представлять собою систему, состоящую только из одной такой элементарной области, или во всяком случае должен вести себя как отдельная такая область. Тогда казалось бы, такой монокристалл должен был бы всегда быть намагниченным, и если это, как известно, не так, то это обусловлено вторичными причинами, о которых здесь неуместно говорить. Во всяком случае, при наличии уже очень слабого внешнего магнитного поля все области должны были бы быть ориентированы параллельно друг к другу. На самом деле это не совсем так. Монокристалл обладает так называемыми направлениями „легчайшего намагничения“. Это те направления параллельно или антипараллельно, которым устанавливаются элементарные области без магнитного поля. Для железа например такими направлениями являются направления, параллельные главным осям куба кристалла, т. е. 100, 001 и 010. Без магнитного поля следовательно все элементарные области спонтанного намагничения располагаются по этим трем направлениям поровну, так что в каждом направлении половина областей направлена своими моментами в одну сторону, другая половина „смотрит“ в противоположную сторону. (Поэтому результирующий магнитный момент для всего металла и равен нулю.) Благодаря существованию такого направления легкого намагничения получается следующее.

При приложении внешнего поля, параллельного одному из этих направлений, достаточно очень малого напряжения поля, чтобы довести образец до насыщения, в некоторых случаях внешнее поле в 1 гаусс доводит образец до насыщения (рис. 93). В случае же, если поле направлено параллельно какому-нибудь другому направлению кристалла, которое не является направлением легчай-

шего намагничения, то значение намагничения в таких же слабых полях будет равно проекции намагничения насыщения I_0 по главному направлению кристалла на исследуемое направление. Так, в случае, если внешнее поле направлено по направлению (110) куба значение намагни-

чения при слабых полях будет равно $\frac{I_0}{\sqrt{2}}$

и по направлению (111) — $\frac{I_0}{\sqrt{3}}$. Это и бы-

ло обнаружено на опыте при исследовании намагничения монокристаллов железа Герлахом (см. главу о ферромагнетизме). Для нас сейчас важно то, что при намагничении монокристалла в направлении, не совпадающем с направлением „наиболее лег-

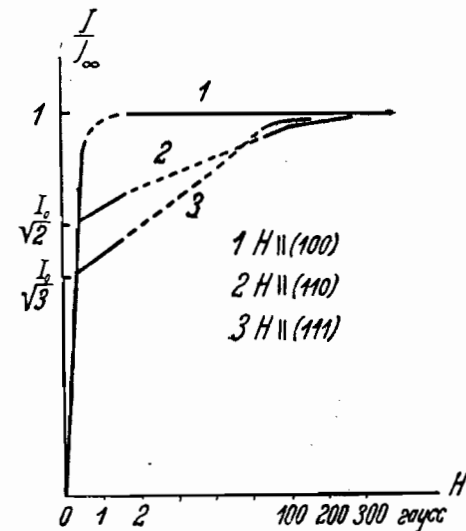


Рис. 93.

кого намагничения“, значению намагничения, дойдя при слабых полях до соответствующих значений $\frac{I_0}{\sqrt{2}}$ и $\frac{I_0}{\sqrt{3}}$

(110) и (111) весьма резко (крутая часть кривой рис. 93), далее до насыщения идет весьма медленно, т. е. насыщение наступает уже при весьма значительных полях (100—200 гаусс), как это следует из кривых рис. 93 (опыты Герлаха). Это обуславливается тем, что в этом случае мы имели дело с новым механизмом намагничения. Именно, пока намагничение быстро росло с полем (крутая часть нашей кривой), мы имели дело

с простым изменением знака ориентации спонтанных областей, но все по тем же трем главным направлениям кристалла; области, которые без поля были ориентированы поровну по шести направлениям кристалла (по каждому из трех направлений область может быть ориентирована по двум противоположным направлениям) теперь будут ориентированы по трем только направлениям. Происходит, так сказать, перекидывание областей с одного направления в прямо противоположное; при этом сама спонтанная энергия практически не меняется, ибо явление происходит при малых полях. Но когда уже такое „перекидывание“ произошло целиком (тогда как раз намагничение по соответствующим направлениям и будет равно $\frac{I_0}{\sqrt{2}}$ и $\frac{I_0}{\sqrt{3}}$), то при дальнейшем увеличении поля элементарным областям приходится выходить из положения наиболее легкого намагничения и поворачиваться до тех пор, пока они не станут все параллельно полю (насыщение), для этого требуются уже сравнительно высокие поля. Этот процесс уже сопровождается „нарушением“ спонтанного намагничения, при этом тратится энергия.

Вернемся теперь к интересующему нас вопросу о влиянии магнитного поля на сопротивление монокристалла.

Из рассмотренного нами только что процесса намагничения кристалла по разным направлениям непосредственно следует, что и изменение сопротивления при намагничении должно быть различным для разных взаимных направлений поля и кристаллических осей. Согласно высказанной выше точке зрения увеличение сопротивления происходит тогда, когда внешнее поле нарушает спонтанное намагничение, когда оно следовательно уменьшает спонтанную энергию, т. е. дело должно происходить так: пока внешнее поле и положение кристалла относительно этого поля таково, что поле еще не нару-

шает направления спонтанного намагничения, а только их перекидывает, и области остаются параллельными направлению легкого намагничения, никакого изменения сопротивления вообще не должно быть. Увеличение сопротивления под влиянием магнитного поля должно начаться тогда, когда магнитное поле начнет поворачивать области из их „естественного“ положения в направлении поля.

С этой точки зрения при намагничивании в направлении наиболее легкого намагничения (100, 010 или 001) (разумеется, направление тока предполагается все время параллельным магнитному полю) вообще не должно происходить изменение сопротивления,

ибо при этом под влиянием магнитного поля не происходит никакого поворота областей. При намагничении же других направлений изменение сопротивления должно начаться не сразу при самых малых значениях, а при достижении соответствующих значений намагничения.

Результаты исследования Уэбстера изменения сопротивления монокристаллов железа в продольном магнитном поле блестяще подтверждают изложенную общую точку зрения. (Не следует думать, что Уэбстер при своих измерениях руководствовался этими соображениями!) На рис. 94 приведены кривые, полученные Уэбстером. По оси абсцисс отложены значения намагничения и по

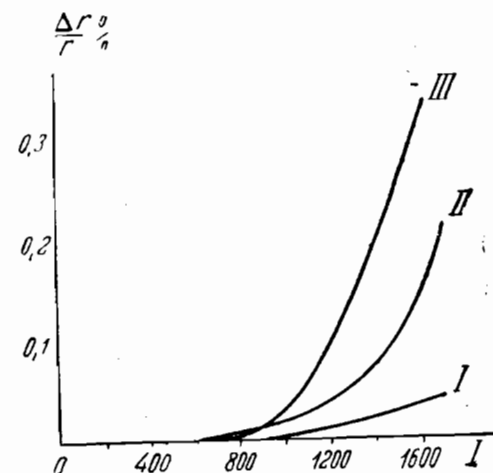


Рис. 94.

оси ординат соответствующие значения Δr . Значки, стоящие у кривых, обозначают направление кристаллической оси, параллельно которому производилось намагничение (и шел ток для измерения сопротивления). Из рисунка ясно видно, что действительно, для направления 100 (легкого намагничения) изменение сопротивления очень мало, почти равно нулю. А для остальных направлений изменение сопротивления начинается лишь при намагничениях, превосходящих определенную величину. Кривые зависимости Δr от I имеют обычный характер.

Если те же результаты нанести графически, отложив только по оси абсцисс квадраты I , то получается ряд прямых, изображающих зависимость Δr от I^2 .

Точки пересечения соответствующих прямых с осью абсцисс определяют собой значения I_0 для разных направлений. I_0 для направления 110 равно $\frac{I_{\max}}{\sqrt{2}}$, а для на-

вления 111 равно $\frac{I_{\max}}{\sqrt{3}}$ в полном согласии со сказанным выше. Именно, начиная со значения I_0 , при котором начинается нарушение спонтанного намагничения, поворот элементарных областей от направления легкого намагничения, — наблюдается увеличение сопротивления, пропорциональное квадрату намагничения, т. е. пропорциональное энергии намагничения.

51. Влияние температуры на изменение сопротивления ферромагнитных металлов в продольном магнитном поле. Исследование температурного хода интересующего нас эффекта также подтверждает высказанную точку зрения. Именно, при исследовании изменения сопротивления в продольном поле при разных температурах Герлах обнаружил, что с увеличением температуры изменение сопротивления в магнитном поле уменьшается, как

это видно из кривых рис 95. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют повышающимся температурам от комнатной (1) до 300° С (4). Из этих кривых видно, что при достаточно высокой температуре даже может измениться знак изменения сопротивления: вместо увеличения в магнитном поле происходит уменьшение (кривая 4). Эти факты очень хорошо укладываются в рамки той точки зрения, которая ранее была

высказана. В самом деле, чего мы должны ожидать при повышении температуры? С повышением температуры спонтанное намагничение, разумеется, уменьшается, тепловое движение молекул нарушает „порядок“, создаваемый молекулярным по-

лем. Решающим при этом является отношение между магнитной энергией μH , где μ — молекулярный магнитный момент, и энергией теплового движения kT , где k — постоянная Больцмана. Именно, при приложении внешнего поля H спонтанное намагничение, нарушенное температурой, „восстанавливается“. Чем ближе температура к температуре Кюри, тем сильнее будет сказываться влияние внешнего магнитного поля, ибо при достаточно высоких температурах (но ниже конечно температуры Кюри) магнитная энергия даже сравнительно слабого внешнего поля уже становится сравнимой с энергией спонтанного намагничения (при низких температурах внутримолекулярное поле, обуславливающее спонтанное намагничение, эквивалентно внешнему полю порядка

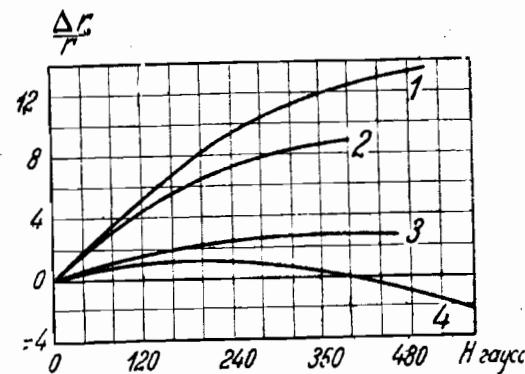


Рис. 95.

10^6 гаусс). Поэтому при повышении температуры внешнее поле, уже сравнительно слабое, должно вызвать увеличение спонтанного намагничивания, и, как следствие этого, уменьшение сопротивления металла, ибо, как было указано вначале, „порядок“ магнитных моментов в металле облегчает движение электронов в нем. Этим и объясняется ослабление эффекта увеличения сопротивления в магнитном поле, это происходит за счет появления другой части изменения сопротивления в поле, — уменьшения его. Отсюда становится понятным, почему при достаточно высокой температуре (300°C , кривая 4, рис. 5) при достаточно большом напряжении внешнего поля (около 360 гаусс) кривая зависимости $\frac{\Delta r}{r}$ от H меняет свой знак. Очевидно при этой температуре и этом поле соотношение между энергией спонтанного намагничивания и энергией внешнего поля таково, что под влиянием последнего происходит увеличение спонтанного намагничивания и следовательно уменьшение сопротивления.

52. Влияние поперечного магнитного поля на сопротивление ферромагнитных металлов. При исследовании влияния поперечного поля на сопротивление ферромагнитных металлов возникает одна существенная трудность. Необходимо учесть размагничивающее действие исследуемого образца. В самом деле: а priori легко установить, что изменение сопротивления в ферромагнитных телах определяется не внешним магнитным полем H , а намагничением $I = \frac{B-H}{4\pi}$, где B — индукция. Это же заключение следует из данных, касающихся исследования в продольном поле. Обычно исследуемые образцы представляют собой тонкие (сравнительно с длиной) проволоки, которые, будучи помещены в магнитное поле, намагничиваются в направлении, перпендикулярном оси проволоки (ток течет вдоль оси!). При таких условиях

размагничивающее действие концов весьма значительно, и эффективное поле, вызывающее индукцию B , отнюдь не равно измеряемому внешнему полю H . Это эффективное поле

$$H' = H - NI,$$

где H — измеряемое внешнее поле, которое было бы при отсутствии образца, I — намагничение образца, а N — так называемый размагничивающий коэффициент, определяемый геометрическими размерами образца. Для достаточно длинного по сравнению с диаметром образца N практически равно нулю и $H' = H$. Поэтому при исследовании сопротивления проволоки в продольном поле никаких дополнительных поправок вводить не требовалось. Иначе дело обстоит при исследовании в поперечном поле; здесь поправка на размагничивающее действие играет существенную роль. Однако поправку эту ввести не трудно. Как же в этом случае определить намагничение в интересующем нас направлении?

Для этого определяют зависимость индукции B образца в продольном поле от напряжения его H (измеряемого), помня, что в случае поперечного поля эффективное поле

$$H' = H - NI$$

и

$$B = H' + 4\pi I,$$

откуда

$$I = \frac{H - H'}{N};$$

$$B = H' + 4\pi \frac{H - H'}{N}. \quad (1)$$

При этом B и H' — величины, которые мы измерим в продольном поле, предполагаются неизменными и в случае перпендикулярного направления поля. Разумеется, эти рассуждения неприменимы к монокристаллам.

Величина же H — измеряемое нами внешнее поле, когда исследуемого образца нет. Таким образом, для того чтобы определить намагничение, еще недостает знания коэффициента N . Вообще говоря, N приходится специально определять на опыте, но в случае очень тонкой цилиндрической проволоки N вычисляется теоретически и оказывается равным 2π . Подставляя это значение N в (1), получаем:

$$B = H' + 2(H - H') = 2H - H',$$

а также

$$I = \frac{B - H'}{4\pi} = \frac{2(H - H')}{4\pi}.$$

Здесь H значительно больше H' , и мы можем пренебречь значением H' в окончательном выражении для B и I . Мы получаем, что в первом приближении B и I меняются пропорционально внешнему полю. Таким образом можно и в случае поля, перпендикулярного току, исследовать зависимость изменения сопротивления от индукции или намагничения.

Существенное отличие поведения ферромагнитного металла в поперечном поле от поведения его в продольном поле заключается в том, что в этом случае наблюдается уменьшение сопротивления металла при включении поля, тогда как в продольном поле, как мы видели, наблюдается увеличение сопротивления. Это замечательное обстоятельство, отличающее ферромагнитные материалы от всех остальных металлов, было подтверждено на многих образцах многими исследователями и является совершенно твердо установленным фактом крайне важного значения. Поэтому мы и указывали в начале этого параграфа, насколько нужно быть осторожным при экспериментальном исследовании вопроса с установкой образца по отношению к полю; необходимо поэтому

возможно точно установить образец параллельно или перпендикулярно полю в зависимости от того, какое явление мы хотим исследовать. При исследовании например в поперечном поле небольшая неправильность в установке тотчас вызовет появление продольной составляющей, которая, как мы уже теперь знаем, дает эффект обратного знака и может совершенно исказить результат.

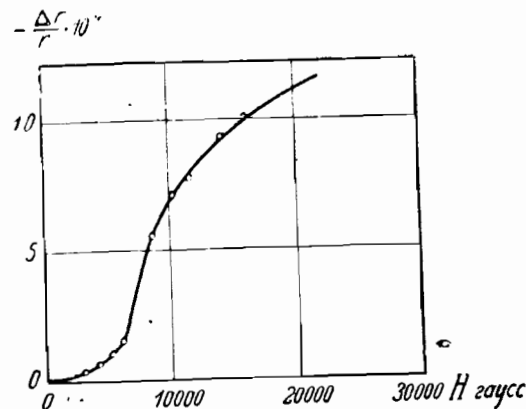


Рис. 96.

Это обстоятельство и было принято во внимание при исследовании влияния поля на сопротивление ферромагнитных металлов.

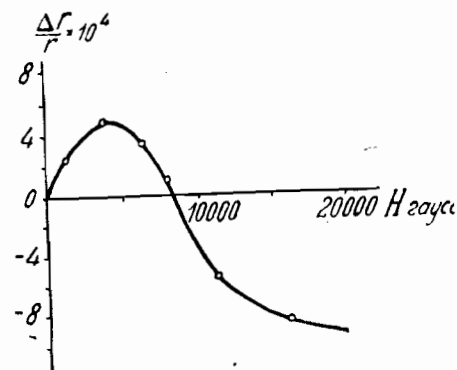


Рис. 97.

получили при исследовании в слабых поперечных полях некоторое увеличение сопротивления у железа, как это изображено на рис. 97, где по оси ординат

Результаты, полученные при этом, изображены графически на рис. 96, где по оси абсцисс отложены значения поля H , а по оси ординат отрицательные значения изменения сопротивления (отрицательное изменение соответствует уменьшению сопротивления). Некоторые исследователи

отложены положительные значения $\frac{\Delta r}{r}$, а по оси абсцисс напряжения поля. Возможно приписать это увеличение сопротивления в слабых полях ошибке опыта, неточной ориентации образца с током относительно поля, однако тщательные исследования Штирштадта (Stierstadt), проведенные недавно, показали, что такого рода максимум при слабых полях на самом деле имеет место.

Что касается температурной зависимости изменения сопротивления в поле, то здесь дело происходит обратное тому, что мы видели в случае продольного поля. Именно, если при продольном поле увеличение температуры вызывало уменьшение влияния магнитного поля на сопротивление (см. выше), то в случае поперечного поля, наоборот, повышение температуры вызывает усиление влияния магнитного поля на сопротивление; уменьшение сопротивления в данном поле растет с ростом температуры. При достаточно низких температурах Капица обнаружил у железа увеличение сопротивления в поперечном поле, тогда как при комнатных температурах магнитное поле у того же железа вызывало уменьшение сопротивления.

Все эти на первый взгляд противоречивые и парадоксальные данные легко приводятся в одну стройную систему, если исходить из той же точки зрения, которая была изложена при рассмотрении влияния продольного поля на сопротивление металлов. Оказывается, как это показал Герлах, оба эффекта — поперечный и продольный — не являются независимыми, но связаны друг с другом следующей формулой:

$$\Delta R = \alpha R_0^2 I_\infty^2 (\cos^2 \Theta - \cos^2 \varepsilon),$$

где Θ — угол между током и намагничиванием, а ε — угол между током и направлением спонтанного намагничивания. Полной атомной теории этих явлений еще нет, полу-

ченные формулы носят пока еще эмпирический характер, но уже одно приведение в систему, порядок всех многочисленных противоречивых на первый взгляд данных, есть существенный шаг вперед, облегчающий создание теории этих явлений.

53. Эффект Холла. В 1881 г. американский физик Холл открыл одно замечательное явление, которое, казалось, непосредственно должно было вытекать из классических формальных представлений электромагнетизма.

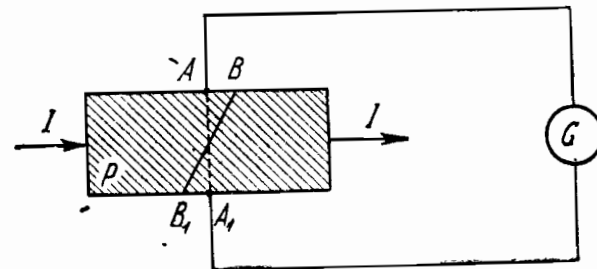


Рис. 98.

Явление заключается в следующем: если через пластинку P (рис. 98) пропустить электрический ток I в направлении, указанном стрелкой, то всегда можно найти такие две точки A и A_1 , потенциалы которых между собой равны, линия AA_1 явится тогда эквипотенциальной линией; соединив эти две точки с гальванометром, мы никакого отброса не заметим. Если затем поместить эту пластинку с электрическим током в магнитное поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к плоскости пластинки, то эквипотенциальная линия AA_1 повернется на некоторый угол и займет положение BB_1 , и следовательно между точками A и A_1 появится некоторая разность потенциалов, которую гальванометр G и обнаружит. Описанное явление и носит название явления Холла. Легко видеть, что наличие такого явления должно вытекать

из основных представлений электромагнетизма. В самом деле, электрический ток в пластинке необходимо считать равномерно распределенным по пластинке, что графически

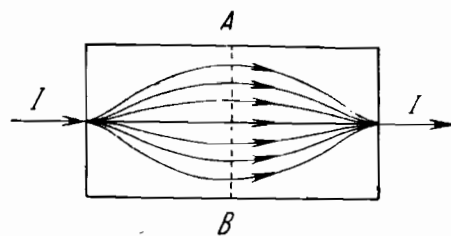


Рис. 99.

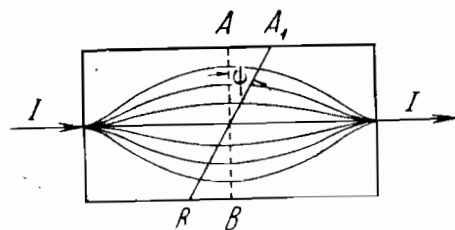


Рис. 100.

уже разность потенциалов между точками A_1 и B_1 станет равной нулю, между точками же A и B возникнет разность потенциалов E , которую мы и наблюдаем гальванометром.

Необходимость существования этого явления очевидна также с точки зрения классической электронной теории. По этой теории протекание тока вдоль нашей пластинки означает наличие потока движущихся отрицательно заряженных электронов. При помещении пластинки в магнитное поле, направленное перпендикулярно к движению электронов, последние должны отклониться так, что часть их приблизится к одной из боковых сторон пластинки, которая окажется отрицательно заряженной, тогда как противоположная симметрично расположенная сторона

может быть изображено линиями (рис. 99), симметрично проведенными вдоль пластинки; при этом разумеется эквипотенциальная линия AB симметрично расположена по отношению к пластинке.

При включении же перпендикулярного к пластинке поля эта эквипотенциальная линия повернется на некоторый угол ψ и займет положение A_1B_1 (рис. 100), и тогда

будет заряжена положительно и между ними появится разность потенциалов.

Знак этой разности потенциалов, согласно указанным представлениям о природе эффекта Холла, не должен разумеется зависеть от материала пластинки и должен каждый раз определяться правилом Ампера для отклонения тока в магнитном поле. Для определения знака эффекта (направления получающейся разности потенциалов) на рис. 101 показаны знаки разности потенциалов на пластинке, которые должны иметь место при разных направлениях первичного тока I и направления поля.

Однако при ближайшем изучении этого явления на опыте сразу сказалась недостаточность такого рода элементарных представлений в роде тех, которые были приведены выше. Причиной этого является знак появляющейся разности потенциалов Холла. Как показывают многочисленные опыты, сделанные над различными металлами, дело обстоит так, что приблизительно половина существующих металлов имеет нормальный знак электродвижущей силы Холла, а другая половина имеет знак противоположный. Уже это одно обстоятельство показывает, что на самом деле эффект Холла не является столь простым, как это на первый взгляд кажется, но что это

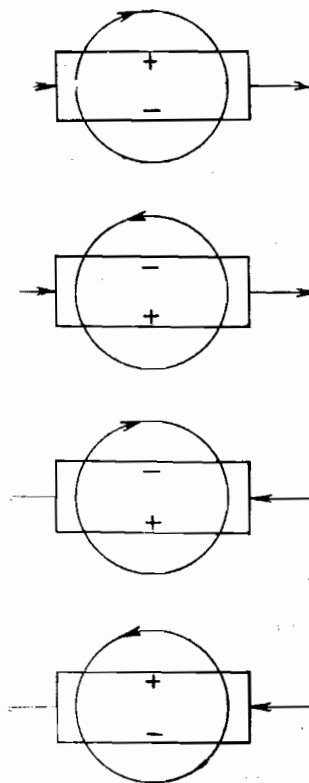


Рис. 101.

явление глубоко связано с механизмом прохождения электрического тока через металл и со строением металла вообще. Благодаря этому, вот уже на протяжении свыше полустолетия интерес физиков не ослабевает к этому явлению, и, несмотря на огромное количество как экспериментального, так и теоретического материала, накоплен-

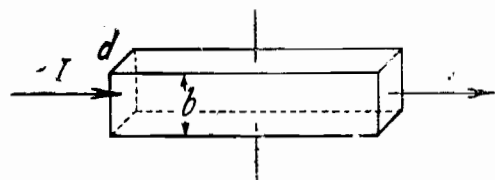


Рис. 102.

ного в этой области, вопрос об эффекте Холла и в настоящий момент является одним из актуальнейших вопросов физики металлов.

а) Определение электродвижущей силы при эффекте Холла, постоянная Холла. Величина электродвижущей силы Холла вычисляется по следующей формуле:

$$E = RHjb, \quad (1)$$

где E — искомая электродвижущая сила, выраженная в электромагнитных единицах; H — напряжение магнитного поля; j — плотность тока, протекающего по пластинке, b — ширина пластинки и R — коэффициент пропорциональности, являющийся материальной константой. Этот коэффициент R представляет собою поперечную разность потенциалов, появляющихся в пластинке шириной в 1 см при прохождении через нее тока плотностью в 10 А на 1 см² и при напряжении поля в 1 гаусс.

Формула (1) легко получается из следующих элементарных соображений. Магнитная сила, отклоняющая электрон, равна evH , где v — скорость электрона, эта сила в равновесном состоянии должна компенсироваться электрической силой, вызванной появлением отклоненных электронов, которая, очевидно равна $\frac{Ee}{b}$; следовательно

$evH = \frac{E}{b}e$; и $E = bvH$; но $v = \frac{j}{ne}$ (ибо $j = nev$), где n — концентрация; откуда, $E = \frac{1}{ne} Hjb$. Очевидно

$$R = \frac{1}{ne}. \quad (2)$$

Величина R носит название коэффициента Холла или постоянной Холла. Часто формулу (1) представляют в другом более удобном виде. Именно, если вместо плотности тока j ввести в рассмотрение весь ток I , протекающий по пластинке, то из рис. 102 явствует, что $j = \frac{I}{bd}$, где b — поперечному ширина пластинки, а d — толщина последней. Тогда для электродвижущей силы Холла E получаем выражение:

$$E = R \frac{HI}{d}, \quad (1a)$$

где I — весь ток, протекающий по пластинке. В таком виде эта формула чаще всего и встречается. Знак коэффициента R определяется на основании того, что было указано в предыдущем параграфе. Если вторичная разность потенциалов имеет знак, соответствующий рис. 101, тогда мы приписываем коэффициенту Холла положительный знак, и наоборот.

Из формулы (1) или (1a) ясно следует, что с изменением направления поля или направления тока вторичная (холловская) разность потенциалов также должна менять знак. Это обстоятельство является весьма существенным при экспериментальном исследовании эффекта Холла, ибо позволяет легко отличить истинный эффект от всяких побочных эффектов, которые разумеется не обязаны менять своего знака при изменении направления поля или тока.

Контролем того, что мы действительно имеем дело

с эффектом Холла, а не измеряем какое-нибудь побочное явление, служит то обстоятельство, что при изменении направления поля или тока вторичная разность потенциалов меняет только свой знак, сохраняя при этом абсолютную величину.

б) Общие замечания к вопросу об экспериментальном исследовании эффекта Холла. Со времени открытия явления Холла (1879 г.) до настоящего времени количество исследований по этому вопросу перевалило за тысячу, и несмотря на это до сих пор вопрос еще не выяснен сколько-нибудь определенно. Последнее обстоятельство усугубляется еще тем, что экспериментальные результаты, полученные различными многочисленными исследователями, часто исключают друг друга. Явление, отмеченное одним исследователем, через короткий промежуток времени опровергается другим для того, чтобы еще через короткое время оно было уже подтверждено третьим.

Такое положение сильно затрудняет теоретическое истолкование явления, которого поэтому к настоящему времени мы почти не имеем. Причина всему этому по видимому лежит в том, что влияние магнитного поля на процесс прохождения электрического тока в очень сильной степени зависит от малейших ненормальностей, малейших особенностей, ничтожных загрязнений, которые присущи исследуемому материалу. Всякого рода аномалии, примеси и т. д. влияют на эффект магнитного воздействия при прохождении электрического тока еще более в сильной степени, нежели на самую электропроводность данного металла. Поэтому совершенно естественно, что различные исследователи, не обращая должного внимания на эту сторону дела, не приняв самых тщательных мер предосторожности могли получить столь разноречивые данные. Отсюда ясно, как осторожно нужно действовать, какой критический подход нужен

при использовании огромного экспериментального материала, которым мы в настоящее время располагаем. Мы попытаемся в этой главе дать те основные явления, которые могут рассчитывать с большой вероятностью на достоверность, и постараемся выделить все „аномалии“, (так мы будем называть явления, которые не укладываются в общую схему явления). Как известно, „аномалия“ всегда представляет больший интерес для исследователя, нежели нормальное явление. Первое помогает иногда вскрыть новые стороны явления и тем дополнить общую картину явлений или в корне ее изменить.

54. Экспериментальные методы определения постоянной R . Экспериментальному исследованию подлежит разумеется постоянная R , являющаяся характерной константой вещества. Она легко определится, если измерить электродвижущую силу E , силу тока I , напряжение поля H и толщину пластинки d . Методы определения последних трех величин настолько обычны и просты, что на них останавливаться не имеет смысла. Остановимся лишь на методах измерения электродвижущей силы E .

Прежде всего выясним на численном примере величину тех электродвижущих сил, которые подлежат измерению при исследовании эффекта Холла. Для большинства металлов коэффициент Холла составляет величину порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ абс. ед., например, если проделывать опыт с пластинкой меди, для которой $R = -5 \cdot 10^{-4}$; взяв толщину пластинки 0,01 см и пропустив через нее ток в 1 ампер, мы в магнитном поле в 10 000 гаусс (нормальное значение напряжения поля, которым мы располагаем в лабораторных условиях) получим электродвижущую силу:

$$E = \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^4 \cdot 0,1}{10^{-2}} = 50 \cdot 10^{-8} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ вольт,}$$

т. е. обычно приходится иметь дело с весьма малыми электродвижущими силами. Для измерения их, вообще говоря, годится любая схема, приспособленная для измерения малых электродвижущих сил, но практикой многочисленных исследований эффекта Холла выработаны уже весьма удобные специально приспособленные схемы для измерений.

Первоначально примененная Холлом схема для измерения эффекта сохранилась в основных чертах и до

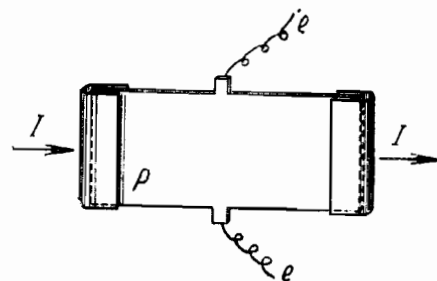


Рис. 103.

настоящего времени. Заключается она в следующем (рис. 103). Пластина P из исследуемого материала укрепляется на изолирующей подкладке, например на стекле, эбоните или слюде, и помещается между полюсами электромагнита, который создает достаточно однородное в пределах пластинки поле. Пластина снабжена двумя первичными электродами, к которым подводится первичный ток I , и двумя вторичными электродами e, e , между которыми в магнитном поле возникает разность потенциалов, подлежащая измерению. Для измерения этой разности потенциалов можно электроды e, e приключить непосредственно к гальванометру или электрометру, или же к соответствующему компенсационному аппарату. Положение вторичных электродов e, e должно быть таковым, чтобы без магнитного поля они находились на эквипотенциальной линии, т. е. чтобы разность потенциалов между ними при отсутствии магнитного поля равнялась нулю. Это существенно потому, что в противном случае, при включении магнитного поля, ток, протекающий в гальванометре (или другом приборе),

изменится не только от наличия эффекта Холла, но и от того, что сопротивление металла между точками e, e изменится (см. предыдущую главу). Практически трудно так смонтировать вторичные электроды, чтобы они в точности помещались на эквипотенциальной линии, поэтому

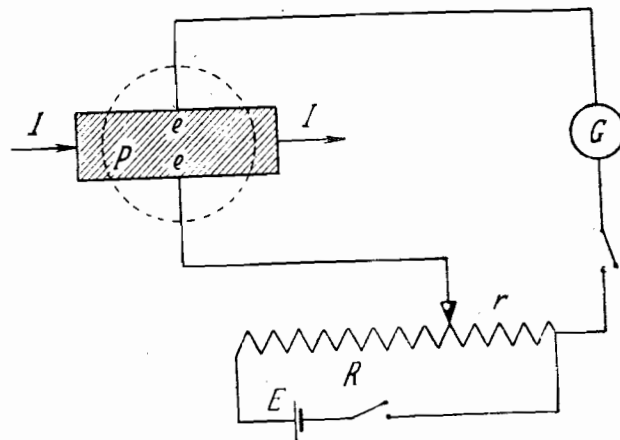


Рис. 104.

при включении первичного тока всегда между точками e, e будет существовать небольшая разность потенциалов. Последнюю рекомендуется перед включением магнитного поля скомпенсировать посторонним источником электродвижущей силы и только тогда включить магнитное поле и наблюдать соответствующий отброс гальванометра или разность потенциалов, компенсирующую его. Компенсационная схема, весьма употребительная при измерениях эффекта Холла, приведена на рис. 104.

Здесь P — пластинка из исследуемого вещества, по которой протекает первичный ток I (пунктиром показано магнитное поле, направленное перпендикулярно к чертежу). Разность потенциалов, имеющаяся между точками при отсутствии магнитного поля, обусловленная асиммет-

ричным расположением последних, компенсируется батареей E через потенциометр R . Этим же потенциометром, который должен быть выбран по возможности прецизионным, можно компенсировать и измерять вторичную разность потенциалов при включении магнитного поля. Такая схема удобна тем, что здесь можно в широких пределах варьировать сопротивление r , включенное в цепь гальванометра, соответствующим подбором R и E и следовательно добиться наивыгоднейших условий работы гальванометра. Можно воспользоваться конечно любой другой компенса-

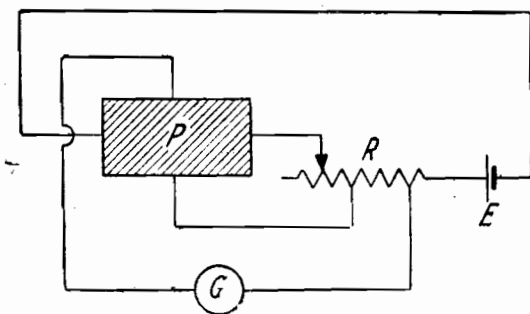


Рис. 105.

ционной схемой, но указанная схема достаточно проста и вместе с тем достаточно точна и чувствительна.

Для того чтобы в указанной схеме компенсация разности потенциалов, вызванной асимметрией вторичных электродов, не нарушалась при изменении силы первичного тока, удобно компенсирующую разность потенциалов брать от того же первичного тока, как показано на рис. 105, где для компенсации вторичной разности потенциалов использовано падение потенциала на реостате, включенном в цепь первичного тока. Ясно, что при увеличении силы первичного тока, во столько же раз увеличивается и падение потенциала, служащее для компенсации вторичной разности потенциалов. Установ-

ленная компенсация при какой-нибудь силе первичного тока не будет меняться при изменении последнего.

Несколько отличается от обычных способов измерения метод Р и г и (Righi). При этом методе (рис. 106) первичный ток I , протекающий по пластинке P , разделяется на две части благодаря вырезу в пластинке, каждая из которых пропускается через катушку дифференциального гальванометра. Сопротивления r_1 и r_2 устанавливаются так, чтобы токи, протекающие через обе катушки гальванометра при отсутствии поля, были равны между собой, и

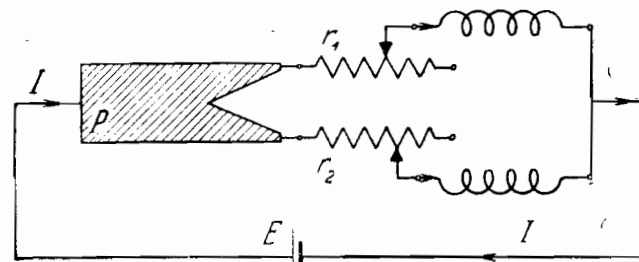


Рис. 106.

чтобы следовательно гальванометр не отклонялся при этом. Тогда при включении магнитного поля, в одной из частей цепи ток увеличится за счет появления дополнительного тока, обусловленного эффектом Холла. Легко видеть, как это и показал Эттинггаузен (Ettinghausen), что при применении такого метода измеряется лишь половина истинного эффекта Холла.

Можно также измерять эффект Холла при переменном токе, причем при постоянном магнитном поле вторичная разность потенциалов (Холла) также будет переменной. Но малые разности этих потенциалов нельзя измерить, ибо предельная чувствительность гальванометров переменного тока значительно ниже чувствительности гальванометров для постоянного тока. Поэтому при необходимости измерения эффекта Холла при пере-

менном первичном токе применяют и переменное магнитное поле, тогда разумеется вторичная разность потенциалов окажется постоянной и измеряется обычным способом. Для этого первичный ток пластинки проходит одновременно через обмотку электромагнита, создающую магнитное поле.

При измерениях эффекта Холла необходимо еще принять ряд предосторожностей, чтобы избежать возникновения ряда термоэлектрических эффектов, обусловленных изменением температуры. Между прочим необходимо обеспечить достаточную длину исследуемой пластинки, чтобы вторичные электроды не оказались слишком близки к электродам, подводящим ток, для того чтобы распределение тока (первичного) по пластинке было достаточно однородным, чтобы воздействуемая магнитным полем часть пластинки имела одинаковую плотность тока. И действительно, Холл, исследовавший влияние размеров пластинки на величину эффекта в ней, обнаружил, что при слишком коротких пластинках величина R оказывается несколько меньше, нежели для длинных пластинок. Ниже приведена эта зависимость.

$$l \text{ (см)} = 0,5; 1,0; 2; 3; 4; 4,8;$$

$$R = 500; 514; 646; 683; 695; 705.$$

Ширина пластинки при этом сохраняла значение 2 см. Таким образом, уже при отношении длины к ширине, близком к двум, величина эффекта Холла уже от дальнейшего увеличения длины пластинки практически не меняется.

55. Результаты исследования эффекта Холла в металлах. Здесь мы будем говорить о всех металлах, за исключением Bi, As, Sb (V группа периодической системы) и ферромагнитных металлов, речь о которых будет ниже в специальных параграфах.

Результаты измерения эффекта Холла для разных металлов приведены в таблице XXVIII.

Таблица XXVIII.

Значение коэффициента Холла R чистых металлов.

Название элемента	Температура	H	R	Название элемента	Температура	H	R
Алюминий	20°K	—	— 0,000248	Палладий	20°С	5 800	— 0,000695
	291°K	—	— 0,00039	То же			
Бериллий	комн.	—	+ 0,0034	насыщен.			
Висмут	4,25°K	1 000	— 86,3	водородом	20°С	20 300	— 0,000754
	293°	4 000	— 6,33	Платина	20°K	—	— 0,000199
Вольфрам	24°С	—	+ 0,00118		20°С	—	— 0,000127
Железо	20°	—	+ 0,00144		1325°С	5 300	— 0,000271
Золото	18°С	6 290	+ 0,0108	Свинец	2,8°K	11 300	+ 0,00013
	14,5°K	—	— 0,000982		4,25°K	11 300	+ 0,00018
Индий	24°С	—	— 0,000073		20°С	11 400	+ 0,00009
Иридий	20°С	—	+ 0,0004	Серебро	20°С	—	— 0,000897
Кобальт	24°С	4 400	+ 0,00161		2,8°K	11 300	— 0,0016
Кадмий	20°С	12 370	+ 0,00055		4,25°K	11 300	— 0,0016
	14,5°K	11 800	+ 0,00191	Сурьма	20°С	4 080	+ 0,192
Кремний	18,7°С	6 150	+ 120		20°K	—	+ 0,152
Литий	24°С	—	— 0,00170	Таллий	24°С	—	+ 0,00024
Магний	20°С	7 390	— 0,00094	Тантал	24°С	—	+ 0,0010
Марганец	—	—	— 0,00093	Теллур	20°С	—	— 500,0
Медь	14,5°K	—	— 0,000656	Углерод			
	17°С	—	— 0,000492	(графит)	14,5°K	11 800	+ 1,52
Никель	18°С	6 290	— 0,0125		290°K	11 800	+ 0,74
	20°K	—	— 0,00152	Церий	24°С	—	+ 0,00192
	4,25°K	11 300	< 0,00001	Цинк	20°С	от	
	2,8°K	11 300	< 0,00001			5 000	+ 0,0004
Олово	комн.	4 970	— 0,0004			до	
						11 000	
	4,25°K	11 300	+ 0,000098		400°С	5 400	+ 0,000534

Для того чтобы правильно оценивать табличные данные, необходимо разумеется знать условия, при которых измерения производились, и, кроме того, влияние различных внешних факторов на результат измерения. Мы сейчас займемся вопросом о влиянии внешних воздействий на эффект Холла в металлах.

а) Влияние примесей на эффект Холла. Это влияние необходимо прежде всего рассмотреть, если только мы хотим сравнивать данные различных авторов. К сожалению, систематических исследований по этому вопросу не существует, тем не менее из случайных работ, которые были сделаны, можно вывести заключение, что наличие примесей, даже небольших, в металле уже вызывает довольно заметные изменения коэффициента R . В некоторых металлах, например кремнии, это влияние особенно велико. При загрязнении кремния ничтожным количеством железа коэффициент R меняет свой знак, причем заметим, что знак коэффициента у кремния и железа положительный. Далее известно, что очень велико влияние посторонних примесей на коэффициент Холла у полупроводников. Вообще говоря, при исследовании эффекта на металлах необходимо обращать серьезное внимание на степень чистоты данного образца.

б) Влияние магнитного поля и тока. Поставленный вопрос сводится собственно к тому, является ли коэффициент R в действительности постоянным? Зависит ли коэффициент Холла при всех прочих равных условиях от напряжения поля или нет?

Если исключить пока из рассмотрения те металлы, о которых говорилось выше, то можно сказать с большой степенью точности, что коэффициент Холла R от поля не зависит, и разность потенциалов Холла меняется строго пропорционально напряжению поля так, как это следует из формулы (1).

Точно такая же зависимость коэффициента Холла от

плотности тока. При тех плотностях тока, с которыми обычно приходится иметь дело, R не зависит от тока, и следовательно электродвижущая сила Холла строго пропорциональна силе первичного тока.

с) Влияние температуры на эффект Холла. Для большинства металлов эффект Холла очень мало зависит от температуры и только для кадмия температурный коэффициент эффекта Холла весьма велик. При понижении температуры от комнатной температуры до $T = 14,5^\circ$ коэффициент R увеличивается в 3-4 раза. Причина этого неизвестна.

д) Знак коэффициента R . Наиболее неясным в результатах исследования эффекта Холла на различных металлах остается его знак. Как уже было указано в начале главы, классические примитивные представления об эффекте Холла требуют определенного знака для всех веществ при данном направлении поля и тока. На самом деле, как это видно из таблицы XVI, приблизительно половина металлов имеет знак нормальный (отрицательный), другая половина имеет знак коэффициента Холла противоположный. Это обстоятельство тем более затрудняет понимание процесса, что ни в какой связи с положением данного металла в периодической системе знак у коэффициента не стоит. Не удастся также установить связь между знаком коэффициента R с другими физическими свойствами данного элемента. Разные попытки, которые в этом направлении делались, не увенчались успехом. В этом вопросе как будто царит элемент случайности, с чем, вообще говоря, довольно трудно примириться. Ниже при рассмотрении теории явления мы к этому еще вернемся.

е) Порядок величины коэффициента. Если обратить внимание на численные значения для R , приведенные в таблице, то легко обнаружить, что большинство металлов имеет коэффициент Холла приблизительно

одного и того же порядка величины от 5×10^{-3} до 5×10^{-4} . Этого же порядка величины приходится ожидать, если вычислить коэффициент Холла из формулы $R = \frac{1}{ne}$ (стр. 307). Если положить $n \approx 6 \times 10^{22}$, то $R \approx 1 \times 10^{-3}$ CGSM. Лишь небольшая группа металлов (свинец, олово, ртуть и др.) выпадают из этого порядка; у них коэффициент R значительно меньше. Если вспомнить, что как раз эти металлы являются сверхпроводниками, то станет ясным, что существует вполне определенная корреляция между эффектом Холла в данном металле и тем фактом, что этот металл — сверхпроводник. Подробнее об этом см. главу о сверхпроводимости.

56. Эффект Холла в висмуте и других металлах той же группы. Вскоре после открытия Холлом своего эффекта (на золоте) Риги (Righi) нашел в 1883 г., что этот эффект в висмуте в несколько тысяч раз больше, нежели в золоте. С тех пор исследование этого эффекта в Bi явилось предметом самых тщательных исследований многочисленных авторов. Оказалось, что у Bi наряду с аномально большим значением коэффициента R явление вообще протекает значительно сложнее, нежели в остальных металлах. Как всякая аномалия, эта аномалия у висмута вызвала естественно больший интерес у физиков, нежели более или менее нормально протекающее явление в остальных металлах. Больше половины всех вообще исследований по эффекту Холла посвящено именно висмуту. Несколько позже был обнаружен и аномально большой эффект Холла у мышьяка и сурьмы, стоящих в той же группе периодической системы. Именно при исследовании висмута сказались те противоречия, которые существовали между данными различных исследователей, о которых упоминалось в начале главы.

Влияние внешних факторов на коэффициент R в висмуте наиболее резко выражено, как это мы сейчас

увидим, и поэтому на тщательное изучение этих влияний было затрачено много труда различными исследователями.

Прежде всего знак коэффициента R отнюдь не является определенным и неизменным, а зависит от степени чистоты, от кристаллической структуры и т. д. Однако при более или менее нормальных температурах в достаточно чистом образце поликристаллического висмута коэффициент R отрицательный. Что же касается величины этого коэффициента R , то не в пример остальным металлам он зависит от напряжения поля, и зависимость электродвижущей силы Холла от поля уже не получается линейной. Это обстоятельство иллюстрируется кривыми рис. 107 и 108, представляющими зависимость электродвижущей силы E от поля H и рассчитанную на основании этого зависимость коэффициента R от H .

Из этих кривых явствует, что понятие о постоянной Холла R для висмута отпадает; эта „постоянная“ зависит от поля, уменьшаясь с увеличением поля. Это указание носит лишь общий, качественный характер, что касается численных значений коэффициента R , полученного разными исследователями, то они сильно разнятся друг от друга. В таблице XXIX приведены дан-

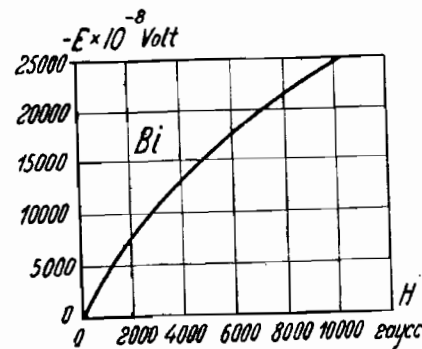


Рис. 107.

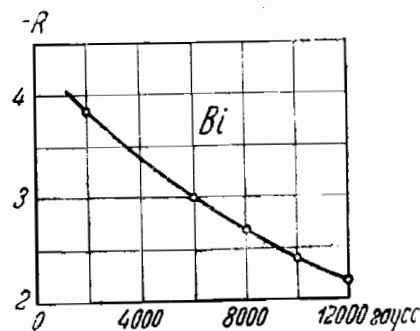


Рис. 108.

ные различных исследователей для коэффициента Холла в висмуте.

Из этой таблицы ясно видно, насколько значительны

ТАБЛИЦА XXIX

Значение коэффициента R для висмута.

Исследователь	Напряжения поля в гауссах					
	2000	3000	4000	5000	6000	11 000
Эттинггаузен и Нернст . . .	~ 10	~ 9	—	—	7,14	4,95
Барлоу (Barlow)	3,8	—	3,3	—	3,0	2,3
Лаундс (Lownds)	—	—	—	—	—	—
крист. осн	11,8	11,3	—	10,3	—	—
⊥ "	10,4	10,1	—	9,02	—	—
Цан (Zahn)	—	3,1	—	—	2,76	2,19
Крэг (Craig)	—	25	29	—	—	—

количественные расхождения для величин R , измеренных различными авторами даже при одном и том же поле.

Но во всяком случае и в этом сходятся результаты всех исследователей, коэффициент R у висмута имеет резко выраженную зависимость от поля. Крэг (1926 г.) исследовал эффект Холла у висмута как при весьма слабых полях, так и при обычных полях. При этом исследуемая пластинка была весьма тонкой: около 0,012 мм толщиной. Такая пластинка получалась весьма простым способом. Слюдавая пластинка, тщательно вычищенная, погружалась в расплавленный висмут и затем медленно вытягивалась оттуда. При этом на слюде остается весьма тонкий равномерный по толщине слой висмута, к которому потом присоединялись электроды и производились измерения.

Результаты измерений на такой пластинке показали, что при достаточно слабых полях приблизительно до 20 гаусс коэффициент R остается постоянным, а

дальше начинает возрастать (у других авторов, как видно из таблицы XXIX, этот эффект убывал). Нужно отметить, что измерения при слабых полях значительно затрудняются тем, что при этом уже существенную роль играют всякого рода рассеянные поля, которые неминуемо всегда существуют в лаборатории, и влияния, которые трудно учитывать. Чтобы закончить вопрос о влиянии поля на коэффициент R , отметим еще, что в противовес обычным металлам величина электродвижущей силы E при изменении направления поля (но при сохранении его величины) несколько меняется. Аналогичное поведение показывает и сурьма в магнитном поле; только эти аномалии несколько менее резко выражены.

г) Зависимость от температуры. Температурная зависимость R у висмута весьма значительна. Наиболее подробное исследование по этому поводу было проделано Бекманом (Beckman) в Лейдене, который обнаружил, что коэффициент R висмута сильно возрастает при понижении температуры. Зависимость R от температуры для Bi (рис. 108) описывается экспоненциальным уравнением вида

$$R = R_0 e^{-\alpha/T}$$

При весьма низких температурах, около — 190°С, наблюдается совершенно новое явление: коэффициент R у висмута меняет свой знак, причем такого рода изменение знака имеет место для кристаллической пластинки, и не наблюдается для пластинки, приготовленной из пресованного порошка висмута.

Последнее обстоятельство показывает, что строение исследуемого металла оказывает существенное влияние на эффект Холла.

Проследим поэтому, как меняются все эффекты в зависимости от кристаллической структуры. Все изложенное выше касалось поликристаллических образцов.

Можно было думать, что все аномалии исчезнут, если только перейти к исследованию монокристаллов, однако, как мы сейчас увидим, надежды только частично оправдались.

h) Эффект Холла в монокристаллах. Прежде всего выяснилось, что коэффициент R меняется в зависимости от того, находится ли поле параллельно главной кристаллической оси или перпендикулярно последней. Фан-Эвердинген (Van-Everdingen) исследовал монокристаллические пластинки при различных углах между направлением поля и направлением кристаллической оси. Найденная им зависимость коэффициента R от угла α между направлением оси и направлением поля выражается следующей формулой:

$$R = R_{\parallel} \cos^2 \alpha + R_{\perp} \sin^2 \alpha.$$

Кроме того, различные значения коэффициента Холла получаются в зависимости от того, пускается ли первичный ток параллельно кристаллической оси или перпендикулярно к ней. Благодаря наличию указанных свойств кристаллов удается разъяснить то неприятное явление, о котором говорилось выше, когда при изменении направления поля величина электродвижущей силы хотя и меняет свой знак, но не сохраняет при этом свою величину. Повидимому эту странность, своего рода диссимметрию, необходимо приписать тому обстоятельству, что разные части исследуемой пластинки различно ориентированы по отношению к магнитному полю, и следовательно их коэффициенты Холла различны.

К сожалению очень трудно из анализа результатов, полученных для висмута, делать какие-либо обобщающие выводы. Здесь трудно отделить, что является побочным фактом и что в этом хаосе определяется природой вещей. Очень вероятно, что много эффектов, кажущихся нам странными, в действительности имеют весьма глубо-

кие основания, связанные с механизмом процесса, но, с другой стороны, возможно, что они объясняются недостаточной степенью чистоты исследуемых образцов, тем более, что очень хорошо известно, насколько значительно влияние даже небольших примесей на эффект Холла вообще и в висмуте в особенности.

57. Явление Холла в ферромагнитных металлах. Как и в остальных электрических явлениях, ферромагнитные металлы должны быть выделены в особую группу. У них характер явления не только количественно, но и качественно другой.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию эффекта Холла в ферромагнитных металлах (железо, никель, кобальт), результаты их ничтожны, потому что большинство авторов исследовало этот эффект в зависимости от внешнего поля, как и для других металлов. Тогда как а priori понятно, что в ферромагнитных металлах эффект Холла должен был бы определяться не внешним полем, а намагничиванием. И действительно, большинство исследований, посвященных этому вопросу, привело к тому результату, что для зависимости электродвижущей силы Холла от внешнего поля наблюдается насыщение при некотором поле и при дальнейшем увеличении поля она перестает зависеть от поля, как это например явствует из кривых рис. 109.

Таким образом экспериментально подтверждается тот факт, что эффект Холла отнюдь не определяется внеш-

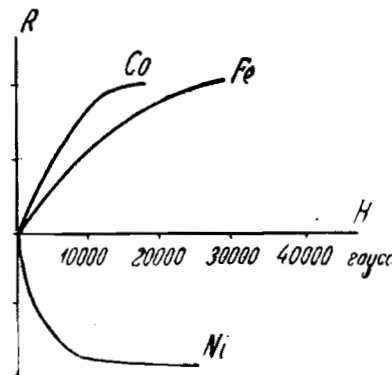


Рис. 109.

ним полем, но должен зависеть от намагничивания или быть может от индукции. Но соответствующий пересчет из экспериментальных данных невозможен, ибо во всех опытах остаются неизвестны размагничивающие коэффициенты пластинок, а, как известно, для пластинок этот коэффициент очень велик. И лишь недавно (в 1930 г.) американский физик Пюх (Pugh) сумел избежать этой ошибки и в действительности определил эффект Холла для ферромагнитных металлов в зависимости от намаг-

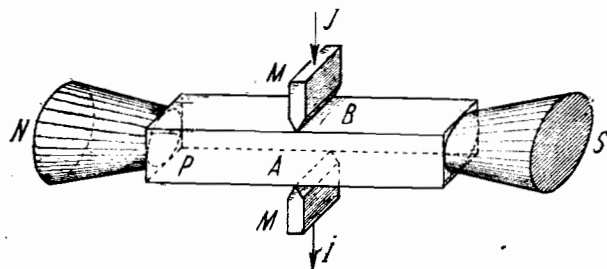


Рис. 110.

ничения. Для этого пришлось сконструировать несколько необычный прибор для измерения эффекта Холла.

Пришлось отказаться от пластинки, на которой обычно исследуют эффект Холла, и применить установку, указанную схематически на рис. 110.

Здесь P — стержень, сделанный из исследуемого материала, замыкающий магнитную цепь, образованную полюсами NS электромагнита, MM — два ножа, которые прижаты к граням стержня, через которые подводится электрический ток I , играющий роль первичного тока. При таких условиях „пластинка“ образуется направлением тока, идущего от ножей. Вторичные электроды очевидно необходимо поместить на двух поперечных гранях параллелепипеда P (A и B). При такой установке, как это легко сообразить, ошибки, указанные выше, легко устранимы. В самом деле, на этой установке легко измерить

намагничивание при помощи катушки, надетой на исследуемый стержень, и баллистического гальванометра, причем в виду того, что магнитная цепь замкнута, измерение намагничивания может быть произведено точно, размагничивающего действия концов принимать во внимание не приходится. Таким образом следовательно можно получить достаточно точно зависимость между электродвижущей силой Холла и намагничиванием.

Результаты, полученные указанным способом, приведены на кривой рис. 111, где по оси абсцисс отложено намагничение, или, точнее, 4π , умноженное на намагничение, а по оси ординат соответствующие электродвижущие силы Холла. Из этой кривой

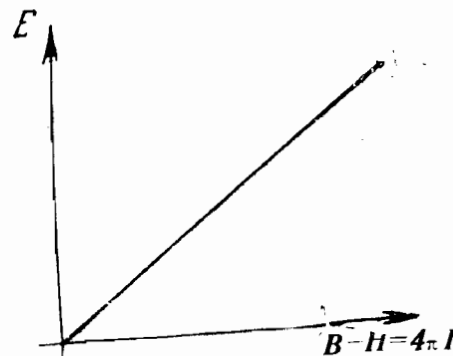


Рис. 111.

явствует, что электродвижущая сила Холла строго линейно меняется с намагничиванием, и что следовательно не внешнее поле определяет собою эффект Холла в металле и не то поле, которое имеет место внутри него (B), а намагничение. Формула (1) § 53 для электродвижущей силы Холла должна в соответствии с этим быть несколько видоизменена, именно, она должна быть написана в следующем виде:

$$E = \frac{Ri}{d}, \quad (1)$$

где E — электродвижущая сила Холла, появляющаяся на вторичных электродах, I — намагничение образца и i — сила первичного тока. Эта формула, вообще говоря, спра-

ведлива и для остальных неферромагнитных тел, если принять во внимание, что в неферромагнитных телах намагничение пропорционально полю. Таким образом при определении коэффициента Холла R для ферромагнитных тел нужно пользоваться указанной здесь формулой (1).

Что касается знака коэффициента Холла, то известно, что у железа и кобальта он положительный, а у никеля отрицательный. Обстоятельство весьма странное, если принять во внимание, что железо, кобальт и никель стоят рядом в одной группе периодической системы, все ферромагнитны и т. п.

Замечательно ведет себя сплав железо-никель (приблизительно 78,1%Ni), так называемый пермаллой (Permalloy). Эффект Холла в нем исследовал Смес (A. W. Smith), который, следуя примеру (дурному) других исследователей, изучал электродвижущую силу Холла в зависимости от внешнего поля, а не от намагничения, как нужно делать. Однако некоторые его результаты представляют существенный интерес. Прежде всего замечательно то, что при некотором достаточно большом поле знак эффекта Холла в пермаллое меняется на обратный. До поля в 11 000 гаусс знак эффекта положителен, как у железа, выше этого поля эффект Холла меняет свой знак и становится отрицательным. Кроме того, при исследовании пермаллоя обнаружилась странная дисимметрия. Электродвижущая сила (вторичная) не меняла своего знака при изменении направления поля и меняла лишь свою величину. Истинный коэффициент Холла вычислялся как алгебраическое среднее из данных при прямом и обратном направлении поля. Типичные кривые, полученные для пермаллоя, представлены на рис. 112, где кривая I дает зависимость электродвижущей силы от поля при одном направлении поля, II — при противоположном и III — алгебраическое среднее их.

Эту дисимметрию, аналогия которой, как мы видели,

имеет место в висмуте, Смес пытался объяснить тем, что в сплаве, представляющем собою твердый раствор никеля в железе, кристаллы обеих компонент могут быть, вообще говоря, по разному ориентированы, и следовательно изменение сопротивления в них может быть тоже разное в зависимости от направления поля, чем и должна объясняться найденная дисимметрия. Что касается странного факта изменения знака эффекта Холла при некотором поле, то Смес пытается

объяснить это обстоятельство таким образом, что кривую зависимости E от H (III) нужно рассматривать как результирующую двух кривых, как показано на рис. 112, I и II . Кривая II представляет собою составляющую эффекта Холла, пропорциональную полю (как в висмуте) и имеющую отрицательный знак, а кривая I представляет собою эффект Холла, зависящий от поля такого сорта, какой наблюдается у других ферромагнетиков. Следует заметить, что такого рода объяснения являются натянутыми. Если в опытах не было какой-нибудь экспериментальной ошибки, то изложенные результаты представляются мало вразумительными.

Само собою напрашивается вопрос о том, что же будет происходить с эффектом Холла при переходе через точку Кюри, когда ферромагнетизм исчезает? Этот вопрос имеет кардинальное значение для понимания эффекта Холла в ферромагнитных металлах. Согласно тому, как мы выше выяснили, что эффект Холла в ферромагнитных материалах определяется намагничиванием, следовало ожидать, что зависимость электродвижущей силы

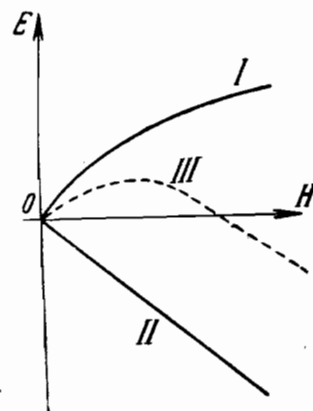


Рис. 112.

Холла при данном поле будет меняться с температурой подобно изменению намагничения с температурой, причем коэффициент Холла R , определяемый формулой (1), должен был оставаться постоянным. Однако измерения, проведенные тем же Смисом в 1910 г., привели опять к очень непонятным явлениям. Зависимость R от температуры, полученная для железа, никеля и кобальта, представлена кривой на рис. 113 (приведена кривая для никеля). Из этой кривой видно, что эффект Холла для никеля возрастает с температурой, достигает максимального значения при температуре Кюри и дальше резко уменьшается. И. К. Кикоин впервые обратил внимание на то обстоятельство, что эта аномалия явления Холла около точки Кюри является результатом экспериментального недоразумения, заключающегося в том, что в этом случае на опыте изучалась зависимость электродвижущей силы от H — напряжения внешнего поля, между тем как на образец действовало совершенно иное поле, причем в опытах не измерялось намагничение, и что, самое главное, не учитывалось размагничивающее действие образца, тогда как известно, что коэффициент размагничения для тонкой пластинки (на которой измерялся эффект) очень велик.

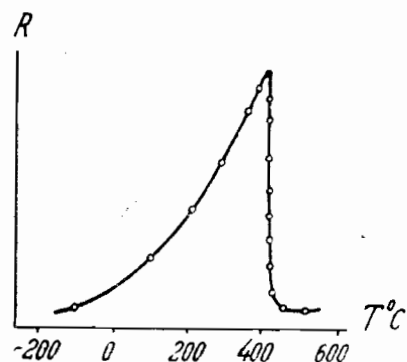


Рис. 113.

Эффективное намагничивающее поле было вероятно весьма малым, ибо, как известно, при намагничении стержня конечной длины во внешнем поле H эффективное поле H' , которое при этом имеет место, определяется по формуле:

$$H' = H - NI,$$

где I — намагничение образца, а N — так называемый коэффициент размагничения, зависящий от формы образца. Этот коэффициент для тонкой пластинки близок к 12, т. е. очень велик (для бесконечно тонкой пластинки $N = 4\pi$) и следовательно эффективное намагничивающее поле крайне мало.

Между тем хорошо известно, что при слабом намагничивании проницаемость ферромагнитных тел с температурой растет, достигая при температуре Кюри максимума. С другой стороны, известно, что эффект Холла в ферромагнитных телах пропорционален не полю, а именно намагничению. Поэтому вполне вероятно, что максимум эффекта Холла, наблюдаемый Смисом, следует приписать появлению максимума проницаемости, а значит и намагничения в слабом поле. Предварительные опыты, недавно проведенные для проверки этой идеи, на установке, подобной описанной выше, со стержнем из никеля, показали, что никакого максимума в точке Кюри не наблюдается. Таким образом следует повидимому считать, что эффект Холла в ферромагнитных телах с изменением температуры все-таки определяется намагничением и следовательно меняется с температурой так же, как и намагничивание.

Величина коэффициента Холла, определенная из формулы (1), составляет довольно значительную величину порядка 0,01.

58. Другие гальвано- и термомагнитные явления. Вскоре после открытия эффекта Холла был открыт целый ряд других весьма похожих по характеру явлений, о которых мы вкратце здесь укажем.

а) Явление Нернста—Эттинггаузена. Это яв-

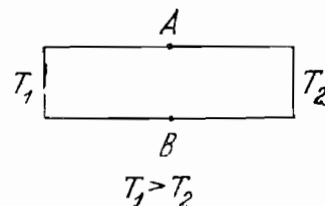


Рис. 114.

ление аналогично явлению Холла, с той лишь разницей, что первичный электрический ток заменяется током тепловым. Если на концах пластинки P (рис. 114) поддерживать разность температур $T_1 - T_2$, т. е. создать таким образом тепловой ток слева направо ($T_1 > T_2$), то, при помещении этой пластинки в магнитное поле, перпендикулярное к этой пластинке, между точками A и B появ-

Таблица XXX.
Эффект Нернста.

Название элемента	$^{\circ}\text{C}$	H	Q
Алюминий	—	—	$+42 \times 10^{-6}$
Висмут	18°	2 660	$+125 \times 10^{-3}$
Вольфрам	60°	—	-1×10^{-3}
Железо	55°	6 290	-105×10^{-5}
Индий	60°	—	$+32 \times 10^{-6}$
Иридий	—	—	-5×10^{-6}
Кобальт	комн. темп.	6 290	$+2 \times 10^{-3}$
Кадмий	—	—	-12×10^{-5}
Кремний	$47,4^{\circ}$	5 800	$+333 \times 10^{-4}$
Литий	60°	—	$+16 \times 10^{-5}$
Марганец	—	—	$+15 \times 10^{-6}$
Медь	комн. темп.	—	-9×10^{-5}
Никель	55°	10 620	$+13 \times 10^{-4}$
Олово	—	—	-4×10^{-6}
Палладий	—	—	$+127 \times 10^{-6}$
Платина	—	—	не обнар.
Свинец	—	—	-5×10^{-6}
Серебро	—	—	-43×10^{-5}
Сурьма	18°	—	$+176 \times 10^{-4}$
Таллий	60°	—	-37×10^{-6}
Тантал	60°	—	$+98 \times 10^{-6}$
Теллур	33°	3 000	$+0,36$
Углерод	—	—	не обнар.
Церий	60°	17 000	$+1 \times 10^{-4}$
Цинк	—	—	$2,4 \times 10^{-4}$

ляется разность потенциалов E (исчезающая при выключении магнитного поля), которая определяется из равенства

$$E = QbH \frac{T_1 - T_2}{l}, \quad (1)$$

где b — ширина пластинки, H — напряжение перпендикулярного магнитного поля, $(T_1 - T_2)$ — разность температур на концах пластинки, l — длина пластинки, $\left(\frac{T_1 - T_2}{l}\right)$ — разность температур, приходящаяся на единицу длины, а Q — коэффициент пропорциональности, являющийся материальной константой и называемый коэффициентом Нернста — Эттингаузена.

Определение знака этого эффекта производится аналогично определению знака коэффициента Холла, если только заменить ток электрический током тепловым. Положительный эффект будет при расположении, указанном на рис. 115 (поле направлено перпендикулярно чертежу от читателя).

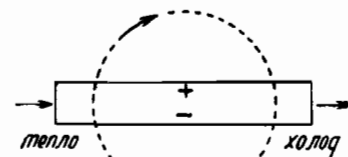


Рис. 115.

При изменении знака одной из трех входящих здесь величин, эффект должен считаться отрицательным.

Для того чтобы получить более близкую аналогию этого эффекта с эффектом Холла, вспомним, что поток тепла W , направляющийся через пластинку, определяется следующей формулой:

$$W = \frac{kbd(T_1 - T_2)}{l}, \quad (2)$$

где k — коэффициент теплопроводности данного вещества, b — ширина образца, d — его толщина (bd — площадь сечения образца) и $\frac{T_1 - T_2}{l}$ — поперечному падение темпе-

ратуры вдоль образца, приходящееся на единицу длины.

Тогда из (1) и (2) получаем:

$$\frac{Q}{k} = \frac{E \cdot d}{WH}; \quad (3)$$

тогда как коэффициент Холла

$$R = \frac{E \cdot d}{I \cdot H}. \quad (4)$$

Мы видим отсюда, что коэффициенты R и $\frac{Q}{k}$ совершенно тождественны по форме, с той только разницей, что первый определяется количеством прошедшего электричества в секунду (I), а второй — количеством протекшего тепла в секунду (W). Эти коэффициенты собственно и следует сравнивать при изучении этих двух эффектов в данном материале. Численные значения Q для металлов приведены в таблице XXX.

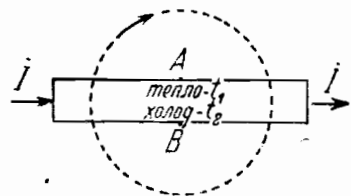


Рис. 116.

б) Эттинггаузен-эффект. Этот эффект представляет собою явление, вследствие которого, на поперечных краях пластинки, по которой пропускается электрический ток, и помещенной в перпендикулярное (к плоскости пластинки) поле, появляется разность температур, как это явствует из рис. 116, где, как обычно, P — пластинка, по которой пропускается ток I и при включении магнитного поля H , перпендикулярного к плоскости чертежа, возникает поперечная разность температур $\Delta t = t_1 - t_2$. Эта разность температур Δt определяется из формулы:

$$\Delta t = p \frac{HI}{d}, \quad (5)$$

где H , I и d сохраняют свои прежние значения, а p также представляет собою материальную константу и носит название коэффициента Эттинггаузена. Собственно и в этом случае возникающая разность температур пропорциональна ширине пластинки b и плотности тока

$j = \frac{I}{bd}$, откуда и появляется формула (5) в полной ана-

логии с формулой (1) § 57. Знак этого эффекта определяется таким же образом, как и знак поперечной разности потенциалов в эффекте Холла, только вместо знака $+$ там надо написать слово „тепло“.

Наконец, имеет место еще один „поперечный“ эффект, целиком обусловленный падением температуры и называемый эффектом Риги — Ледюка (Righi — Leduc). Эффект заключается в том, что в пластинке P , на концах которой создана разность температур $T_1 - T_2$, и помещенной в перпендикулярное к пластинке магнитное поле, создается поперечная разность температур $t_1 - t_2 = \Delta t$, определяемая из равенства:

$$\Delta t = sbH \frac{T_1 - T_2}{l}, \quad (6)$$

где b , H и $\frac{T_1 - T_2}{l}$ сохраняют свои прежние значения и s — материальная константа, которая носит название коэффициента Риги — Ледюка.

Знак этого эффекта считается положительным, если явление происходит так, как показано на рис. 117.

Кроме этих четырех поперечных эффектов существуют еще и „продольные“ эффекты, разыгрывающиеся в магнитном поле. Мы называем эффект поперечным

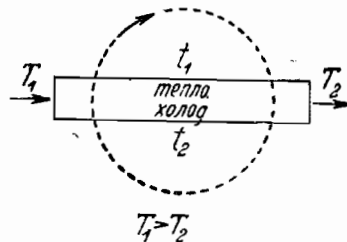


Рис. 117.

тогда, когда вторичная разность потенциалов или разность температур возникает в направлении, перпендикулярном к первичному току — электрическому или тепловому, считая при этом, что первичный ток перпендикулярен направлению силовых линий поля. Продольными эффектами мы будем называть те эффекты, при которых возникающая вторичная разность потенциалов или разность температур совпадает по направлению с первичным током (предполагается, что и в этом случае поле перпендикулярно направлению первичного тока).

Рассмотренное нами в предыдущей главе изменение сопротивления в магнитном поле можно рассматривать как „продольный эффект Холла“, ибо увеличение сопротивления металла в поперечном магнитном поле, наблюдающееся на опыте, можно трактовать как появление в металле вторичной продольной разности потенциалов, противоположно направленной первичной разности потенциалов, создающей первичный ток. Кроме этого продольного эффекта следует ожидать появления еще трех продольных эффектов, по аналогии с дополнительными тремя поперечными эффектами. Таковые эффекты в действительности были открыты, так например, имеет место так называемый эффект Нернста, заключающийся в появлении продольной разности температур Δt в металле, по которому протекает ток I , при помещении этого металла в магнитное поле, перпендикулярное направлению тока (поперечное магнитное поле). Это падение температуры определяется по формуле:

$$\Delta t = L \frac{IH I}{bd}, \quad (7)$$

где L — коэффициент Нернста, l — длина образца, а остальные буквы имеют значения прежние.

Далее существует продольный эффект Нернста — Эттинггаузена, заключающийся в том, что при наличии в ме-

талле, помещенном в магнитное поле (как всегда поперечное) падения температуры $T_1 - T_2$, под влиянием магнитного поля возникает продольная же разность потенциалов, определяемая равенством:

$$E = N dH^2 \frac{T_1 - T_2}{l}, \quad (8)$$

где N — материальная константа, называемая коэффициентом Нернста — Эттинггаузена.

И наконец существует еще и четвертый продольный эффект Маджи — Риги — Ледюка (Maggi — Righi — Leduc), характеризующийся появлением дополнительной продольной разности температур в металле, помещенном в магнитное поле, если в нем существует падение температуры $T_1 - T_2$. Эта дополнительная разность температур Δt определяется формулой:

$$\Delta t = M l H^2 \frac{T_1 - T_2}{l} = M H^2 (T_1 - T_2), \quad (9)$$

где M — соответствующий коэффициент. Это явление можно интерпретировать как изменение теплопроводности в магнитном поле, по аналогии с изменением электропроводности в магнитном поле, именно относительное изменение электропроводности

$$\frac{\Delta K}{K} = M' H^2. \quad (10)$$

Для большей систематизации всех этих эффектов мы объединяем их в таблице XXXI.

Исключая явления изменения сопротивления в магнитном поле и эффекта Холла, все остальные эффекты изучены сравнительно мало. Оказалось, что по отношению к ним тела ведут себя аналогично тому, как это имеет место в двух вышеуказанных явлениях, т. е. характер всех поперечных эффектов сходен с характером эффекта Холла

Таблица XXXI.
Гальваномагнитные эффекты.

	Поперечные эффекты	Продольные эффекты
Гальваномагнитные (сущ. первичный ток)	1) Эффект Холла Поперечная разность потенциалов 2) Эффект Эттинггаузена: Поперечная разность потенциалов	5) Продольная разность потенциалов (изменение сопротивления в магнитном поле). 6) Эффект Нернста Продольная разность температур
Термомагнитные (обусловленные первичной разностью температур)	3) Нернст—Эттинггаузен эффект Поперечная разность потенциалов 4) Риги—Ледюк-эффект Поперечная разность температур	7) Продольный Нернст—Эттинггаузен-эффект Продольная разность потенциалов 8) Эффект Маджи—Риги—Ледюка Продольная разность температур (изменение теплопроводности)

и продольных—с характером изменения сопротивления в магнитном поле.

Подробно на этом останавливаться не стоит, так как, повторяем, экспериментально эти явления еще подробно не исследованы, несмотря на то, что все эти эффекты имеют весьма важное значение для теории металлов. Отметим лишь, что изменение сопротивления металлов (не ферромагнитных) в продольном магнитном поле носит тот же характер, как и в поперечном поле.

59. Теоретические представления о гальваномагнитных явлениях. Говорить о сколько-нибудь законченной теории гальваномагнитных явлений сейчас еще не приходится. К настоящему времени мы имеем лишь достаточно подробно развитую теорию этих явлений, основанную на представлении о том, что электроны в металле

являются совершенно свободными, представляют собою следовательно так называемый электронный газ. На основе этого представления мы имеем как теорию, разработанную Дж. Дж. Томсоном на основе представлений Друде—Лоренца, так и теорию Зоммерфельда (развитую детально Франком), исходящую из основной предпосылки о том, что распределение по скоростям электронов происходит по Ферми.

60. Статистическая теория гальваномагнитных явлений. Из той же теории Зоммерфельда можно с легкостью, по методу, аналогично примененному нами в случае расчета термоэлектричества, вычислить и влияние магнитного поля на прохождение электрического тока через металлы. Для этого предположим, что магнитное поле перпендикулярно к току, протекающему через металл, как это обычно и имеет место при экспериментальном изучении гальваномагнитных эффектов.

В общем случае мы имеем электрический ток в направлении X и Y и магнитное поле в направлении Z . Это случай, осуществляемый при изучении эффекта Холла. В частности, когда мы изучаем влияние магнитного поля на сопротивление металлов (продольный эффект Холла), ток в направлении оси Y равен нулю.

Итак, на наш кусок металла действуют, с одной стороны, две составляющие электрического поля E_x и E_y , вызывающие соответствующие электрические токи, и с другой — магнитное поле H_z . Как и в случае рассмотрения теории термоэлектричества мы предполагаем, что первоначальная функция распределения электронов имеет вид, который ей полагается по статистике Ферми:

$$f_v = g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{mv^2}{kT}} + 1}.$$

При наличии же электрических полей E_x и E_y эта функция искажается и в первом приближении должна быть написана в виде

$$f = f_0 + \xi \varphi_1(v) + \eta \varphi_2(v), \quad (13)$$

причем как φ_1 , так и φ_2 зависят только от результирующей скорости движения электронов. В случае наличия одной составляющей электрического поля по направлению оси X (см. § 40) $\varphi_2 = 0$; при отсутствии магнитного поля, как мы видели, в металле протекает лишь электрический ток I и поток тепла W , причем оба в направлении электрического поля.

Рассмотрим, как и ранее, электроны, находящиеся в объеме $dx dy dz$ и обладающие скоростями в интервале:

$$\text{от } \xi \text{ до } \xi + d\xi, \eta \text{ до } \eta + d\eta \text{ и } \zeta \text{ до } \zeta + d\zeta;$$

По прошествии бесконечно малого промежутка времени dt эти электроны уже будут находиться в элементе объема с координатами

$$x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt$$

ξdt , ηdt и ζdt — составляющие пути пройденного электроном за время dt ; при этом благодаря приложенным электрическим и магнитным силам изменятся и составляющие скоростей, а именно новые составляющие скоростей будут:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi + \frac{eE_x}{m} dt + \frac{eH_z}{m} \eta dt \\ \eta' &= \eta + \frac{eE_y}{m} dt - \frac{eH_z}{m} \xi dt \\ \zeta' &= \zeta \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Здесь eE_x и $eH_z \eta$ — электрические и магнитные силы в направлении оси X , а eE_y и $eH_z \xi$ то же в направлении

оси Y . Естественно, что в направлении оси Z как электрическая, так и магнитная сила равны нулю.

Как и прежде, (см. § 40) условие стационарности напишется в виде:

$$f(x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt, \xi', \eta', \zeta') - f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = (f_0 - f) d\omega d\tau dt,$$

где

$$\xi', \eta' \text{ и } \zeta'$$

определяются уравнениями (14).

Дифференцируя обе части равенства, получаем

$$\left(\frac{e}{m} E_x + \frac{e}{m} H_z \eta \right) \frac{df}{d\xi} + \xi \frac{df}{dx} + \left(\frac{e}{m} E_y - \frac{e}{m} H_z \xi \right) \frac{df}{d\eta} + \eta \frac{df}{dy} = - \frac{v}{l} \left[\xi \varphi_1(v) + \eta \varphi_2(v) \right],$$

где l — длина свободного пути электрона.

Для нахождения функций φ_1 и φ_2 сделаем некоторые преобразования последнего уравнения. Во-первых, заметим, что в членах уравнения, не содержащих H_z , можно вместо f приближенно подставить f_0 , тогда, вспомнив, что

$$\frac{df_0}{d\xi} = \frac{df_0}{dv} \frac{dv}{d\xi} = \frac{df_0}{dv} \frac{\xi}{v} \text{ и } \frac{df_0}{d\eta} = \frac{df_0}{dv} \frac{dv}{d\eta} = \frac{df_0}{dv} \frac{\eta}{v},$$

получаем выражение

$$\frac{e}{m} E_x \frac{\xi}{v} \frac{df_0}{dv} + \frac{e}{m} H_z \eta \frac{dt}{d\xi} + \xi \frac{df_0}{dx} + \frac{e}{m} E_y \frac{\eta}{v} \frac{df_0}{dv} - \frac{e}{m} H_z \xi \frac{df}{d\eta} + \eta \frac{df_0}{dy} = - \frac{v}{l} \xi \varphi_1 - \frac{v}{l} \eta \varphi_2.$$

Сгруппировав члены, содержащие ξ и η , получаем

$$\xi \left(\frac{e}{m} \frac{E_x}{v} \frac{df_0}{dv} + \frac{df_0}{dx} \right) + \eta \left(\frac{e}{m} \frac{E_y}{v} \frac{df_0}{dv} + \frac{df_0}{dy} \right) + \frac{e}{m} H_z \left(\eta \frac{df}{d\xi} - \xi \frac{df}{d\eta} \right) = - \frac{v}{l} \xi \varphi_1 - \frac{v}{l} \eta \varphi_2.$$

Введя обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{e}{m} \frac{E_x}{v} \frac{df_0}{dv} + \frac{df_0}{dx} &= f_1 \\ \frac{e}{m} \frac{E_y}{v} \frac{df_0}{dv} + \frac{df_0}{dy} &= f_2 \\ -\frac{e}{m} H_z &= \mu \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Напишем

$$\xi f_1 + \eta f_2 + \mu \left(\eta \frac{df}{d\xi} - \xi \frac{df}{d\eta} \right) = -\frac{v}{l} \xi \varphi_1 - \frac{v}{l} \eta \varphi_2.$$

Откуда, принимая во внимание, что $\frac{df}{d\xi} = \varphi_1$ и $\frac{df}{d\eta} = \varphi_2$ (из определения φ_1 и φ_2), мы получаем, приравняв коэффициент при ξ и η соответственно в обеих частях равенства:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= -\frac{v}{l} \varphi_1 + \mu \varphi_2 \\ f_2 &= -\frac{v}{l} \varphi_2 - \mu \varphi_1 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Решая эту систему уравнений относительно φ_1 и φ_2 , получаем

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= -\frac{l}{v} \frac{f_1 + \frac{\mu l}{v} f_2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \\ \varphi_2 &= -\frac{l}{v} \frac{f_2 - \frac{\mu l}{v} f_1}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

После того, как мы определили функции φ_1 и φ_2 , а следовательно и новую функцию распределения f , нетрудно написать и выражение для электрического и теплового

токов I и W , причем мы напишем выражения для составляющих токов по осям X и Y . Выражения эти будут совершенно так же, как это мы писали при рассмотрении термоэлектрических явлений:

$$\left. \begin{aligned} I_x &= e \int \xi f d\xi d\eta d\zeta = \frac{e}{3} \int v^3 \varphi_1 4\pi v^2 dv, \\ I_y &= e \int \eta f d\xi d\eta d\zeta = \frac{e}{3} \int v^3 \varphi_2 4\pi v^2 dv, \\ W_x &= \frac{m}{2} \int \xi v^2 f d\xi d\eta d\zeta = \frac{m}{6} \int v^4 \varphi_1 4\pi v^2 dv, \\ W_y &= \frac{m}{2} \int \eta v^2 f d\xi d\eta d\zeta = \frac{m}{6} \int v^4 \varphi_2 4\pi v^2 dv, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

причем вместо φ_1 и φ_2 нужно подставить их значения из уравнений (17). Мы получаем:

$$\begin{aligned} I_x &= -\frac{4}{3} \pi e \int v^3 \frac{l}{v} \frac{f_1 + \frac{\mu l}{v} f_2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} v^2 dv = \\ &= -\frac{4}{3} \pi e \int \frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \left[\frac{e}{m} E_x \frac{df_0}{dv} + v \frac{df_0}{dx} + \right. \\ &\quad \left. + \mu l \left(\frac{e E_y}{mv} \frac{df_0}{dv} + \frac{df_0}{dy} \right) \right] dv. \end{aligned}$$

Кроме того, мы знаем, что

$$f_0 = g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{mv^2}{kT}} + 1} = g \left(\frac{m}{h} \right)^3 F_0$$

и

$$\frac{df_0}{dx} = g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{dF_0}{dT} \frac{dT}{dx}.$$

Последнее выражение справедливо потому, что f_0 зависит от x и y только потому, что температура может

зависеть от координат, т. е. в случае, если все точки металла находятся при одинаковых температурах, то

$$\frac{df_0}{dx} = \frac{df_0}{dy} = 0.$$

Таким образом выражение для I_x принимает следующий вид:

$$I_x = \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \int F_0 \frac{e}{m} \left[E_x \frac{d}{dv} \left(\frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) + \right. \right. \\ \left. + \mu E_y \frac{d}{dv} \left(\frac{l^2 v}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) \right] dv - \int \frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \frac{dF_0}{dT} \left(v \frac{dT}{dx} + \right. \\ \left. + \mu l \frac{dT}{dy} \right) dv \right\}.$$

Аналогично напишутся выражения для I_y , W_x и W_y , именно:

$$I_y = \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \int F_0 \frac{e}{m} \left[-\mu E_x \frac{d}{dv} \left(\frac{l^2 v}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) + \right. \right. \\ \left. + E_y \frac{d}{dv} \left(\frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) \right] dv + \int \frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \frac{dF_0}{dT} \left(\mu l \frac{dT}{dx} - v \frac{dT}{dy} \right) dv \right\} \\ W_x = \frac{2\pi m}{3} g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \int F_0 \frac{l}{m} \left[E_x \frac{d}{dv} \left(\frac{lv^4}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) + \right. \right. \\ \left. + \mu E_y \frac{d}{dv} \left(\frac{l^2 v^3}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) \right] dv - \int \frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \frac{dF_0}{dT} \left(v^3 \frac{dT}{dx} + \right. \\ \left. + \mu lv^2 \frac{dT}{dy} \right) dv \right\}$$

$$W_y = \frac{2\pi}{3} m g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \int F_0 \frac{e}{m} \left[-\mu E_x \frac{d}{dv} \left(\frac{l^2 v^3}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) + \right. \right. \\ \left. + E_y \frac{d}{dv} \left(\frac{lv^4}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) \right] dv + \int \frac{lv^2}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \frac{dF_0}{dT} \left(\mu lv^2 \frac{dT}{dx} - \right. \\ \left. - v^3 \frac{dT}{dy} \right) dv \right\}.$$

Легко видеть, что во всех четырех написанных выражениях встречаются два типа интегралов:

1. Интеграл типа $\int_0^\infty F_0 \frac{d}{dv} \left(\frac{l^i v^j}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) dv = K_{ij}$ и

2. Интеграл типа $\int_0^\infty \frac{dF_0}{dT} \left(\frac{l^i v^j}{1 + \frac{\mu^2 l^2}{v^2}} \right) dv = K'_{ij}$

(i — показатель степени при l , j — показатель степени при v). Введя эти обозначения, наши выражения для электрического и теплового токов переписутся в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{e}{m} E_x K_{12} + \mu \frac{e}{m} E_y K_{21} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{dT}{dx} K'_{13} - \mu \frac{dT}{dy} K'_{22} \right] \\ I_y &= \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[-\mu \frac{e}{m} E_x K_{21} + \frac{e}{m} E_y K_{12} + \right. \\ &\quad \left. + \mu \frac{dT}{dx} K'_{22} - \frac{dT}{dy} K'_{13} \right] \\ W_x &= \frac{2\pi m}{3} g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\frac{e}{m} E_x K_{14} + \mu \frac{e}{m} E_y K_{23} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{dT}{dx} K'_{15} - \mu \frac{dT}{dy} K'_{24} \right] \\ W_y &= \frac{2\pi m}{3} g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[-\mu \frac{e}{m} E_x K_{23} + \frac{e}{m} E_y K_{14} + \right. \\ &\quad \left. + \mu \frac{dT}{dx} K'_{24} - \frac{dT}{dy} K'_{15} \right] \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Эти уравнения носят совершенно общий характер и должны следовательно описывать все явления, происходящие в металле, по которому протекает электрический ток в магнитном поле.

Что касается вычисления входящих в выражения для токов интегралов, то мы этим здесь заниматься не будем. Эти интегралы Зоммерфельдом были вычислены приближенно весьма сложным путем, и метод их вычисления имеет лишь математический интерес. В результате вычислений Зоммерфельд получил следующие значения для этих интегралов:

$$K_{ij} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{j}{2}} \frac{l^i \alpha^{\frac{j}{2}}}{1 + \frac{\gamma}{\alpha}} \times \left[1 + \frac{\pi^2}{6\alpha^2} \frac{\frac{j}{2} \left(\frac{j}{2} - 1 \right) + \frac{\gamma}{\alpha} \left(\frac{j^2}{2} - 2 \right) + \frac{\gamma^2 j}{2\alpha^2} \left(\frac{j}{2} + 1 \right)}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2} \right] \quad (20)$$

здесь i и j — значения значков, стоящих при интегралах, например в случае интеграла K_{12} $j=2$; $i=1$; k — постоянная Больцмана, l — длина свободного пути электрона;

$$\gamma = \frac{\mu^2 l^2 m}{2kT}; \quad \alpha = \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{4\pi g v} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (21)$$

$$K'_{ij} = \frac{\pi^2 j}{6\alpha m} \left(\frac{2\alpha kT}{m} \right)^{\frac{j-1}{2}} \frac{l^i}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2} \left[j-2 + 2(j-1) \frac{\gamma}{\alpha} + j \frac{\gamma^2}{\alpha^2} - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} (j-1)(j-3) \right] \quad (22)$$

Из этих уравнений, описывающих в самом общем виде процесс прохождения электрического тока сквозь металл в магнитном поле, можно получить в качестве частных случаев все гальваномагнитные эффекты, из которых мы рассмотрим только основные.

Эффект Холла. Еще Ганс в 1906 г. указал, что, строго говоря, необходимо различать эффект Холла изотермический, при котором никаких градиентов температуры нет, от адиабатического эффекта Холла, при котором исследуемый образец теплоизолирован, вследствие чего в нем могут из-за других гальваномагнитных явлений создаться разности температур. Для нормальных металлов эта разница невелика, но для некоторых металлов (Bi) может достигнуть заметной величины. Мы рассмотрим только изотермический эффект Холла. Из самого определения эффекта явствует, что при измерении его: $I_x \neq 0$ (первичный ток пускается вдоль оси x ($I_y=0$; $W_x \neq 0$; $W_y \neq 0$ (ибо мы рассматриваем изотермический эффект).

$$E_x \neq 0; E_y \neq 0; \frac{\alpha T}{dx} = 0; \frac{dT}{dy} = 0$$

(по тем же причинам).

Нам нужно найти величину электродвижущей силы E_y .

Второе из написанных четырех общих уравнений (19) и дает эту величину, а именно:

$$E_y = \mu \frac{K_{21}}{K_{12}} E_x.$$

С другой стороны

$$E_x = \frac{I_x}{\sigma_H},$$

где σ_H — электропроводность в магнитном поле. Таким образом:

$$E_y = \mu \frac{K_{21}}{K_{12}} \frac{I_x}{\sigma_H}.$$

Сама же величина σ_H определится из первого уравнения нашей системы.

Коэффициент же Холла R , как мы знаем, определяется отношением

$$R = \frac{E_y}{H I_x} = \frac{\mu K_{21} I_x}{\sigma_H K_{12} H I_x} = \frac{e}{m} \frac{H K_{21}}{H K_{12}} = \frac{e}{m \sigma_H} \frac{K_{21}}{K_{12}}.$$

Подставляя вместо K_{21} и K_{12} их значения из (20), получаем ($j=2$; $i=1$ при вычислении K_{21} и $i=1$; $j=2$ при вычислении K_{12})

$$R = \frac{e}{m \sigma_H} \left(\frac{2\alpha k T}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} l \frac{1 + \frac{\pi^2}{6\alpha^2} - \frac{1}{4} - \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\alpha} + \frac{3}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha^2}}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 \gamma^2}{3\alpha^4 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2}}. \quad (23)$$

В виду того, что изменение сопротивления в магнитном поле мало при сравнительно слабых полях мы можем считать, что $\sigma_H = \sigma_0$, где σ_0 — электропроводность металла без поля.

Тогда, пренебрегая малым значением дроби в написанном выражении для R , получаем приближенное значение

$$R \approx \frac{e}{m \sigma_0} \left(\frac{2\alpha k T}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} l,$$

или, подставляя α и σ_0 , найденные ранее,

$$\frac{2\alpha k T}{m} = \frac{h^2}{m^2} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}},$$

$$\sigma_0 = \frac{8\pi e^2 m^2}{3 h^3} \cdot \frac{2\alpha k T}{m} l = \frac{8\pi e^2 l}{3h} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}},$$

получаем

$$R \approx \frac{V}{eN} = \frac{1}{Ne}.$$

Это и есть теоретическое значение для коэффициента Холла. Замечательно, что окончательный результат для R совпал с тем значением R , которое мы получили на протяжении нескольких строчек в § 53, стр. 307, исходя из простейших представлений. Как видно, коэффициент R определяется только концентрацией электронов в металле. Сделав те или иные предположения относительно этой величины, например такое, что на каждый атом в металле приходится один свободный электрон, можно вычислить значение этого коэффициента для любого металла. Однако наблюдаемые значения R для разных металлов в значительной степени расходятся с тем, что вычисляется по этой формуле, и лишь для металлов первой группы системы Менделеева порядок величины для R , вычисленный таким образом, совпадает с измеренными значениями R . Кроме того, естественно сохраняется в полной мере трудность со знаком эффекта Холла. Именно то обстоятельство, что приблизительно у половины металлов знак эффекта Холла обратный, остается необъясненным. Лишь в последнее время Пейерлс (Peierls) сделал попытку объяснить наличие противоположного знака эффекта на основании новой теории металлов, развитой Блохом, Пейерлсом и другими.

В этой теории, как было указано выше (глава об электропроводности), рассматривается движение электрона в металле под действием периодического поля решетки металла. С этой точки зрения существенной для электропроводности металла является степень заполненности энергетических уровней в металле электронами.

Картина энергетических уровней металла представляется в виде широких полос, внутри которых расположены электронные уровни. Эти полосы отделены друг от друга промежутками, где энергетические уровни для электронов отсутствуют. Для электропроводности является существенной самая верхняя полоса уровней. Если эта полоса полностью заполнена электронами, то проводимость невозможна. Электропроводность существует лишь если верхняя полоса не заполнена. Пейерлс показал, что если в этой полосе число занятых электронами уровней меньше половины всех имеющихся в ней уровней, то эффект Холла имеет нормальный знак. В том случае, когда электронами заполнено больше половины всех мест, имеющихся в верхней энергетической полосе, то явление Холла должно иметь обратный знак.

Такого рода объяснение пока является единственным для этого странного явления.

Таким образом, хотя новая квантовая статистика Ферми и внесла существенно новые методы вычисления, результат, полученный ею для коэффициента Холла, остался таким же.

61. Изменение сопротивления в магнитном поле. Из тех же общих уравнений для тока в металле можно выяснить и влияние магнитного поля на сопротивление металла. Легко видеть, что

$$\sigma_H = \frac{I_x}{E_y} = \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{e}{m} \left[K_{12} \mu E_y K_{21} \right];$$

подставляя вместо E_y найденное выше значение, получаем:

$$\begin{aligned} \sigma_H &= \frac{4}{3} \pi e g \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{e}{m} \left[K_{12} + \mu^2 \frac{K_{21}^2}{K_{12}} \right] = \\ &= \sigma_0 \frac{K_{12}}{K_{12(0)}} \left(1 + \mu^2 \frac{K_{21}^2}{K_{12}^2} \right), \end{aligned}$$

где σ_0 — проводимость при $H=0$ и $K_{12(0)}$ — значение интеграла K_{12} при $H=0$. Подставляя вместо K_{12} и K_{21} найденное ранее значение, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_H}{\sigma_0} &= \frac{1 + \frac{\pi^2 \gamma^2}{3 \alpha^4 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2}}{1 + \frac{\gamma}{\alpha}} \times \\ &\times \left[1 + \frac{\gamma}{\alpha} \left(\frac{1 + \frac{\pi^2}{6 \alpha^2} \frac{-\frac{1}{4} - \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\alpha} + \frac{3}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha^2}}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2}}{1 + \frac{\pi^2 \gamma^2}{3 \alpha^4 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^2}} \right) \right], \end{aligned}$$

зная, что

$$\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{\mu^2 l^2 m}{2 \alpha k T} = \frac{e^2}{m} \frac{H^2 l^2}{2 \alpha k T} = \frac{e^2 H^2 l^2}{(m v)^2}.$$

Далее очевидно, что

$$\frac{e^2 H^2}{m^2 v^2} = \left(\frac{e H}{m v} \right)^2 = \left(\frac{1}{R} \right)^2,$$

где R — радиус заворота электрона в магнитном поле; следовательно

$$\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{l^2}{R^2} = \left(\frac{l}{R} \right)^2.$$

Отсюда между прочим вытекает и физический смысл наших вычислений; влияние магнитного поля на проходящий электрический ток сказывается в изменении электронами своего пути: электроны описывают окружности радиуса R .

Для вычисления $\frac{\sigma_H}{\sigma_0}$ мы разложим правую часть равенства в ряд по степеням $\frac{\gamma}{\alpha}$ и пренебрежем членами, содержащими $\frac{\gamma}{\alpha}$ в степени выше второй, тогда мы после простых алгебраических выкладок получим

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_0} = 1 - \frac{\pi^2 \gamma \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\alpha} + \frac{1}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha^2} \right)}{3 \alpha^3 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)^3} = 1 - \frac{\pi^2 \gamma}{12 \alpha^3 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)}.$$

Обычно исследуют, как мы указывали выше, отношение $\frac{\Delta r}{r}$, где Δr — изменение сопротивления в магнитном поле, а r — сопротивление металла без поля.

Выражение для этого отношения получается сразу из написанного уравнения. В самом деле,

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_0} - 1 = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - \frac{\Delta r}{r} = - \frac{\pi^2 \gamma}{12 \alpha^3 \left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right)};$$

подставляя вместо γ и α их значения, получаем

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\pi^2 \frac{e^2 l^2}{2 m k T} H^2}{12 \left(\frac{m v^2}{2 k T} \right)^3 \left(1 + \frac{e^2 H^2 l^2}{m^2 v^2} \right)}.$$

По статистике же Ферми

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{h^2}{m} \left(\frac{3N}{4\pi g V} \right)^{\frac{2}{3}},$$

поэтому

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\pi^2}{3} \frac{(e m l k T)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^2 H^2}{1 + \left(\frac{e l^2}{h} \right)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{\frac{2}{3}} H^2} = \frac{B H^2}{1 + C H^2},$$

где

$$B = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{e m l k T}{h^3} \right)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^2,$$

$$C = \left(\frac{e l}{h} \right)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Это и есть та формула Франка—Зоммерфельда, о которой мы говорили ранее. О степени соответствия этой формулы экспериментальным данным мы уже говорили выше; заметим еще здесь, что коэффициент C в выражении для $\frac{\Delta r}{r}$ представляет собой не что иное, как квадрат произведения из R^2 , где R — коэффициент Холла, а σ — электропроводность металла. В самом деле,

$$\sigma = \frac{8\pi e^2 l}{3h} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad R = \frac{V}{eN};$$

$$R\sigma = \frac{8\pi e^2 l}{3h} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{V}{eN} = \frac{el}{h} \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{\frac{1}{3}} = V\bar{C};$$

следовательно, $C = R^2 \sigma^2$.

В таблице XXXII сопоставлены экспериментально полученные и теоретически вычисленные значения R для некоторых металлов.

Совпадение теоретического расчета и эксперимента достаточно удовлетворительные.

Таблица XXXII.

Металлы	$R \times 10^4$ из $\frac{\Delta r}{r}$	$R \times 10^4$ непосредств. измерения	$R \times 10^4$ теоретич. вычисления
Cu	7,5	5,5	7,4
Ag	12,5	8,4	10,4
Au	17,5	6,5	10,5

Таким образом можно сказать, что уже такое сравнительно грубое приближение, какое принято в теории Зоммерфельда, дает достаточно удовлетворительный результат. Однако, самое основное противоречие с формулой Франка, — отсутствие насыщения при высоких полях для $\frac{\Delta r}{r}$ у нормальных металлов (намек на насыщение Капица получил лишь для Ge, графита и Te). Необходимы ли еще большие поля для получения этого насыщения или имеются еще какие-то неучтенные в теории пробелы, мы сказать пока ничего не можем.

Во всяком случае более законченной теории, исходящей из других представлений о металле (например представлений Блоха) мы еще пока не имеем.

62. Аномалии у висмута. Самым трудным для теории является объяснение тех аномалий, которые имеют место у висмута и ее аналогов (Sb и As).

Наиболее полно изучены гальваномагнитные свойства висмута. На аномалии у висмута в отношении эффекта Холла было указано ранее. Укажем теперь аномалии, которые проявляются у висмута при исследовании его сопротивления в магнитном поле.

Мы здесь укажем только на две основные аномалии, отличающие этот металл от всех остальных. Это, во-пер-

вых, сама величина относительного изменения сопротивления в магнитном поле и, во-вторых, зависимость сопротивления висмута от магнитного поля при низких температурах, так называемая криомагнитная аномалия висмута.

Что касается величины изменения сопротивления висмута в магнитном поле, то мы уже в начале главы указывали на аномально большое ее значение. Добавим лишь здесь, что изменение сопротивления висмута в поле резко зависит от кристаллографических направлений в кристалле. Это изменение будет наибольшим в случае, когда ток течет по направлению [112].

Совершенно исключительное явление обнаружил Л. В. Шубников при исследовании сопротивления особо тщательно кристаллизованного висмута в магнитном поле при низких температурах. Основные результаты, полученные Шубниковым, изображены на рис. 118, где нанесены кривые зависимости сопротивления висмута от поля.

Из этих кривых, которые сняты при $T=11^{\circ},3$ и $T=14^{\circ},15$ замечен, кроме аномально большой величины изменения сопротивления, вызванного полем (в поле 30 000 гаусс сопротивление возрастает приблизительно в 15 000 раз!) еще ступенчатый ход кривой зависимости сопротивления от поля. Такого рода явления не замечались еще на металлах ни при каких условиях и не предусмотрены какой-либо теорией (хотя в главе о магнетизме будет рассказано об аналогичном явлении и дана попытка его объяснения). Это явление остается по сей день совершенно необъясненным. От этого интерес к нему разумеется не умалается. К сожалению, в распоряжении Шубникова не было полей, больших 30 000 гаусс. Представляло бы чрезвычайный интерес проследить влияние еще более сильных магнитных полей на сопротивление такого же образца висмута. Явление не получается на образце недостаточно чистом и недо-

статочно тщательно кристаллизованном. К сожалению, такого рода исследования до настоящего времени еще не проделаны.

Любопытно то, что Де-Хааз (De-Haas) и Ван-Алпен (Van-Alpen) на таких же образцах висмута обнаружили

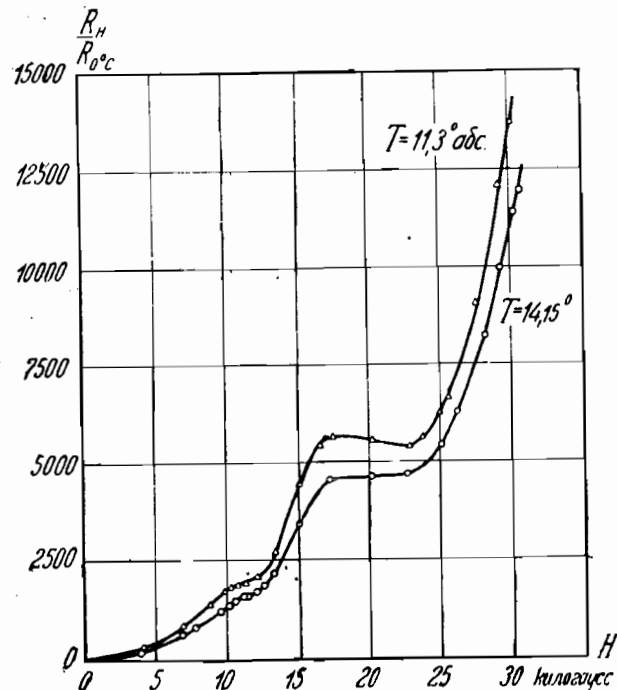


Рис. 118.

другую аномалию — изменение магнитной восприимчивости его с полем при низких температурах.

Оказалось, что восприимчивость висмута при таких же условиях зависит от поля весьма курьезным образом; она является, как выражается Де-Хааз, „периодической функцией поля“. Подробнее об этом изложено в главе о магнетизме.

Эти замечательные и интересные факты теории в со-

временном ее состоянии совершенно бессильна объяснить, как впрочем и многие другие гальваномангнитные явления (обратный знак эффекта Холла, явления в жидких металлах и т. д.). Это показывает, что современная теория металлов еще весьма далека от своего совершенства, раз она не в состоянии объяснить самых фундаментальных явлений, протекающих в металлах. Очевидно также, что и экспериментального материала еще пока мало для получения полной картины влияния магнитного поля на процесс прохождения электрического тока через металлы, особенно это относится к сильным полям и низким температурам, где по видимому можно ожидать совершенно новых явлений.

ЛИТЕРАТУРА.

Монографии.

Campbell L. L. The Galvanomagnetic and Thermomagnetic Phenomena.

Там же исчерпывающий литературный указатель до 1923 г.

L. Brillouin. Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle.

Обзоры.

Frank u. Sommerfeld. Statistical Theory of the Thermoelectric and Galvanomagnetic Phenomena. Revue of Modern Physics. 1930. Januar.

Оригинальные работы.

Patterson. Phil. Mag. 3, 642, 1902.

Kapitza. Proc. Roy. Soc. A. 119, 358, 1928.

Kapitza. Proc. Roy. Soc. A. 123, 292, 1929.

N. H. Frank. Zs. f. Phys. 64, S. 650, 1930.

W. Meissner u. H. Scheffers. Elektrischer Widerstand von Gold in magnetischer Feldern bei tiefen Temperaturen. Phys. Zs. 30, 827, 1929.

R. Peierls. Zur Theorie der magnetischen Widerstandsänderung. Ann. d. Phys. B. 10, 97, 1931.

R. Peierls, Leipziger Vorträge S. 75; 1930.

W. Gerlach. Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften; Ann. d. Phys. B. 8, 649, 1931.

K. Schneiderahn. Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften; Ann. d. Phys. 11, 385, 1931.

W. Gerlach. Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften; Ann. d. Phys. 12, 849, 1932.

Webster. Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften; Proc. Roy. Soc. London. A. 113, S. 196, 1927.

L. Schubnikow u. W. J. De-Haas, Neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld u.s.w. Proc. Amst. Acad. V. XXXIII, № 5, 1930.

I. Kikoin und I. Fakidow. Hall-effekt in flüssigen Metallen. Zs. f. Phys. 71; 393; 1931.

I. Kikoin und I. Fakidow. Magnetische Widerstandsänderung in flüssigen Metallen. Zs. f. Phys. 1932.

E. M. Pugh. Phys. Rev. 36, 1503, 1930.

E. M. Pugh & T. W. Lippert. Phys. Rev. 42, 769, 1932.

ГЛАВА VII.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ.

63. История открытия и основные характеристики сверхпроводимости. Большинство металлов, как говорилось уже выше, обнаруживают следующий ход электросопротивления с температурой. В области высоких температур (т. е. когда температура выше критической дебаевской температуры θ) сопротивление растет примерно линейно с температурой. В области низких температур обычно наблюдается переход линейного закона в закон четвертой степени $\rho = \alpha T^4$, но с меньшим коэффициентом и, наконец, при самых низких температурах сопротивление либо почти перестает меняться, стремясь к некоторому (рис. 119) постоянному сопротивлению, либо плавно стремится к нулю (II и III), либо (в плохих проводниках) возрастает с падением температуры (IV),

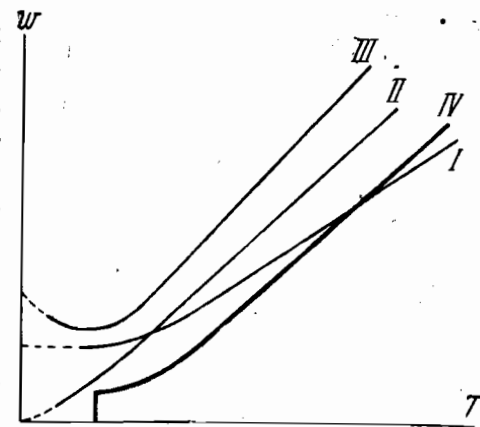


Рис. 119.

или (и в этом заключается сверхпроводимость) чрезвычайно внезапно падает до нуля (V).

Сверхпроводимость была открыта в Лейдене (Голландия) Каммерлинг-Оннесом (Kammerlingh-onnes) в 1911 г. Исследуя обычным способом сопротивление твердой ртути (ртуть находилась в стеклянной трубке со впаянными электродами) до температуры $4,19^\circ$ абс. (около точки кипения гелия) Каммерлинг-Оннес обнаружил, что сопротивление Hg стало внезапно практически равным нулю. Дальнейшие исследования были проведены школой Каммерлинг-Оннеса в Лейдене, Мейсснера в Берлине и наконец Мак-Леннэном и его сотрудниками в Торонто (Канада).¹ Эти многочисленные исследования выяснили ряд характерных черт явления сверхпроводимости, а также открыли значительное число сверхпроводников. При этом оказалось, что наступление сверхпроводимости происходит в изученных материалах при температурах до $10^\circ,5$ абс.

Может ли сверхпроводимость существовать и при более высоких температурах, представляется пока неизвестным; к этому вопросу мы в дальнейшем еще вернемся.

Сопротивление w сверхпроводников практически равно нулю. В самом деле, если сравнить между собою w_{273} сопротивление при температуре 273° абс. с w_5 , сопротивлением при температуре 5° абс., когда наступает сверхпроводимость, то оказывается:

$$\text{для ртути } \frac{w_5}{w_{273}} < 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{.. свинца } \frac{w_5}{w_{273}} < 5 \cdot 10^{-11}$$

¹ Опыты эти возможны лишь при самых низких температурах и требуют специальных („криогенных“ — создающих холод) установок. Такого рода крупные лаборатории имеются в Лейдене, в Торонто, в Берлине, в Вашингтоне, в Кембридже (Англия), Пассадине (США) и, наконец, у нас в Союзе, в Украинском Физико-техническом институте в Харькове.

$$\text{для олова } \frac{w_5}{w_{273}} < 6 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{„ таллия } \frac{w_5}{w_{273}} < 2 \cdot 10^{-9}$$

Эти результаты были получены при обычном методе измерения сопротивления по падению потенциала вдоль проводника. Однако крайне малая величина сопротивления сверхпроводников заставила искать иных методов точного измерения. Дело в том,

что уже первые опыты Каммерлинг-Оннеса обнаружили замечательный факт: если отключить источник электродвижущей силы и замкнуть накоротко сверхпроводник, то ток продолжает в нем циркулировать сутками. Наличие тока при таких условиях можно обнаружить, например, по его электродинамическому действию на магнитную стрелку. При этом ток постепенно затухает вследствие выделения джоулева тепла, и по скорости затухания тока можно вычислить сопротивление сверхпроводника. Вначале Каммерлинг-Оннес работал с такого рода аппаратурой. Впоследствии им и Тьюном был разработан более чувствительный и точный способ (рис. 120а и 120б). Идея этой установки такова. В криостате¹ помещены два concentрических кольца из сверхпроводящего металла. Внутреннее кольцо может поворачиваться вокруг вертикальной

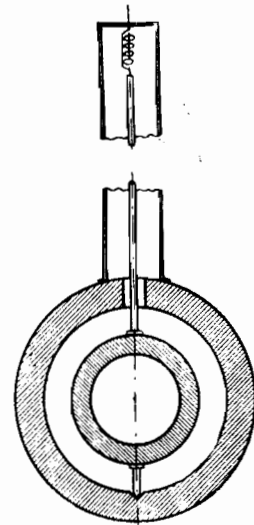


Рис. 120а.

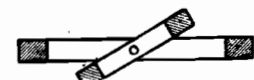


Рис. 120б.

¹ Криостатом именуется аппарат, в котором может поддерживаться низкая температура.

оси, закручивая при этом пружину. Если вначале поместить кольца в одной плоскости и создать токи Фуко в обоих кольцах, а затем вывести внутреннее кольцо из плоскости, например, на угол в 30° , то необходимо закрутить пружинку на угол более 30° , чтобы кольца не вернулись к исходному положению в силу электродинамического взаимодействия токов. При постепенном затухании токов Фуко этот угол будет сам собою изменяться, ибо тогда постепенно уменьшается и электродинамическое воздействие. Изменение угла наблюдают зеркальным отсчетом. Особо необходимо при этом следить за постоянством температуры в криостате. Наблюдая поведение свинцовых колец в течение 6 часов, Каммерлинг-Оннес и Тьюн нашли, что изменение токов за час не превосходит $\frac{1}{20\,000}$ их первоначального значения. При таких условиях приходится считать для свинца высший предел $\frac{w_5}{w_{273}} < 10^{-12}$, т. е. в 10 раз меньше, чем предполагалось ранее. Приведенная здесь величина представляет собою однако предел чувствительности опыта. Можно думать, что дальнейшее увеличение чувствительности установки неизбежно еще понизит значение $\frac{w_5}{w_{273}}$, поэтому по всей вероятности сопротивление сверхпроводника можно полагать почти равным нулю. Надо заметить, что токи, протекавшие по кольцам, достигали 300 ампер.

Недавно Мак-Леннэн, Эллен и Уилзльм (Mc-Lennan, Allan, Wilhelm) произвели более детальное исследование этого вопроса. Они нашли, что остаточный ток, циркулирующий в кольце при прочих равных условиях, не зависит от материала кольца (исследовались Pb, Sn, Ta). Это совершенно понятно, поскольку сопротивление кольца равно нулю, а тогда, как вытекает из электродинамики,

$$L \frac{di}{dt} = \frac{dB}{dt} \quad i = \frac{B}{L}.$$

Здесь L — коэффициент самоиндукции, i — сила тока, t — время, B — поток индукции. Этот факт еще можно объяснить словами так: магнитный поток, созданный остаточным током, у всех колец в точности равен потоку возбуждающему и направлен противоположно ему.

Самый переход к сверхпроводимости в большинстве исследованных веществ происходит чрезвычайно резко,

так например в одном из образцов олова проводимость падает практически до нуля в пределах $0^\circ,0005$. У таллия например при $2^\circ,38 \frac{w_{2^\circ,38}}{w_{273}} = 4 \cdot 10^{-4}$,

а при $2^\circ,35 \frac{w_{2^\circ,35}}{w_{273}} < 2 \cdot 10^{-9}$. Крутизна

падения сопротивления зависит, как показали опыты, от частоты и от однородности металла.

В некоторых сверхпроводящих сплавах это падение весьма постепенно, в чистых металлах (рис. 121) оно весьма круто, причем в монокристаллах (III) круче, чем в агрегатах (I и II). Крутизна падения зависит также и от силы тока, который проходит по проводу. Чем сильнее ток, тем постепеннее падение. Причина этого последнего явления лежит в том обстоятельстве, что при некоторой силе тока сверхпроводимость исчезает вовсе. Это явление будет нами специально рассмотрено ниже.

Мак-Леннэн исследовал вопрос о том, в какой мере влияет частота переменного тока на сопротивление сверх-

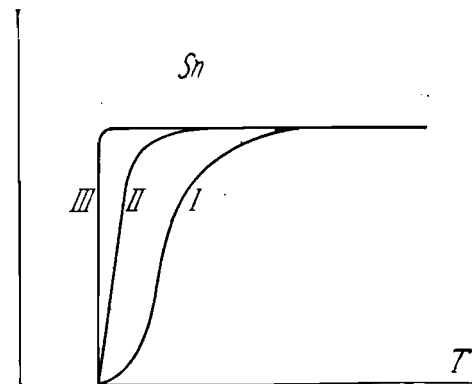


Рис. 121.

проводников. Оказалось, что сверхпроводники одинаково хорошо проводят как постоянный ток, так и ток частоты 10^7 , однако повидимому чем выше частота, тем ниже та температура, при которой наступает сверхпроводимость, так например:

при постоянном токе сопротивление исчезает при $T = 3^\circ,70$;
 при частоте $1,1 \cdot 10^7$ " " " $T = 3^\circ,67$;
 при частоте $1,6 \cdot 10^7$ " " " $T = 3^\circ,55$.

Эти опыты Мак-Леннэна можно рассматривать как изучение отражения электромагнитных волн от сверхпроводящих зеркал.¹ Был поставлен целый ряд опытов для того, чтобы

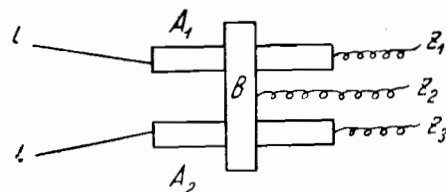


Рис. 122.

выяснить роль контактов между электродами при сверхпроводимости. Мейсснер поставил следующий

опыт (рис. 122). Имелись три палочки: A_1 , A_2 и B (либо все палочки из свинца, либо B из олова). Ток подводился по проводам, а проводнички z_1 , z_2 , z_3 служили для измерения разности потенциалов в месте соприкосновения палочек между собою. Никакого контактного сопротивления обнаружено не было. Во избежание возможности образования спаев в точках соприкосновения, Мейсснером была еще испробована иная установка, в которой можно было во время измерений перемещать относительно друг друга соприкасающиеся поверхности. Результат остался неизменным. При палочках из различ-

¹ В новейших опытах Мак-Леннэн пропускал через сверхпроводник одновременно переменный и постоянный ток. Он обнаружил, что присутствие переменного тока понижает T_k для постоянного тока, а присутствие постоянного тока повышает T_k для переменного тока. Результирующее T_k определяется соотношением плотностей токов.

ных материалов (Sn и Pb) сверхпроводимость контактов всегда наступала тогда, когда температура была ниже наименьшего T_k . Оказалось что для поверхностных слоев, находящихся в местах соприкосновения кусков Sn между собою, температура возникновения сверхпроводимости T_k та же, что и для сплошного образца.

Любопытный опыт в этом направлении был сделан Каммерлинг-Оннесом и Тьюном. Внутреннее кольцо прибора, описанного на стр. 359, было сделано сборным (рис. 123) из металлов Pb и Sn (A и B). Наблюдаемый эффект мало отличался от эффекта сплошного кольца. Трудно с уверенностью утверждать, что токи не циркулировали в каждом кусочке A или B в отдельности. Следует впрочем заметить, что эффект в этом случае должен был быть меньше, чем при сплошном кольце. Наоборот, на опыте он оказывался даже больше, чем при сплошном. Последнее обстоятельство крайне странно, так что трудно считать результат однозначным.

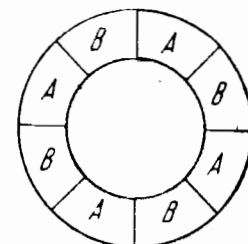


Рис. 123.

64. Поиски эффекта Холла. Для изучения природы сверхпроводимости казалось интересным выяснить, как ведут себя текущие в сверхпроводниках токи по отношению к каким-либо силам, стремящимся сместить ток с его пути. Изучение этого вопроса могло бы отчасти пролить свет на вопрос, не текут ли эти токи по каким-то особым „каналам“, где им обеспечено отсутствие столкновений с атомами. Одним из методов изучения вопроса мог бы явиться эффект Холла, ибо этот эффект представляет собою непосредственный результат отклонения электронов от своего пути под действием магнитного поля. Каммерлинг-Оннес нашел, что в момент появления сверхпроводимости этот эффект в свинце совершенно исчезает. Дальнейшие опыты дали еще

более наглядное доказательство этому факту. Для этого Каммерлинг-Оннес и Тьюн воспользовались вышеописанным прибором для изучения незатухающих токов Фуко. Прибор был несколько переделан в том смысле, что внутреннее кольцо было заменено пустотелым металлическим шаром. Посредством быстрого выключения электромагнита в наружном кольце и в шаре создавались токи Фуко. Затем шар поворачивался вокруг вертикальной оси на угол 30° . Теперь можно было ожидать: либо 1) ток прочно сохраняет свое положение

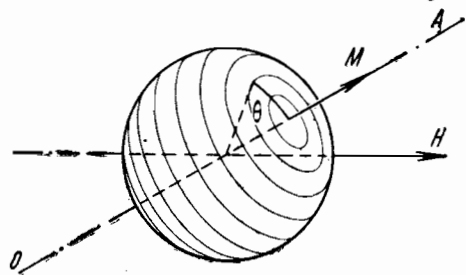


Рис. 124.

относительно шара — значит, поворот шара означает возникновение электродинамической пары сил между кольцом и шаром и следовательно требует закрутить пружинку, дабы сохранить угол в 30° ; либо 2) токовые линии свободно перемещаются по шару, и поворот шара не вызовет никаких электродинамических сил. Оказалось, что токи прочно закреплены на шаре и даже с течением времени не смещаются. Взаимная сила токов неспособна сместить по шару вихревой ток, протекающий в его толще.

Этот вопрос был специально рассмотрен Г. А. Лоренцом, который теоретически показал, что наблюдаемый эффект действительно не укладывается в рамки наших обычных представлений об электрическом токе.

Пусть мы имеем сферическую оболочку из сверхпроводника (рис. 124), в которой возбуждены токи Фуко, помещенную в постоянное и однородное магнитное поле H . В оболочке текут круговые токи вокруг оси OM . Сила этих токов i пропорциональна синусу азимута θ и опре-

деляется количеством электричества, протекающим в секунду через линию, перпендикулярную к направлению тока. При таком распределении тока внутри шара будет создано равномерное магнитное поле h , направленное по оси OA . Самый шар будет по своему внешнему действию эквивалентен магниту момента M , находящемуся в центре сферы и направленному вдоль OM :

$$M = 2\pi a^3 h,$$

где a — радиус сферы.

Если H постоянно во времени, то

$$-\frac{3c}{2\delta a} \cdot h = \frac{a}{2c} \dot{h} + \frac{3}{4} cR [H \cdot h].$$

Здесь σ — электропроводность шара, δ — толщина оболочки, c — скорость света, R — коэффициент Холла.

Член в левой части уравнения представляет собою электродвижущую силу токов Фуко. Первый член в правой части есть электродвижущая сила самоиндукции, а второй член есть поперечная сила, эквивалентная явлению Холла:

$$\dot{h} + \frac{3c^2}{\sigma \delta a} \cdot h + \frac{3c^2}{2a} \cdot R [H \cdot h] = 0.$$

Обозначаем

$$\frac{3c^2}{\sigma \delta a} = p \quad \text{и} \quad -\frac{3c^2 R}{2a} = q$$

$$\dot{h} + ph = q [H \cdot h].$$

Вводим новый вектор $K = e^{pt} \cdot h$, где t — время; тогда

$$K = q [H \cdot K].$$

Откуда следует, что K остается постоянным по величине, но прецессирует с угловой скоростью qH вокруг направления поля H . Значит, и вектор h и вся система вихре-

вых токов прецессирует около поля, причем токи затухают со временем по закону

$$h = e^{-pt} \cdot K.$$

Если шар является сверхпроводником, $\sigma = \infty$ и $p = 0$, то ток не затухает, но прецессия остается, покуда $R \neq 0$, значит и $q \neq 0$. Иными словами, $\mathbf{M}$ будет непрерывно прецессировать около $\mathbf{H}$. Следовательно, если шар подвешен на вертикальной нити, то пара сил, поворачивающая шар вокруг этой нити, будет непрерывно меняться.

В опыте Каммерлинг-Оннеса эта пара сил оставалась неизменной в течение около 6 часов; значит, угол, на который при этом мог сместиться момент $\mathbf{M}$, вследствие прецессии не превышал примерно 20° . Отсюда следует, что практическая прецессия отсутствовала

$$qH < 1,62 \cdot 10^{-5}.$$

Если бы электроны были совершенно свободны, то явление Холла имело бы вполне определенный знак и численное значение, причем было бы

$$R = -\frac{1}{cne},$$

где n — число электронов проводимости на 1 см^2 , а e — заряд электрона. Таким образом эффект Холла в сверхпроводниках отсутствует.

65. Влияние магнитного поля на сверхпроводимость.

В предыдущем параграфе мы рассмотрели явление Холла в сверхпроводниках, здесь мы намерены рассмотреть изменение самой величины проводимости в магнитном поле. Оказалось, что действие магнитного поля в некоторых отношениях аналогично действию температуры.

Пока магнитное поле ниже некоторого значения, характерного для каждого данного металла, то сверхпроводник остается неизменным. Как только этот порог перейден — сверхпроводимость круто уступает место про-

водимости, иначе говоря, сопротивление резко возрастает, почти столь же резко, как это замечается при повышении температуры (рис. 125); W_H — сопротивление, соответствующее данному полю. Продольное и поперечное поле влияют различно: для поперечного поля порог лежит примерно вдвое ниже, чем для продольного, иначе говоря, поперечное поле действует сильнее, чем продольное.

То обстоятельство, что такого рода соотношение существует для всех сверхпроводников, наводит на мысль, что причина этого чисто электродинамическая. В самом деле, Лауэ (Laue) удалось недавно показать, что это соотношение вытекает

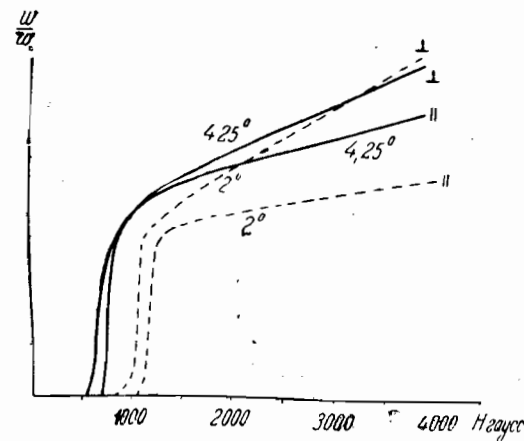


Рис. 125.

непосредственно из теории Масквелла для случая проводника с бесконечно большой электропроводностью, помещенного в магнитное поле.¹ Оказывается, что поле огибает сверхпроводящий цилиндр, т. е. нормальная к поверхности цилиндра составляющая поля равна нулю. Тангенциальная составляющая равна $2H \sin \vartheta$, где ϑ — угол между полем и нормалью к поверхности. Когда поле направлено продольно, внутри цилиндра

¹ Вывод Лауэ основан на представлении, что поле вводится после того, как металл стал сверхпроводником. Недавно произведенные опыты де-Хааза при „замороженном“ поле показали однако, что результаты эксперимента зависят от порядка включения поля или охлаждения. Этот факт до сих пор не объяснен.

действует поле H , при поперечном положении внутреннее действующее поле вдвое больше. Поэтому при поперечном положении уже $\frac{1}{2}H$ вызывает такой же эффект, какой в продольном вызывает поле H .

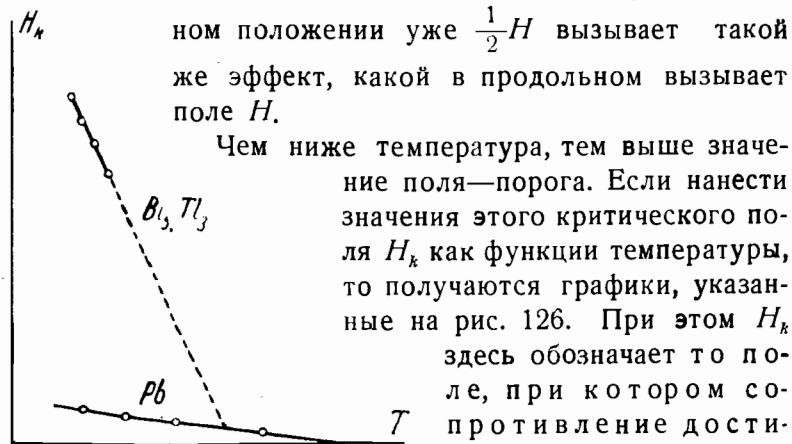


Рис. 126.

Чем ниже температура, тем выше значение поля—порога. Если нанести значения этого критического поля H_k как функции температуры, то получаются графики, указанные на рис. 126. При этом H_k здесь обозначает то поле, при котором сопротивление достигает половины своего значения. Для не-

которых металлов в небольшом диапазоне температуры зависимость H_k от T может быть выражена эмпирическим законом

$$H_{kT} = H_{k0} - \gamma T = a(T_k - T),$$

где H_{kT} —критическое поле, соответствующее температуре T , а H_{k0} —критическое поле, соответствующее абсолютному нулю. Однако для большинства металлов простой линейный закон недостаточно точен, и вместо него имеет место (рис. 127):

$$H_{kT} = H_{k0} - \delta T^2 = b(T_k^2 - T^2).$$

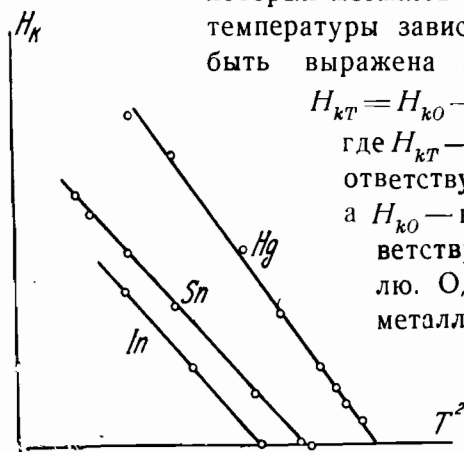


Рис. 127.

Величина H_{k0} представляет большой интерес—она выражает собою то поле, которое уничтожило бы сверхпроводимость при абсолютном нуле температуры, т. е. при

температуре, когда тепловое движение атомов должно было бы прекратиться. Значения H_{k0} чрезвычайно различны для различных веществ и колеблются от сотни до сотни тысяч гаусс. Для чистых металлов коэффициент γ (или соответственно δ) примерно один и тот же. У сплавов H_{k0} и коэффициенты значительно выше, чем у чистых металлов (рис. 126), и сильно зависят от состава.

Чрезвычайно курьезным является открытый де-Хазом гистерезис в воздействии магнитного поля на сверхпроводимость. Если,

сохраняя температуру постоянной и ниже T_k , изучать влияние магнитного поля, сначала повышая его постепенно до исчезновения сверхпроводимости, а затем понижая его вновь, то наблюдается гистерезис, пример которого приведен на рис. 128. Тщательное исследование этого явления на поликристаллических образцах

и монокристаллах показало, что в монокристаллах мы имеем угловатые гистерезисные циклы, а в образцах, содержащих несколько отдель-

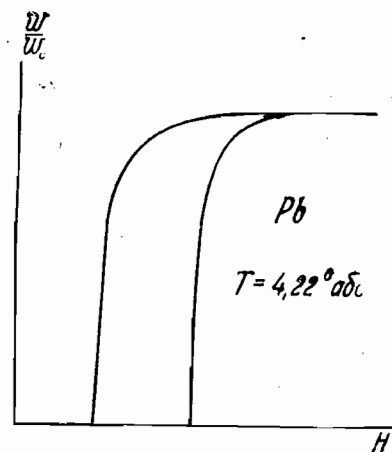


Рис. 128.

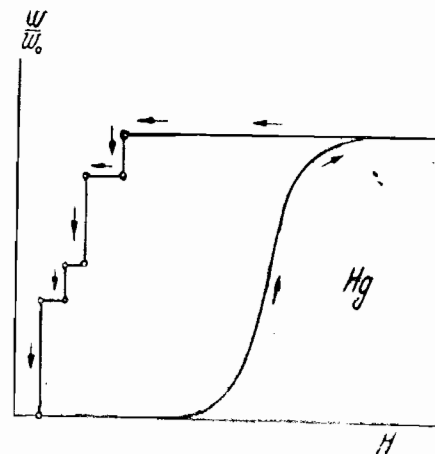


Рис. 129.

ных зерен, наблюдаются ступеньки (рис. 129) по числу зерен. При большем числе зерен ступеньки смазываются и получается плавная кривая типа рис. 128. Серьезный вопрос во

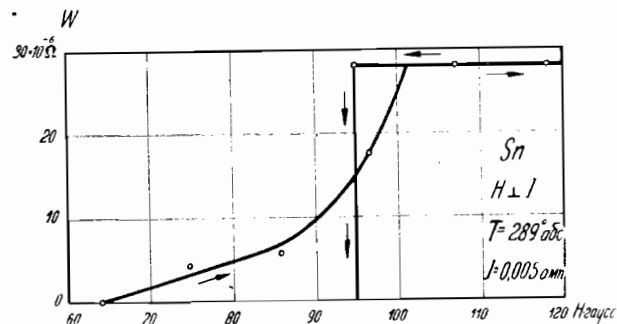


Рис. 130.

всех этих опытах представляют собою токи Фуко в поверхностной пленке металла. Можно было думать, что эти

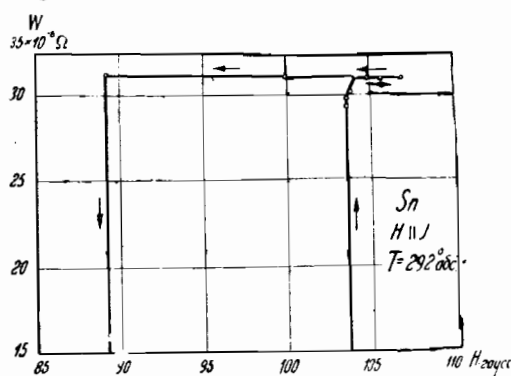


Рис. 131.

незатухающие токи могут симулировать явления гистерезиса. Однако совсем недавно проделанные Де-Хаазом и Фогдом опыты, в которых поле каждый раз было неизменным („замерзшим“) и в которых менялась лишь температура, пока-

зали, что существует „тепловой гистерезис“, повидимому не зависящий от каких бы то ни было токов Фуко.

Весьма характерным является то обстоятельство, что, в опытах, в которых поле меняется, гистерезисная петля для $H_{\perp}$ и для $H_{\parallel}$ различна. На рис. 130 и 131 приведены соответствующие петли для монокристаллов

олова. Гистерезисная петля при $H_{\parallel}$ совершенно не зависит от силы тока; наоборот, при $H_{\perp}$ влияние силы тока на гистерезисный цикл весьма велико (с ростом силы тока петля смещается в сторону меньших полей). Существенным является то, что (по крайней мере, как показали опыты с кристаллами олова) направление кристаллографических осей по отношению к полю или к току не имеет никакого значения, а все определяется исключительно относительным взаимным расположением поля и тока.

Влияние силы тока на температуру T_k , наличие предельной силы тока, при которой исчезает сверхпроводимость, было истолковано Сильсби (Silsbee) как действие магнитного поля, созданного током. Подсчеты, произведенные Сильсби, делают это предположение весьма вероятным. С этой точки зрения можно понять и замеченное несколькими авторами различие во влиянии силы тока на сверхпроводимость при одновременном воздействии поперечных или продольных магнитных полей. Поле H_J , создаваемое самим током, перпендикулярно к направлению тока, т. е. поперечно. Если оно достаточно мало, то оно никакого действия вообще не оказывает. Если помимо него имеется еще внешнее поперечное поле $H_{\perp}$, близкое к H_k , то сложение внутри проводника $H_{\perp}$ и H_J дает в сумме поле, уже близкое к H_k , а поскольку при поле, близком к H_k , зависимость сопротивления от поля уже очень сильна, даже малое H_J играет важную роль. Наоборот, при продольном $H_{\parallel}$ и малом H_J все определяется исключительно $H_{\parallel}$, а отнюдь не H_J , ибо они перпендикулярны друг к другу.

Влияние поля на сверхпроводимость позволило сначала Тьюну на Hg, а затем более точно Мейсснеру на Pb определить температурный ход омической проводимости в той области температур, где обыкновенная проводимость сменяется обычно сверхпроводимостью. Мейс-

снер изучал влияние магнитного поля на проводимость Рb в зависимости от силы поля (рис. 132) при различных температурах. Экстраполируя эти значения до $H=0$,

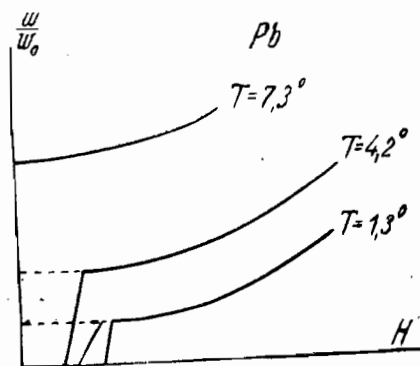


Рис. 132.

Мейсснер получил значения $\frac{w}{w_0}$ при $H=0$, т. е. то $\frac{w}{w_0}$, которое бы должно было иметь место, если бы не наступила сверхпроводимость. Нанося эти экстраполированные значения $\frac{w}{w_0}$ как функцию температуры, можно получить температурный ход сопротивления Рb, как если бы Рb не становился сверхпроводником (рис. 133).

Получается совершенно плавная кривая, ничем не отличающая свинец от обычных металлов. Величину $\frac{w}{w_0}$ при $T=0$ можно было бы назвать остаточным сопротивлением r_0 . Оно равно $1,5 \cdot 10^{-4}$, между тем как $\frac{w_0}{w_0} = 8 \cdot 10^{-4}$ при $T=T_k$. Вычтя это значение r_0 (не зависящее от температуры по закону Маттисена) из сопротивления

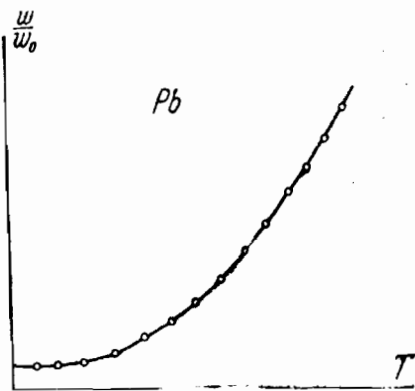


Рис. 133.

$r_T = \frac{w_T}{w_0}$, можно получить r_i , т. е. сопротивление идеального проводника. Мейсснер определил r_i для различных

температур, причем оказалось, что r_i приблизительно следует формуле Грюнэизена, изменяясь при очень низких температурах, примерно по закону T^5 . Что означает это обстоятельство? Из этих данных следует, что в точке T_k , когда обычно свинец переходит в сверхпроводящее состояние, очевидно исчезает не только r_0 , но и r_i .

Этот результат между прочим говорит против гипотезы П. Л. Капицы, полагающего, что одно лишь r_0 внезапно исчезает в точке T_k и остается только r_i , которое и должно, по его мнению, соответствовать сопротивлению сверхпроводника. На самом деле в точке T_k одновременно исчезают и r_0 и r_i — таков логический вывод из данной работы Мейсснера.

С точки зрения чисто экспериментальной надо впрочем заметить, что опыты Мейсснера не позволяют еще делать окончательное заключение о применимости закона Грюнэизена к r_i при самых низких температурах (ниже T_k) потому, что в этой области им измерено r лишь при двух температурах 4,2 и 1,3 абс.

Мак-Леннэн, Аллен и Уилльям специально выясняли вопрос, не следует ли свести действие магнитного поля на сверхпроводник к магнетострикции, т. е. деформации образца. Они изучали магнетострикцию свинца при $T=4,2$ ($T_k=7,2$) под влиянием полей до 600 гаусс. Одновременно измерялась электропроводность, так что момент появления и исчезновения сверхпроводимости мог быть точно констатирован.

Метод измерений основан на изменении емкости конденсатора, у которого одна пластинка укреплена на кварцевом столбике (практически не расширяющемся вовсе), а вторая — на исследуемом свинцовом столбике. Прибор помещался между полюсами магнита.

Изменение емкости отмечалось по изменению числа колебаний контура, настроенного в резонанс с другим контуром (метод биений или метод Уиддингтона). Чув-

ствительность метода достигала изменения длины в $3,1 \times 10^{-8}$ см при длине образца в 10 см, т. е. относительное удлинение, которое можно было бы еще заметить, составляло 3×10^{-9} длины образца. Опыты эти, многократно повторенные авторами, не обнаружили заметной магнетострикции в этих полях. Повидимому можно считать, что влияние магнитного поля на сверхпроводимость не связано с магнетострикцией, однако следовало бы еще повторить эти опыты на монокристаллах.

Естественным представляется вопрос, как меняются магнитные свойства при переходе в сверхпроводящее состояние. Однако ответить на этот вопрос весьма затруднительно. Измерения магнитных свойств сверхпроводников наталкиваются на огромные препятствия из-за того, что в образце немедленно (при малейшем колебании магнитного поля или при ничтожном смещении образца) возникают незатухающие токи Фуко, вследствие чего образец ведет себя как сильно диамагнитное вещество. Было бы однако крайне интересно измерить магнитные свойства сверхпроводников, избегнув токов Фуко. Таким образом мы в настоящий момент в сущности не знаем, в чем заключается механизм воздействия магнитного поля на сверхпроводник и чем объясняется эквивалентность этого воздействия повышению температуры.

66. Влияние силы тока. Как уже указывалось, сверхпроводимость исчезает, если сила тока, проходящего через образец, превосходит некоторое вполне определенное значение. Это значение силы тока оказывается тем большим, чем ниже температура, при которой ведется исследование, и при очень низких температурах достигает огромных размеров. Так например, Каммерлинг-Оннес пропускал ток в 8 ампер через нить из свинца сечением в $0,014$ мм² длиной в 6 м, погруженную целиком в жидкий гелий, и несмотря на то, что плотность тока в этом опыте составляла 500 ампер

на квадратный миллиметр, разность потенциалов на концах проводника составляла меньше 10^{-7} вольт (граница чувствительности измерений), и никакого заметного выделения джоулева тепла не наблюдалось. Однако около температуры T_k значение предельной силы тока i_T весьма мало и уже весьма малые токи оказываются достаточно сильными, чтобы в образце создать обычное сопротивление. При этом ничтожные колебания температуры уже настолько влияют на измерения, что определить i_T в непосредственной близости к T_k становится почти невозможным. Приводим несколько примеров таких измерений. На рис. 134

изображены значения $\frac{E}{i}$,

где E — разность потенциалов, а i — сила тока в зависимости от температуры.

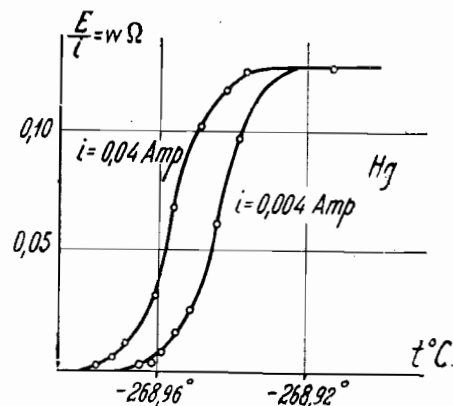


Рис. 134.

Таким образом необходимо всегда относить T_k к силе тока, равной нулю. Определить значение T_k без тока электрическим путем не представляется возможным, поэтому приходится измерять T_k при различных значениях измерительного тока i , а затем экстраполировать полученные значения T_k к $i = 0$. Этим путем обычно и следуют.

67. Теплопроводность сверхпроводников. Лишь недавно де-Хаазом и Бреммером были проведены исследования теплопроводности сверхпроводников. Оказалось, что в точке T_k теплопроводность κ претерпевает скачок. У чистых металлов In и Sn этот скачок оказался крайне малым, причем теплопроводность в сверхпроводящем состоянии является даже как будто на несколько про-

центов больше, чем в нормальном. В сплаве PbTi_2 скачок этот и оказался в десятки раз больше, чем в чистых металлах. Исследование всего хода теплопроводности до $T=2^\circ$ показало, что в этих металлах теплосопrotивление $\frac{1}{\kappa}=\tau$ чрезвычайно резко возрастает по мере понижения температуры. Оказалось далее, что магнитное поле при температурах $T < T_k$ не только разрушает сверхпроводимость, но и уменьшает аномальный рост τ . Следует отметить, что сплав PbTi_2 дал эффект обратного знака при воздействии поля. Чрезвычайно интересным оказался в случае чистых металлов ход зависимости τ от H при $T < T_k$. Оказалось что пока H не достигло значения H_{kT} (при котором исчезает сверхпроводимость), τ не меняется вовсе, а затем τ меняется резким скачком. Резкий скачок τ , наступающий лишь при $H = H_{kT}$, свидетельствует о том, что при $H < H_{kT}$ поле не может вовсе проникнуть внутрь сверхпроводника.

Зная τ при $H \geq H_{kT}$, можно (подобно тому как Мейснер измерял ход электросопротивления) начертить ход τ с температурой как бы при отсутствии сверхпроводимости. Оказывается, что аномальный рост τ в области очень низких температур хотя и несколько снижается, но все же остается и при отсутствии сверхпроводимости.

С точки зрения электронной теории проводимости, следовало ожидать, что при очень низких температурах та часть τ , которая обусловлена электронами, должна круто уходить к нулю. С другой стороны, теплосопротивление, вызванное атомной пространственной решеткой, также сильно падает при приближении к абсолютному нулю, как показали измерения Эйкена (Eucken) на изоляторах. Разделение τ на два независимых друг от друга члена (теплосопротивление электронов проводимости и теплосопротивление атомной решетки) вряд ли допустимо. Но кроме того оно в данном случае не помогает. Пови-

димому при очень низких температурах, вопреки теории теплопроводность электронов в сверхпроводниках становится ничтожно малой.

68. Сверхпроводимость чистых элементов. Мы выделили наиболее бесспорные общие свойства сверхпроводников. Теперь для того чтобы дать возможность читателю обратить внимание на особенности отдельных сверхпроводников, мы дадим обзор поведения каждого из них. Поскольку число сверхпроводников невелико, не всегда можно с уверенностью сказать, какие свойства являются общими для сверхпроводников, а какие из них являются лишь индивидуальными особенностями. Поэтому нам казалось важным по возможности собрать данные о поведении отдельных сверхпроводников.

Мы располагаем металлы по их положению в периодической системе (в скобках атомный номер).

II группа — ртуть (80),

III группа — алюминий (13) галлий (31), индий (49), таллий (81),

IV группа — титан (22), олово (50), свинец (82), торий (90),

V группа — ниобий (41), тантал (73).

II группа. Ртуть.

Как уже указывалось, ртуть была первым объектом, на котором была обнаружена сверхпроводимость. Ртуть была особо тщательно исследована, по той простой причине, что именно ее можно легко очистить путем дистилляции в вакууме. Однако самые измерения над затвердевшей ртутью представляют ряд экспериментальных трудностей.

Ртуть заключалась в зигзагообразную капиллярную трубку со значительными уширениями на изгибах (во избежание обрыва столбика ртути) и с вертикальными отводами, через которые металл вливался. Далее металл постепенно охлаждался и застывал снизу; при этом сверху

непрерывно поступал жидкий металл и заполнял все пустоты. Критическая точка сверхпроводимости лежит при $T = 4^{\circ},22$. У ртути критическое поле H_{kT} , уничтожающее сверхпроводимость, по данным Тьюна и Каммерлинг-Оннеса, меняется с температурой по закону

$$H_{kT} = a (T_k^2 - T^2),$$

где $a = 25,16$;

экстраполируя к $T = 0$, получаем:

$$H_{k0} = 448 \text{ гаусс.}$$

Однако Сизу (Sizoo) находит, что и этот закон является очень приближенным. Тот же автор весьма подробно исследовал в Hg явления гистерезисных петель при воздействиях магнитного поля на сверхпроводимость. Эти опыты показали, что наблюдаемые гистерезисные петли в Hg чрезвычайно повторимы. Далее опыты показали, что петли для разных направлений поля несколько смещены друг относительно друга. Это наводит на мысль, что мы имеем дело с каким-то ориентационным процессом, сущность которого однако еще не ясна.

III группа. Алюминий, галлий, индий, таллий.

Алюминий. По данным, полученным в последнее время в Лейдене, очень чистый алюминий оказался сверхпроводником при $T_k = 1^{\circ},15$ абс.

Галлий. Металлический галлий исследовался Тьюном и Каммерлинг-Оннесом и затем Фогдом. Они пользовались методом остаточных токов, причем жидкий галлий наливался в стеклянное кольцо, замораживался, а стекло растворялось в плавиковой кислоте, впервые таким образом получалось кольцо из Ga. Фогд дошел до наиболее низких температур и таким образом мог впервые доказать, что Ga становится сверхпроводником.

Он исследовал сначала чистый Ga, содержащий однако $0,16\%$ In, $0,10\%$ Zn, $0,01\%$ Pb и следы Na.

Вышеописанным путем Фогд получил проволоки из Ga, которые исследовал обычным способом измерения сопротивления. Опыты показали, что, начиная с $T = 2^{\circ},5$, примерно, начинается спадание сопротивления, резко увеличивающееся ниже $T = 1^{\circ},8$. Однако общий ход спадания навел на подозрение, что эта слабая крутизна спада сопротивления вначале является следствием примеси Zn. Аналогичные свойства обнаруживал на пример и Pb, слегка загрязненный Cd. В самом деле, увеличив примесь In до $0,3\%$, Фогд получил при токе $37,5$ миллиампер еще менее крутую кривую спада и даже при токе порядка 10 миллиампер в таком металле самое состояние сверхпроводимости достигнуто не было. На графике наблюдался лишь маленький излом, соответствующий переходу In ($T = 3^{\circ},37$) в сверхпроводящее состояние. Вслед затем Фогд подверг исследованию спектрально чистый Ga. В таблице XXXIII мы приводим сопротивления и температуры, соответствующие этим данным.

ТАБЛИЦА XXXIII.

T° абс.	$w \times 10^6$ ом
4,23	608
1,35	599
1,06	593
1,05	533
1,05	516
1,05	0

Влияние магнитного поля на сверхпроводимость Ga по видимому еще не изучено.

Индий. Из многочисленных измерений над In следует отметить работы Фогда, Мейсснера и Фойгта (Voigt) и Мейсснера, Франца (Franz) и Вестергофа (Westerhoff). Приводим сводку данных (в таблицах XXXIV и XXXV). Судя по $\frac{w}{w_0}$ около T_k последний образец был самым чистым.

Быть может, сравнительно большая чистота последнего образца и объясняет его несколько более высокую T_k .

Таблица XXXIV.

Индий

Средняя точка кривой перехода T° абс.	$\frac{w}{w_0}$
3,37	0,0338
3,38	0,00894 Фогд
3,37	0,00324 Мейсснер и Фойгт
3,39	0,00076 Мейсснер, Франц и Вестергоф

На очень чистом образце In Фогд исследовал исчезновение сверхпроводимости под действием магнитного поля.

Таблица XXXV.

Индий

T	Образец $\frac{w}{w_0}$
273,16	1
77,8	0,212
20,4	0,0216
4,23	$1,52 \cdot 10^{-3}$
3,43	$7,96 \cdot 10^{-4}$
3,415	$7,87 \cdot 10^{-4}$
3,41	$7,58 \cdot 10^{-4}$
3,40	$7,6 \cdot 10^{-4}$
3,335	$5,56 \cdot 10^{-4}$
3,39	$3,0 \cdot 10^{-5}$
3,38	$< 1 \cdot 10^{-6}$

Исследования производились при $T = 2,93$, т.е. много ниже T_k ($3,38$). Здесь замечательно то обстоятельство, что, во-первых, уже столь ничтожного поля, как 60 гаусс, достаточно, чтобы уничтожить совершенно сверхпроводимость; во-вторых, что имеет место гистерезис, и сверхпроводимость возвращается вновь уже лишь при поле, равном около 50 гаусс. Крутой подъем и спуск кривой указывает на однокристалльность проволоки.

Таллий. Таллий исследовался неоднократно. Де-Хааз и Фогд исследовали наиболее чи-

ший платиновые вводы, и медленно охлаждался. Таким образом можно почти с уверенностью утверждать, что в образце Тl должны были иметься значительные упругие напряжения. Петля гистерезиса здесь весьма ничтожна. Тот же автор, так же как и Тьюн, измерил H_T как функцию температуры. К сожалению Фогд не указывает, при каком измерительном токе проводились его опыты. Тьюн работал при измерительном токе в 4 миллиампера. Различие в опытах заключалось в том, что у Фогда поле было продольным, т.е. параллельно току, а у Тьюна поле было перпендикулярно току. Образцы были различны. В таблице XXXVII приведены значения H_{KT} .

Таблица XXXVI.

Таллий

T° абс.	$\frac{w}{w_0}$
20,41	0,03051
18,06	0,02298
16,21	0,01765
14,24	0,01263
4,22	0,000537
2,38	0,000408
2,35	0

Таблица XXXVII

Таллий

T° абс.	H_{KT}	
	Поле току	Поле $\perp$ току
2,47	0	0
2,21	—	31
2,20	—	32
2,19	—	34
2,13	31,4	—
1,85	—	65
1,83	—	67
1,78	70,0	—
1,56	91,6	—
1,35	110,6	—

Мы видим, что порядок величины поля в обоих случаях один и тот же. Тьюн нашел, что значения H_{KT}

при поперечном поле зависят от температуры по следующему закону (с точностью до 5%).

$$H_{кТ} = b(T_k^2 - T)$$

при $b = 25,4$.

Из опытов Фогда для продольного поля получается та же зависимость $H_{кТ}$ от температуры, но с $b = 29 \pm 0,5$. Поскольку опыты производились на различных образцах, трудно установить, зависит ли b в самом деле от направления поля. Тьюн и Каммерлинг-Оннес находят, что $H_{кТ}$ при поперечном поле несколько меньше, чем при продольном поле.

IV группа. Олово, свинец, титан, торий.

Олово. Олову посвящены чрезвычайно тщательные исследования в Лейдене. Изучалось белое и серое олово. Приведем сначала данные относительно белого Sn. Фогд изготовлял из олова монокристаллы и изучал кривую исчезновения сопротивления при понижении температуры. Опыты показали, что в монокристалле сопротивление исчезает чрезвычайно круто. Область температур, внутри которой происходит этот процесс, составляла в одном образце около $0^{\circ},001$, а в других не превышала даже $0^{\circ},0005$. В первом образце была изучена зависимость T_k от силы измерительного тока. Фогд вычислил смещение T_k при изменении силы тока, учитывая магнитное поле тока и зная влияние магнитного поля (см. ниже) на сверхпроводимость Sn. Совпадение вычисленных и измеренных данных весьма хорошее. Следовательно можно думать, что ток разрушает сверхпроводимость через посредство своего магнитного поля.

Исследовались также кристаллы Sn, у которых тетрагональная ось составляла с направлением тока соответственно углы в 45° , 70° , 80° и 90° . Оказалось, что ориен-

тация кристалла по отношению к направлению тока не отражается на величине T_k .

Далее исследовалось влияние магнитного поля на сверхпроводимость. Бралось монокристаллы длиной всего в 15 мм, таким образом поле электромагнита менялось по длине образца меньше, чем на 1%. Толщина кристалликов составляла от 0,15 до 0,25 мм. Исследование влияния продольного поля привело к следующим результатам (таблица XXXVIII) для Sn при $T = 2^{\circ},92$.

Таблица XXXVIII.

Олово

H гаусс	$w \times 10^7$ ом
100,4	0
103,6	298
104,9	323
107,0	323
89,9	323
89,2	0
100,6	0
103,6	288
104,2	323
105,7	323
99,9	0

Фогд отмечает, что в то время, как появление сверхпроводимости происходит внезапно, исчезновение ее происходит постепенно. Таким образом при увеличении магнитного поля удастся получить промежуточные значения w , а при обратном ходе это невозможно. Далее, между тем, как поле, соответствующее исчезновению сверхпроводимости, строго определено ($H = 103,6$ гаусс) и воспроизводится без труда в последующих опытах, значение поля, соответствующего появлению сверхпроводимости, меняется от опыта к опыту (в первом цикле 89,2 гаусс, во втором 99,9 гаусс). Таким образом наблю-

даемая петля гистерезиса также меняется от опыта к опыту. В двух последних циклах, приведенных Фогдом, петля сжимается. К сожалению, автор сделал слишком мало опытов. Его результаты наводят на мысль о том, что быть может при достаточном количестве циклов гистерезис исчезнет вовсе.

Как указывает Фогд, при продольном поле сила измерительного тока влияет очень мало на H_{KT} .

Исследование влияния поперечного поля на сверхпроводимость производилось, к сожалению, на другом монокристалльном образце. При этом оказалось, что сила измерительного тока имеет решающее значение. Результаты опытов приведены в таблице XXXIX для Sn при $T = 2^{\circ},89$ (поле направлено перпендикулярно току).

Характерным является и в случае поперечного поля то обстоятельство, что исчезновение сверхпроводимости протекает постепенно, а появление ее внезапно. К сожалению Фогд в данном случае не повторял цикла, и мы не знаем, в какой мере воспроизводимы те кривые, которые он чертит.

На основании всех этих данных Фогд считает, что критическое продольное поле должно считаться материальной константой. Фогд указывает, что объяснение различия между действиями продольного и поперечного поля, т. е. различие между кривыми перехода лежит повидимому в области электродинамики.

Исследования, произведенные над серым оловом, доказывают, что оно сверхпроводником не становится.

Титан. Сверхпроводимость Ti была открыта Мейсснером на монокристалле Ti, полученном путем осаждения металла из газовой фазы на тонкой вольфрамовой нити. Образец этот содержал 0,2 Zr и 0,03% Pb и следы Fe. В таблице XL приводим данные.

Спадание сопротивления происходит в интервале от $1^{\circ},15$ абс. до $1^{\circ},13$ абс.

Таблица XXXIX.

Олово

Ток 20 миллиампер		Ток 10 миллиампер		Ток 5 миллиампер	
H	$\bar{w} \cdot 10^3$	H	$\bar{w} \cdot 10^3$	H	$\bar{w} \cdot 10^3$
64,2	1	64,2	1	64,2	0
70,6	4	70,6	1	74,9	4
77,0	6	77,0	4	85,6	6
85,6	13	85,6	7	96,3	17
92,0	19	92,0	15	107,0	28
96,3	23	98,4	23	117,7	28
102,7	27	107,0	28	321,0	28
107,0	28	117,7	28	117,7	28
128,4	28	128,4	28	107,0	28
214,0	28	149,8	28	96,3	28
107,0	28	214,0	28	94,8	0
96,3	28	117,7	28		
94,2	28	107,0	28		
92,7	17	96,3	28		
90,9	17	94,6	16		
89,9	16	92,0	10		
87,7	15	85,6	7		
83,5	11	77,0	4		
77,0	8	64,2	1		
70,6	6				
64,2	3				
53,5	0				

Другой образец Ti, содержащий 1% Fe, 1% V и другие примеси (окислы, карбиды) имел еще при $T = 1^{\circ},24 \frac{w}{w_0} = 0,9$ и не обнаруживал склонности к сверхпроводимости.

Свинец. Данные о свинце крайне многочисленны, но

Таблица XL.

Титан

$T^\circ \text{ абс.}$	$\frac{w}{w_0}$	$T^\circ \text{ абс.}$	$\frac{w}{w_0}$
273,2	1	1,26	0,154
88,20	0,3505	1,16	0,052
77,62	0,3180	1,15	0,0086
20,46	0,2180	1,15	0,0077
4,21	0,215	1,13	0,0016
1,30	0,211	1,13	0,0014

весьма противоречивы. Поэтому числовых значений мы не даем.

Торий. Мейсснер впервые обнаружил сверхпроводимость Th на очень чистом образце, полученном путем осаждения Th из газовой среды на тончайшей вольфрамовой нити. Поскольку вольфрам сверхпроводящим не становится, то нить роли не играет. Продукты радиоактивного распада Th (Pb и Tl) находятся в Th в столь ничтожных количествах (10^{-13} до 10^{-16} от общей массы), что роли играть не могут. T_k у тория лежит около $T=1^\circ,34$.

V группа. Ниобий, тантал.

Ниобий. Сверхпроводимость Nb найдена Мейсснером на образце, содержащем 1,5% Sn, 0,05% Fe и 0,02% Ta. Недавно Мейсснер повторил свои измерения на очень чистом образце Nb. Наличие сверхпроводимости подтвердилось полностью. Между тем как в первом образце T_k лежало в интервале от $8^\circ,74$ до $8^\circ,17$ в безукоризненно чистом Nb: $T_k=9^\circ,2$. Ни один из исследованных до сих пор чистых металлов не обладает столь высокой T_k .

Тантал. Сверхпроводимость Ta была открыта Мейсснером. Им исследовались (обычным путем) четыре образца танталовой проволоки. Из них два образца были взяты

очень старых электроламп, т. е. долгое время прокаливались в пустоте. Третий образец был исключительно чист и отожжен в вакууме при 2700° . Кроме следов железа, рентгеновский спектральный анализ не обнаружил в нем никаких примесей. Все эти три образца становились сверхпроводящими при температуре ниже $2^\circ,29$. Самый чистый образец дал следующие результаты (таблица XLI).

Таблица XLI.

Тантал

$T^\circ \text{ абс.}$	$\frac{w}{w_0}$	$T^\circ \text{ абс.}$	$\frac{w}{w_0}$	$T^\circ \text{ абс.}$	$\frac{w}{w_0}$
273,2	1	4,45	$4,98 \cdot 10^{-2}$	4,32	$0,155 \cdot 10^{-3}$
85,63	0,3147	4,375	$1,08 \cdot 10^{-2}$	4,30	0,00
78,01	0,2817	4,365	$5,56 \cdot 10^{-3}$	4,20	$< 1 \cdot 10^{-7}$
77,62	0,0594	4,35	$2,89 \cdot 10^{-3}$		

Четвертый образец, содержащий 0,1% As, 0,2% Nb и окислы тантала вплоть до температуры $1,51^\circ$ сверхпроводником не становился, повидимому вследствие наличия этих примесей.

VIII группа. Рутений.

По мнению Мак-Леннэна Ru становится сверхпроводящим, однако Мейсснер, имевший повидимому значительно более чистый образец Ru, никаких следов сверхпроводимости не нашел и приписывает результаты Мак-Леннэна влиянию примесей Pb.

69. Сверхпроводимость соединений и сплавов. При рассмотрении поведения сплавов в отношении сверхпроводимости нам кажется целесообразным выделить три самостоятельные группы:

- сплавы сверхпроводников друг с другом;
- сплавы сверхпроводников с несверхпроводниками;
- сплавы несверхпроводников друг с другом.

Внутри каждой из этих трех групп следует рассмотреть:

- 1) смеси и эвтектики,
- 2) твердые растворы,
- 3) химические и интерметаллические соединения.

Надо заметить, что число изученных сплавов пока невелико. При этом весь имеющийся материал до чрезвычайности разбросан по отдельным статьям и диссертациям. К тому же самые исследования производились почти без всяких руководящих идей, сплавы выбирались нередко совершенно случайно. Поверхностное знакомство исследователей с металлографией и недооценка металлографических данных и указаний видна в некоторых работах и часто обесценивает полученные экспериментальные данные. Нам казалось существенным просистематизировать весь этот материал не только для того, чтобы попытаться найти в нем закономерности, касающиеся механизма сверхпроводимости, но и для того, чтобы помочь дальнейшим систематическим исследованиям в отношении их сверхпроводимости.

При рассмотрении отдельных типов сплавов можно заранее выделить смеси, в которых либо одна из компонент, либо обе обладают способностью становиться сверхпроводниками. Если только одна из компонент может быть сверхпроводником, то очевидно, что сплав как таковой лишь в том случае может стать сверхпроводником, если электрический ток имеет возможность пройти через весь образец исключительно по сверхпроводнику, т. е. если зерна сверхпроводника образуют где-либо непрерывный „мостик“ через весь образец между зернами несверхпроводника. Поскольку (как мы уже указывали выше) контактное сопротивление между сверхпроводящими зернами отсутствует вообще, для описываемого случая требуется лишь, чтобы сверхпроводящие зерна „мостика“ просто непосредственно касались друг друга. Как бы тонок ни был этот мост, весь ток устре-

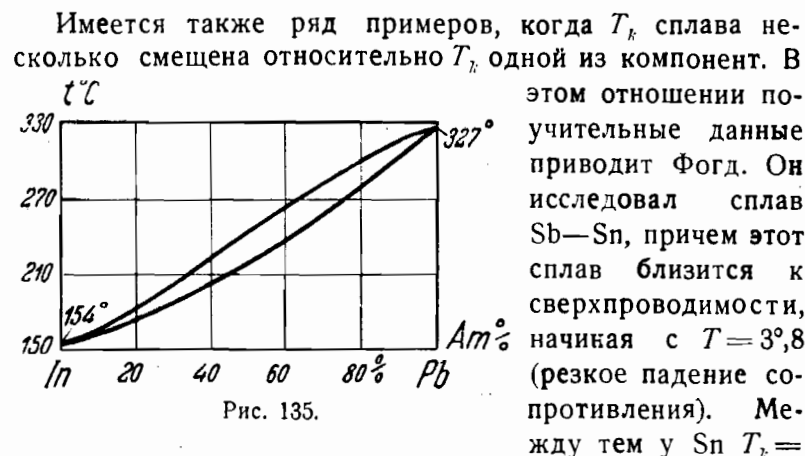
мится в него. Это обстоятельство может играть решающую роль, даже если сверхпроводящий металл будет хотя бы в тончайших пленках на поверхности несверхпроводящих зерен. Опыты Мак-Леннэна с тончайшими (10^{-5} — 10^{-6} мм) слоями Sn, полученными путем катодного распыления на поверхности несверхпроводящего Zn показывают, что уже самых тончайших сверхпроводящих пленок на зернах достаточно, чтобы металл практически оказался сверхпроводником. При таких условиях (т. е. при наличии того или иного типа сверхпроводящего „мостика“) все константы (T_k , H_k и т. д.), характеризующие сверхпроводящую компоненту, будут характеризовать как бы и весь образец. При наличии смеси зерен из двух сверхпроводников с T_k' и T_k'' и H_k' и H_k'' мы будем иметь следующие явления. Если $T_k' > T > T_k''$, то очевидно лишь один из них (с T_k'') будет при данном T сверхпроводником, а второй металл будет вести себя как непроводник, и все предыдущие рассуждения будут иметь место. Если же $T_k' > T < T_k''$, то очевидно весь образец будет сверхпроводником, а при воздействии магнитного поля вопрос будет заключаться в том, какая компонента еще осталась сверхпроводником и имеет ли она „свой“ мостик, чтобы нести ток. Одним словом образец будет характеризоваться той компонентой, которая по своей конфигурации способна обеспечить прохождение тока.

Во всей этой картине могут однако наблюдаться серьезные осложнения в том случае, если „мостики“ тонки. В этом случае плотность измерительного тока в „мостике“ может оказаться достаточно большой, чтобы уже несколько понизить величину T_k .

Все эти обстоятельства показывают, какая огромная заботливость о чистоте металла необходима при исследовании сплавов, и в какой мере необходимо строго изучать диаграмму состояния данного сплава, дабы не иметь перечисленных трудностей и неясностей. Среди исследо-

ванных сплавов было немало примеров, соответствующих вышеописанным случаям. Приведем некоторые из них.

Сплавы	T_k
$Pb_3 \cdot Na_2$	7,2
(Ag 2%) $Pb \cdot Ag$	7,2
$Pb \cdot Cd$	7,2
$Pb \cdot Li$	7,2
Чистый Pb	7,2



Имеется также ряд примеров, когда T_k сплава несколько смещена относительно T_k одной из компонент. В этом отношении поучительные данные приводит Фогд. Он исследовал сплав $Sb-Sn$, причем этот сплав близится к сверхпроводимости, начиная с $T=3^{\circ},8$ (резкое падение сопротивления). Между тем у Sn $T_k=3^{\circ},7$. Достаточно однако основательно прогреть этот сплав (500 часов при температуре $300^{\circ}C$), тогда компоненты взаимно продифундируют и тенденция к сверхпроводимости пропадет вовсе: твердый раствор $Sb \cdot Sn$ не является сверхпроводником, а „мостик“ из Sn существовал из-за недостаточной взаимной диффузии и исчез после отжига. Иначе говоря, при изучении сверхпроводимости сплавов необходимо обращать сугубое внимание на избежание неоднородности состава.

Переходим теперь к рассмотрению отдельных групп сплавов.

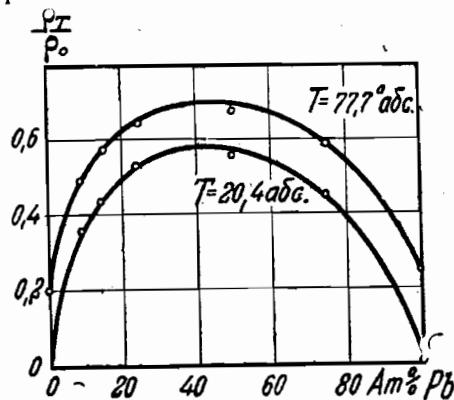
А. Сплавы сверхпроводников между собою.

Исследований этого типа сплавов еще сравнительно немного. Однако уже эти данные открыли некоторые

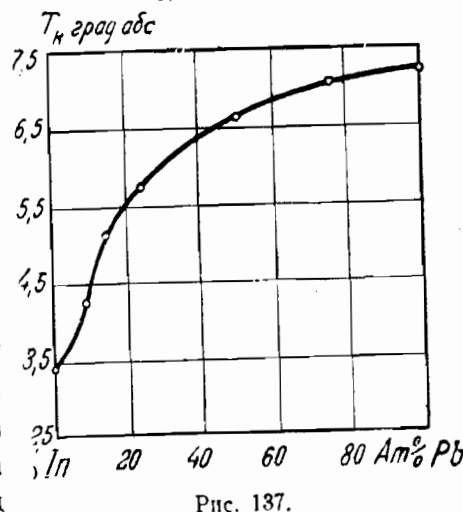
этом отношении поучительные данные приводит Фогд. Он исследовал сплав $Sb-Sn$, причем этот сплав близится к сверхпроводимости, начиная с $T=3^{\circ},8$ (резкое падение сопротивления). Между тем у Sn $T_k=$

весьма любопытные особенности. Обратимся прежде всего к твердым растворам.

1. Твердые растворы. Наиболее характерным объектом типа сплавов надо считать исследованную Мейсснером и его сотрудниками систему $In-Pb$. Эта система, согласно данным термического анализа Курнакова и Пушина, представляет собою сплошной ряд твердых растворов (рис. 135). В самом деле, данные электропроводности подтверждают этот результат. Кривая зависимости сопротивления от состава обнаруживает характерный ход. На рис. 136 изображено $\frac{\rho}{\rho_0}$ как функция



состава при температурах $77,7^{\circ}$ абс. (1) и $20,4^{\circ}$ абс. (2). На рис. 137 начерчен ход значений T_k в зависимости от состава. В таблице XLII приводим соответствующие численные значения T_k и $\frac{\rho}{\rho_0}$.



Эти данные дают следующий замечательный резуль-

ТАБЛИЦА XLII.

Свинец-Индий.

Состав в атомн. % Pb	$w_0 \cdot 10^2$ при 0° C	$\frac{w}{w_0}$			T_k
		$T = 77,7^\circ$	$T = 20,4^\circ$	около T_k	
100	1,265	0,251	0,0291	$7,5 \cdot 10^{-4}$	7,26 Pb
75	2,64	0,593	0,460	0,434	7,05
50	4,095	0,674	0,568	0,547	6,65
25	1,325	0,652	0,542	0,522	5,78
15,6	1,25	0,583	0,456	0,440	5,19
8,9	1,19	0,507	0,370	0,357	4,28
100%	0,4578	0,2125	0,0216	$7,66 \cdot 10^{-4}$	3,39 In

тат: ход T_k вовсе не соответствует ходу w или $\frac{w}{w_0}$. Максимум сопротивления w при примерно сорокапроцентном количестве Sn, максимум, повидимому соответствующий чрезвычайной порче решетки, не отражается на положении T_k . Наоборот, T_k сплавов лежит в промежутке между T_k обеих компонент примерно так, как лежат температуры плавления, значения плотности или постоянных решетки. О значении для теории этого результата мы будем говорить ниже.

Близкие результаты получаются при исследовании системы Sn—Tl. Здесь в Tl растворяется до 27% Sn с образованием твердых растворов; при большем проценте примеси Sn образуется эвтектика, содержащая кристаллики чистого Tl и кристаллики 27%-сплава Tl—Sn. Между 100% Tl и 73% Tl точки T_k лежат на кривой, круто поднимающейся вверх около 73% Tl. Здесь маленькие различия в количестве Sn очевидно сильно влияют на положение T_k . Путем экстраполяции этой кривой получается для T_k у границы растворимости Sn значение

$T = 4^\circ,5$, т. е. значение большее, чем у Sn ($3^\circ,69$) и чем у Tl ($2^\circ,38$) порознь. Однако получение такого образца ($T_k = 4^\circ,5$) затруднено частичным распадом твердого раствора. Мейсснер предполагает его получить путем закалки.

Эвтектика (от 73% Tl до 0% Tl) ведет себя чрезвычайно нерегулярно; изданных о ней можно с уверенностью заключить, что она состоит из Sn и из сплава, обладающего T_k большей, чем у Tl и Sn. В отдельных образцах эвтектики T_k достигает $4^\circ,1$. Как уже говорилось выше, точка появления сверхпроводимости в эвтектике определяется просто тем, какая из компонент эвтектики образует сплошной „мост“ сквозь металл.

В системе Pb—Hg, также исследованной Мейсснером мы имеем от 0% до 35% Hg—твердый раствор, а при большем содержании Hg—эвтектику. На рис. 138 дана диаграмма плавкости. Однако и здесь вблизи границы

растворимости (как и в Sn—Tl) наступает быстрее изменение T_k с содержанием Hg и некоторое распадение раствора (рис. 139). Точный ход кривой здесь может вызывать сомнения, и она поэтому дана пунктиром.

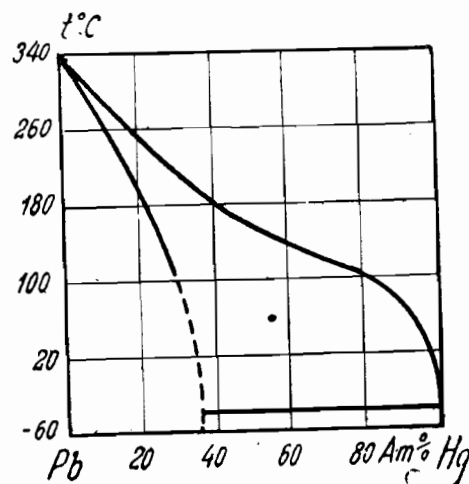


Рис. 138.

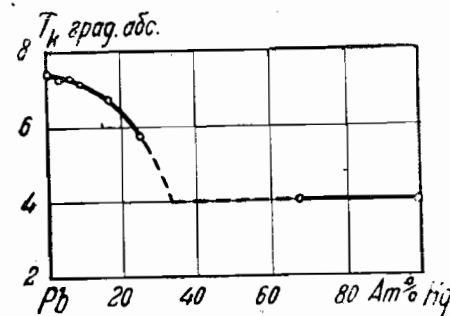


Рис. 139.

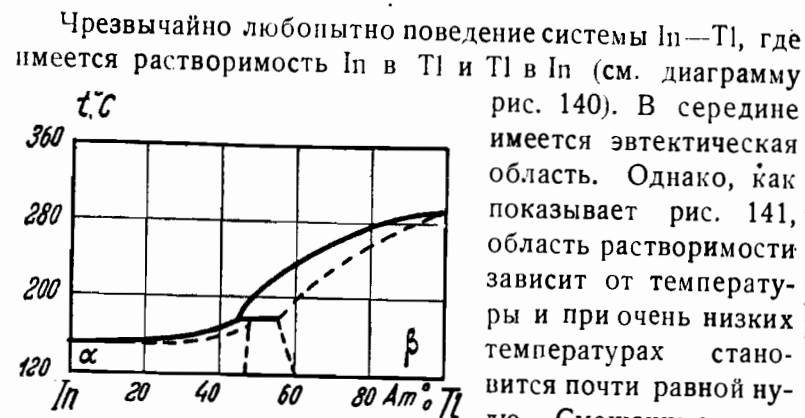


Рис. 140.

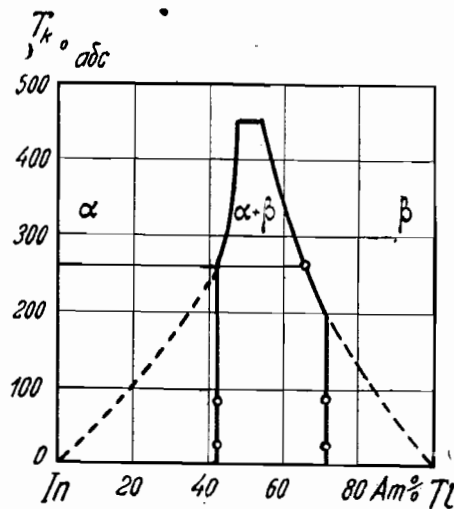


Рис. 141.

причем здесь так же, как и в Sn—Tl, точка перехода круто поднимается. На границе растворимости T_k выше, чем в чистых In и Tl, доходя до $T = 3^{\circ},62$. С противоположной стороны диаграммы (α — область) Tl растворяется в In до 42%, причем T_k от этого сначала очень незначительно

меняется ($T = 3^{\circ},39$ до $T = 3^{\circ},27$), а затем резко падает вниз до $T = 2^{\circ},6$ (рис. 142). В эвтектической области весь вопрос заключается в том, из какого сплава состоит сквозной мост и какой сплав, так сказать, „задает тон“.

Те же авторы специально исследовали систему Pb—Tl. Прежде господствовало мнение, будто существует соединение TlPb. Сейчас эта точка зрения оставлена. Диаграмма Tl—Pb дана на рис. 143. Здесь имеется следующее любопытное обстоятельство. Известно, что чистый Tl существует в двух модификациях: α -гексагональной устойчивой, ниже 225°С, и β -кубической, выше этой температуры. От примеси Pb точка превращения $\alpha \rightarrow \beta$ (225°С) неуклонно падает. С другой стороны, можно думать, что, растворяясь в кубическом Pb, Tl находится именно в модификации β . Иными словами, область эвтектики представляет собою смесь α и β сплавов. Кривая точек T_k изо-

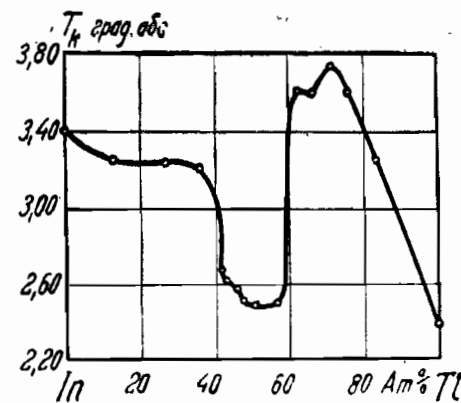


Рис. 142.

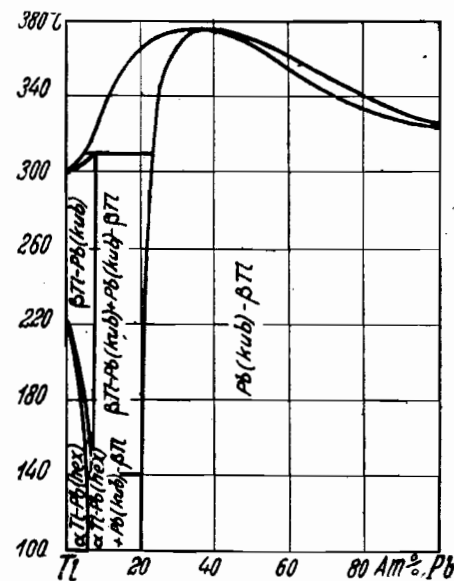


Рис. 143.

бражена на рис. 144. Если рассматривать ее, начиная с чистого Pb, то видно, как от примеси β -Tl к Pb понижается точка T_k . Экстраполируя (пунктир) эти данные к чистому β -таллию, Мейсснер приходит к заключению, что T_k у β -Tl лежит где-то почти у самого абсолютного

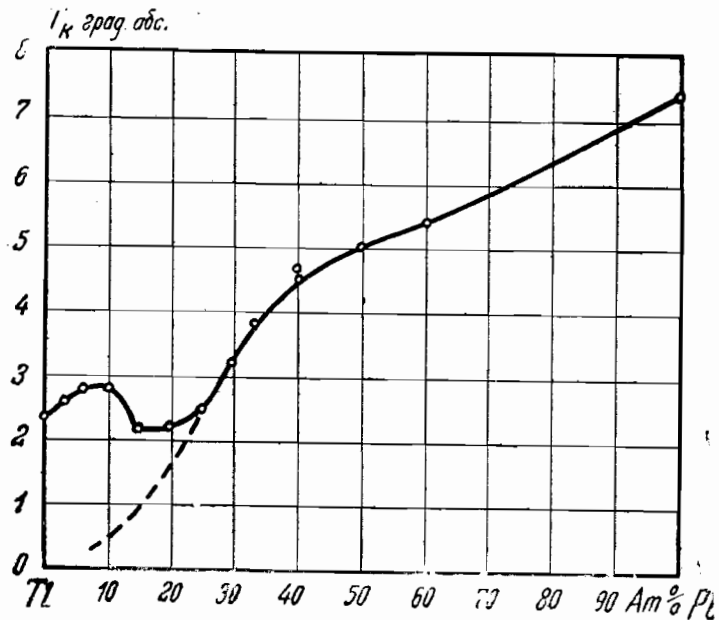


Рис. 144.

нуля. Отсюда следует, что и β -Tl, подобно серому олову, имеет более низкую T_k , чем их нормальная модификация.

Фогд подробно исследовал сплав, соответствовавший составу $PbTi_2$ (полагая, что существует такого рода соединение). Интересным в этих опытах является измерение H_{KT} :

$T_k = 4,05 - 4,09$ (Фогд, Мейсснер),

$T_{абс.}$	4°05	3°97	3°90
H Гаусс	42	139	242

т. е. H_{KT} растет по 1400 гаусс на каждый градус.

Характерной для всех исследованных растворов является ширина температурной области, где происходит самый переход к сверхпроводимости около T_k . Между тем как в чистых металлах эта переходная область составляла в опытах Мейсснера от 0,02 до 0,06 градусов, в твердых растворах она доходит до 0,25 градуса. Замечательно, что эта величина проходит через максимум по мере роста количества примеси и снова падает при приближении к границе растворимости. Мейсснер выдвигает следующее объяснение: в середине между областью чистой компоненты и областью насыщенных смешанных кристаллов имеются местные флюктуации, процентного содержания компонент, а значит и флюктуации T_k . Около чистого материала и около насыщенного твердого раствора флюктуации естественно меньше.

Замечательным является экспериментальный факт, наблюдаемый Фогдом на твердом растворе 15% Hg в Pb и на 40% растворе Tl в Pb, что сверхпроводимость смешанных кристаллов, состоящих из двух сверхпроводников, требует для своего уничтожения более сильных магнитных полей, чем исходные элементы, так например:

Pb · Tl (40% Tl)		Pb · Hg (15% Hg)	
T	H_k гаусс	T	H_k гаусс
4,23	3 050 „	4,23	6 800 „
2,93	5 000 „	2,63	10 300 „

А между тем максимальные значения полей для Pb и для Tl ~ 200 гаусс, для Hg ~ 400 гаусс.

2. Интерметаллические соединения. Интерметаллических соединений, образуемых сверхпроводниками между собою, изучено еще очень мало. Это объясняется тем обстоятельством, что сверхпроводники, изучавшиеся до последнего времени, Ga, Pb, Sn, In, Tl и Hg, образуют очень редко между собою интерметаллические соединения. Некоторые авторы, например Делингер (Dehlinger), даже

склонны думать, что неспособность этих элементов образовывать между собою соединения является характерным признаком сверхпроводников. Для такого утверждения еще нет вполне достаточных оснований. Металлографы во всяком случае считают реальным существование соединения Hg_3Ti_2 . Относительно него известно, что его $T_k = 3^\circ,82$ ($\text{Hg} - T_k = 4^\circ,22$; $\text{Ti} - T_k = 2^\circ,37$), т. е. оно довольно удовлетворительно вычисляется по правилу смещения из T_k , найденных у Hg и Ti . Вычисленная таким образом T_k равнялась бы $3^\circ,7$. На наш взгляд это свидетельствует о том, что и Hg_3Ti_2 не является соединением.

Б. Сплавы сверхпроводников с несверхпроводниками.

1. Твердые растворы.

Выше мы уже рассмотрели смеси и эвтектики, в которых одна из компонент является сверхпроводником. Надо однако заметить, что эвтектик, состоящих из чистых элементов, чрезвычайно мало, почти всегда имеется взаимная хотя и очень небольшая растворимость элементов, отчего зерна и дендриты представляют собою не элементы, а твердые растворы. Сверхпроводящая компонента как бы слегка загрязнена другой компонентой. Поэтому весьма существенно выяснить именно влияние этих загрязнений на поведение сверхпроводников. Здесь следует рассмотреть:

- 1) влияние примесей Bi , Zn , Cd , As на Sn ,
- 2) влияние примесей Cd , Cu , Bi , Sb , P на Pb ,
- 3) влияние примесей Bi , Sb , Au на Ag и Ti .

1. Влияние примесей на сверхпроводимость Sn . Прежде всего рассмотрим влияние примесей на T_k для олова. Фогд изучал ряд примесей Bi , Zn , Cd . Мак-Леннэн и его сотрудники исследовали влияние As и Sb . Таким образом до сих пор известно лишь влияние

элементов II группы (Zn и Cd) и элементов V группы (As , Sb , Bi). Хотя Мак-Леннэн и др. выясняли также роль Au , Ag , Ca и Li , однако данные их повидимому свидетельствуют о том, что электрический ток мог проходить по мостикам чистого Sn . Необходимо более тщательное изучение состава сплава. К сожалению, эти канадские авторы, в противоположность Фогду, не придают должного значения металлографическому изучению.

Как известно, для чистого Sn $T_k = 3^\circ,7$. Фогд изучал состав, соответствующий эвтектической точке системы $\text{Sn} - \text{Zn}$. По этим данным эвтектика состоит из Zn и 1% раствора Zn в Sn . Следовательно сверхпроводимость здесь видимо обусловлена последним твердым раствором. Аналогично этому в сплаве (эвтектика) $\text{Sn} - \text{Cd}$ имеется Cd и раствор нескольких процентов Cd в Sn . Оказалось, что как Zn , так и Cd понижают T_k олова. В первом случае $T_k = 3^\circ,66$, во втором $T_k = 3^\circ,62$. Фогд измерял также влияние магнитного поля на Sn (с примесью Cd). Результат весьма характерен. Хотя T_k изменялось лишь на 3%, изменение H_{kT} сравнительно велико и притом повышается, в то время как T_k снизилось. К сожалению, сплав с примесью Zn не изучался. Приведем таблицу данных для кадмиевого сплава. Между тем как H_k для Sn равен примерно 250 гаусс, для кадмиевого сплава оно равно примерно 350 гаусс.

T_k	H_k гаусс.
3,47	17,5
3,35	36,0
1,89	266,0

Поведение элементов V группы As , Bi отлично от поведения Cd и Zn . И здесь исследовались эвтектики.

В отношении $\text{Sn} - \text{As}$ нет ни количественных указаний состава, ни металлографических указаний. Мак-Леннэн пишет о нем лишь, что „ As было достаточно, чтобы обес-

печить непрерывную цепь в эвтектике". В отношении эвтектики Bi—Sn известно, что она состоит из двух компонент твердого раствора 1½% олова в висмуте и 15% висмута в олове. Для контроля Фогд исследовал также сплавы 2% Sn, 1% Sn, ½% Sn и ¼% Sn в висмуте. Все эти четыре сплава олова в висмуте не становятся сверхпроводниками. Между тем эвтектика Bi—Sn обнаруживает сверхпроводимость. Очевидно носителем ее является второй компонент эвтектики — 15% Bi в Sn. Таким образом была изучена роль примеси Bi в Sn. Оказалось следующее:

	T_k° абс.
Sn — As	4,2
Sn — Bi	3,8
Sn	3,7

т. е. T_k от примеси As и Bi к Sn увеличивается. Несмотря на различные воздействия примесей II и V группы на T_k их влияние на H_k качественно одинаково.

T_k° абс.	H_k гаусс
3,58	95
3,47	130

H_k круто растет с падением температуры.

2. Влияние примесей на сверхпроводимость Pb. Попытка Мак-Леннэна и его сотрудников изучить влияние Cd на сверхпроводимость Pb не удалась. Повидимому все время выделялся свободный Pb, ибо T_k оставалась той же, что и у Pb, и вообще не менялась от примеси Cd (от 1,19% до 5,19%). Для Pb $T_k = 7,2$. Влияние примеси элементов P, As, Sb и Bi на сверхпроводимость Pb такое же примерно, как и у Sn. От прибавления элементов V группы T_k растет. Сплавы Pb с P повидимому состоят из целой серии фосфидов; у изученного сплава $T_k = 7,8^{\circ}$. Мышьяковистый сплав содержал 97% Pb и 3% As; его $T_k = 8,4$. Курьезно, что в этом сплаве нет

обычно наблюдаемой у сверхпроводников области резкого падения сопротивления, в Pb—As сопротивление исчезает постепенно. Впрочем недавно Мейсснер пришел к заключению, что Pb·As становится сверхпроводником при $7,26$ т. е. все явление основано на присутствии свободного Pb ($T_k = 7,26$). Эвтектика Pb—Sb имеет $T_k = 6,6$, более подробных данных о ней нет. Эвтектика Pb—Bi, по новейшим, данным, состоит из 30% раствора висмута в свинце и 10% раствора Pb в Bi. Согласно Фогду $T_k = 4,2$. Однако Мак-Леннэн почему-то дает для $T_k = 8,8$ абс. Причина этого расхождения нам непонятна. По данным Фогда оказалось, что носителем сверхпроводимости является здесь раствор 30% Bi в Pb. Чрезвычайно интересными являются данные Фогда о влиянии магнитного поля на сверхпроводимость этого сплава (см. таблицы XLIII, XLIV, XLV).

Таблица XLIII. Pb—Bi (эвтектика).

T° абс.	H_{kT} гаусс
4,24	18 600
3,35	22 000
2,61	24 600
1,91	26 700

Таблица XLIV. Pb—Bi (при $T = 3,06$)

Состав	7% Bi	10% Bi	20% Bi	35% Bi
H_{kT}	5 100	7 500	12 000	~ 23 000

Здесь, как видно, H_k растет почти линейно с концентрацией Bi в свинце.

Из всех до сих пор известных нам сверхпроводников последний сплав выделяется колоссальностью H_{KT} .

3. Влияние примесей на сверхпроводимость Tl. Фогд исследовал роль примесей Cd, Ag и Au на сверхпроводимость Tl ($T_k = 2^\circ,37$). Исследовались составы,

Таблица XLV.
Pb—Bi (35% Bi)

T	H_{KT}
4,22	18 450
3,36	22 050
2,94	23 450
2,43	24 300
1,97	25 700
1,88	26 200

близкие к эвтектической точке. Относительно сплава Tl—Cd (81,7% Tl) известно, что он состоит из кристаллов чистого кадмия и твердого раствора Cd в Tl (количественный состав раствора неизвестен). T_k этого сплава лежит на $0^\circ,06$ выше, чем в чистом Tl. Эвтектика Tl—Ag (3% Ag) состоит из раствора Ag в Tl и раствора Tl в Ag. Эвтектика становится сверхпроводящей; по мнению Фогда носителем сверх-

проводимости является раствор Ag в Tl. T_k этого раствора заключается между $2^\circ,70$ и $2^\circ,65$, т. е. на $0^\circ,3$ выше, чем у чистого Tl.

Эвтектика Tl—Au (27% Au) построена примерно так же, как и описанная выше эвтектика серебра.

Однако влияние примесей Au на T_k Tl диаметрально противоположно действию Ag. У эвтектики Tl—Au T_k лежит на $0^\circ,4$ ниже, чем у чистого Tl. При этом само спадание сопротивления протекает в большом диапазоне ($0^\circ,3$). Последнее обстоятельство делает результаты исследования несколько сомнительными. Было бы желательно повторить их, подвергнув образцы более тщательному отжигу.

Приведенные здесь данные не позволяют сделать какое-либо окончательное заключение относительно изменения T_k под влиянием примесей; этот вопрос требует еще тщательного и систематического изучения. Несомненно лишь, что на сверхпроводимость примеси влияют совершенно

иначе, чем это наблюдается на обычной проводимости— T_k смещается и вниз и вверх, в зависимости от типа примеси. Иными словами, искажение решетки кристалла, внесенное посторонними атомами, столь губительно отзывающееся на обычной электропроводности, не оказывает аналогичного влияния на сверхпроводимость. Из этого обстоятельства можно пожалуй вывести заключение, что отнюдь не самые флюктуации решетки, т. е. не амплитуды тепловых колебаний атомов препятствуют возникновению сверхпроводимости при более высоких температурах, а какие-то иные, вероятно энергетические факторы.

Между тем как влияние примесей на T_k неоднозначно, влияние их на H_{KT} чрезвычайно закономерно. Во всех исследованных случаях H_{KT} для загрязненных металлов выше, чем для чистых, причем в сущности резко возрастает от примесей константа b в формуле

$$H_{KT} = b (T_k^2 - T^2).$$

или a в формуле

$$H_{KT} = a(T_k - T).$$

До сих пор мы рассматривали твердые растворы в сплавах сверхпроводников с несверхпроводниками. Теперь обратимся к химическим соединениям.

II. Химические соединения.

Здесь по существу следует отмечать две группы соединений: 1) интерметаллические соединения и 2) обычные химические соединения (в которые входят и неметаллические компоненты).

1. Интерметаллические соединения. Несомненными интерметаллическими соединениями, содержа-

щими один сверхпроводник, исследованными в отношении их сверхпроводимости, являются Cu_4Sn (вернее Cu_{31} , Sn_8), Cu_3Sn , Ag_3Sn и Bi_5Ti_3 . Из них Cu_{31} , Sn_8 , Cu_3Sn , Ag_3Sn не переходят в сверхпроводящее состояние, но обнаруживают при очень низких температурах аномалии (зависимость сопротивления от силы тока), свидетельствующие о наличии свободного Sn. Соединения Ag_3Hg и Au_3Hg ,

Таблица XLVI.

$T^\circ \text{ абс.}$	H_k
4,23	4 080
4,05	4 360
3,89	4 680
3,59	5 150
3,35	5 560

недавно исследованные Мейсснером, сверхпроводимости не обнаруживают.

Соединение Bi_5Ti_3 становится сверхпроводником при $T_k = 6,5^\circ$ или $6,4^\circ$. Фогд исследовал влияние магнитного поля на этот сплав и получил следующие данные (см. таблицу XLVI).

Кроме этих соединений, Фогд обнаружил сверхпроводимость в SbSn , Sb_2Sn , Pb_2Au и Sb_2Ti_7 , однако эти сплавы вряд ли можно назвать соединениями, ибо при плавлении эти соединения несомненно распадаются, а при охлаждении они выкристаллизуются, образуя сложные эвтектики. Такие сплавы следовательно неоднородны по своему составу и требуют для перехода в однородное состояние чрезвычайно длительного отжига. Вследствие необходимости однако, во избежание плавления, отжигать их при сравнительно низких температурах равновесное состояние практически никогда не наступает. Поэтому Юм-Розери не считает эти сплавы чистыми интерметаллическими соединениями.

2. Химические соединения. В настоящем параграфе мы рассмотрим сверхпроводимость химических соединений (сульфидов, карбидов, нитридов, боридов, силицидов), образуемых металлами, которые в чистом виде обладают способностью становиться сверхпроводниками. Исследования Мейсснера и его сотрудников, а за-

тем и Мак-Леннэна обнаружили весьма большое число таких веществ. Это соединения металлов Ti, V, Nb, Ta и Pb. В этих веществах до сих пор исследована лишь температурная зависимость, т. е. в конечном счете T_k ; о влиянии же магнитного поля на сверхпроводимость здесь пока нет абсолютно никаких данных. В таблице XLVII мы собираем данные по гомологическим рядам.¹

Таблица XLVII.

	B	C	N	Si
Ti (1,75)	—	1,1	1,34	не изучен
V (?)	не изучен	—	1,3	не изучен
Nb (8,2)	не изучен	10,1	не изучен	не изучен
Ta (4,4)	не изучен	9,3	не изучен	4,25

Настоящая таблица не позволяет еще установить закон зависимости T_k от состава, ибо еще слишком много соединений не изучено вообще. Однако любопытным представляется на наш взгляд то обстоятельство, что в ряду TiB, TiC, TiN T_k возрастает (можно считать, что у TiB сверхпроводимость наступает где-то около самого абс. нуля). Аналогичное явление имеется у VC и VN (VC также не обнаружил сверхпроводимости). Если это обобщение правильно, то VB не должно становиться сверхпроводником.

Крупнейшим затруднением при изучении этих веществ является трудность их получения в однородном состоянии. В отношении чистоты Мейсснер указывает, что его образцы были исключительно чистыми.

¹ Типе обозначает, что сверхпроводимость не найдена выше $T = 1^\circ$. В скобках даны T_k чистых элементов,

В. Сверхпроводящие сплавы и соединения из несверхпроводников.

За последнее время было обнаружено несколько такого рода веществ: сплав Au с Bi, ZrB, ZrC, ZrN, MoC, Mo₂C и растворы C в этих соединениях молибдена, затем WC и CuS.

Наиболее ясным представляется вопрос относительно Au·Bi. Де-Хааз предпринял исследование этого сплава потому, что в периодической системе Au и Bi расположены симметрично к группе сверхпроводников Hg, Tl и Pb. В самом деле, в периодической системе эти металлы расположены в таком порядке:

Au, Hg, Tl, Pb, Bi;

из них подчеркнутые элементы являются сверхпроводниками.

Де-Хааз полагал, что, сплавляя Au и Bi, он получит металл (сплав) с промежуточными свойствами, т. е. сходный с Hg, Tl или Pb.

Надежда эта оправдалась. В результате исследования сплавов Au·Bi удалось исправить известную прежде диаграмму плавкости этой системы. Было обнаружено таким образом соединение Au₂Bi, которое и является сверхпроводником. Получить Au₂Bi в чистом виде удается с большим трудом. Оно оказывается вкрапленным в сложный сплав в виде маленьких изолированных кристалликов.

Среди сверхпроводящих сплавов из несверхпроводящих компонент следует отметить сплавы W, Mo и Zr с элементами B, C, N (таблица XLVIII).

Таблица XLVIII.

	B	C	N
Zr	2,82—3,2	3,1—4,1	9,45
Mo	не изучен	7,6	не изучен
W	не изучен	2,5	не изучен

В соединениях Zr с B, C, N повторяется правило, отмеченное нами выше, о том, что T_k растет по мере увеличения атомного номера второй компоненты. Было бы чрезвычайно интересно выяснить, как влияет на сверх-

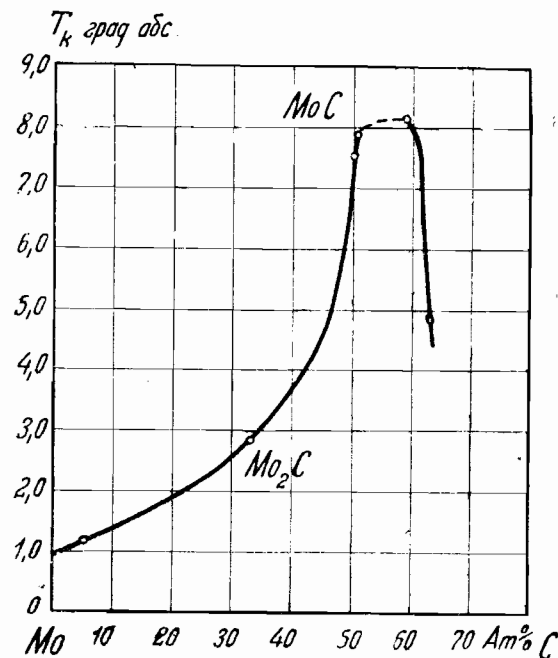


Рис. 145.

проводимость замена B, C, N более металлическими веществами из соответствующих столбцов периодической системы. Среди сверхпроводников следует отметить соединение CuS, имеющее $T_k = 1,6$ абс.

Мейсснер очень тщательно исследовал систему Mo—C. Им была получена очень интересная кривая зависимости положения T_k от состава (рис. 145). Самое исследование было предпринято потому, что была известна лишь левая ветвь кривой, из которой как будто явствовало, что с увеличением содержания C температура T_k беспре-

дельно растет, т. е. была надежда, что можно получить вещество с очень высокой T_k . Эта надежда не оправдалась. Только что опубликованные новые данные свидетельствуют о том, что в промежутке от 40 до 60% С мы имеем дело с эвтектиками, состоящими из двух фаз.

Между прочим эта кривая позволяет повидимому путем экстраполяции найти T_k для чистого молибдена. Оказывается, $T_k = 1^\circ$, т. е. лежит в области, бывшей до сих пор недостижимой для эксперимента.

70. Механизм сверхпроводимости. С точки зрения существующих теорий электропроводности металлов до тех пор, пока в кристаллической решетке имеются либо тепловые колебания, либо какие-нибудь нарушения периодичности, должно существовать сопротивление и должно следовательно выделяться джоулево тепло. Явление сверхпроводимости, наблюдаемое, во-первых, при температурах, когда тепловое движение отнюдь не замерло и, во-вторых, в материалах отнюдь не идеальных, но и в сплавах, заведомо имеющих многочисленные нарушения периодичности — в корне противоречит поэтому общепринятым сейчас взглядам на металл. Сверхпроводимость не укладывается пока в рамки ни одной из многочисленных новейших теорий электропроводности металлов.

Поэтому мы не сможем здесь изложить теорию сверхпроводимости, но мы намерены, с одной стороны, установить, каким требованиям должна удовлетворить теория, с другой стороны, приведем некоторые идеи, которые высказывались по вопросу о механизме сверхпроводимости. То обстоятельство, что ни Ag, ни Cu, ни другие наилучшие проводники не переходят в сверхпроводящее состояние, но, наоборот, даже столь плохие проводники, как некоторые карбиды, нитриды и сульфиды и твердые растворы (сплавы) обладают этой удивительной способностью, свидетельствует о том, что механизм сверхпро-

водимости качественно совершенно отличен от механизма обычной омической проводимости. Однако следует отметить, что и так называемые полупроводники, имеющие электронную проводимость, но аномальный температурный коэффициент ее (рост проводимости с ростом температур) не обнаруживают сверхпроводимости, т. е. сверхпроводимость повидимому присуща исключительно металлическим проводникам, но притом плохим проводникам. Независимость T_k от нарушений решетки в твердых растворах сверхпроводников друг с другом, о которой мы уже говорили, наводило на мысль некоторых авторов, что сверхпроводимость обусловлена очень ничтожным числом электронов, что случайно образуются в ничтожном числе сверхпроводящие нити, которые естественно переносят на себе весь ток. Другие авторы склонны были считать сверхпроводимость свойством чуть ли не одноатомного слоя на поверхности металла. Последнее предположение не противоречило бы результатам Мак-Леннэна и других исследователей о сверхпроводимости тончайших пленок. Однако результат де-Хааза, относящийся к теплопроводности сверхпроводников и показывающий, что в момент появления сверхпроводимости теплопроводность всего металла в целом очень сильно убывает, заставляет нас отбросить эти гипотезы. Аномалия теплопроводности, а также аномалия теплоемкости этих веществ, о которой речь будет ниже, служит убедительным доказательством того, что в момент возникновения сверхпроводимости во всем материале исчезает или уменьшается способность электронов проводимости переносить тепловую энергию от атома к атому. Число электронов, потерявших эту способность, не может быть ничтожно малым при таких обстоятельствах, но, наоборот, очевидно является весьма значительным, если и не равным числу наличных электронов проводимости. Эйнштейн в 1920 г. впервые выдвинул предположение о том, что сверхпроводимость

аналогична до некоторой степени ферромагнетизму. Как при ферромагнетизме „спонтанное намагничивание“ объединяет магнетики в целые комплексы, сопротивляющиеся тепловому движению, так и при сверхпроводимости, согласно этому представлению, какие-то взаимные силы заставляют электроны двигаться без трения совместно целыми „цепочками“ или „тучами“. Блох и Ландау назвали их впо-

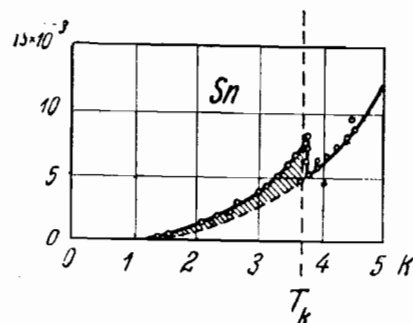


Рис. 146.

следствии „спонтанными токами“, не рассеивающимися от теплового движения. Около температуры T_K (при повышении температуры) должно было бы происходить разрушение этих спонтанных токов подобно тому, как в точке Кюри гибнет спонтанное намагничивание. Из этого соображения должно было бы следовать, что около точки T_K обязательно будет существовать некий максимум теплоемкости, резко обрывающийся при самой температуре T_K .

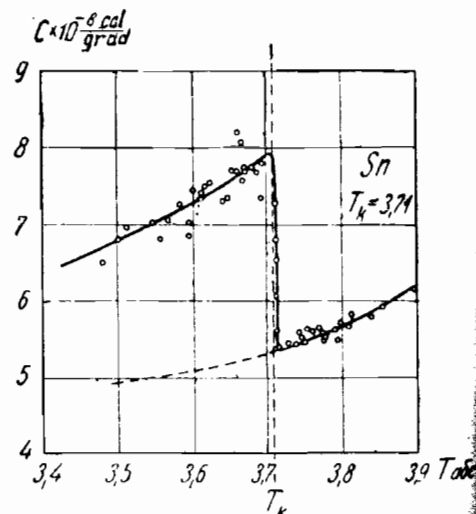


Рис. 147.

В самом деле, недавно, после долгих поисков такого рода, скачок теплоемкости был найден Кеезом

и Коком (Keesom, Kok) в олове. На рис. 146 и 147 приведен ход теплоемкости Sn около T_K .

Для сравнения мы даем на рис. 148 ход теплоемкости Ni около точки Кюри θ . Как видно по внешнему виду, процессы в Sn и Ni весьма похожи, как и следовало ожидать, исходя из представлений о наличии в сверхпроводниках особых „туч“ (спонтанных токов), аналогичных областям спонтанного намагничивания в ферромагнетиках.

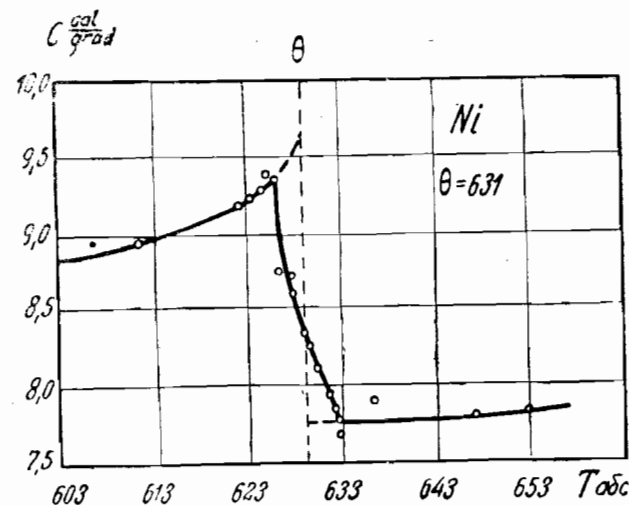


Рис. 148.

Весьма замечательна на первый взгляд крутизна спадания максимума у сверхпроводников. В случае Sn эта область Δt простирается всего лишь на $0,012^\circ$. Если отнести эту область Δt к самой T_K и сравнивать между собою $\frac{\Delta t}{T_K}$ для Sn и $\frac{\Delta t}{\theta}$ для Ni, то оказывается $\frac{\Delta t}{T_K} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{3,7} \approx 3 \cdot 10^{-3}$, между тем как у Ni $\frac{\Delta t}{\theta} = \frac{6,7}{6,3 \cdot 10^3} \approx 1 \cdot 10^{-2}$. Необходимо однако иметь в виду, что Кеезом и Кок исследовали теплоемкость монокристалла Sn, между

тем как данные для Ni относятся к мелкокристаллическому агрегату.

Далее чрезвычайно важным является то обстоятельство, что, как оказалось, включение магнитного поля, снижая T_k , влияет на ход теплоемкости в Sn.

Влияние магнитного поля на теплоемкость сверхпроводника означает, что в магнитном поле весьма сильно меняется энергия сверхпроводника. В случае ферромагнетиков внешнее магнитное поле улучшает взаимную связь между магнетиками, в случае сверхпроводников магнитное поле разрушает эту связь. Следовательно и изменения энергии, вызванные внешним полем в сверхпроводнике и ферромагнетике, противоположны по знаку. Это обстоятельство заставляет нас ожидать нового явления при адиабатическом включении поля, а именно изменения температуры тела. В ферромагнитных телах такого рода „магнетокалорический“ эффект был обнаружен Вейссом и его сотрудниками и выражался в повышении температуры ферромагнетика при включении поля. Эффект был тем сильнее, чем ближе к точке Кюри была температура, при которой до включения поля находился образец. В сверхпроводниках, наоборот, следует ожидать понижения температуры при включении магнитного поля. Быть может им можно будет даже воспользоваться для получения сверхнизких температур.

Самый скачок атомной теплоемкости Sn, измеренный Кеезом и Коком, составляет $\Delta c = 2,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$ на

моль. Из хода теплоемкости Sn с температурой можно определить и добавочную энергию ΔQ , необходимую на перевод 1 моля сверхпроводника в несверхпроводящее состояние при абсолютном нуле. Она очевидно измеряется заштрихованной площадью рис. 146.

$$\Delta Q_0 = 1,96 \cdot 10^4 \text{ эрг.}$$

Уже Каммерлинг-Оннес, обнаруживший впервые снижение T_k под действием магнитного поля H_T тем более высокого, чем ниже температура, обратил внимание на существующую по видимому эквивалентность между влиянием поля и влиянием температуры. Я. Г. Дорфман попытался связать воедино все факторы, нарушающие сверхпроводимость, исходя при этом из ряда весьма простых соображений. Поскольку электроны проводимости, связанные в „цепочку“ или „тучу“, обладают энергией, отличной от энергии тех же электронов, но лишенных этой связи, естественно думать, что роль различных факторов, возмущающих сверхпроводимость, заключается в доставлении электронам необходимой порции энергии, достаточной для их перевода в несверхпроводящее состояние.

Если например в данном металле поле H_T уничтожает сверхпроводимость, то можно предположить, что

$$\Delta P_T = |\mu H_T|,$$

где μ — момент электрона. С другой стороны, известно из опытов Мак-Леннэна, что если исследовать отражательную способность сверхпроводников для колебаний различных длин волн, то оказывается, что для $\lambda < \lambda_0$, т. е. $\nu > \nu_0$, сверхпроводники ведут себя как обычные проводники.

Нам кажется весьма естественным предположение, что граничная частота ν_0 есть как раз та частота, при которой энергия кванта $h\nu_0 = \Delta P_0$, т. е. этот квант затрачивается на разрушение сверхпроводимости. Подобно магнитному полю, как показали эксперименты, предельная частота также зависит от температуры, так что в общем случае

$$h\nu_T = \Delta P_T.$$

Это соображение подтверждается для Sn отчасти уже следующими данными при $T = 0$:

$$h\nu_0 \approx 1 \cdot 10^{-18}, \quad \mu H_{T0} \approx 1 \cdot 10^{-18}, \quad \text{т. е. } h\nu_0 \approx \mu H_{T0} = \Delta P_0.$$

Если в самом деле правильна идея о том, что в сверхпроводниках электроны проводимости связаны между собой, то естественно возникает вопрос: какие же взаимные силы обуславливают эту связь? Блох полагает, что это чисто магнитные силы, ибо взаимная магнитная энергия электронов как раз порядка 10^{-18} . В самом деле, если магнитный момент электрона равен 1 Боровскому магнетону, равному $9,23 \times 10^{-21}$, а среднее расстояние между атомами равно минимум $3 \cdot 10^{-8}$, то

$$E = \frac{\mu^2}{d^3} \approx 3 \cdot 10^{-18}.$$

Такой ход мысли основан однако на утверждении, что ΔP_0 всегда $\sim 10^{-18}$, между тем для некоторых сплавов, о которых шла речь выше, ΔP_0 должно быть порядка 10^{-15} . Поэтому очевидно трудно рассчитывать на то, что чисто магнитное взаимодействие сможет послужить основой для объяснения сверхпроводимости.

Все эти рассуждения упираются в одно очень большое затруднение. Температуры T_k на первый взгляд не находятся в простой или хотя бы явной связи с энергией теплового движения атомов (таблица XLIX).

Таблица XLIX.

	T_k ° абс.	H_0 гаусс. ¹	kT эрг	$\mu H_0 = P_0$ эрг.
Pb	7,2	1 000—1 250	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-17}$
Sn	3,71	280	$0,6 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-18}$
Pb—Bi	8,8	30 000	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$30 \cdot 10^{-17}$

¹ $H_0 = 2H_{k0}$ и соответствует полному восстановлению омического сопротивления, между тем как H_{k0} соответствует половине сопротивления.

Из этого сопоставления явствует, что энергия теплового движения на один атом kT в сто раз больше, чем W_0 , и поэтому вообще непонятно, почему даже при $T < T_k$ тепловое движение не разрушает тех электронных „туч“ или „цепочек“, существование которых приписывается сверхпроводимости. С другой стороны, если допустить, что именно тепловая энергия kT и определяет собой энергию связи, т. е. если допустить, что наши выводы относительно P_0 неверны, то опять-таки непонятно, почему столь малые сравнительно поля H_0 уничтожают сверхпроводимость.

Мы полагаем, что дело объясняется таким образом. При распределении скоростей по Ферми число n электронов, обладающих при температуре T энергией $\mu > P_0$, ничтожно мало. И лишь при $T = T_k$ число электронов, обладающих энергией W_0 , становится достаточно близким к n , чтобы разрушить „тучу“ или „цепочку“.

Эта точка зрения может быть развита далее, исходя из довольно простых соображений. Представим себе в самом деле, что электроны следуют фермиевскому распределению скоростей. Средняя кинетическая энергия на один электрон $\mu = \bar{\mu}_0 + \bar{\mu}_T$. Энергия $\bar{\mu}_0$ для нас не представляет интереса, ибо она от температуры не зависит. Энергия $\bar{\mu}_T$ определяет собою ту добавочную энергию, которая передается электронам в результате их столкновений с атомами. Естественно предположить, что когда $\bar{\mu}_T$ становится равной P_0 , любое тепловое столкновение может удалить один электрон из тучи. Совершенно аналогично этому в классической теории ферромагнетизма точка Кюри ⁰ наступает тогда, когда средняя энергия теплового движения элементарных магнетиков (атомов) становится равной взаимной энергии спонтанного намагничивания. Итак

$$\bar{\mu}_T = W_0 \quad (1)$$

Из теории Зоммерфельда известно, что для электронов в металле

$$\bar{u}_T = cT^2, \quad (1a)$$

где

$$c = \frac{n \cdot mk^2}{2h^2} \left(\frac{8\pi}{3N} \cdot \frac{V}{n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2)$$

В последнем выражении m — масса электрона, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, V — атомный объем, N — число Авогадро, n — число электронов на атом.

Таким образом

$$\bar{u}_k = cT_k^2 = P_0. \quad (3)$$

Допустим теперь, что при температуре $T < T_k$ действует некоторое поле H_T . Тогда очевидно совместное действие этих двух факторов может уничтожить сверхпроводимость, если

$$\mu H_T = P_0 - \bar{u}_T = \bar{u}_k - \bar{u}_T.$$

Принимая во внимание (1a), получаем

$$\mu H_T = c(T_k^2 - T^2), \quad (4)$$

$$H_T = \frac{c}{\mu} (T_k^2 - T^2). \quad (4)$$

Это соотношение в точности совпадает с экспериментально найденным

$$H_T = b(T_k^2 - T^2), \quad (5)$$

если только предположить, что

$$b = \frac{c}{\mu}. \quad (6)$$

Совершенно аналогично, исследуя отражательную способность металла для волн частоты ν_T , мы заметим, что металл перестанет отражать их как сверхпроводник только

$$h\nu_T = P_0 - \bar{u}_T; \quad \nu_T = \frac{c}{h} (T_k^2 - T^2), \quad (7)$$

т. е.

$$\nu_T = d(T_k^2 - T^2), \quad (8)$$

где

$$d = \frac{c}{h}. \quad (9)$$

Уравнение (8) экспериментально не было выведено до сих пор, однако можно проверить его пригодность по един-

ственным пока суще-

ствующим данным,

относящимся к олову.

На рис. 149 даны со-

ответствующие дан-

ные для ν_T в зависи-

мости от T^2 . Прямая

однако не проходит

через T_k при $\nu_T = 0$.

Мак-Леннэн опре-

делил $T_k = 3,735$;

между тем у Ка-

мерлинг-Оннеса $T_k =$

$= 3,69 - 3,70$. Пря-

мая пересекает ось

абсцисс при $T =$

$= 3,69 - 3,70$. Таким образом мы склонны думать, что T_k

смещена у Мак-Леннэна в сторону больших температур

в силу каких-то случайных обстоятельств:

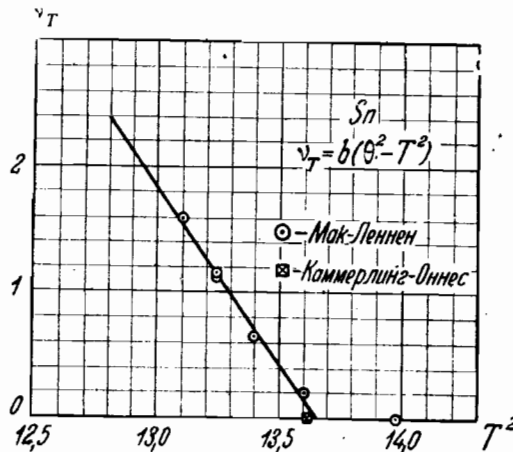


Рис. 149.

$= 3,69 - 3,70$. Таким образом мы склонны думать, что T_k смещена у Мак-Леннэна в сторону больших температур в силу каких-то случайных обстоятельств:

$$d = 2,7 \cdot 10^7.$$

Из наших уравнений (6) и (9) мы получаем следующее равенство:

$$b\mu = dh = c.$$

Это равенство мы можем проверить для Sn, принимая a — из исследований лейденских физиков, b — из данных Мак-Леннэна, т. е. из совершенно независимых друг от друга источников. В самом деле,

$$b\mu = 1,84 \times 10^{-19}, \quad dh = 1,77 \times 10^{-19}, \quad c \approx 1,8 \times 10^{-19}.$$

Полученное согласие показывает, что уравнения (6) и (9) имеют тот смысл, который мы им приписываем, зная c , можно попытаться определить n — число электронов на атом. Разумеется, числа эти будут верны лишь в той степени, в какой теория Зоммерфельда отвечает реальным условиям в этих металлах. Ниже даны вычисленные n :

Элемент	b набл.	n
Pb	24 (?)	$1,66 \times 10^{-2}$ (?)
Sn	20	$1,9 \times 10^{-2}$
Hg	25	$1,3 \times 10^{-2}$
Tl	25,4	$1,4 \times 10^{-2}$
Сплав		
Pb · Bi	~ 300,0	6×10^{-4}

Судя по последним данным, все эти металлы, кроме Pb, с несомненностью следуют закону

$$H_T = b(T_k^2 - T^2).$$

Относительно Pb этого сказать с полной уверенностью нельзя.

Мы имеем однако еще один независимый способ определения n , не прибегая к теории Зоммерфельда. Как показывают измерения хода теплоемкости, у Sn полная работа, затрачиваемая при абсолютном нуле на перевод 1 моля олова в несверхпроводящее состояние

$$\Delta Q = 1,96 \cdot 10^4 \text{ эрг.}$$

С другой стороны, из H_0 или из v_0 работа, затрачиваемая на один электрон, будет

$$\Delta P_0 = c T_k^2 = 2,5 \cdot 10^{-18}.$$

Если N — число Авогадро, n — число электронов на атом

$$nN\Delta P_0 = \Delta Q,$$

откуда

$$n = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Согласие между значениями для n у Sn, найденными таким образом независимыми путями, можно считать удовлетворительным.

При $n \approx 10^{-2}$ применение теории Зоммерфельда кажется весьма сомнительным. Поскольку энергия n электронов по статистике Ферми пропорциональна $n^{\frac{2}{3}}$, очевидно, что в этих металлах n примерно в 20 раз меньше, чем в нормальных, а следовательно „эффективная температура“ электронов в них порядка лишь $T = 500^\circ - 1000^\circ$. Поэтому при температуре тела $T \approx 10^\circ$ этот электронный газ можно еще считать вероятно вырожденным и прилагать к нему теорию Зоммерфельда.

Замечательно, что в сплаве PbBi (да и в некоторых других сплавах) n еще почти в 100 раз меньше. Между тем H_0 у них очень велико (до 30 000 гаусс). Иначе говоря, несмотря на то, что количество электронов стало меньше, взаимная энергия их возрасла. Это парадоксальное обстоятельство приводит например к тому, что T_k у этих сплавов того же порядка, что и у чистых металлов.

Изложенные здесь соображения и закономерности не противоречат и другой теории сверхпроводимости, предложенной С. П. Шубиным. Идея Шубина основана на представлении Блоха о металле (см. главу V). Полосы энергетических уровней, соответствующих различ-

ным квантовым состояниям электронов, отделены друг от друга значительными промежутками. Пусть число электронов почти равно $2N$ (где N — число атомов) или почти $4N$, так что внутри полосы остались лишь несколько не заполненных мест (рис. 150).

Тогда при приложении электрического поля эти наружные электроны несколько ускорятся. Согласно теории

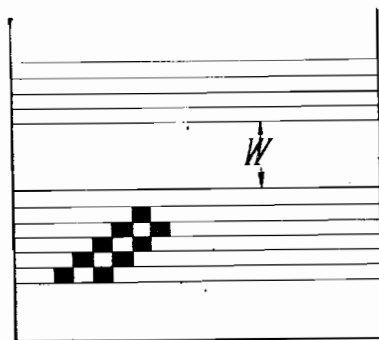


Рис. 150.

Блоха электроны не могут отдавать решетке любые порции энергии. Порция эта не должна быть слишком мала.

С другой стороны, верхняя граница полосы налагает предел возможности его ускорения. Таким образом электрон, подогнанный полем, будет двигаться без джоулева тепла. Это и будет, по мнению С. П. Шубина,

сверхпроводимость. С повышением температуры часть электронов передвинется в верхнюю полосу, преодолев разность энергии, равную W , и тогда сопротивление станет вдруг возможным. Теория Шубина по существу приписывает сверхпроводящему состоянию иную энергию, чем обычному омическому проводнику, и поэтому почти все вышеизложенные энергетические соображения к ней применимы. Которая из теорий соответствует истине, мы не знаем. Любопытно, что ни одна попытка объяснения сверхпроводимости до сих пор не могла объяснить того исключительно крутого перехода между омическим состоянием и сверхпроводимостью, какой на самом деле наблюдается. Здесь можно себе представить дело так, что мы замечаем сверхпроводимость как только в металле появляется первая сквозная нить, т. е. что дело здесь обстоит примерно как при пробое диэлектриков. По мнению Я. И.

Френкеля однако здесь явления протекают примерно как в критической точке Фан-дер-Ваальса, где вещество на деле не проходит всех промежуточных стадий, а прямо скатывается в новое состояние, как только число атомов, уже перешедших в это состояние стало достаточно большим.

В самое последнее время появились еще три попытки построения теории сверхпроводимости.

Так Крониг (Kronig) предположил, что электроны в сверхпроводнике могут двигаться согласованно либо в виде электронной „решетки“, либо в виде кристаллических „цепочек“. Не входя в рассмотрение того вопроса, чем в сущности вызвано образование таких комплексов, Крониг мог показать, что такого рода электронные комплексы движутся в атомной решетке без трения, т. е. без выделения Джоулева тепла. Крониг рассматривает процессы при T_k как явления „расплавления“ электронной решетки или распада цепочек. Теория однако еще не доведена до такой степени, чтобы ее можно было сравнить с опытом.

Далее Я. И. Френкель выдвинул теорию сверхпроводимости, основанную на предположении, что в металле движущиеся электроны, действуя друг на друга электромагнитными силами, должны стремиться к образованию токовых вихрей, внутри которых все электроны движутся в одном направлении. Расчет этих явлений приводит к внешней аналогии между ферромагнетизмом и сверхпроводимостью.

Френкель получает для зависимости H_T от температуры

$$H_T = f(T_k - T)^{1/2},$$

что противоречит опыту.

Л. Д. Ландау ввел аналогию между сверхпроводимостью и ферромагнетизмом в другой форме. Он допускает, что подобно тому, как в ферромагнитных телах намагни-

ченное состояние соответствует минимуму потенциальной энергии, так же и в сверхпроводниках минимуму энергии соответствует состояние текущих в металле токов. При отсутствии внешних сил эти самопроизвольные токи имеют различное направление в различных частях металла. Термодинамическим путем Л. Д. Ландау выводит далее воздействие температуры, электрического и магнитного поля на сверхпроводник. Однако и эта формальная теория приводит к зависимости H_T от температуры, аналогичной теории Я. И. Френкеля и совершенно не согласующейся с опытными данными. Из теории получается также наличие добавочной теплоемкости при $T < T_k$, причем эта добавочная теплоемкость должна расти линейно с температурой, а при $T = T_k$ падать до нуля. Этот результат не противоречит опытными данным.

71. Отличительные признаки сверхпроводников. Неоднократно ставился вопрос о том, какие вещества могут становиться сверхпроводниками. Капица полагает, что все металлы должны быть сверхпроводниками, если их достаточно очистить. Возможность этого факта допускает отчасти и Мейсснер. Наоборот, лейденские физики держатся того мнения, что сверхпроводники — замкнутая группа веществ. Однако все эти точки зрения являлись, в равной мере спорными, покуда не было вполне определенных признаков, характеризующих сверхпроводящие вещества. Исследования, начатые Я. Дорфманом и развитые далее И. Кикоиным и Б. Лазаревым, по видимому привели нас к нахождению такого критерия.

Можно было думать, что особый характер сверхпроводников должен обуславливаться особенной динамикой их электронов проводимости уже при комнатных температурах, если только в самом деле сверхпроводники являются замкнутой группой веществ. В теории металлов Блоха динамика электрона проводимости характеризуется

величиной β „слабости связи электрона с атомом“. Далее оказывается, что произведение коэффициента Холла R на проводимость σ пропорционально β^2 . Поэтому нам казалось естественным, что изучение явления Холла укажет нам критерий для отличия сверхпроводников. Эти соображения нашли себе полное оправдание в работах И. Кикоина и Б. Лазарева. Оказалось, что порядок величины коэффициента Холла R , а также $R\sigma$ сверхпроводников, в 20—50 раз меньше, чем у всех прочих веществ. Замечательно, что даже в ряду плохих проводников (сульфидов), отличающихся обычно огромным R , сверхпроводники (CuS) отличаются ничтожными R и $R\sigma$.

Были также изучены сплавы Tl—Bi и Pb—Bi. Известно, что в Bi явление Холла очень велико. Можно думать, что, сплавляя Pb с Bi или Tl с Bi (твердые растворы), мы получим материал с большим R . Однако и здесь оказалось, что покамест процентное содержание Bi таково, что еще может наблюдаться сверхпроводимость, как R , так и $R\sigma$ ничтожно малы. Как только эта граница перейдена, R мгновенно и круто возрастает. Эти результаты собраны в таблицах I и II. Характерно, что $R\sigma$ мало для белого олова и велико для серого. Оказалось далее, что соединение Au₂Bi обладает меньшим $R\sigma$, чем исходные металлы Au и Bi и чем промежуточные их сплавы. Из этих данных можно сделать вывод (если основываться на теории Блоха), что электроны проводимости в сверхпроводниках довольно прочно закреплены около атомов.

Эти заключения согласуются с результатом новейших опытов Мейсснера, пытавшегося выяснить, могут ли пущенные извне на сверхпроводник, так сказать, свободные электроны беспрепятственно проходить через него (при температурах сверхпроводимости). Опыты Мейсснера дали отрицательный результат. Пучок электронов проходит сквозь пластинку из сверхпроводника

ТАБЛИЦА I.

	$R \times 10^5$	$ R\sigma $	t°
Нормальные металлы			
Na	— 250	550	20
Cu	— 52	320	комн.
Ag	— 83	556	20
Au	— 70	315	комн.
Mg	— 350	700	20
Zn	+ 104	181	20
W	+ 118	225	24
Mo	+ 126	286	24
Ir	+ 40	100	20
Cd	+ 55	75	20
Al	— 38	148	20
Pt	— 24	30	комн.
Sn(серое)	~ 1000	~ 1000	комн.
Сверхпроводники			
Hg	< 2	< 1	— 60
Sn(белое)	— 2	15,3	комн.
Pb	+ 9	4,5	20
In	— 7,3	8,4	24
Tl	+ 24	13,6	24
Ta	+ 100	60	24
Полупроводники			
Mo ₂ S	$2,6 \times 10^8$	1 400	} нормальные полупроводники
Ag ₂ S	$0,6 - 50 \times 10^5$	50—275	
CuS	< 100	< 30	} сверх- проводники
PbS ¹	800	8,5	

¹ Относительно PbS в последнее время возникли сомнения. Возможно, что его сверхпроводимость обусловлена свободным Pb.

ТАБЛИЦА II.

% содерж. Bi или формула	R	$R\sigma$	
56% ₀	$\sim 1 \times 10^{-3}$	~ 11	} сверхпроводн.
62% Bi ₅ Tl ₃	$\sim 1 \times 10^{-3}$ до $1,7 \times 10^{-3}$	22—38	
70% ₀	0,16	2 240	не сверхпроводн.

ничуть не лучше, чем через любой другой металл. Таким образом те электроны, которые в сверхпроводнике переносят ток без всякого сопротивления, не являются свободными электронами, т. е. не могут быть отождествлены с электронным газом, но по видимому представляют собою связанные электроны. Поэтому расчеты энергии и числа электронов, основанные на простой теории Зоммерфельда, являются очевидно лишь очень грубым приближением.

Таковы пока те скудные сведения, которые мы знаем, об отличительных свойствах сверхпроводников. Тем не менее обнаружение даже этих скудных сведений об особенных свойствах сверхпроводников является некоторым шагом вперед в этой пока еще очень мало исследованной и малопонятной проблеме физики металлов.

Итак мы до сих пор не имеем никакой теории сверхпроводимости. Определенные мысли, соображения и гипотезы здесь могут оказать существенную пользу, но ни одна из них не может пока претендовать на монопольное объяснение фактов сверхпроводимости.

ЛИТЕРАТУРА.

Обзоры.

W. Meissner. Supraleitfähigkeit. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Том XI, 1932 (там же подробно дана литература).

K. Clusius. Bericht über Supraleitfähigkeit. Zs. f. Elektrochemie, 38, 312, 1932.

Kamerlingh-Onnes. Nouvelles expériences avec les supraconducteurs. Rapports et discussions du IV Conseil de Physique (1924). Institut International de Physique Solvay à Bruxelles, 1927.

W. I. De-Haas. Rapports et communications de la I Comm. Int. de l'I. I. F. Paris 1932.

J. Voogd. Leidsche onderzoekingen over den suprageleidenden toestand van Metallen. 1927—30. Диссертация. Leiden 1931.

О. Д. Хвольсон. Курс физики, том II, дополн. 1933.

Теория сверхпроводимости и свойства веществ, становящихся сверхпроводниками.

W. Elsasser. Erklärung der Supraleitfähigkeit mit Hilfe der Diracschen Theorie des Elektrons. Zs. f. Physik, 75, 127, 1932.

Z. S. Epstein. Wesen der Supraleitfähigkeit. Zs. f. Physik 62, 401; 63, 640, 1930.

W. Gerlach. Curiepunkt und Supraleitfähigkeit. Metallwirtschaft 10, 1006, 1930.

P. Kapitza. Superconductivity. Nature 123, 870, 1929.

E. Grüneisen. Kapitza's Hypothese. Leipziger Vorträge p. 46, 1930.

W. J. de Haas. La nature de la supraconductibilité. Journal de Physique (6) 9, 265, 1928.

Шубин С. П. (Choubine S.) La théorie de la supraconductibilité, C. R. Acad. Sc. Paris 192, 1021, 1931.

A. Einstein. Wesen der Supraleitfähigkeit, Gedenbook Kamerlingh-Onnes. Leiden 1922.

Кикоин И. и В. Лазарев, (Kikoin I. & V. Lasarew) Hall-Effect and Superconductivity. Nature 29, 57, 1932.

Дорфман Я. (Doriman J.) Zur Theorie der Supraleitfähigkeit, Sov. Phys., 1933. Журн. эксп. и прикл. физ. 1933.

Kronig. Theorie der Supraleitfähigkeit. Zs. f. Physik, 1933.

Keesom u. Kok. Proc. Amst. Acad., 1932.

De-Haas u. Bremmer. Proc. Amst. Acad., 1932.

Б. Г. Лазарев (B. Lasarew). Sow. phys, 1933.

Л. Д. Ландау (L. Landau). Sow. Phys. 4, 43, 1933.

Я. И. Френкель, Журн. экпер. и теор. физики, т. 3, вып. 2; 1933.

W. Meissner, H. Franz und H. Westerhoff, Ann. der Physik 5, B. 17. H. 6, 1933.

Leipziger Vorträge — Magnetismus. Leipzig 1933.

ГЛАВА VIII.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОРМАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.

72. Общая характеристика магнитных явлений в нормальных металлах. Как известно, мы различаем два основных магнитных свойства — парамагнетизм и диамагнетизм, причем аномально большой парамагнетизм носит название ферромагнетизма. Теория, на которой мы здесь останавливаться не будем, показывает, что диамагнетизм существует решительно во всех веществах, а парамагнетизм (или ферромагнетизм) имеет место лишь при весьма особых условиях. Поэтому нередко мы наблюдаем наложение диа- и парамагнетизма друг на друга. Мы называем тела диамагнитными, парамагнитными или ферромагнитными, в зависимости от того, какое из этих свойств преобладает.

Теория объясняет диамагнетизм как результат прецессии электронных орбит около направления магнитного поля, и диамагнитный эффект тем больше, чем больше размеры орбиты. Согласно волновой теории материи заряд электрона не сосредоточен в одной точке, а как бы размазан в пространстве, и то, что мы были бы склонны назвать местоположением электрона или его орбитой, на самом деле соответствует лишь максимуму плотности заряда электрона. Диамагнитная восприимчивость, рассчитанная на 1 моль вещества (молярная восприимчивость — χ) выражается:

$$\chi_0 = -2,85 \cdot 10^{10} \int_0^{\infty} r^2 \frac{dN}{dr} \cdot dr. \quad (1)$$

Для простейшего случая, например атома гелия, функция

$$\varphi = r^2 \frac{dN}{dr}$$

имеет вид, изображенный на рис. 151. Говоря языком модельных представлений, можно сказать, что диамагнитная восприимчивость χ_d тем больше, чем больше электронов в атоме и чем больше объем, занимаемый атомом, и не зависит от температуры.

Относительно парамагнетизма существуют такие представления. Пусть в атоме или молекуле имеются

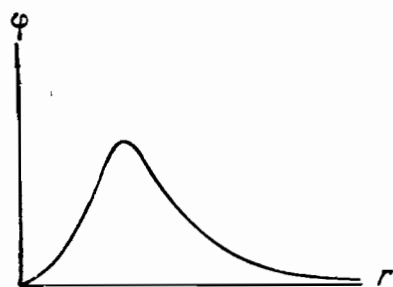


Рис. 151.

готовые элементарные магнетики момента μ , созданного движением электрического заряда с механическим моментом $j \frac{h}{2\pi}$, где j — „внутреннее“ квантовое число, а h — планковская константа. Тогда $\mu = gjM_B$, причем

$$M_B = \frac{he}{2\pi mc} = 9,2 \cdot 10^{-21}$$

ед. С G.S. — магнетон Бора, а g — так называемый коэффициент Ландэ, зависящий от j . При наличии магнитного поля H эти магнетики будут стремиться ориентироваться в направлении поля H так, чтобы проекция μ на H равнялась φ . Беспорядочное тепловое движение будет препятствовать этой тенденции. В случае идеального газа или жидкости для парамагнитной молярной восприимчивости получается выражение:

$$\chi_p = \frac{N \cdot g^2 j(j+1) M_B^2}{3kT}, \quad (2)$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Согласно классической до-квантовой теории

$$\chi_p = \frac{NM_f^2}{3kT}. \quad (3)$$

Нередко эту формулу применяют к опытным данным и на основании χ вычисляют „кажущийся атомный момент“ M_f

$$M_f = M_B g \sqrt{j(j+1)}. \quad (4)$$

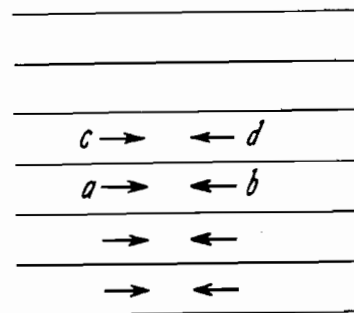
Иногда M_f выражают в более мелких единицах, в так называемых магнетонах Вейсса $M_w = \frac{1}{4,97} M_B = 1,865 \times 10^{-22}$ ед. С.G.S.

$$M_f = M_w 4,97 g \sqrt{j(j+1)}. \quad (5)$$

Может случиться, что влияние температуры ничтожно по сравнению с другими препятствующими факторами.

Так например, допустим, что мы имеем сложный комплекс, молекулу, в которой находятся $2N$ электронов, попарно расположенных на одном энергетическом уровне. Вследствие основного квантового закона (Паули) такое состояние возможно лишь, если осевые моменты каждой пары электронов направлены противоположно друг другу, т. е. все магнитные моменты взаимно скомпенсированы (рис. 152).

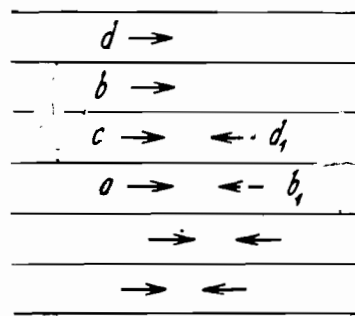
Пусть энергетически все эти электронные уровни отличаются друг от друга на одинаковую величину ΔW , причем $\Delta W \gg \frac{3}{2} kT$, где $\frac{3}{2} kT$ — энергия теплового движения. Иными словами, температура столь низка, что тепловое движение не в силах разорвать пары $c-d$, $a-b$ и др. и перевести электроны на более высокие уровни. Таким образом в этой молекуле все электронные мо



без поля

Рис. 152.

μ взаимно скомпенсированы. Если мы поместим эту молекулу в магнитное поле H , то часть электронных пар может „разойтись“ (рис. 153). В частности, например один из наиболее слабо связанных электронов, стремясь уменьшить свою потенциальную энергию на μH , т. е. ориентироваться по H , перейдет на более высокий свободный уровень,



в поле

Рис. 153.

т. е. увеличит свою кинетическую энергию на ΔW , оставшийся же электрон, сориентировавшись по H , тем самым также уменьшит свою потенциальную энергию на μH . Теперь оба электрона будут смотреть по полю H , но оба будут находиться на различных уровнях (первоначальные положения электронов b и d обозначены через b_1 и d_1). Если в двух уровнях произойдет то же самое, то двум электронам этих уровней придется теперь увеличить свою кинетическую энергию на $2\Delta W$. Очевидно, что этот процесс может продолжаться лишь до тех пор, покуда увеличение кинетической энергии еще может компенсироваться убылью потенциальной.

Иными словами, если всего „разошлось“ a пар электронов, то $2a\Delta W = 2\mu H$, откуда восприимчивость, т. е. магнитный момент при $H = 1$, будет равна

$$\chi_p = \frac{2\mu a}{H} = \frac{2\mu^2}{\Delta W}.$$

Если разность энергий между наиболее прочно и наиболее слабо связанными электронами молекулы равна $W = n\Delta W$

$$\chi_p = \frac{2n\mu^2}{W}, \quad (6)$$

где $2n$ — число всех электронов в молекуле, таким образом получается парамагнитная восприимчивость, не зависящая от температуры.

Если теперь ΔW сравнимо с kT , то уже и без поля будет иметься некоторое количество одиночных электронов, „выбравшихся“ благодаря тепловой энергии из своих уровней. Это обстоятельство конечно отзовется на эффекте, но наличие некоторого числа одиночных электронов на ранее свободных местах затруднит разделение остальных глубоко сидящих пар, и потому изменение восприимчивости будет небольшим. Важно, что W остается велико: ступеньки ΔW , правда, малы, но температура может выбросить электроны лишь из сравнительно близких к „поверхности“ уровней.

Таковы два (3) и (6) основных типа парамагнетизма. Третий тип это — ферромагнетизм; его мы рассмотрим в следующей главе.

73. Магнитные свойства чистых элементов. При изучении магнитных свойств металлов мы очень редко найдем парамагнетизм, убывающий с температурой (3). Металлы в большинстве своем обнаруживают либо независимый от температуры диамагнетизм, либо столь же постоянный парамагнетизм.

Если представлять себе металл, как обычно, в качестве собрания ионизованных атомов, между которыми движутся электроны проводимости, то в первую очередь возникает вопрос о роли электронов проводимости в магнитных свойствах металлов. Здесь лучше всего обратиться к щелочным металлам Li, K, Na, Rb, Cs. Ионы этих веществ построены аналогично атомам благородных газов: Li^+ аналогичен He; K^+ — Ne, Na^+ — Ar, Rb^+ — Xe, Cs^+ — Rn.¹ Все эти благородные газы диамагнитны, также диамагнитны и ионы щелочных металлов, как это можно судить

¹ Rn (радон) — ныне принято новое название для эманации.

по свойствам растворов солей. Мы можем считать, что молярная восприимчивость металла

$$\chi_a = \chi_j + \chi_e,$$

где χ_j — молярная восприимчивость ионов, χ_e — молярная восприимчивость электронов проводимости. В том случае, когда χ_j диамагнитна, такое предположение о полной аддитивности свойств вполне обосновано. Для оценки диа-

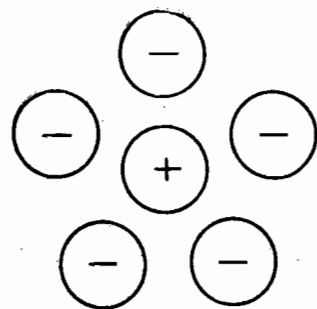


Рис. 154.

магнитной восприимчивости ионов можно воспользоваться данными, полученными из исследования солей в виде растворов или в виде кристаллов. Восприимчивость ионов может несколько меняться, в зависимости от той деформации, которую претерпевают электронные орбиты этих ионов при вхождении в кристалл. В солях или растворах положительные металлические ионы окружены ионами противоположного знака (рис. 154); следовательно можно сказать, что каждый металлический ион в таком окружении как бы погружен в плотную отрицательно заряженную среду, заставляющую электронную оболочку металлического иона несколько сжиматься. Наоборот, в металле положительные ионы окружены положительными же ионами и сравнительно небольшим количеством отрицательных электронов проводимости. Таким образом вероятно ионы в металле несколько раздуты по сравнению с их состоянием в солях или растворах. Однако этот эффект несомненно очень невелик. Поскольку диамагнетизм прямо пропорционален квадрату линейных размеров иона, очевидно, что диамагнетизм ионов в металлах должен быть несколько больше, чем в солях и растворах, но эти поправки очень невелики.

Мы возьмем для χ_j данные, точно вычисленные Энгюсом (Angus) теоретически и превосходно согласующиеся с опытными значениями для солей. Зная таким образом χ_j и χ_a , мы вычислим χ_e .

В таблице ЛП приведены χ_a , χ_j и χ_e .

Таблица ЛП.

Элемент	$\chi_a \times 10^6$ (наблюд.)	$\chi_j \times 10^6$	$\chi_e \times 10^6$
Li	3,5	— 0,665	4,165
Na	14,45	— 3,74	19,19
K	20,05	— 13,06	33,05
Rb	17	— 24,05	41,05
Cs	28,6	— 37,21	65,81
Cu	— 5,4	— 19,26	14,26
Ag	— 20,7	— 42,11	21,4
Au	— 29,6	— 58,33	28,78

Здесь же даны соответствующие значения для остальных металлов первой группы Cu, Ag, Au.

Хотя медь и бывает двухвалентной, мы однако полагаем, что в металле она одновалентна. В самом деле, ион Cu^{++} (как известно из солей) сильно парамагнитен, и если бы он существовал в металле, Cu была бы несомненно сильно парамагнитной, чего на самом деле нет. Рассматривая таблицу, мы замечаем, что $\chi_e > 0$, т. е. что во всех металлах первой группы, и как мы увидим ниже, и в других металлах, обычно электроны проводимости вызывают некоторый парамагнетизм. Этот результат был впервые получен Я. Дорфманом в 1923 г., но в то время не мог быть объяснен. Любопытно, что даже в диамагнитных металлах Cu, Ag, Au скрытый парамагнетизм свободных электронов имеет место. Из опытных данных известно, что практически χ_a этих металлов не зависит

от температуры, то же можно утверждать в отношении χ_s . Значит, парамагнетизм свободных электронов независим от температуры.

До появления гипотезы Гудсмита — Юленбекка о существовании у электронов собственного момента (spin), объяснить этот парамагнетизм электронов проводимости было крайне трудно. Но присутствие этого парамагнетизма в металлах было тогда уже правильно оценено как одно из наиболее убедительных возражений против классической теории свободных электронов. В 1927 г. Паули дал теорию парамагнетизма свободных электронов, исходя из двух гипотез: во-первых, электроны обладают магнитными моментами, обусловленными спином. и, во-вторых, электроны в металле ведут себя как чрезвычайно сжатый газ, подчиняющийся статистике Ферми.

Рассматривая электроны, как попарно расположенные на энергетических уровнях с взаимно противоположно (антипараллельно) направленными магнитными моментами и учитывая величину энергетических интервалов (ΔW) между уровнями, согласно теории Ферми, Паули рассчитал магнитную восприимчивость такого „газа“. Выше мы привели наиболее простой вывод восприимчивости для „молекулы“, обладающей такого рода распределением электронов по энергетическим уровням. Этот вывод вполне применим к „газу“ Ферми.

Независимый от температуры парамагнетизм может быть выражен посредством формулы (6). Как мы увидим, сравнение измеренной χ_s с формулой (6) позволяет установить „степень обобщественности“ электронов проводимости. Число свободных электронов N на моль у всех металлов первой группы одинаково и равно числу атомов; можно из (6) вычислить W :

$$W = \frac{9,6 \cdot 10^{-17}}{\chi_s},$$

$$\begin{array}{cccccccc} \text{Li} & \text{Na} & \text{K} & \text{Rb} & \text{Cs} & \text{Cu} & \text{Ag} & \text{Au} \\ W \cdot 10^{12} & : 23,0; & 5,3; & 2,8; & 2,35; & 1,46; & 6,8; & 4,5; & 3,35, \end{array}$$

т. е. W порядка 10^{-12} эрг.

В случае, если бы электроны окончательно потеряли связь с атомами, то они превратились бы доподлинно в своего рода газ. Такой газ подчиняется статистике Ферми (см. главу III), и для него можно вычислить W заранее.

$$W = A \cdot n^{\frac{2}{3}},$$

где A есть некоторая константа и n — число электронов проводимости в 1 см³. Для элементов первой группы, имеющих по одному электрону на атом, $n = \frac{N}{V}$, где N — число Авогадро, V — атомный объем. Следовательно в случае газа Ферми

$$W = \frac{B}{V^{\frac{2}{3}}}.$$

Откуда $WV^{\frac{2}{3}}$ должно быть равно постоянной B . В таблице III приведены опытные значения B . Теоретически

$$B = \frac{h^2}{m} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = 84 \times 10^{-12}.$$

Таблица III.

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$B \times 10^{12}$	126	43	35	34,5 (?)	25	24,5	21	15,8

Итак даже у элементов первого столбца периодической системы, $WV^{\frac{2}{3}}$ отнюдь не равно B . Среди щелочных металлов от Li к Cs эти металлы все дальше отходят

от картины газа Ферми по мере увеличения атомного номера. Модель Ферми очевидно вообще не соответствует металлам Cu, Ag и Au. Надо однако заметить, что в наших расчетах мы полагали, что электроны проводимости создают только парамагнетизм, между тем это неверно. Л. Д. Ландау показал, что если представить себе электроны в качестве газа Ферми в замкнутом пространстве, то этот газ будет создавать не только парамагнетизм, но и диамагнетизм, причем диамагнитная восприимчивость его будет равна $\frac{1}{3}$ его парамагнетизма и будет также не зависеть от температуры. Следовательно результирующий парамагнетизм, вычисляемый нами по формуле (6), должен быть умножен на $\frac{2}{3}$. Значит, на самом деле вычисленное нами B должно быть также умножено на $\frac{2}{3}$. Таким образом у Li B окажется равным $84,5 \times 10^{-12}$, т. е. очень близко к теоретическому $B = 84 \times 10^{-12}$, между тем у остальных металлов I группы расхождение с теорией теперь станет еще более рельефным, чем раньше. Согласие с простейшей теорией у Li представляется весьма интересным. Известно, что например и явление Холла у Li согласуется с теорией. Было бы весьма важно выяснить, может ли в самом деле Li служить моделью идеального металла для теории Зоммерфельда — Паули.

Прежде чем закончить первую группу, нам хотелось бы остановиться несколько на диамагнетизме электронов проводимости. В классической (до-квантовой) теории металлов диамагнитный эффект свободных электронов равнялся нулю. Это весьма легко показать. До того как поле включено, свободные электроны блуждают по металлу, двигаясь прямолинейными путями от столкновения до столкновения. Когда поле включено (пусть оно направлено перпендикулярно к плоскости листа), то все пути электронов будут искривлены (рис. 155). Каждый такой отрезок дуги будет давать диамагнитный эффект.

В общем эффект всех электронов, содержащихся в куске металла, можно объяснить эффектом как бы одного замкнутого пути у края металла (стрелка обозначения — — —). Однако мы должны еще принять во внимание самые крайние электроны, которые во всех своих столкновениях будут отражаться от поверхности металла внутрь. Таким образом эти краевые электроны создадут замкнутый ток (стрелка — — —) у края, направленный противоположно замкнутому результирующему току внутренних электронов. Эти токи в точности равны и противоположны друг другу. Таким образом никакого диамагнетизма классический электронный газ дать не может. Это было показано Лоренцом и Бором.

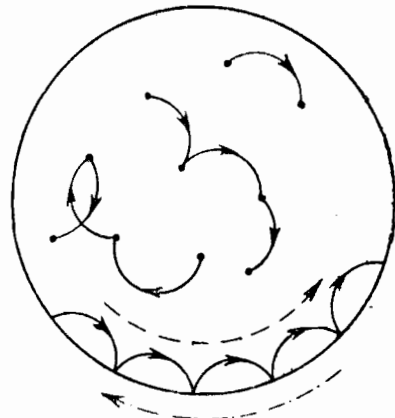


Рис. 155.

Однако условия совершенно меняются при наличии квантованного газа. Дело в том, что в таком газе под влиянием магнитного поля электроны начинают описывать лишь вполне определенные типы траекторий, возможных с точки зрения квантовых условий, и потому компенсация действия внутренних электронов краевыми, как показал впервые Л. Д. Ландау, не может иметь места. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Если электроны не вполне „обобществлены“ и не напеминают собою газа Ферми, они очевидно длительное время проводят около атомов, и диамагнетизм их близок к диамагнетизму соответствующих орбит в изолированном атоме. Можно приблизительно подсчитать этот случай диамагнетизма валентных электронов элемен

тов I группы. Энгюс дает такое выражение для диамагнетизма каждой данной электронной орбиты в атоме:

$$\chi_{\text{орб}} = \frac{-0,807 \cdot 10^{-6} (n^*)^2 \left(n^* + \frac{1}{2}\right) (n^* + 1)}{(Z - s)^2},$$

где n^* — эффективное главное квантовое число данной орбиты, $(Z - s)$ — эффективный заряд атомного ядра, где Z — истинный заряд ядра.

С другой стороны ионизационный потенциал (в вольтах)

$$J = \frac{Rh(Z - s)^2}{e \cdot (n^*)^2 \cdot 3 \cdot 10^2},$$

где R — константа Ридберга, известная из теории спектров, e — заряд электрона.

Следовательно

$$\begin{aligned} \chi_{\text{орб}} &= \frac{-0,807 \cdot 10^{-6} \cdot Rh \left(n^* + \frac{1}{2}\right) (n^* + 1)}{eJ} = \\ &= 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\left(n^* + \frac{1}{2}\right) (n^* + 1)}{J}. \end{aligned}$$

На основании этой формулы мы вычисляем $\chi_{\text{орб}}$.

Если принять этот диамагнетизм во внимание, то к χ_e надо еще прибавить $\chi_{\text{орб}}$, для того чтобы определить полностью парамагнетизм $\chi_{\text{пе}}$ электронов, т. е. таким образом:

$$\chi_e = \chi_{\text{пе}} + \chi_{\text{орб}}.$$

Эти значения $\chi_{\text{пе}}$ получаются, если считать электроны связанными. Приведенные в таблице LIV значения показывают, что чем крепче электроны связаны с отдельными атомами, тем относительно меньше их электронный диамагнетизм. Разумеется в металле наружная атомная орбита должна быть значительно деформирована по сравнению с ее состоянием в изолированном атоме пара. Это делает наши расчеты лишь очень

и очень приблизительными. Однако они дают общую картину процессов, что является наиболее важным в данном случае.

ТАБЛИЦА LIV.

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$\chi_{\text{орб}} \times 10^6$	9,4	12,1	16,0	17,1	19,3	6,15	6,3	4,5
$\chi_{\text{пе}} \times 10^6$	13,55	31,29	49,05	58,15	85,11	20,41	27,7	33,28

Переходя теперь ко второй группе элементов, мы должны иметь в виду, что атомы элементов этой группы имеют по два электрона снаружи атомного остова. В изолированном атоме оба эти электрона нормально взаимно компенсируют свои магнитные моменты. Экспериментально исследованы сравнительно чистые образцы: Mg, Ca, Zn, Cd, Hg. Полагая, что в металлах фигурируют ионы Mg^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} и Hg^{++} , мы можем по тому же принципу, что и раньше, вычислить χ_e (сначала без поправки на диамагнетизм электронов).

В таблице LV приведены вычисленные значения.

Между тем для газа Ферми для случая 2 электронов на атом имеем $WV^{\frac{2}{3}} = 132 \times 10^{-12}$. Если принять поправку Ландау на диамагнетизм „свободных“ электронов, то при-

ходитя все экспериментальные значения $WV^{\frac{2}{3}}$ помножить еще на $\frac{2}{3}$, и расхождение станет еще более ярким. Следовательно во II группе элементов не найдено ни одного вещества, которое приближалось бы к теории Зоммерфельда.

Если теперь исходить из модели связанных электронов, то можно вычислить поправку на диамагнетизм нейтрального атома $\chi_a = \chi_f + \chi_{\text{орб}}$, и мы получаем указанные в таблице LVI величины.

Таблица LV.

Элемент	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg (твердая)
$\chi_a \times 10^6$	+13,4	+44,1	- 9,3	-20,1	-30
$\chi_j \times 10^6$	- 2,89	-10,42	-15,45	-33,94	-47,57
$\chi_e \times 10^6$	+16,29	+54,52	+ 5,65	+13,84	+17,57
$W \times 10^{12}$	5,9	1,79	17,0	7	5,5
$\frac{2}{WV^3} \times 10^{12}$	33,7	20,8	70	38	33

При плавлении восприимчивость χ_a Zn, Cd и Hg меняется, и в жидком состоянии она равна

$$\chi_a \cdot 10^6 \quad \begin{matrix} \text{Zn} \\ -6 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{Cd} \\ -17 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{Hg} \\ -37 \end{matrix}$$

Таблица LVI.

	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg (тверд.)
$\chi_a \times 10^6$ измер.	+13,4	+44,1 (?)	-10,5	-21,7	-30
$\chi_\theta \times 10^6$	-13	-25,0	-26	-49,5	-65
$\chi_{ps} \times 10^6$	+26,4	+69,2	+15,5	+27,8	+35

По всей вероятности при плавлении меняются и χ_θ и χ_{ps} одновременно. Металлы Zn, Cd и Hg в твердом состоянии резко анизотропны. Хорошо исследованы Zn и Cd (кристаллизуются в гексагональной системе).

При поле, направленном параллельно оси $\chi_{a\parallel}$ Cd Zn
 „ перпендикулярном к оси $\chi_{a\perp}$ -12,4 -29,9
 - 9,5 -17,9
 Согласно правилам кристаллографии

$$\chi_a = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3},$$

что на самом деле хорошо оправдывается.

Надо заметить, что сейчас еще очень трудно сказать, чем вызвана эта анизотропия. Можно было бы думать, что поскольку $-\chi_{\parallel} > -\chi_{\perp}$, размеры атома больше в плоскости $\perp$ оси, чем $\parallel$ оси, ибо χ_θ пропорционально квадрату линейных размеров. Однако в решетке и Zn и Cd расстояния между атомами приводят как раз к обратному заключению. Следовательно такое рассмотрение неуместно.

Теперь обратимся к III группе. Здесь тщательно исследованы В, Al и Tl (таблица LVII). При рассмотрении металлов, атомы которых содержат более двух электронов, возникает вопрос: в какой стадии ионизации эти атомы существуют в металле в виде ли M^{++} , M^{+++} или M^{++++} . Этот вопрос в настоящий момент не решен. Мы рассчитаем поэтому лишь модель индивидуализированных нейтральных атомов.

Таблица LVII.

Элемент	В	Al	Tl
$\chi_a \cdot 10^6$	- 7,14 (?)	+ 16,5 тв. + 15,3 жидк.	- 47,2 тв. - 35 жидк.
$\chi_\theta \cdot 10^6$	- 2,95	- 14,3	- 55
$\chi_e \cdot 10^6$	+ 30,3 - 4,19 (?)	- 30,8 тв. + 29,6 жидк.	+ 7,8 тв. + 20,0 жидк.

Переходя к четвертой группе элементов, мы замечаем, что здесь уже чрезвычайно трудно вычислять χ_p поскольку мы совершенно не знаем, какого типа ионы существуют в этих металлах. Во всяком случае здесь мы еще дальше от модели газа Ферми. Приближенные расчеты дают:

Pb		Sn (белое)	
	$\chi_a \approx -60 \cdot 10^{-6}$		$\chi_a \approx -45,5 \cdot 10^{-6}$
тверд.	$\chi_{pz} \approx -30 \cdot 10^{-6}$	тверд.	$\chi_{pz} \approx +48,5 \cdot 10^{-6}$
	$W \approx 3,0 \cdot 10^{-12}$		$W \approx 2,0 \cdot 10^{-12}$
жидк.	$\chi_{pz} \approx -38,4 \cdot 10^{-6}$	жидк.	$\chi_{pz} \approx -40,7 \cdot 10^{-6}$
	$W \approx 2,5 \cdot 10^{-12}$		$W \approx 2,35 \cdot 10^{-12}$

Совершенно иные свойства обнаруживает так называемое серое Sn, которое устойчиво лишь ниже 18°C . Серое олово обладает значительным диамагнетизмом. В самом деле:

$$\begin{aligned} \text{Sn белое твер. } \chi_a &= -3 \cdot 10^{-6} \\ \text{жидк. } \chi_a &= -4,75 \cdot 10^{-6} \\ \text{, Sn серое } \chi_a &= -47,5 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Между тем вычисленный диамагнетизм нейтрального атома Sn

$$\chi_a \approx -50 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом есть основание предполагать, что в сером олове

$$\chi_{pz} \approx 0.$$

А это значило бы, что серое олово обладает очень небольшим числом свободных электронов и построено из нейтральных атомов. Характерно, что серое олово отличается довольно слабыми металлическими свойствами.

Иногда более серьезную аномалию мы встречаем в угле-роде (IV группа). Алмаз диамагнитен, графит, отличающийся металличностью, должен бы быть менее диамагнитным, на самом же деле графит в двадцать пять раз примерно диамагнитнее алмаза. Восприимчивость алмаза согласуется прекрасно с представлением, что в решетке сидит нейтральный атом C. Откуда же возникает этот гигантский диамагнетизм графита? Если попытаться определить диамагнетизм наружных электронов графита, а затем подсчитать по обычным формулам размеры электронных орбит, то оказывается, что эти орбиты не могут уместиться в решетке графита без взаимного их пересечения. Следовательно можно было бы предположить, что в графите огромные электронные орбиты охватывают несколько атомов. На это обстоятельство впервые обратил внимание П. С. Эренфест (Ehrenfest). Вполне удовлетворительной теории этого явления пока еще нет. Надо заметить, что в кристалле графита диамагнетизм крайне резко различается по направлениям:

$$\begin{aligned} \chi_a &= -26,4 \cdot 10^{-6} \\ \chi_{a\perp} &= -155,0 \cdot 10^{-6} \\ \frac{\chi_{a\perp}}{\chi_a} &= 5,9. \end{aligned}$$

Все эти факты свидетельствуют о том, что графит является аномальным металлом, к которому обычные теории неприменимы.

При переходе к пятой группе мы встречаемся вновь с таким же огромным диамагнетизмом в элементах Sb и Bi. Любопытно, что из трех наиболее характерных представителей пятой группы As, Sb и Bi первый из них не имеет этой аномалии.

При комнатной температуре:

$$\begin{array}{ccc} \text{As} & \text{Sb} & \text{Bi} \\ \chi_a \cdot 10^{-6} & 22,5 & -108 \quad -293 \end{array}$$

Можно приблизительно подсчитать диамагнетизм, которого следовало бы ожидать от нейтральных атомов этих элементов.

$$\chi_d \cdot 10^{-6} : \sim -20 \quad \sim -46 \quad \sim -60$$

As Sb Bi

Откуда оказывается, что в решетке мышьяка повидимому сидят как бы изолированные нейтральные атомы. Надо заметить, что атомы пятой группы, обладающие нечетным числом электронов, в изолированном состоянии имеют магнитный момент: однако здесь он не проявляется и не дает парамагнетизма. Очевидно атомы прочно спаяны между собой, их моменты взаимно скомпенсированы. Значительный диамагнетизм еще наблюдается в шестой группе в Те, но и здесь

$$\chi_a = -38 \cdot 4 \cdot 10^{-6},$$

между тем

$$\chi_d = \sim -47 \cdot 10^{-6},$$

т. е., как и в сером олове или мышьяке, здесь проявляется почти весь диамагнетизм атома, парамагнетизм крайне ничтожен

$$\chi_{pe \text{ тв}} = +8,6 \cdot 10^{-6}.$$

Однако после плавления $\chi_a = -3,75 \cdot 10^{-6}$, откуда

$$\chi_{pe \text{ жидк}} = +41,25 \cdot 10^{-6}.$$

Характерно, что и в Bi при плавлении аномальный диамагнетизм бесследно исчезает.

$$10^6 \cdot \chi_{a \text{ жидк}} = -17,1 \text{ вместо } -293,0.$$

В жидком Bi электроны проводимости создают весьма значительную

$$\chi_{pe} \approx +39 \cdot 10^{-6}.$$

У Sb при плавлении χ_a падает столь же катастрофично.

$$\chi_{a \text{ жидк}} = -3,6 \cdot 10^{-6}$$

вместо

$$-104 \cdot 10^{-6}.$$

Все эти металлы крайне анизотропны. Судя потому, что $-\chi_{a\perp} > -\chi_{a\parallel}$, можно думать, что это явление обу-

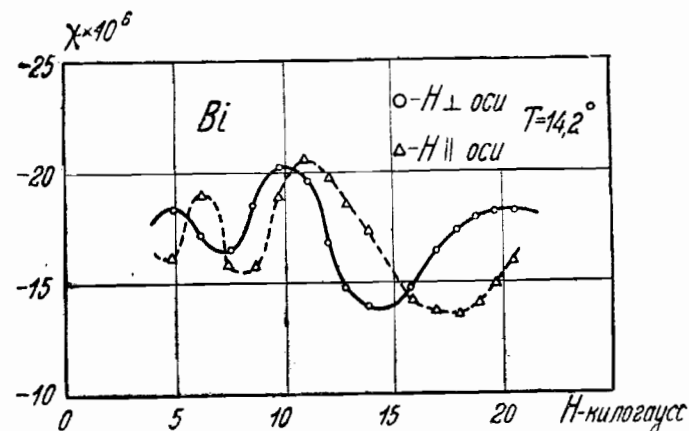


Рис. 156.

словлено большими линейными размерами атома в параллельном направлении, чем в направлении перпендикулярном.

$$\text{Bi } \chi_{a\parallel} = -219 \cdot 10^{-6},$$

$$\chi_{a\perp} = -310 \cdot 10^{-6}.$$

Это согласуется с данными кристаллографии.

При понижении температуры де-Хааз и фан-Альпен, изучая монокристаллы чистейшего висмута, изготовленные Л. В. Шубниковым, обнаружили замечательное явление. Восприимчивость Bi зависит от поля по периодическому закону (рис. 156). К сожалению, нет до сих пор исследований столь же чистых кристаллов других металлов. Паули считает, что под действием магнитного поля в Bi образуются замкнутые орбиты, дающие диама-

гнетизм, причем размеры этих орбит изменяются прерывно с изменением поля. То обстоятельство, что аналогичная периодичность также наблюдалась Л. В. Шубниковым и де-Хаазом при изучении влияния магнитного поля на электропроводность B_i , делает это объяснение Паули весьма вероятным.

Недавно Р. Пейерлс дал наметку нового объяснения аномалий χ , наблюдаемых де-Хаазом и фан-Альпенем на B_i .

Идея Пейерлса заключается в следующем. Электроны в металле распределены по энергетическим уровням. Некоторое число уровней образует вместе полосу уровней (рис. 150). Переход из одной полосы в другую требует значительной затраты энергии. При достаточно низкой температуре и достаточно большом поле магнитное поле H в сильнейшей степени меняет картину энергетических уровней внутри данной полосы. Число энергетических уровней оказывается пропорциональным H . Следовательно и число электронов, коим могут быть предоставлены места внутри данной полосы, пропорционально H . Когда поле бесконечно велико, все электроны свободно располагаются внутри этой полосы. По мере уменьшения H наступает момент, когда имеющиеся N электронов не могут уже уместиться в данной полосе уровней. Переход в новую полосу требует увеличения полной энергии. Следовательно при некотором H зависимость энергии от поля приобретает обратный знак: вместо диамагнетизма появляется парамагнетизм. При

$$H = \frac{A}{z}, \quad z = 1, 2, 3, \dots$$

восприимчивость χ меняет знак. На самом деле восприимчивость B_i $\chi_{||}$ не меняет знака, а лишь дает периодическую кривую. Это объясняется тем, что на периодическую кривую $\chi_{||}$ на опыте накладывается еще постоянный диамагнетизм χ_d ионов металла.

Правильность гипотезы Пейерлса требует еще подтверждения.

Интересно в заключение отметить характерный параллелизм, существующий между диамагнитной восприимчивостью и влиянием магнитного поля на электропроводность. Мы уже например отмечали, что в висмуте наблюдается в обоих эффектах периодическая зависимость от интенсивности поля. Вообще, влияние магнитного поля на электропроводность тем сильнее, чем больше аномальный диамагнетизм данного металла. Оба эффекта особенно велики у С (графит), Bi, Sb, Te. Согласно теории Ландау, магнитное поле заставляет электроны проводимости двигаться по замкнутым квантованным орбитам. Намагничивание, созданное этими (возникшими под действием поля) орбитами имеет диамагнитный характер. Совершенно очевидно, что частичное превращение прямолинейных траекторий в замкнутые орбиты сокращает число электронов, участвующих в электропроводности и следовательно увеличивает сопротивление. Если бы эти орбиты не создавались в присутствии поля, а существовали уже заранее, то следовало бы ожидать своеобразного параллелизма между анизотропией диамагнитной восприимчивости и анизотропией электропроводности. В тех плоскостях кристалла, где лежат гигантские орбиты, обуславливающие аномальный диамагнетизм, электропроводность (в отсутствии поля) должна была бы быть крайне малой. Такого типа закономерность не имеет места. Значит электронные орбиты в этих металлах создаются лишь в присутствии поля. В висмуте $\chi_d < \chi_{||0}$, следовательно замкнутые орбиты легко создаются полем в плоскости, параллельной оси (поле $\perp$ оси). Поэтому, когда электрический ток течет параллельно оси, а поле направлено перпендикулярно оси, то эффект изменения сопротивления в B_i особенно велик.

74. Магнитные свойства сплавов нормальных ме-

таллов. Хотя в настоящий момент имеется уже довольно много данных о сплавах слабо магнитных металлов, однако в очень многих случаях интерпретация этих данных отсутствует.

Мы не будем останавливаться на сплавах, представляющих собой эвтектики. Очень небольшая растворимость компонент друг в друге, имеющаяся всегда, приводит к тому, что наблюдаемая восприимчивость эвтектики отличается от значений, вычисленных по правилу смешения на основании данных о чистых веществах. Никаких других особенностей в эвтектиках нет.

а) Растворы. Растворы представляют собой значительный интерес, хотя систематически они исследовались очень мало. Впервые Э. Фогт (Vogt) указал, что для того чтобы вообще понимать смысл этих данных, надо прежде всего строить зависимость атомной восприимчивости от концентрации (атомных процентов), т. е. нужно относить восприимчивость к одинаковому числу атомов. Если под этим углом зрения рассмотреть растворы, то оказывается, что восприимчивость обычно меняется с концентрацией по некоторой довольно плавной кривой.

В сплавах $\text{Ag} \cdot \text{Au}$ (рис. 157) и $\text{Cu} \cdot \text{Au}$ (рис. 158) (твердое состояние) этот ход изменения восприимчивости почти совпадает с линейным, напоминая собой едва изогнутую в сторону диамагнетизма цепную линию. Это относится лишь к закаленному состоянию $\text{Au} \cdot \text{Cu}$, при котором мы имеем обычный твердый раствор. Если же хорошо отжечь $\text{Au} - \text{Cu}$, то при концентрациях Cu_3Au и CuAu в этих сплавах появляется упорядоченная структура и восприимчивости Cu_3Au смещается в диамагнитную сторону, а CuAu в парамагнитную сторону. В настоящий момент неизвестно, почему в этих сплавах появление упорядоченной структуры действует противоположно на восприимчивость каждого из них. Изменения эти невелики, они составляют около 15—20% от χ_a

Во всяком случае это явление ясно показывает, что переход к упорядоченному, и обратно, состоянию не есть просто геометрический эффект (как это обычно изображается в работах по рентгенографии), но связан с весьма глубокими процессами, смысла которых мы еще не понимаем. Повидимому, возникновение упорядоченной структуры есть результат появления соединений Cu_3Au и $\text{Cu} \cdot \text{Au}$,

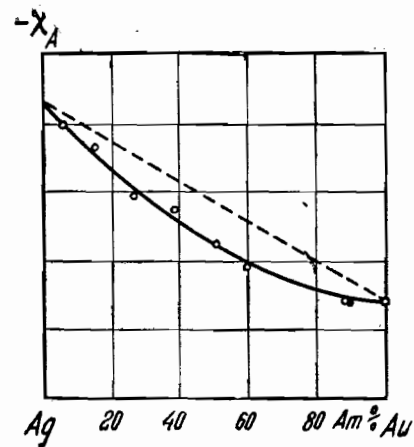


Рис. 157.

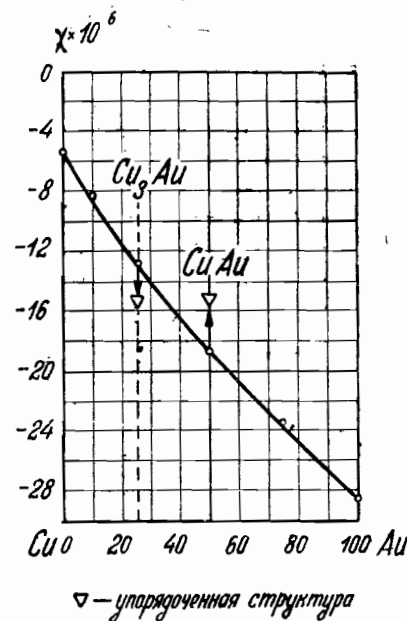


Рис. 158.

обладающих специфическими магнитными свойствами. Значительный интерес представляют твердые растворы, в которых обе или одна из компонент обладают аномальным диамагнетизмом. В системе $\text{Sb} - \text{Bi}$, где обе компоненты обладают аномально большим диамагнетизмом, восприимчивость твердых растворов, в зависимости от состава, представляет собой плавную кривую, почти столь же близкую к прямой, как в $\text{Cu} - \text{Ag}$ или $\text{Ag} - \text{Au}$, где обе компоненты лишены аномалии. Сплавы $\text{Bi} \cdot \text{Pb}$

(рис. 159), Bi—Sn, Bi—Tl, Sb—Pb (рис. 160), Sb—Cd, Sb—Tl, Sb—Sn, в которых лишь одна компонента аномально диамагнитна, обнаруживают характерную особенность: достаточно нескольких 3—5-атомных процентов примеси нормального металла к аномальному, чтобы диамагнетизм Sb или Bi почти исчез или резко

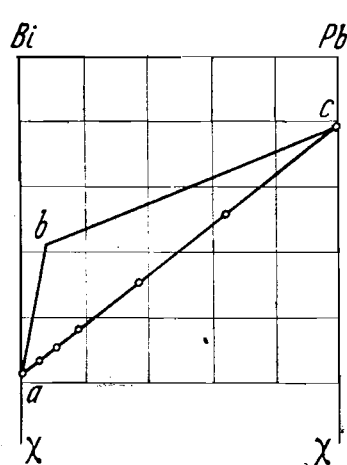


Рис. 159.

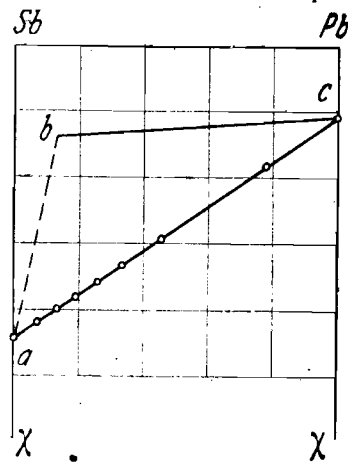


Рис. 160.

упал (см. кривые abc). Теллур ведет себя как нормальный металл с Bi и Sb, однако например с Pb он сам обнаруживает себя как аномально диамагнитный металл. Экстраполируя на рис. 159 и 160 ветвь bc до пересечения с осью ординат, можно определить восприимчивость Bi или Sb в сплаве с нормальным металлом. Иногда, например в Sb—Te, восприимчивость Sb падает от примеси 4 атомн. % Te почти до того значения, которое присуще чистой Sb в жидком состоянии. Однако это своеобразное поведение Sb, Bi и других аномально диамагнитных металлов наблюдается лишь тогда, когда в металле имеется значительное количество поглощенных газов. Достаточно выплавить эти металлы в пустоте, чтобы аномалия пропала (рис. 159 и 160, нижние кривые). Такая чувстви-

тельность Sb и Bi к примесям играет очень существенную роль при всех исследованиях этих металлов. Мы думаем, что наблюдавшееся индусскими физиками уменьшение диамагнетизма Bi при измельчении кристалла также вероятно обусловлено загрязнением Bi. В частности, быть может металлы при измельчении окисляются и примесью служит окись Bi_2O_3 или Sb_2O_3 .

Исчезновение аномального диамагнетизма при плавлении делает все металлы нормальными в жидком состоянии. Как и следует ожидать, во всех сплавах, не образующих между собой соединений, зависимость χ_a от состава представляется плавной кривой, подчас почти прямой. К сожалению, до сих пор не исследованы однако наиболее „нормальные“ щелочные металлы.

б. Интерметаллические соединения. Уже в отделе (а) мы рассматривали упорядоченные твердые растворы Cu_3Au и $\text{Au} \cdot \text{Cu}$, которые очевидно следует называть соединениями. То обстоятельство, что и на кривой восприимчивости и на кривой электропроводности (в функции состава) этим концентрациям соответствуют резко выраженные особые точки, показывает, что называть эти соединения растворами не имеет смысла.

Чрезвычайно любопытны по своим магнитным свойствам соединения типа γ , в них иногда появляется аномально большой диамагнетизм. Так например, Cu_5Zn_8 обладает молекулярной восприимчивостью $\chi_m = -865 \cdot 10^{-6}$, или в среднем на атом $\chi_a = -66,5 \cdot 10^{-6}$, между тем как среднее вычисленное χ_o , т. е. диамагнетизм индивидуализованного атома (на основании данных для чистых компонент) равен $-26 \cdot 10^{-6}$. Однако восприимчивость $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ $\chi_m = -960 \cdot 10^{-6}$, т. е. $\chi_a = -25 \cdot 10^{-6}$, между тем $\chi_o = -30 \cdot 10^{-6}$. Таким образом $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ состоит как бы из нейтральных атомов.

Берналь и Юм-Розери считают, что γ -соединения

имеют всегда аномально большой диамагнетизм, но это утверждение основано на том обстоятельстве, что они сравнивают между собой лишь $\bar{\chi}_a$ из соединения с $\bar{\chi}_a'$ вычисленным из чистых компонент, тогда в самом деле получается кажущийся огромный диамагнетизм.

$\bar{\chi}_a \cdot 10^6$	$\bar{\chi}_a' \cdot 10^6$
$\text{Cu}_3\text{Zn}_8 - 66,5$	$-8,25$
$\text{Cu}_{31}\text{Zn}_8 - 25,0$	$-3,67$

Однако, как ни рельефно такое сравнение, оно не может быть принято, ибо оно отнюдь не доказывает, что в этих соединениях имеется диамагнетизм, превосходящий нормальный диамагнетизм χ_0 нейтрального атома.

Наш расчет показывает, что например в $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ атомы почти не ионизованы, но весьма сильно индивидуализованы и нейтральны (подобно атомам в сером олове). В самом деле, как известно, электропроводность этого соединения очень невелика. Интересно было бы выяснить, не является ли такого рода строение характерным для γ -фазы вообще.

Во всяком случае сейчас можно утверждать, что в γ -соединениях электронный парамагнетизм либо практически отсутствует, либо подчас даже уступает место аномальному диамагнетизму.

Характерным свойством структуры γ -соединений, помимо сильной ассиметрии, является существование в решетке сплава огромных комплексов, так например, ячейка $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ содержит 416 атомов. Чрезвычайно любопытно то обстоятельство, что появление этих молекул внутри кристалла связано с исчезновением электронного парамагнетизма.

При плавлении сплавов молекулы, соответствующие соединениям, повидимому продолжают существовать в жидком состоянии. В самом деле, на кривых $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, I_2Te_8 , Sb_2Te_8 и Cu_3Zn_8 выступают небольшими пиками

в диамагнитную сторону. Однако, как правило, в жидком состоянии соединения менее диамагнитны, чем в твердом. Причиной этого является вероятно частичная диссоциация комплексов.

75. Магнетострикция слабомагнитных тел. Поскольку и магнитные и упругие свойства нормальных металлов обусловлены в значительной степени электронами проводимости, то естественно было ожидать, что между магнитными и упругими свойствами металлов должна существовать взаимная связь. Работая с сильнейшими магнитными полями (до 350 000 гаусс) П. Л. Капица впервые обнаружил на опыте у слабомагнитных металлов магнетострикцию, т. е. изменение геометрических размеров образцов в магнитном поле (у ферромагнетиков это явление наблюдалось уже значительно ранее вследствие значительных размеров эффекта).

Согласно электродинамике, магнетострикция должна наблюдаться в любом теле в силу того, что в нем при намагничении появляются магнитные „полюса“. Поэтому в зависимости от своей восприимчивости и формы любое тело, помещенное в магнитное поле, стремится сократиться или удлиниться. Эта „классическая“ магнетострикция может быть точно рассчитана и особого интереса не представляет. П. Л. Капица открыл сверх того еще (как он называет) атомную магнетострикцию (налагающуюся на классический эффект) и впервые дал ее формальную теорию.

Если свободная энергия тела равна U , то деформация

$$D = \frac{\Delta l}{l} = - \frac{\partial U}{\partial p},$$

где l — длина, Δl — изменение длины, а p — давление. Намагничение

$$I = - \frac{\partial U}{\partial H},$$

где H — напряжение магнитного поля.

Пользуясь свойствами полного дифференциала, получаем $\frac{\partial D}{\partial H} = \frac{\partial I}{\partial p}$. С другой стороны $I = \gamma H$, следовательно $\frac{\Delta I}{I} = \frac{\partial \gamma}{\partial p} H^2$. Если восприимчивость γ зависит от p , то можно написать

$$\gamma = \gamma_0 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right) p + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial p^2}\right) p^2 + \dots$$

С другой стороны

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{2} \gamma_1 H^2 + \frac{1}{4} \gamma_2 H^4 + \dots$$

Таким образом, измеряя деформацию D и определяя γ_1, γ_2 и т. д. — модули магнетострикции — мы можем найти $\frac{\partial \gamma}{\partial p}$ и т. д.

Капица определял модули γ_1 для висмута, сурьмы, графита, галлия, магния и вольфрама. Оказалось, в анизотропных образцах величины γ зависят от ориентации в магнитном поле, что вносит значительные усложнения. Для Bi, Sb, C (графит) магнетострикция меняется с температурой, возрастая с понижением температуры несколько быстрее, чем растет (линейно) восприимчивость. Наибольшая магнетострикция наблюдается у Bi: в поле около $3 \cdot 10^5$ гаусс $\frac{\Delta I}{I}$ она составляет $3 \cdot 10^{-5}$. При ориентации оси кристалла Bi параллельно полю H :

$$\gamma_{\parallel} = 9,8 \cdot 10^{-16} (1 - 1,17 \cdot 10^{-3} T),$$

где T — абсолютная температура при противоположной ориентации

$$\gamma_{\perp} = -24,5 \cdot 10^{-16} (1 - 2,4 \cdot 10^{-3} T).$$

У Sb γ_1 несколько меньше, чем у Bi. У графита $\gamma_{\parallel} = 1,2 \cdot 10^{-16}$ при комнатной температуре и возрастает вдвое в жидком воздухе. Для Sn было получено $\gamma_1 \leq 3 \cdot 10^{-17}$, для Mg $\gamma_1 \leq 1 \cdot 10^{-17}$, для W $\gamma_1 \leq 2 \cdot 10^{-17}$. Измерение ма-

гнетострикции Mg лежит на границе чувствительности и потому сомнительно. На основании этих опытов можно полагать, что среди неферромагнитных веществ магнетострикция особенно велика у металлов, обладающих аномальным диамагнетизмом.

Очевидно, что теорию этой „диамагнитной“ магнетострикции можно будет построить лишь тогда, когда мы глубже поймем природу „аномального диамагнетизма“. К сожалению, Капице не удалось пока измерить магнетострикцию на таких металлах, где электроны подчиняются распределению Ферми — Паули. Между тем для этого случая вычисление магнетострикции не представляет труда (путь вычисления нам указал Я. И. Френкель). В самом деле (согласно п. 70) под действием магнитного поля H увеличивается кинетическая энергия электронов E . Если парамагнитная восприимчивость 1 см^3 электронного газа равна γ_{sp} , то

$$\Delta E = \frac{1}{2} \gamma_{sp} H^2.$$

С другой стороны, как известно из кинетической теории, $\Delta E = \Delta p$, где p — давление. Вызванное этим давлением изменение объема V (расширение):

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta p,$$

где α — коэффициент сжимаемости в $\frac{\text{дин.}}{\text{см}^3}$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{3} \gamma_{sp} H^2 \alpha.$$

Таким образом имеем

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{9} S \gamma_{sp} H^2 = \frac{1}{2} \gamma_1 H^2,$$

где S — коэффициент упругости, откуда

$$\gamma_1 = \frac{2}{9} S \gamma_{sp}.$$

Так например для Mg $S = 2 \cdot 10^{12} \gamma_{sp} = 1 \cdot 10^{-6}$, сле-

довательно $\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-19}$, между тем как опыт дает $\gamma_1 \leq 100 \cdot 10^{-19}$. Однако Mg отнюдь не является идеальным металлом в роде лития и здесь расхождение между теорией и опытом весьма вероятно. Величина $\gamma_1 \sim 10^{-17}$ показывает, что изменение восприимчивости с давлением крайне мало и что даже при наибольших достижимых давлениях в 50 000 атмосфер, т. е. $5 \cdot 10^{10} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, относительное изменение восприимчивости составило бы $\sim 10^{-7}$. Наблюдать этот эффект практически невозможно, вместо него легче измерять магнетострикцию.

ЛИТЕРАТУРА.

- Б. А. Введенский и Г. С. Ландсберг. Современное учение о магнетизме.
 E. Stoner. Magnetism and Atomic structure. London 1926.
 Э. Стонер. Магнетизм (перев. с англ.) ГИЗ. 1932.
 E. Vogt. Magnetismus der metallischen Elemente. Ergebnisse der exakten Naturw. B. XI, 323, 1932.
 P. Kapitza. Proc. Roy. Soc. 135, 537, 1931.
 L. Landau Zs. f. Physik 64, 629, 1930.
 Новые идеи в физике, сб. 11, 1924. (Новое в магнетизме).

ГЛАВА IX.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП.

76. Общие соображения. Атомы переходных групп отличаются, согласно атомной теории Н. Бора, одной характерной особенностью. Достройка внутренних электронных уровней, происходящая у данной группы элементов, придает этим атомам исключительную незаконченность строения. Так например, у элементов Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni по мере увеличения атомного номера растет число внутренних орбит с квантовыми индексами $3d$. Эволюция кончается, когда число этих орбит составит 10. Пока эта эволюция не закончилась, атом обладает значительным несовершенством строения. Аналогичная эволюция происходит в любой строке периодической системы; однако у нормальных элементов растет число орбит наружных, у аномальных элементов виновниками несовершенства являются внутренние. Недостроенность внешних электронных уровней ослабляется или даже уничтожается во всех случаях взаимного соединения атомов в твердые или жидкие тела, в химические комплексы и т. д. Недостроенность внутренних уровней, характерная для атомов переходных групп, сохраняется в значительной мере во всех соединениях атомов между собой. Так как в согласии с современными теориями атома несовершенство строения

проявляется в магнитных свойствах атома, то естественно, что эволюция внутренних электронных уровней, характерная для элементов переходных групп, превращает их в арену аномальных магнитных свойств.

Здесь появляется очень значительный парамагнетизм, зависящий от температуры и, наконец, именно здесь встречается гигантский аномальный парамагнетизм, именуемый ферромагнетизмом. В то время, как значительный парамагнетизм характерен для веществ, содержащих атомы переходных групп, независимо от того, является ли данное вещество металлом или диэлектриком, ферромагнетизм до сего времени найден почти исключительно в металлических веществах, содержащих атомы группы железа.

Электроны в модели атома Бора характеризуются квантовыми числами (индексами). Главное квантовое число определяет собою размеры орбиты и энергию электрона; оно обозначается буквой $n=1, 2, 3, \dots$ и т. д. Момент количества движения на орбите определяется азимутальным квантовым числом. Вместо цифр азимутальные квантовые числа принято обозначать буквами s, p, d, f и т. д., причем s соответствует значению $0, p—1, d—2, f—3$ и т. д. Электронные орбиты данного типа характеризуются поэтому индексами: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f$ и т. д. Максимальное азимутальное квантовое число всегда на единицу меньше главного.¹

77. Магнитные моменты чистых элементов. Мы до сих пор рассматривали элементы, ионы которых представляют собою законченные строения (в смысле теории Бора), лишенные магнитного момента. У таких металлов ионы должны быть диамагнитны, а парамагнетизм, если он и появляется, может быть обусловлен исключительно самыми паружными, т. е. валентными электронами или электронами проводимости. В семействах элементов

¹ См. С. Фриш. Атомные спектры. ГТИ, 1934.

Sc—Ni, Y—Pd, La—Lu, Ac—U заполняются внутренними электронными подгруппы, и эти элементы поэтому характеризуются незаконченностью внутренних подгрупп, в результате чего *парамагнетизм здесь может быть обусловлен как наружными электронами, так и внутренними*. Хотя мы здесь резко отделяли внутренние электроны от внешних, однако на самом деле трудно подчас установить границу между обоими типами электронов. По точному смыслу квантовой теории эти элементы характеризуются тем, что в них достраиваются такие электронные группы, главные квантовые числа которых не являются самыми большими в атоме. Так например, в группе Sc—Ni наибольшее главное квантовое число $n=4$, однако в ней достраиваются уровни с $n=3$; в Y—Pd наибольшее $n=5$, но достройка происходит в группах с $n=4$; в La—Lu максимальное $n=6$, но достройка происходит в группах с $n=4$; в Ta—Pt наибольшее $n=6$, но достраиваются орбиты с $n=5$.

Близость $n_{\max}$ и n достраивающихся групп именно и делает невозможной резкую границу между внешними орбитами ($n_{\max}$) и внутренними (n достраивающих орбит). Наиболее четкая грань между ними должна очевидно наблюдаться в семействе редких земель La—Lu ($n_{\max}=6$, у достраивающихся групп $n=4$).

В силу этого обстоятельства мы сначала рассмотрим редкие земли, как наиболее характерное семейство переходных элементов.

Хотя магнитные свойства редких земель в солях изучены необыкновенно подробно, в металлическом состоянии они исследовались крайне мало. Мы имеем лишь отрывочные данные на не очень чистых образцах. Исследованы Ce, Pr, Nd, Er (из четырнадцати редкоземельных элементов).

Все они очень сильно парамагнитны. При температуре 20°C их восприимчивости равны (см. таблицу LVIII).

Таблица LVIII.

Элемент	Ce	Pr	Nd	Er
$\chi_a \cdot 10^6$	2 150	3 520	3 200	3 740

Этот парамагнетизм настолько значительно превосходит возможный диамагнетизм χ_d , что можно совершенно отказаться от этой поправки. Восприимчивость этих металлов следует такого рода зависимости от температуры:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}.$$

Этот тип зависимости χ от T очень часто встречается в солях. Смысл ее был впервые установлен П. Вейссом. Представим себе, что каждый элементарный магнит μ в поле H испытывает некоторую силу со стороны окружающих магнетиков, либо препятствующую, либо, наоборот, помогающую ему. Вейсс считает, что в первом случае на магнетик помимо H действует как бы отрицательное молекулярное поле, во втором случае положительное молекулярное поле. В первом случае $\chi = \frac{C}{T + \theta}$, во втором случае $\chi = \frac{C}{T - \theta}$. В первом случае при $\theta \gg T$ восприимчивость не зависит от температуры вовсе.

Недавно Неэль (Néel) в очень обстоятельной работе рассмотрел этот вопрос и показал, что $\theta = \frac{w}{3R}$, где w — взаимная энергия двух соседних магнетиков, т. е.

$$w = w_2 - w_1,$$

где w_2 — энергия, соответствующая антипараллельной ориентации, а w_1 — энергия параллельной их ориентации. При положительном молекулярном поле $w < 0$, при отрицательном $w > 0$.

Как и в обычном законе Кюри (см. главу VIII, § 72)

$$C = \frac{Ng^2j(j+1)M_B^2}{3k}.$$

Таким образом, зная ход χ с температурой для редких земель Ce, Pr, Nd, Er, можно определить $M_f = g \sqrt{j(j+1)} M_B$.

Из таблицы LIX имеем, что для низких температур M_f почти совпадает с M_f , найденным для трехвалентных ионов тех же металлов в солях. С повышением температуры закон $\chi(T)$ становится более сложным. Приводим эти значения, выраженные в $M_W = \frac{M_B}{4,97} = 1,865 \cdot 10^{-21}$ ед. CGS

Таблица LIX.

Измер. M для металлов		M_f для ионов	
Ce	12	Ce ⁺⁺⁺	12,6
Pr	13	Pr ⁺⁺⁺	17,6
Nd	17	Nd ⁺⁺⁺	18
Er	19	Er ⁺⁺⁺	47,5
		Pr ⁺⁺⁺⁺	12,6

Между тем как для Ce, Pr и Nd согласие довольно удовлетворительно, для Er данные расходятся очень сильно. Если экспериментальные данные, полученные для Er, не вызваны ошибками опыта, то можно высказать две гипотезы, по одной из которых в металле Er находится в виде иона Er^+ $M_f = 22,4$, но и это значение весьма далеко от $M_f = 19$. Вторая гипотеза заключается в том, что в металле Er хотя и находится в виде Er^{+++} , однако может обладать моментом $M_f = 19,3$, если при намагничении ориентируются лишь осевые моменты (спины) электронов, а орбиты не поворачиваются. „Закрепление“ орбит обычно не наблюдается в солях редких земель из-за того, что эти орбиты слишком внутренние, чтобы подвергнуться сильному воздействию окружающих ато-

мов кристалла. Однако быть может в металлическом Er это взаимодействие достаточно сильно.

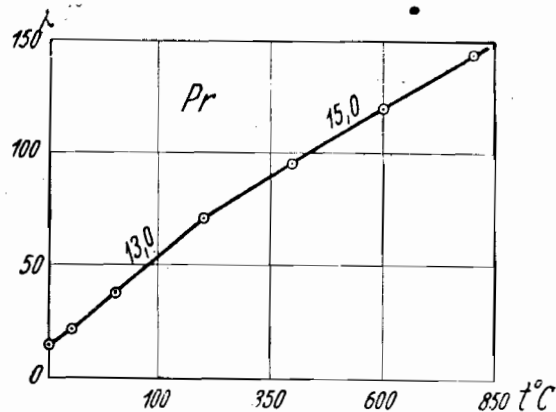


Рис. 161.

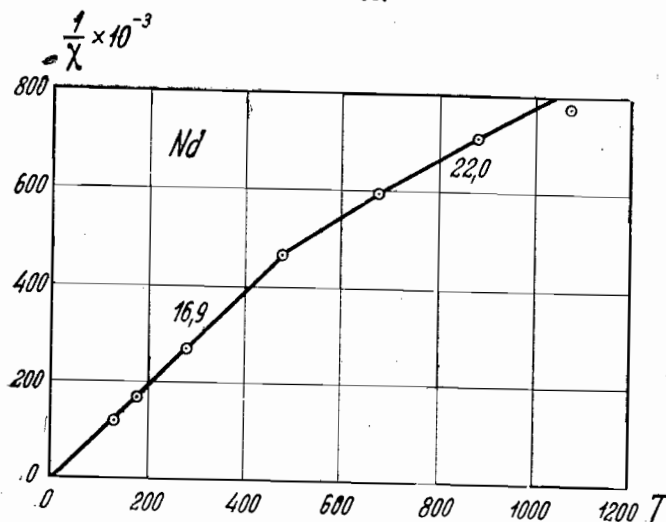


Рис. 162.

Исследование редких земель в металлическом состоянии показывает, что самый момент иона меняется с температурой. Изменение магнитных моментов Pr и Nd

(значения моментов надписаны на кривой рис. 161 и 162, изображающей $\frac{1}{\chi}$ в зависимости от температуры) с температурой можно легко понять, если вспомнить, что ион Pr^{+++} может существовать в двух квантовых состояниях с $M_{f1} = 12,7$ ($j_1 = \frac{5}{2}$) и $M_{f2} = 22,6$ ($j_2 = \frac{7}{2}$); с повышением температуры часть ионов переходит в состояние M_{f2} . При очень больших температурах должно установиться соотношение

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{2j_2 + 1}{2j_1 + 1} = \frac{4}{3},$$

где N_1 и N_2 количества ионов, находящихся в состояниях (1) и (2); и тогда средний $M_{f1,2}$ будет равен 19.

Ион Nd^{+++} имеет $M_{f1} = 18,08$; ($j_1 = \frac{9}{2}$), и энерги-

чески ближайший к нему $M_{f2} = 28,8$ ($j_2 = \frac{11}{2}$), следовательно Nd^{+++} будет при очень больших температурах стремиться к (среднему) $M_{f1,2} = 23,5$, при еще более высокой температуре появится и M_{f3} и т. д. При температурах до 1000° момент Pr приближается уже к $M_f = 15$, а у Nd — к $M_f = 22$. Совершенно неправильно поэтому, как это делает например Г. Фуа (Foex), придавать этим промежуточным числам какое-то специфическое значение.

Бедность экспериментальных данных не позволяет нам более глубоко рассмотреть металлические редкие земли. Да и существующие данные еще требуют тщательной опытной проверки. Тем не менее на приведенных примерах можно видеть, какой огромный интерес для теории металлов представляет собою исследование редких земель. Необходимо вспомнить, что правильность теоретических вычислений в отношении строения ионов и связи строения с магнитными свойствами может б

туре относить восприимчивость. Итак, первый максимум находится в Ta и в Nb. В теории Бора удается определить, какое число электронов соответствует каждому типу орбит. Для атомов Nb и Ta нам заранее из теории известно, сколько электронов заполняют любой уровень, кроме уровней $4d$ и $4f$.

Таблица LX.

Полное число элек- тронов	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s	5p 5d	6s
40	2	2 6	2 6 10	2 6 2 —	2	— —	—
72	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2	6 2	2

Согласно теории, первый максимум парамагнетизма должен находиться в атомах с двумя d -электронами. Значит, мы можем написать две структуры, соответствующие I максимуму. (В таблице LX, в первом столбце дано полное число электронов атома, а в остальных столбцах число электронных орбит данного типа.)

У нейтрального атома Nb—41 электрон, а у Ta—73 электрона; судя по магнитным свойствам в металлическом Nb число орбит типа $4d$ должно быть равно 2, но

Таблица LXI.

Полное число элек- тронов	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s
42 или 42	2	2	6	2	6	10	2	6	4	(2)
40	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—

тогда, как видно из таблицы LXI, общее число электронов должно быть равным 40. И соответственно в Ta их 70. А это означает, что в металле находится Nb^+ и Ta^+ .

Относительно Mo, расположенного несомненно в минимуме, можно утверждать, что вероятно у него 4 орбиты $4d$. Таблица LVI.

Всего у нейтрального Mo 42 электрона, но (согласно спектрам изолированных атомов Mo) орбит $4d$ у него имеется 5 штук (вторая строка). Следовательно, либо в металлической решетке нейтральный атом Mo (42) имеет структуру, отличную от структуры газообразного атома, либо в металлическом молибдене находятся не атомы, а ионы Mo^{++} (40) (третья строка).

Последние звенья обоих семейств Pd и Pt следуют закону $\chi = \frac{C}{T + \theta}$, благодаря чему их магнитные моменты могут быть определены из температурного хода восприимчивости.

Копп и затем Фуа нашли для Pt и Pd значения:

Pt $M_f = 8 M_w$, причем выше 500° $M_f = 9 M_w$; $\theta = 1100^\circ$;

Pd $M_f = 8 M_w$; $\theta = 227^\circ$.

В последнее время появилась обширная работа Фуа и Коллэ, в которой авторы описывают влияние температуры и поля на восприимчивость Pt. Из этих данных явствует, что приведенные выше значения M_f относятся лишь к измерениям с весьма сильными полями. При полях менее 12 000 гаусс авторы наблюдали (при температурах, меньших 30° C) на некоторых образцах какие-то крайне странные явления, сводящиеся к уменьшению восприимчивости χ_a с ростом поля и к тем большему влиянию поля на χ_a , чем ниже температура. Возможно, что в Pt содержались какие-то ферромагнитные примеси (кстати В. Герлах спектральным анализом установил, что во всякой платине содержится Fe). Фуа и Коллэ отбрасывают совершенно гипотезу о примеси и приписывают все эти явления чистой платине. Однако мы полагаем, что первое объяснение не исключено, поскольку авторы никакого спектрального анализа не производили.

Сравнивая на рис. 164 ход восприимчивости с атомным номером в семействах Pt, Pd и Fe, мы замечаем, что характерная черта первых — наличие двух максимумов — в группе Fe отсутствует вовсе. Здесь восприимчивость возрастает неуклонно, доходя до гигантских значений у ферромагнетиков. Вопреки первоначальной теории первый максимум отсутствует даже у ионов в солях Fe (о ионах семейств Pt и Pd говорить не приходится; они в солях почти не встречаются). Объяснение этого факта в солях железной группы было дано Э. Стонером (Stoner). Он обратил внимание на то обстоятельство, что в железной группе в отличие например от группы редких земель те электронные орбиты, которые повинны в парамагнетизме ионов, являются самыми наружными электронами и благодаря этому подвергаются столь сильным воздействиям окружающих атомов и молекул, что трудно ожидать, чтобы эти орбиты обладали полной свободой перемещения. Поэтому нередко главным образом *спины* ориентируются, а самые орбиты оказываются как бы закрепленными. Повидимому аналогичное объяснение распространяется на элементы железной группы и в металлическом состоянии.

Рассматривая восприимчивости элементов от K до Fe, мы замечаем одно весьма замечательное обстоятельство: несмотря на то, что в элементах, подобных K, парамагнетизм вызван электронами проводимости (т. е. электронами с наивысшим квантовым числом), а в элементах последующих Sc, Ti, V, Cr, Mn и т. д. он вызывается несомненно *3d*-электронами, тем не менее на опыте никакой принципиальной разницы между поведением K и например Cr не видно; χ Cr лишь в несколько раз превосходит восприимчивость K, и обе не зависят от температуры. Это обстоятельство естественно наводит на мысль, что здесь нельзя делать чересчур резкого различия между внешними связанными электронами и электронами про-

водимости. Огромное внешнее воздействие, под которым находятся ионы в металлах железной группы, приводит к тому, что в сущности и электроны проводимости и эти „под“ ними находящиеся орбиты в конечном итоге принадлежат не только отдельным атомам, но и всему „коллективу“.

Мы не намерены в настоящем параграфе касаться подробно теории ферромагнитных явлений, однако мы хотим в общих чертах рассмотреть некоторые основные свойства и ферромагнитных металлов, чтобы сделать более отчетливым появление и исчезновение ферромагнитных свойств.

Ферромагнетизм в периодической системе появляется в Fe и кончается в Ni. Если он еще существует в каких-либо элементах, то только еще быть может в некоторых редких землях, но последние в металлическом состоянии еще почти совершенно не изучены.

Если бы мы не располагали столь сильными магнитными полями, какие имеются в наших электромагнитах и машинах, то, изучая исключительно в самых слабых полях разные вещества, мы наткнулись бы на Fe, Ni и Co как на вещества с огромной χ_a . Благодаря этой гигантской χ_a эти вещества при увеличении поля доходят до такого состояния, которое именуется *насыщением*, явления практически пока недостижимого для парамагнитных металлов. У каждого ферромагнетика имеется следовательно характерное для него наибольшее намагничение (магнитный момент 1 см^3) насыщения $I_{\max}$ или I_{∞} . Выше некоторой температуры θ (температура точки Кюри) ферромагнитные вещества в сильных полях обладают χ_a , следующей закону $\chi_a = \frac{C}{T - \theta}$. Следовательно можно определить магнитный момент атома ферромагнетика двояким путем. Во-первых, из насыщения I_{∞} , экстраполированного к абсолютному нулю (максимальное I_{∞}); по-

делив I_∞ на число заключающихся в 1 см^3 атомов, получаем момент атома. Во-вторых, из χ_a обычным путем вычисляется M_f . Таким образом три величины характерны для ферромагнетика в самых сильных полях: 1) M_∞ — момент, найденный из насыщения, 2) M_f — момент, полученный из значения χ_a выше точки Кюри, и 3) θ — температура точки Кюри.

Приводим в таблице LXII измеренные значения этих величин, выраженные в M_w .

Таблица LXII.

	M_∞	θ абс.	M_f
Fe	11 (2,2 M_B)	1 047	19–17
Co	8,5 (1,71 M_B)	1 404	15
Ni	3 (0,6 M_B)	631	8–9

Исследование χ_a у железа выше $T = 1047^\circ$ (754°C) очень затруднительно потому, что уже при 920°C происходит превращение Fe в новую модификацию γ с новыми магнитными свойствами, поэтому M_f для Fe недостаточно точно измерено. Рассматривая M_∞ , мы замечаем, что эти моменты не являются целыми кратными M_B . Из теории магнетизма однако следует, что

$$M_\infty = gj, \quad M_B = 4,97 gj M_w$$

где g — некоторый „коэффициент Ландэ“, характеризующий отношение магнитного момента, создаваемого электронами в атоме к их механическому моменту. Из особых опытов экспериментально установлено,¹ что для метал-

лов Fe, Co, Ni $g = 2$; согласно квантовым законам j может быть либо целым числом, либо половинчатым, значит очевидно, что M_∞ должно было быть целым кратным числом магнетонов Бора (M_B). Между тем этого нет. Этому факту можно дать два объяснения. Либо даже при самых сильных полях мы не достигаем насыщения, либо число магнетиков не равно числу атомов, (во втором случае надо было бы делить I_∞ не на число атомов N , а на число эффективных атомов n). Исследования П. Л. Капицы в полях от 10 000 до 300 000 гаусс показали, что намагничение, достигнув I_∞ , не растет вовсе с дальнейшим ростом поля. Это свидетельствует о том, что повидимому все имеющиеся магнетики уже ориентированы. Значит остается вторая гипотеза. Установить n весьма трудно, однако для Ni можно утверждать, что наименьшее $n = 0,6 N$. Если в Ni только 60% атомов являются участниками ферромагнетизма, то магнитный момент каждого из них очевидно равен $1 M_B$.

Для того чтобы магнитный момент Ni был равен $1 M_B$ (если момент создается исключительно спином электронов), в атоме должно быть 9 орбит $3d$, всех же прочих типов орбит должно быть четное число. Это однако невозможно, если общее число электронов равно 28. Поэтому можно думать, что в металле имеются не только нейтральные атомы, но и Ni^+ -ионы, полное число электронов — 27. Притом число ионизованных атомов их должно быть равно 60%, остальные 40% должны были остаться в виде нейтральных атомов Ni с моментом нуль.

Оторвавшиеся от 60% атомов электроны проводимости не участвуют в ферромагнетизме непосредственно. Если дело обстоит при абсолютном нуле, то что же происходит выше температуры θ ? Опытные данные в огромном диапазоне температур (от 400 — 900°) дают $M_f = 8 M_w$. Если бы все атомы имели $1 M_B$, то M_f равнялось бы $8,6 M_w$, значит очевидно их должно быть около 90%. Мы исхо-

¹ К этому вопросу мы вернемся ниже.

дили из предположения, что только спин электрона создает магнитный момент, а между тем мы вовсе не знаем, не начинают ли и орбиты электронов в ионах Ni^{+} участвовать в магнитных процессах при $T > 0$. Нам известно, что ионы с 27 электронами (например Cu^{++} -ион) обладает $M_w \sim 10 M_w$ вследствие частичного участия орбитальных моментов. Если действительно таков момент и Ni^{+} иона, то приходится заключить, что число таких ионов выше температуры θ равно 64%, т. е. близко к 60%. Чрезвычайно любопытно отметить, что Ni , Pd и Pt стоят в периодической системе непосредственно друг под другом и что у всех у них найденный $M_f = 8 - 9 M_w$. Следовательно: либо 1) во всех этих металлах в парамагнитном состоянии мы имеем по 1 M_B на атом у 90% атомов, причем орбиты не участвуют в парамагнетизме, либо 2) мы имеем частичное участие орбитальных моментов во всех трех элементах, а число ионов равно 60%.

В дальнейшем мы увидим (из сплавов), какой из этих гипотез следует отдать предпочтение. Решающим было бы также определение g из опыта либо для Pt или Pd , либо для Ni выше точки Кюри.

Если задача определения структуры атома столь сложна для Ni , то для Fe и Co эта задача много сложнее. Мы вернемся к ней после рассмотрения сплавов.

Не следует думать, что задача определения индексов электронных орбит этих атомов есть какая-то никому не нужная каббалистика. Наоборот, понимание этого вопроса, знание состояния атома внутри металла должно послужить ключом к пониманию сплавов, а значит, вероятно, и предсказанию их свойств.

78. Магнитные моменты в сплавах. Мы рассмотрим последовательно: А) твердые растворы и В) соединения. Каждый из этих разделов мы разобьем на два: а) сплавы элементов переходных групп с нормальными металлами и б) сплавы элементов переходных групп между собой.

В настоящем параграфе будут рассмотрены сплавы исключительно в отношении их $M_{f\infty}$, M_f и θ . Все явления гистерезиса и другие свойства в слабых и средних полях будут рассмотрены в другом параграфе.

А. Твердые растворы.

а) Сплавы переходных элементов с нормальными. Мы начнем это рассмотрение с разведенных растворов атомов переходных групп в нормальных металлах. Таких исследований пока еще весьма мало, тем не менее они представляют собою очень большой интерес. В самом деле, растворяя парамагнитный атом переходной группы в таком слабо-магнитном металле, как например Cu , Ag , Au и т. д., можно думать, что удастся определить магнитный момент атома или иона переходной группы. Неэль изучал магнитные свойства раствора Mn и Cr в золоте и Mn в серебре при малых содержаниях Mn и Cr . Он обнаружил, что вычисленный магнитный момент на атом во всех случаях оказался один и тот же. Повидимому совпадение моментов атомов Cr и Mn является случайным. Изученные им сплавы довольно точно следо-

вали закону $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, причем θ линейно росло с ростом концентрации парамагнитных атомов. Момент Cr и Mn $M_f = 23,47$. Как известно из исследований солей элементов семейства железа, такой момент присущ Cr^{++} ($M_f = 23,8$ с числом электронов 22) и затем ионам различных элементов с числом электронов 24 ($M_f = 22 - 26$). Нейтральный атом марганца имеет 25 электронов; вероятно, в металле он фигурирует в виде Mn^{+} (24 электрона). Надо заметить однако, что данные о марганце здесь несколько сомнительные, ибо некоторые сплавы $Cu \cdot Mn$ переходят в состояние „упорядоченных растворов“, т. е. соединений, и магнитные данные для всех этих сплавов поэтому зависят от термической обработки.

Сплавы противоположного типа, где слабомагнитный металл примешивается к металлу переходной группы, исследовались довольно подробно. Здесь необходимо отметить работы Садрона, Фогта и Иогансона.

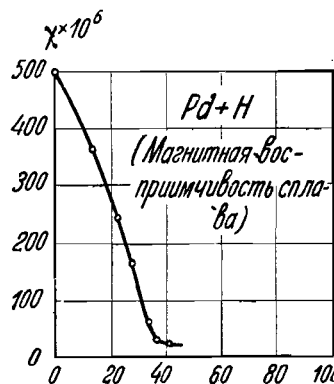


Рис. 165.

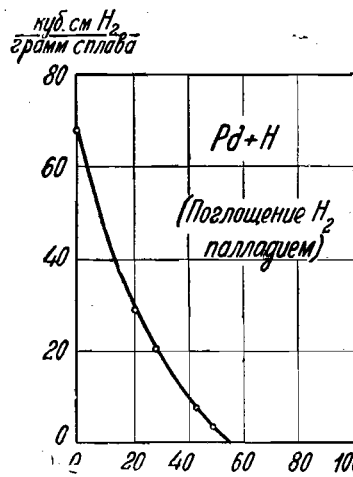


Рис. 166.

(рис. 166). Из этого явно следует, что гипотеза, будто в Pd 90% атомов металла обладают каждый магнитным моментом (см. выше), надо отбросить, и остается альтернатива, 60% Pd⁺ имеют магнитный момент. Весьма замечательно, что при сплавлении Pd с Au парамагнетизм так-

Рассмотрим прежде всего сплавы Pd с водородом. Палладий, как известно, поглощает водород. Как показали исследования, по мере внедрения водорода (в виде атомов H) восприимчивость Pd меняет знак между 50 и 70 атомными процентами водорода (рис. 165). Поскольку атом водорода имеет один валентный электрон, а иону Pd⁺ недостает одного электрона, можно думать, что водород прикрепляется своим единственным электроном к иону Pd⁺ и уничтожает его магнитный момент.

Как показал Фогт, Pd насыщается водородом на самом деле при той концентрации, при которой исчезает парамагнетизм Pd

же исчезает при той же примерно (60%) концентрации Au. При этом исчезает способность этого сплава поглощать водород.

Единственная интерпретация, данная этому факту Фогтом, гласит, что атомы Au, легко ионизуясь, заменяют собою ионизованные атомы Pd. Кристалл получает „свободные“ электроны за счет ионизации Au, а Pd пребывает в нейтральном и, значит, немагнитном состоянии. Нам кажется сомнительным появление Pd⁺⁺ или Pd⁺⁺⁺ в

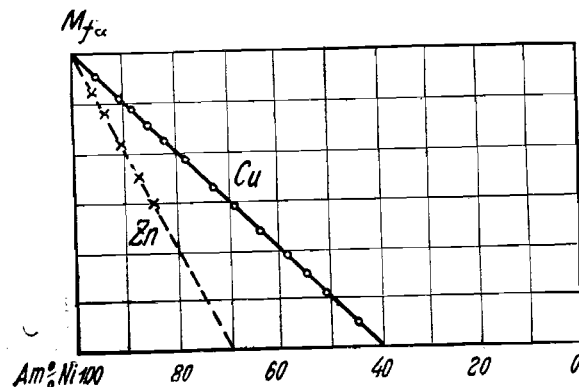


Рис. 167.

металле при той слабой склонности давать вообще ионы, какая известна у палладия. Скорее всего, Pd⁺ является носителем парамагнетизма.

Аналогичные явления мы наблюдаем в сплавах Ni, исследованных Садроном. Так например, растворение Cu в Ni понижает $M_{f\infty}$ по тому же линейному закону, как и Au в Pd влияет на последний. При 60% Cu, $M_{f\infty} = 0$. Особенно наглядно далее выделяется это обстоятельство из данных о сплавах Ni—Cu, Ni—Zn, Ni—Al, Ni—Sn, Ni—V и Ni—Sb. Если (рис. 167) нанести по оси ординат средний атомный магнитный момент $M_{f\infty}$ атомов Ni в сплаве, а по оси абсцисс атомные проценты, то можно экстраполировать начальный наклон кривой до пересече-

ния с осью абсцисс и найти таким образом концентрацию Cu или Zn, при которой $M_{f\infty}$ обращается в нуль. На самом деле, при более высоких содержаниях неферромагнитного металла прямая искривляется вследствие взаимодействия атомов примеси друг с другом, образованием соединений и т. п.

Из опытных данных вытекает таким образом, что в сплавах никеля $M_{f\infty} \rightarrow 0$ при 60% Cu, 30% Zn, 20% Al, 15% Sn, 12% V или Sb. Иначе говоря, эти предельные концентрации относятся друг к другу, как

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5},$$

т. е. как обратные числа валентных электронов, которых у Cu — 1, Zn — 2, Al — 3, Sn — 4, V — 5, Sb — 5.

Если применить к этим сплавам без изменений объяснение, предложенное Фогтом к сплаву Pd·Au, то мы придем к необходимости допустить, что в этих сплавах посторонние атомы лишаются всех своих v -валентных электронов и должны фигурировать в виде Cu^+ , Zn^{++} , Al^{+++} , Sn^{++++} , Sb^{+++++} и V^{+++++} . Чрезвычайно мало вероятно появление пятизарядных ионов Sb или V, четырехзарядных ионов Sn и вообще ионов с большим числом зарядов. Поэтому в такой форме объяснение крайне сомнительно. Количественную теорию этих сплавов попытался дать Я. Г. Дорфман.

Представим себе, что в Ni имеется посторонний ион, у которого лишь часть его v' электронов оторвалась, а $v'' = v - v'$ остались; тогда такой ион будет обладать v'' положительными единицами сродства (как это представляется в химии), ионам Ni недостает w электронов до законченной структуры (т. е. w единиц отрицательного сродства), и можно себе представить, что ионы примесей связываются этими вторичными валентностями с никелем.

При этом вовсе не необходимо, чтобы v'' -электронов целиком ушли к ионам Ni („гетерополярная связь“). Здесь гетерополярная связь не обязательна. Образуются комплексы гомеополярного типа. И мы представляем себе, что атом примеси, входящий в Ni, заменяет собою ионизованный атом Ni, но при этом атом примеси теряет столько же электронов, сколько потерял бы на его месте атом Ni, т. е.

один электрон $v' = 1$.

Легко сообразить, что все эти рассуждения применимы лишь при условии, если как в сплаве Ni так и в чистом Ni, отношение числа „свободных“ электронов n_s к числу атомов N равно 0,6.

Совершенно очевидно далее, что если это правило по каким-то нам пока неизвестным причинам существует для Pt, Pd, Ni, то оно не может же быть верно

для любого сплава, с любым содержанием этих металлов. Иными словами, оно очевидно может иметь место лишь в случае сплавов с очень малым содержанием примесей, иначе оно было бы справедливо ко всем металлам вообще. То обстоятельство, что кривые отклоняются от своего первоначального пути при больших концентрациях, доказывает, что правило $n_s = 0,6 N$ отнюдь не универсально, и только как исключение оно имеет место на-

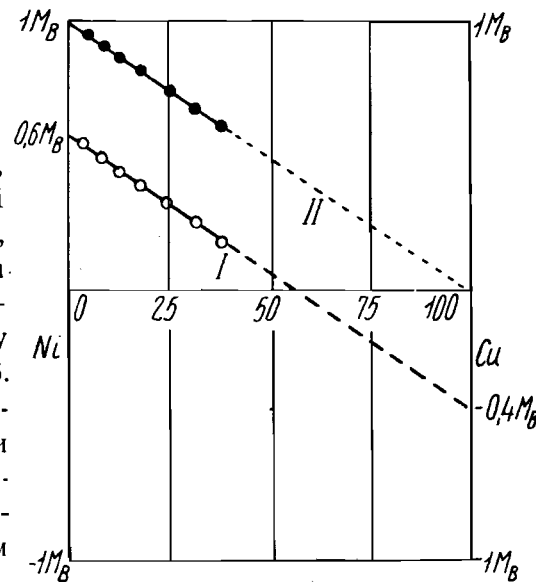


Рис. 163.

пример в Ni·Cu даже при больших концентрациях Cu. Влияние посторонних атомов на магнитные свойства можно изобразить графически, если относить концентрацию посторонних атомов не ко всему Ni, а к 60% его магнитных атомов. Таким образом 60% примеси к Ni будет равносильно 100% (рис. 168).

Точка пересечения прямой с осью ординат при 100% примеси дает отрицательный магнитный момент примеси, т. е. показывает, каков магнитный момент, уничтожаемый одним атомом примеси посредством его связи с ионом Ni^{+} в сплаве. Этот момент M'' является строго кратным M_B , ибо каждый электрон (спин) имеет 1 M_B . Так например, атом Zn, находящийся в сплаве в виде Zn^{+} , имеет, как известно из химии, $v'' = 1$. Внутри сплава он сцепляется с соседним ионом Ni и уничтожает 1 M_B . Следовательно M'' должно быть равно v'' (см. таблицу LXIII),

ТАБЛИЦА LXIII.

Элемент	M'' (измерено)	v'' (вычислено для однозарядных ионов)
Cu	0	0
Zn	1	1
Al	2	2
Sn	3	3
Sb или V	4	4

Согласие обоих столбцов может служить доказательством правдоподобия наших предположений.

Исследование магнитных свойств твердых растворов показывает таким образом, что в твердых растворах мы имеем не просто определенное расположение атомов в решетке, а весьма глубокое химическое связывание атомов между собою. Очень часто можно найти чисто геометрические

рассуждения о том, как атом A например просто располагается между атомами B, и нередко думают, что как только рентгеновыми лучами установлено, что атомы A внедрились куда-то в решетку B, то работа физиков кончена, и суть твердого раствора ясна. Необходимо подчеркнуть, да и на данных здесь примерах это достаточно ясно, что твердый раствор не есть скопление случайно подходящих по размеру различных шариков, но что в них проявляются силы химического средства.

Изучение магнитных свойств здесь повидимому может дать особенно много для фактического понимания сути и строения твердых растворов.

Чрезвычайно любопытны данные относительно мартенсита. Как известно из рентгенографических исследований, мартенсит представляет собою переохлажденный (закаленный) раствор углерода в α -железе, в котором при обычных условиях углерод не растворяется.

С точки зрения чисто геометрической, углерод, внедренный между атомами Fe, „испортит“ решетку. Но эта геометрическая картина еще решительно ничего о характере связи не говорит. Между тем исследование магнитного насыщения мартенсита при малых содержаниях углерода показывает, что углерод в нем связан примерно так же, как и посторонние атомы в никеле. Мы вернемся к этому вопросу несколько ниже, когда картина строения самого Fe будет выяснена.

б) Сплавы элементов переходной группы между собою. Исследования сплавов этого типа весьма многочисленны, но далеко не все они поддаются какой-либо разумной интерпретации.

Мы начнем со сплавов Ni с другими элементами. Здесь в первую очередь надо отметить замечательные

свойства сплавов Ni с Pd. Эти сплавы с содержанием до 12% (атомных) Pd по своим $M_{f\infty}$ не отличаются от чистого Ni. Садрон приходит к заключению, что Pd в решетке Ni имеет такой же момент $M_{f\infty}$, что и самый Ni. Применяя к данному случаю наши прежние рассуждения, мы скажем, что Pd существует в сплаве в виде Pd^+ ; в самом деле, как мы уже видели, у Pd^+ нет лишних электронов v'' , но имеется недостаток в электронах в группе орбит 4d, поэтому-то Pd^+ , во-первых, сам обладает моментом в $1M_B$, во-вторых, не может уничтожить момента в Ni.

В сплаве Mn с Ni при малых концентрациях Mn, последний ведет себя подобно палладию, но лишь как атом с моментом $3,4 M_B$; дробность момента показывает, что наша простая картина здесь не вполне применима. В самом деле, Mn^+ должен бы иметь $4M_B$. Атом Cr в Ni уменьшает его момент, давая $M'' \approx 3,5 M_B$, и почти аналогично Cr ведут себя его аналоги Mo и W (поведение последнего под большим сомнением). В сплавах Ni с Co (при малых процентах Co) $M''_{Co} = 1,8 M_B \approx 2$. Рост числа недостающих электронов w от 1 до 3 по мере продвижения от Ni^+ к Fe^+ в точности соответствует нашим теоретическим предположениям, однако дробность M'' показывает, что явление несколько сложнее, чем мы думали (см. таблицу LXIV).

Таблица LXIV.

Общее число электронов		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s
(Fe) ⁺	25	2	2 6	2 6 7	—
(Co) ⁺	26	2	2 6	2 6 8	—
(Ni) ⁺	27	2	2 6	2 6 9	—

В сплавах Co (при малых количествах примесей) мы замечаем явления, очень близкие к тому, что имеется в Ni.

Дело однако в том, что если Co^+ имеет $2M_B$, то атом Co имеет вероятно $1M_B$. Следовательно уже в чистом Co у нас имеется смесь двух сортов магнитных атомов; этим и объясняется дробное значение суммарного момента $M_{f\infty} = 1,8 M_B$. Если исходить из этих данных, то приходится предположить, что в Co имеется 70% ионов Co^+ с моментом $2M_B$ и 30% Co с моментом $1M_B$.

Аналогично в чистом Fe имеется по видимому 20% Fe^+ с моментом $3M_B$ и 80% атомов Fe с моментом $2M_B$. Откуда и получается для железа $M_{f\infty} = 2,2 M_B$.

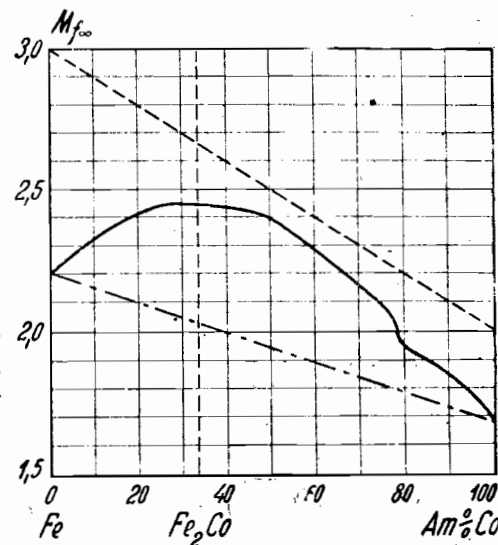


Рис. 169.

Чрезвычайно любопытны с этой точки зрения сплавы Fe—Co, где, как известно, при 33,4% (атомных) Co получается насыщение большее, чем у Fe. На рис. 169 изображена зависимость среднего $M_{f\infty}$ на атом от состава. Как видно из рис. 169, при составе Fe_2Co ¹ экстраполированное значение $M_{f\infty} = 2,62 M_B$. Между тем $M_{f\infty} \approx 2,67 M_B$ как раз соответствовало бы $2Fe^+ + Co^+$, ибо у Fe^+ $M_{f\infty} = 3M_B$, а у Co^+ $M_f = 2M_B$; иными словами, по мере взаимного растворения Fe и Co очевидно увеличивается число ионизованных атомов.

¹ Fe_2Co — твердый раствор, а не соединение.

Аналогичное приближение к ионизованному состоянию наблюдается в сплавах Ni·Co и Fe·Ni (рис. 170 и 171).

Весьма любопытно, что парамагнитная восприимчивость тех же веществ выше точки Кюри снова позво-

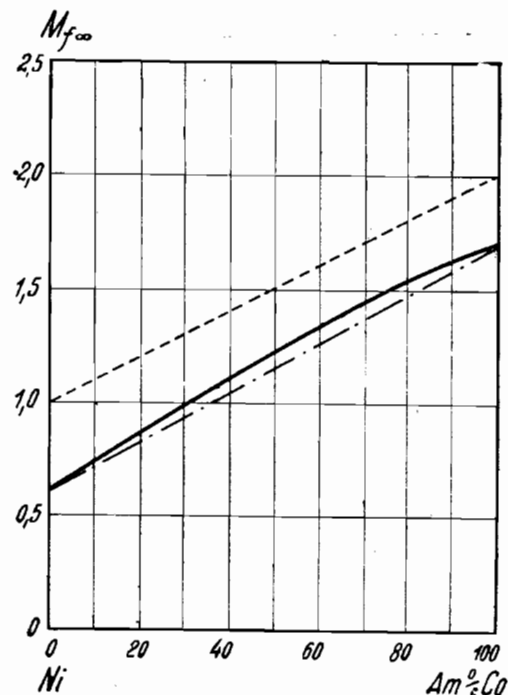


Рис. 170.

ляет независимым путем определить соотношение атомов и ионов.

Для этого однако надо знать M_f^I для

Fe⁺, Fe, Co⁺,

Co, Ni⁺, Ni.

Из опытов над солями известно, что атомные системы с 25 электронами имеют обычно 23—52 M_f^I

системы с 26 электронами имеют 16—17 M_f^I

27 " " 9—11 "

28 " " 0 "

Взяв таким образом

для Fe⁺ (25) $M_f^I = 23—25$

" Fe и Co⁺ (26) $M_f^I = 16—17$

" Co и Ni⁺ (27) $M_f^I = 10—11$

" Ni (28) $M_f^I = 0$,

мы вычисляем из вышеуказанных пропорций M_f (выше температуры θ). В таблице LXV приведены результаты вычислений и наблюдения.

Таблица LXV.

	M_f Вычислен.	M_f Наблюд.
Fe (80% Fe, 20% Fe ⁺)	17,7 — 18,9	17—19
Co (70% Co ⁺ , 30% Co)	14,5 — 15,4	15
Ni (60% Ni ⁺ , 40% Ni)	7,75 — 8,5	8—9
Fe ₂ Co (66,6% Fe ⁺ , 33,4 Co ⁺)	20,2 — 22	20

Согласие между опытом и теорией и здесь вполне удовлетворительное. Следовательно оба независимых способа приводят примерно к одинаковым выводам относительно строения этих металлов.

В. Интерметаллические соединения элементов переходных групп.

а) Соединения с нормальными элементами. Переходя к соединениям, мы должны заметить, что исследовано такого рода соединений еще очень мало. Значительное число соединений является плохими проводниками, хотя и с явно выраженной металличностью; таковы: сульфиды, карбиды, нитриды и сложные окислы. Магнитные свойства такого рода веществ изучены пока лишь отчасти в группе железа.

Здесь прежде всего интересны металлические соединения самого железа. Так, известны ферромагнитные соединения:

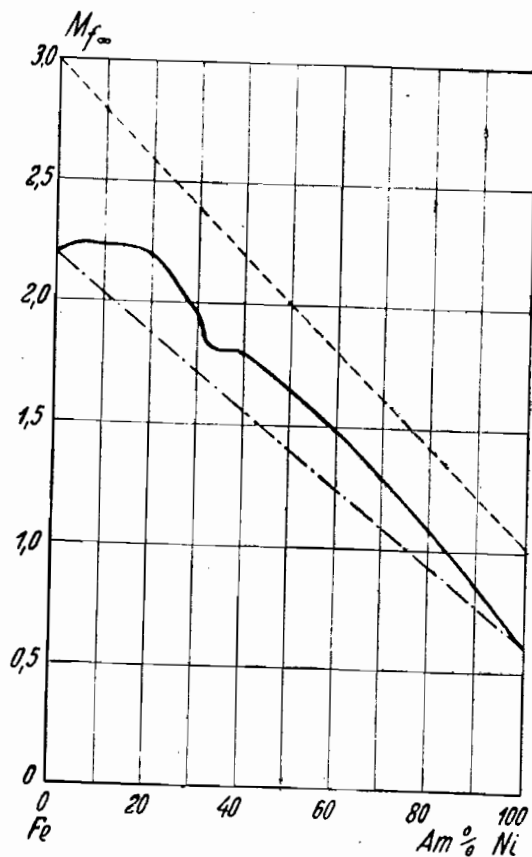
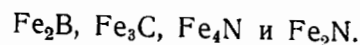


Рис. 171.

При взгляде на написанный ряд бросаются в глаза следующие обстоятельства: если обозначить через v число валентных электронов неферромагнитной компо-

ненты, а через a — число атомов в молекуле соединения, то получается:

$$\text{Fe}_2\text{B} \quad v=3 \quad a=3 \quad \frac{v}{a}=1$$

$$\text{Fe}_3\text{C} \quad v=4 \quad a=4 \quad \frac{v}{a}=1$$

$$\text{Fe}_4\text{N} \quad v=5 \quad a=5 \quad \frac{v}{a}=1;$$

кстати у N может также быть $v=3$: отсюда видно, что и у Fe_2N , где $N=3$, $\frac{v}{a}=1$.

Эти численные соотношения показывают, что все эти соединения построены по одному общему принципу. Исследование насыщения их показало, что в

$$\text{Fe}_2\text{B} \quad M_{f\infty} = 3,6 M_B$$

$$\text{Fe}_3\text{C} \quad M_{f\infty} = 5,4 M_B$$

$$\text{Fe}_4\text{N} \quad M_{f\infty} \approx 8 M_B,$$

т. е. на каждый атом Fe в этих соединениях приходится около $2M_B$. Эти данные позволяют построить некоторую пока гипотетическую схему строения этих молекул.

Представим себе сначала, что все компоненты фигурируют в этом сплаве в виде одновалентных положительных ионов Fe^+ , B^+ , C^+ , N^+ . Тогда, вспоминая поведение твердых растворов, мы получаем:

для Fe_2^+B^+ : оставшиеся у B^+ $v''=2$ электрона сцепляются с двумя атомами Fe^+ , увеличивая число электронов типа $3d$ в каждом из них на один, т. е. до восьми;

для Fe_3^+C^+ : оставшиеся у C^+ $v''=3$ электрона сцепляются с тремя атомами Fe^+ ;

для Fe_4N : оставшиеся у N^+ $v''=4$ электроны сцепляются с четырьмя атомами Fe^+ .

В результате во всех этих соединениях у Fe будет опять столько же оставшихся электронов, сколько было

в нейтральном атоме; т. е. $M_{f\infty} = 2 M_B$, как и было измерено у Fe_2B , Fe_3C и Fe_4N . Очень возможно, что данная нами картина строения этих соединений — только способ словесного обозначения такого состояния, при котором в среднем от каждого из участвующих атомов отделился один электрон в „общий котел“ металла. Нам кажется весьма вероятным, что эти электроны кружатся около целого комплекса $(\text{Fe}_2^+ \text{B}^+)$, $(\text{Fe}_3^+ \text{C}^+)$. Слабая металличность веществ показывает, что электроны проводимости здесь сравнительно прочно связаны с этими комплексами. Такой способ истолкования строения этих ферромагнитных соединений открывает путь к пониманию и очень многих других металлических соединений, например, соединений марганца.

Чрезвычайно любопытно, что марганец образует целый ряд ферромагнитных сплавов с нормальными атомами металлов; так, ферромагнитны (θ — температура точки Кюри):

MnP	($\theta = 280\text{—}290^\circ$)	MnB
MnAs	($\theta = 323^\circ$)	Mn ₃ Al
MnSb	($\theta = 590\text{—}600^\circ$)	Mn ₄ Sn
MnBi	($\theta = 640\text{—}650^\circ$)	MnSe
		MnTe

являющихся повидимому соединениями (впрочем диаграммы этих систем еще недостаточно хорошо изучены).

Важно отметить однако следующую характерную подробность: сплавы Mn—Cu неферромагнитны, а сплавы с элементами более высокой валентности ферромагнитны. Повидимому здесь все дело в d -электронах, которых у Cu^+ нет, и которые имеются у всех металлов, дающих ферромагнитные сплавы. Добавление этих электронов к иону Mn^+ (у которого нормально 24 электрона) превращает ион марганца в систему, аналогичную атомам или ионам Fe, Co или Ni. По той же причине

ферромагнитны также сплавы Cr—Te. Изучение атомных моментов во всех этих сплавах могло бы в дальнейшем повидимому внести много ясности в картину сочетания металлических атомов между собою.

Эти представления проливают некоторый свет и на сущность ферромагнитных сплавов Гейслера, состоящих из неферромагнитных металлов Mn, Al, Sn с примесью Cu.

Знание магнитных свойств Fe_3C и чистого Fe позволяет весьма точно определить количество C в Fe. В самом деле, допустим, что каждый внедряющийся атом C образует Fe_3C и в этом виде выпадает из металла. Значит, из имевшихся 4 атомов или ионов Fe стало Fe_3C . Четыре частицы Fe давали при насыщении в среднем $M_{f\infty} = 8,8 M_B$, молекула Fe_3C имеет $M_{f\infty} = 5,4 M_B$. Таким образом замена 1 частицы Fe 1 частицей C равносильна (при образовании Fe_3C) уменьшению $M_{f\infty}$ на $3,4 M_B$. Откуда получаем для насыщения $I_{f\infty}$ (магнитный момент единицы объема при насыщении) углеродистой стали

$$I_{f\infty} = 1740 - 126,5p, \quad (1)$$

где p — весовые проценты содержания углерода.

Эмпирически известно, что при содержании $\text{C} < 0,95\%$

$$I_{f\infty} = 1720 - 127p. \quad (2)$$

Согласие с формулой (1) превосходное.

Отклонение нашей формулы от эмпирических данных вызвано тем, что мы исходили из состояния, при котором весь углерод переведен в цементит. На самом деле повидимому даже не всегда удается перевести весь углерод в цементит.

При больших концентрациях C часть его выпадает в виде графита. Исследование насыщения углеродистой стали позволяет очевидно определить, какое количество C выпало в виде графита и какое количество образовало

Fe_3C . Формула (3) показывает, что при содержании углерода $> 0,95\%$ 36% наличного углерода выпадает в виде графита, 64% входит в соединение Fe_3C . Разумеется, эти измерения имеют смысл лишь если нет других примесей. Кроме того, необходимо помнить, что наши рассуждения применимы лишь к отожженному материалу.

Мы теперь вернемся в заключение к вопросу о мартенсите (переохлажденный раствор углерода). Углерод в решетке очевидно должен быть ионизован в виде C^+ , т. е. разбавление Fe углеродом должно означать, что каждый внедренный атом C, во-первых, заменяет Fe^+ , т. е. лишает металл $3M_B$, во-вторых, своими $v'' = 3$ -валентным электронам еще уничтожает $3M_B$ у окружающих трех ионов Fe^+ или трех атомов Fe. Иными словами, разбавление железа углеродом (в растворе) должно понижать насыщение сплава по $6M_B$ на каждый атом углерода, таким образом

$$I_\infty = 1740 - 219p.$$

Гумлих опытным путем нашел для мартенсита:

$$I_\infty = 1730 - 250p$$

при $p < 1,12\%$ (закалка от 850°C).

Надо заметить что 1,12% весовых соответствуют 5% атомных. Между тем при 5% (атомных) C все оставшиеся 15% ионизованных атомов Fe^+ уже связаны с C, т. е. это уже столь большая концентрация C, что при ней наши простые гипотезы требуют быть может некоторого изменения; в частности, столь большой процент C вероятно смещает отношение между числом нейтральных и числом ионизованных атомов в сплаве. Этим объясняется повидимому некоторое расхождение между данными теории и эксперимента. Таким образом магнитный момент

Fe понижается вдвое сильнее растворенным C, чем углеродом, выплавленным из раствора в виде цементита. Теория удовлетворительно объясняет это обстоятельство. Вместе с тем становится очевидным, что геометрическая картина мартенсита недостаточна для описания явлений, протекающих в сталях. В отличие от приведенной здесь теории Э. Стонер сделал попытку интерпретации магнитных сплавов, не прибегая к предположению о ионизации атомов. Однако ему не удалось количественно разъяснить вопрос на этом пути.

Мы в настоящей главе рассматривали элементы переходных групп в чистом виде и в сплавах и попытались выяснить, при каких условиях в них появляется ферромагнетизм, каков магнитный момент элементарного магнитика, каково атомное строение этих веществ. Мы однако не касались самых деталей ферромагнитных процессов, к которым мы сейчас и перейдем.

79. Парамагнетизм и ферромагнетизм. Недостроенные электронные группы атома нередко в нормальном состоянии обладают готовым магнитным моментом, способным ориентироваться во внешнем поле. Однако, если даже этого готового момента и нет из-за взаимной компенсации моментов внутри атомов, то все же внешнее магнитное поле сравнительно легко преодолевает внутриатомные силы и создает намагничение, ориентируя отдельные орбиты или электроны атома. Эти оба явления приводят к большому парамагнетизму, в одних случаях зависящему от температуры, в других — независимому.

Мы уже знаем, что в случае, если антипараллельное (встречное) расположение магнитиков является наиболее устойчивым и если переход к параллельному расположению требует затраты очень значительной (по сравнению с тепловым движением) энергии W .

то мы получаем независимый от температуры парамагнетизм

$$\chi = \alpha \frac{N\mu^2}{W},$$

где α — коэффициент порядка единицы.

Если же W , наоборот, очень мало по сравнению с kT , то очевидно всегда будет некоторое количество атомных групп, перешедших во взаимную параллельную ориентацию. Пусть их число N задано:

$$N = N_0 e^{-\frac{W}{kT}} = N_0 \left(1 - \frac{W}{kT} + \dots \right).$$

При включении внешнего поля H эти N групп из общего числа N_0 будут в качестве готовых магнетиков ориентироваться по внешнему полю. Согласно элементарной теории Ланжевена

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{N_0\mu^2}{3kT} \left(1 - \frac{W}{kT} + \dots \right).$$

Ограничиваясь первыми двумя членами ряда и замечая, что

$$1 - \frac{W}{kT} \approx \frac{1}{1 + \frac{W}{kT}},$$

получаем

$$\chi = \frac{N_0\mu^2}{3(kT + W)}.$$

Обозначая $W = k\theta$, где θ — некоторая температура, тепловая энергия при которой соответствует W , мы рассматриваем два предельных случая θ :

$$1) \chi = \frac{N_0\mu^2}{3k\theta} \theta \gg T, \quad 2) \chi = \frac{N_0\mu^2}{3k(T + \theta)} \theta \ll T.$$

Если тепловая энергия W соответствует температуре, близкой к T , то выражение

$$N = N_0 e^{-\frac{W}{kT}}$$

уже нельзя брать в приближенной форме, и тогда

$$3) \chi = \frac{N_0\mu^2}{kT} e^{-\frac{\theta}{T}} \quad \theta \approx T$$

В то время как в (1) χ не меняется с температурой, а в (2) убывает с температурой, в промежуточном (3) случае χ будет расти с температурой, ибо $e^{-\frac{\theta}{T}}$ растет быстрее, чем убывает $\frac{N_0\mu^2}{kT}$.

Таким образом, если в ряду элементов постепенно убывает W , то мы должны наблюдать переход от (1) через (3) к (2). Это явление мы на самом деле наблюдаем в ряду элементов как палладиевого семейства, так и платины. Последние члены этих рядов следуют закону (2). В семействе редких земель закон (2) наступает уже у первых членов ряда Се, Pr, Nd, что свидетельствует о слабом взаимодействии между атомами.

На ряду с перечисленными здесь явлениями в семействе Fe (быть может и не только в одном этом семействе) имеет место явление, именуемое ферромагнетизмом. Характерной особенностью ферромагнетизма является то обстоятельство, что наблюдаемое в ферромагнитных телах намагничение оказывается большим, чем этого следовало бы ожидать даже при $W \rightarrow 0$. В самом деле, восприимчивость Fe, Co и Ni при $T = 300^\circ$ абс. в $H = 100$ гаусс превосходит в несколько десятков и даже сотен миллионов раз восприимчивость парамагнитных тел. Как бы мало ни было W , этого явления не получить из этой теории, которая была нами рассмотрена только что. Всякое ферромагнитное тело выше некоторой температуры θ переходит в число парамагнитных

веществ, но при этом его восприимчивость следует своеобразному закону

$$4) \chi = \frac{N\mu^2}{3k(T-\theta)},$$

т. е. закон (4) отличается от закона (2) законом перед θ . Это наводит на мысль, что ферромагнитные тела отличаются от парамагнитных не величиной W , а ее знаком.

Современная теория исходит из мысли, что в ферромагнитных телах состояние, когда готовые атомные магнитики ориентированы параллельно друг другу, должно быть более устойчивым, чем противоположная ориентация. П. Вейсс впервые ввел это представление, назвав состояние параллельной ориентации „самопроизвольным [спонтанным] намагничением“.

Он предположил, что в ненамагниченном мелкокристаллическом материале, состоящем из множества беспорядочно ориентированных кристалликов, каждый из них намагничен в другом направлении. Таким образом с точки зрения Вейсса ненамагниченное тело лишь кажется таковым с макроскопической точки зрения. И роль внешнего магнитного поля, намагничивающего образец, в таком случае должна заключаться лишь в том, что оно поворачивает направление уже существующего намагничения. Это внутреннее намагничение, вызванное взаимными силами между магнитиками, должно убывать по мере роста температуры и исчезает, когда температура достигает точки Кюри.

Для построения теории ферромагнетизма очевидно требуется знать следующие вопросы: 1) каковы магнитные свойства отдельных кристаллов, 2) в чем заключается различие между поликристаллом и монокристаллическим агрегатом и каковы свойства последнего, 3) какова природа элементарных магнитиков и каковы

природа сил между ними, приводящая к ферромагнетизму.

80. Ферромагнитные монокристаллы. Представления Вейсса исходили из гипотезы, что каждый монокристалл ферромагнитного материала всегда является намагниченным в каком-либо направлении. Иначе говоря, монокристалл должен был бы быть *постоянным магнитом*. Естественно поэтому, какой огромный интерес представляет изучение монокристаллов.

Многочисленные исследования, произведенные за последние годы над отдельными монокристаллами или над агрегатами, состоящими из очень больших кристаллов, привели к следующим результатам.

Во-первых, монокристаллы, как мелкие так и крупные, без внешнего поля не являются намагниченными, таким образом предположение Вейсса будто в поликристаллическом агрегате каждый кристаллик спонтанно намагничен, должна быть отброшена.

Во-вторых, монокристаллы в самых общих чертах ведут себя аналогично поликристаллам; они постепенно достигают насыщения в сравнительно невысоких магнитных полях, и приходится заключить, что если общая гипотеза Вейсса верна, то при отсутствии внешнего магнитного поля каждый монокристалл должен быть разбит на ряд различно намагниченных областей. Следовательно область спонтанного намагничения по своим размерам должна быть меньше монокристалликов, из которых состоят поликристаллы.

В-третьих, магнитные свойства монокристаллов обладают анизотропией, т. е. они различны по различным направлениям кристалла, однако магнитное насыщение, т. е. максимальный магнитный момент, достигаемый в сильных полях, не зависит от направления, но поле, в котором это насыщение достигается, различно для различных направлений.

Мы остановимся на некоторых наиболее интересных наблюдениях в этой области.

Наиболее показательными в этом отношении являются работы Герлаха, к которым мы поэтому прежде всего и обратимся.

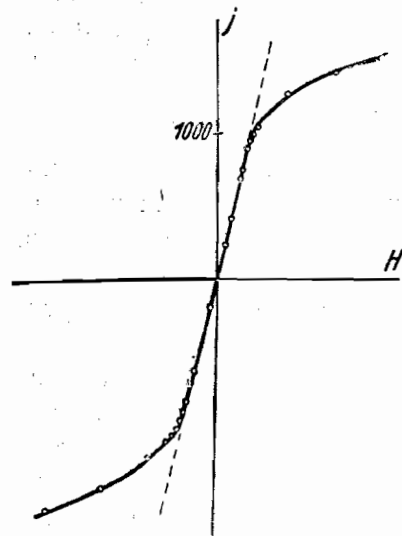


Рис. 172.

Герлах исследовал кристаллы железа. Исходным материалом служила проволока из электролитического железа. Посредством протягивания проволока подвергалась сильной деформации и затем длительно отжигалась в электрической печи. При этом в ней получались кристаллы, имевшие до 6—8 см в длину и занимавшие все сечение проволоки (до 4 мм в диаметре). Большинство же образцов получалось в виде конгломерата более или менее крупных кристаллов (от 0,5 до 3 и более сантиметров в длину). Исследовались как монокристаллические, так и поликристаллические образцы, причем в последнем случае измерялись магнитные свойства каждого кристаллика в отдельности. Мы не будем входить в детали экспериментальной установки, поскольку методы этих измерений являются почти стандартными и описаны в учебниках.

Герлах избегал какой бы то ни было механической обработки образцов для того, чтобы избежать легко возникающих при этом искажений кристаллической структуры.

На рис. 172 представлена характерная кривая намагничивания для одного из кристаллов. Первоначально кривая имеет почти прямолинейный ход до значения намагничивания $I = 1040$ гаусс. Затем наступает резкий излом кривой. Выше излома намагничивание возрастает сначала почти прямолинейно, и затем постепенно приближается к насыщению. Острый излом кривой намагничивания оказался чрезвычайно характерным признаком безукоризненного кристалла. Другой характерной особенностью кристалла является исчезающе малый гистерезис. Величина остаточного намагничивания для многих образцов железа составляла лишь несколько сотых долей процента от насыщения. Величина коэрцитивной силы¹ колебалась между 0,05 и 0,2 гаусса. Можно с уверенностью утверждать, что для идеального кристалла эти величины приближаются к нулю. Измерения магнитных свойств образцов, состоящих из отдельных крупных кристаллов, показали, что прямолинейный ход кривой намагничивания с резким изломом, а также и ничтожный гистерезис — присущи кристаллам независимо от их величины и окружения и обусловлены лишь совершенством их кристаллической структуры.

Герлахом было показано, что даже очень малые деформации сильно сказывались на характере кривой намагничивания. Для этого он подвергал образцы повторному сгибанию и выпрямлению. Результатом этого являлось сглаживание, закругление излома кривой намагничивания, затем уменьшение крутизны начального подъема кривой намагничивания и одновременно увеличение гистерезиса. То же происходило и в случае хорошо кристаллизованного мелкокристаллического агрегата. После продолжительного отжига магнитные свойства полностью вос-

¹ Коэрцитивной силой именуется то значение встречного внешнего магнитного поля, посредством которого имеющееся в образце остаточное намагничивание может быть доведено до нуля.

становились. Это все говорит за то, что не величина кристаллов, а правильность кристаллической структуры играет наиболее существенную роль в этих вопросах. Исследование Хонда и Кэя над монокристаллами железа дало, в общих чертах, почти такие же результаты, как и работы Герлаха.

Эти авторы однако придавали своим образцам форму эллипсоида. И нужно заметить, что механическая обработка, которой образцы для этого подвергались, заметно отразилась на их магнитных свойствах. Характерный излом кривой намагничивания сильно закруглен. Крутизна начального подъема кривой намагничивания оказалась значительно меньше, чем у кристаллов Герлаха.

Для безукоризненного монокристалла по данным Герлаха характерно отсутствие явления Баркгаузена. Явление это заключается в следующем.

При медленном намагничивании поликристаллического образца или деформированного (испорченного) кристалла намагничивание не следует монотонно за полем, но происходит скачками. Герлах мог однозначно показать, что в безукоризненном кристалле этих скачков нет, но они немедленно появляются, как только кристалл подвергается самой микроскопической деформации.

Другой характерной чертой всякого монокристалла является его анизотропия, т. е. зависимость намагничивания от кристаллографического направления. К детальному рассмотрению этого вопроса на кристаллах Fe и Ni мы сейчас и перейдем.

Железо было исследовано Хонда и Кэя, Дюслером и Герлахом и Уэбстером.

Результаты всех этих исследований в общем совпадают. Различия наблюдаются в деталях и обусловлены, вероятно, наличием примесей и механической обработкой образцов.

Наиболее полным является исследование Хонда и Кэя. Мы и приведем их результаты.

Монокристаллы, как уже упоминалось, изготавливались в виде эллипсоидов и в таком виде исследовались. Измерения кривых намагничивания по трем главным кристаллографическим направлениям дали следующие результаты.

1. Кривые имеют прямолинейный ход до значений намагничивания: 1400 абсолютных единиц по тетрагональной оси, 1000 — по дигональной оси и 900 — по тригональной оси.

2. Выше этих значений кривые имеют сначала один, а затем второй излом. В некоторых случаях наблюдается еще третий излом, но гораздо более слабый, чем первых два.

3. Величина насыщения (при комнатной температуре) по всем трем направлениям одинакова и равна 1717 абсолютных единиц (по Герлаху 1710 ± 8 абсолютных единиц). В направлении тетрагональной оси насыщение получается при поле в 70 гаусс (по Герлаху 80 гаусс), вдоль дигональной и тригональной осей при поле в 650 и 450 гаусс соответственно.

4. Осью наиболее легкого намагничивания являются тетрагональная ось [100] — в плоскости (100) и (110); осью наиболее трудного намагничивания является тригональная ось [111] в плоскости (110).

5. В плоскости (111) решетка, как известно, состоит из ряда равносторонних треугольников. Ниже 300 гаусс кристалл легче намагничивается в направлении, соответствующем стороне треугольника, выше 300 гаусс — наоборот.

На рис. 173 приведены кривые намагничивания по трем главным осям в плоскости (110).

Таким образом уже из этого видно, что при одном и том же намагничивающем поле величина намагничивания изменяется при переходе от одного направления к другому (за исключением очень слабых и очень сильных полей).

Помимо этого до наступления насыщения, направление намагничивания, вообще говоря, не совпадает с направлением намагничивающего поля, т. е., если например (рис. 174) поле H направлено по оси абсцисс, то одновременно с $I_{\parallel}$ возникает по оси ординат $I_{\perp}$.

Было исследовано изменение обоих составляющих намагничивания — параллельной и перпендикулярной к на-

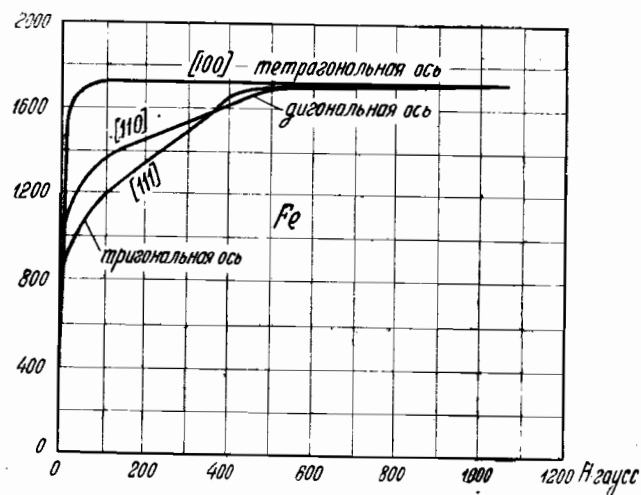


Рис. 173.

правлению внешнего поля по отношению к осям кристалла. Обе величины изменяются строго периодически в соответствии с симметрией кристаллической решетки. Именно, в плоскости (100) период изменения обеих составляющих равен 90° , в плоскости (110) равен 180° и в плоскости (111) равен 60° .

Как и следует из симметрии кристалла, параллельная составляющая имеет максимум в направлении тетрагональной оси.

Перпендикулярная к полю составляющая намагниче-

ния приближается к нулю, если направление поля совпадает с одной из главных осей кристалла. Эти направления именуются направлениями „легкого намагничивания“ в них $J = J_{\parallel}$.

Таковы законы анизотропии монокристаллов железа.

Кристаллы никеля отличны от Fe, поскольку и самая кристаллография Ni иная (см. I главу). Между тем как Fe кристаллизуется в пространственно-центрированных кубах, никель кристаллизуется в кубах с центрированными гранями. Это различие в строении естественно налагает свой отпечаток на анизотропию кристалла в отношении ферромагнетизма.

Монокристаллы никеля исследовались Сёксмисом, Поттером Бродвэем и Кэяа. Результаты обоих

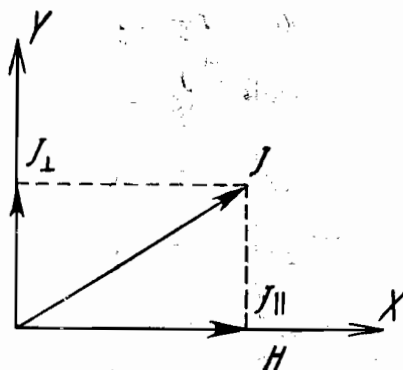


Рис. 174.

исследований, в общем, совпадают. На рис. 175 представлены кривые намагничивания по главным осям в плоскости (110). Из этого рисунка можно видеть, что 1) величина насыщения не зависит от направления, 2) при намагничении не выше 200 приблизительно единиц оно так же не зависит от направления; 3) осью наиболее легкого намагничивания является тригональная ось; осью наиболее трудного намагничивания — тетрагональная ось. В случае железа имеет место обратное соотношение. Однако у Fe с Ni имеется и целый ряд аналогий, вытекающих из кубической симметрии.

Периодичность изменения как параллельной составляющей намагничивания, так и перпендикулярной составляющей, естественно, та же, что и в железе. Далее, как и в железе, нормальная составляющая равна нулю в на-

правлении главных осей кристалла. Как и в случае железа, и результаты исследования никеля сильно зависят от чистоты и безупречности кристалла. Более плохие кристаллы имеют и более пологую кривую намагничивания. Те расхождения, которые имеются между некоторыми иссле-

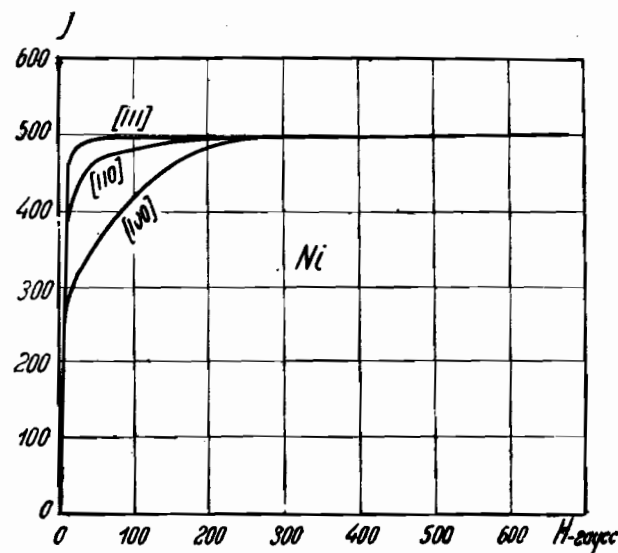


Рис. 175.

дованиями, обусловлены повидимому различным качеством взятых кристаллов.

Переходя к кобальту, следует прежде всего заметить, что по всей кристаллической структуре он значительно отличается от железа и никеля. При обыкновенной температуре кобальт имеет гексагональную плотноупакованную решетку. Кристаллы кобальта исследовал Кэйа. Образцы были приготовлены в виде круглых дисков. Плоскость одного из дисков совпадала с плоскостью $(10\bar{1}0)$, другого — с плоскостью (0001) . Результаты исследования этих двух дисков оказались следующие:

а) В плоскости $(10\bar{1}0)$ (боковая грань шестигранной

призмы) в направлении $[0001]$ — перпендикулярном к основанию призмы — кристалл намагничивается легко. В направлении же $[10\bar{1}0]$, лежащем в плоскости основания призмы, намагничение происходит значительно труднее. Максимальная проницаемость в направлении легкого на-

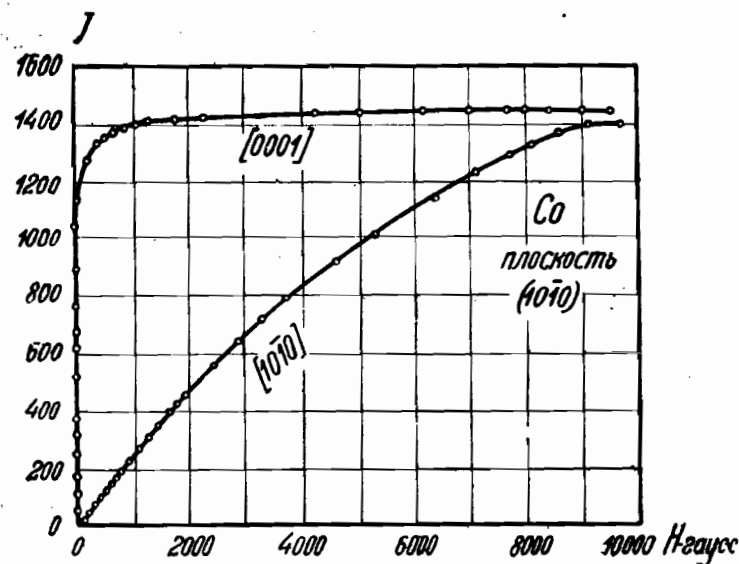


Рис. 176.

магничивания равна около 380. В направлении же трудного намагничивания — приблизительно в 100 раз меньше. Величина насыщения в направлении (0001) равна 1422 при 2600 гаусс. В направлении $(10\bar{1}0)$ насыщение не достигается даже при поле в 10000 гаусс. Соответствующие кривые представлены на рис. 176.

В зависимости от кристаллографического направления намагничение при постоянном поле изменяется периодически с периодом в 180° .

Параллельная составляющая намагничивания имеет максимум в направлении $[0001]$ и минимум в направлении

$[10\bar{1}0]$. Только при больших полях, когда намагничение приближается к насыщению в направлении $[10\bar{1}0]$, имеется слабый максимум, а тогда минимум намагничения лежит между этими двумя направлениями.

Перпендикулярная составляющая намагничения в обоих главных направлениях $[0001]$ и $[10\bar{1}0]$ равна нулю, а между этими направлениями имеет максимум и минимум.

б) В плоскости основания призмы (0001) кристалл намагничивается по всем направлениям с чрезвычайным трудом. Кривая намагничения в направлении $[11\bar{2}0]$ почти совпадает с кривой намагничения в направлении $[10\bar{1}0]$.

Таким образом направление легкого намагничения для кобальта совпадает с направлением высоты элементарной призмы. Плоскость основания этой призмы является плоскостью трудного намагничения.

Зависимость намагничения от температуры исследовали для железа Дюслери Хунда, Матзумото и Кэйа.

В общих чертах результаты обоих исследований сходятся. Их можно кратко резюмировать следующим образом:

1. Величина начальной проницаемости $\mu = \left(\frac{I}{H}\right)_{H=0}$

слабо или даже совсем не зависит от температуры.

2. Величина насыщения и высота излома кривой намагничения при повышении температуры уменьшаются по одному и тому же закону. При этом, чем выше температура, тем при более слабых полях достигается насыщение.

Температура, при которой насыщение стремится к нулю, лежит между 770° и 780° С (точка Кюри).

Изменение намагничения с температурой не зависит в данном случае от кристаллографического направления, и точка Кюри для всех направлений одинакова.

Совсем иначе обстоит дело с кобальтом.

Дело в том, что кобальт имеет ниже точки Кюри аллотропическое превращение (477° С). Его кристаллическая решетка из гексагональной при этом переходит в решетку куба с центрированными гранями. На рис. 177 представлена кривая намагничения в зависимости от температуры для поликристаллического кобальта в слабом поле $H = 123$ гаусс.

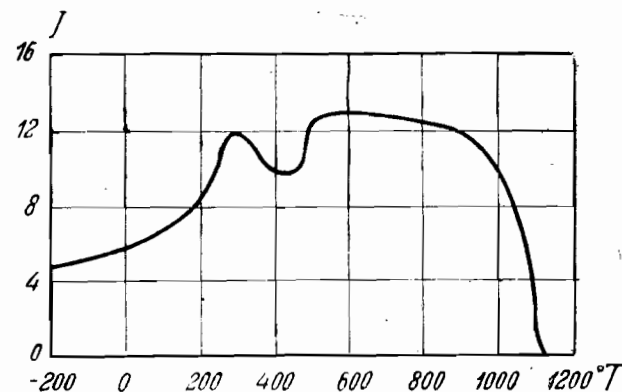


Рис. 177.

Монокристаллы кобальта к сожалению исследовались лишь в интервале температур от -190° до $+390^\circ$ С, т. е. до точки аллотропического превращения. Результаты исследования таковы.

В направлении оси легкого намагничения последнее сначала очень слабо убывает с ростом температуры. При приближении температуры к 300° С намагничение в слабых полях резко уменьшается. При этих температурах ось легкого намагничения напоминает скорее ось трудного намагничения. Иначе дело обстоит для обоих направлений трудного намагничения $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$. Здесь намагничение с повышением температуры до 300° несколько увеличивается, а затем практически остается постоянным. Чем выше температура, тем все легче происхо-

дит здесь намагничение. Графически эти результаты представлены на рис. 178, a — ось $[0001]$; b — ось $[10\bar{1}0]$; c — ось $[11\bar{2}0]$; d — средняя кривая.

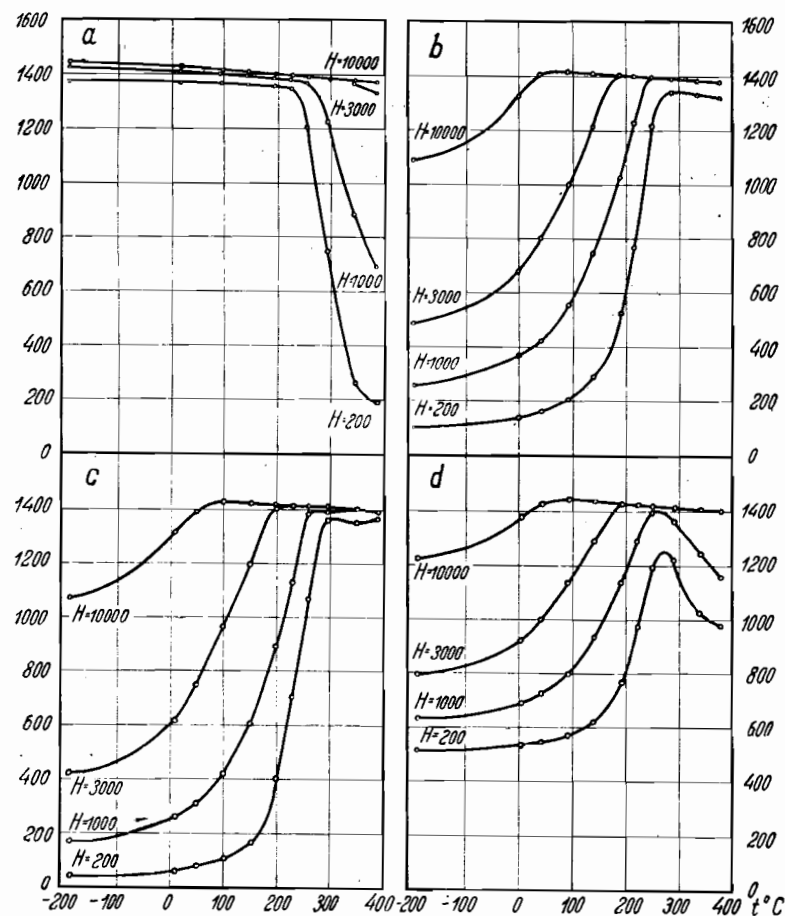


Рис. 178.

На том же рисунке представлена и средняя кривая, которая должна давать ход намагничения с температу-

рой для поликристаллического материала. Эти результаты показывают, что резкая разница в намагничении по различным направлениям при повышении температуры уменьшается. При этом кобальт приближается по своим свойствам к остальным двум ферромагнитным элементам — железу и никелю. Чрезвычайно интересным в поведении кобальта является то обстоятельство, что точка аллотропического превращения как будто несколько смещается под действием магнитного поля. Изучение этого вопроса одновременно магнитным и рентгенографическим путем могло бы вероятно пролить свет на механизм превращения. Величина насыщения, экстраполированного к абсолютному нулю температуры, равна у обеих модификаций 1446 единицам. Смещение точки аллотропического превращения в кобальте быть может является кажущимся и вызвано этим равенством насыщений.

81. Природа элементарных магнетиков и природа взаимных сил. Сто лет тому назад Ампер предположил, что элементарным магнетиком ферромагнитного материала является круговой ток внутри атома. Когда впоследствии в 1913 г. Бором была дана атомная модель, в которой вокруг ядра на замкнутых орбитах движутся электроны, естественно было допустить, что такого рода орбиты и играют роль амперовых токов, повинных в явлениях ферромагнетизма. Уже Максвелл указал на то, что если электричество, „текущее“ в атоме, обладает инерцией, т. е. если движение по замкнутому пути электричества в атоме связано с наличием механического момента количества движения, то атом должен проявлять жирокопические свойства. А следовательно и любой ферромагнитный образец должен обладать этими свойствами.

Максвелл предсказал существование явления, впоследствии впервые экспериментально обнаруженного Эйнштейном и де-Хаазом в 1917 г. Явление это заключается

в следующем. Если каким-нибудь внешним воздействием изменять намагничение ферромагнитного образца, то этим самым меняется (связанный с этим намагничением) момент количества движения элементарных магнетиков. В силу закона о сохранении момента количества движения J , известного читателю из механики, изменение намагничения образца M должно следовательно сообщать образцу вращение. Определяя на опыте

$$\frac{dM}{dt} \text{ и } \frac{dJ}{dt},$$

можно очевидно определить $g = \frac{M}{J}$.

Если следовательно вертикально подвесить на тонкой нити ферромагнитный стерженек и либо намагнитить, либо размагнитить, либо перемагнитить его внезапно в направлении его оси, то стерженек повернется вокруг своей оси. Момент пары сил P связан с вращательным моментом J следующим уравнением:

$$P = \frac{dJ}{dt}.$$

Если мы имеем намагниченное тело, то наблюдаемый магнитный момент M является результирующим от всех моментов элементарных магнетиков $M = \sum \mu$. Поскольку магнитному моменту μ соответствует механический момент $g\mathbf{j}$, а результирующему M соответствует механический момент gJ , естественно ожидать, что:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dJ}{dt}, \text{ причем } \frac{dJ}{dt} = P.$$

С другой стороны, если например магнитный момент в атоме создается электронной орбитой, то

$$\mu = \frac{e\omega r^2}{2},$$

между тем как

$$J = m\omega r^2,$$

где r — радиус орбиты, ω — угловая скорость движения электрона, а e — его заряд (в электромагнитных единицах) и m — его масса. Значит

$$g_0 = \frac{\mu}{J} = \frac{e}{2m} = 0,885 \cdot 10^7.$$

Эйнштейн и де-Хааз доказали наличие эффекта, но не смогли достаточно точно определить самое g . Ряд авторов однако впоследствии измерил с большой точностью g . Так как пара сил P очень мала, то во всех этих опытах образцы перемагничивались периодически меняющимся магнитным полем, частота которого совпадала с собственной частотой колебаний стерженька: в результате стерженек раскачивался.

У большинства ферромагнитных металлов и сплавов оказалось вдвое больше, чем это следовало бы, если бы магнетиком служила электронная орбита.

Этот результат показывает, что у большинства ферромагнитных металлов элементарным магнетиком является отнюдь не орбита электрона. Из атомной теории следует, что как раз у „спина“ электрона $g = \frac{e}{m}$. Таким образом по видимому в ферромагнетизме орбиты не играют никакой роли и что элементарными магнетиками являются спины.

Помимо явления Эйнштейна и де-Хааза жирокопические свойства магнетиков должны проявляться у ферромагнитных тел еще в другом явлении — так называемом эффекте Барнетта. Этот эффект представляет собою как бы обращение эффекта Эйнштейна и де-Хааза. Явление Барнетта заключается в том, что ферромагнитный образец, подвергнутый быстрому вращению, намагничивается в направлении оси вращения при отсутствии какого бы то ни было внешнего магнитного поля. Как известно,

если поместить жироскопический магнетик в магнитное поле H , то он начинает совершать прецессионное вращение около направления поля с угловой скоростью $\omega = \frac{\mu}{j} H = gH$. Очевидно, что при отсутствии поля вращение всех магнетиков, имеющих в образце около некоторой оси с угловой скоростью Ω , эквивалентно действию некоторого фиктивного магнитного поля H_f и следовательно должно поэтому вызвать намагничение образца.

$$H_f = \frac{\Omega}{g}.$$

Эти поля крайне малы: при $\Omega \approx 10^3$ и $g = 10^7$, $H_f \approx 10^{-4}$ гаусс.

В опыте Барнетта измеряется на самом деле вызванное вращением намагничение

$$M = \chi H,$$

где χ определяется для данного материала из других измерений. Барнетт-эффект позволил таким образом определить также g . Результаты совпали с данными, полученными из явления Эйнштейна и де-Хааза. В таблице LXVI приведены измеренные $\frac{g}{g_0}$ для различных материалов обоими способами.

У всех веществ $\frac{g}{g_0} \approx 2$. Единственным исключением является пирротин, у которого недавно обнаружено $\frac{g}{g_0} = 0,6$. Пирротин однако трудно отнести к металлам, это скорее полупроводник. Повидимому в нем орбиты электронов принимают участие в ферромагнетизме. Уклонение $\frac{g}{g_0}$ от 2, наблюдаемое в ряде металлов, свидетельствует, что и здесь отчасти орбитальный момент участвует, в очень ничтожной, правда, доле.

Таблица LXVI.

	g/g_0	
	из эффекта Эйнштейна и де-Хааза	из эффекта Барнетта
Fe	1,93	1,89
Co	2,00	1,85
Ni	2,00	1,92
Сталь	—	2,00
Сплав Гейслера	2,00	1,96
Сплав 80% Ni—20% Fe (пермаллой)	1,905	1,89
• 25% Ni 75% Fe	—	1,96
• 35% Co 65% Fe	—	1,85
• 54% Co 46% Ni	—	1,85
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	2,00	—
Fe ₉ Sm (пирротин)	0,6	—

Это участие орбит у большинства металлов (по крайней мере при обычной комнатной температуре) едва заметно, и можно полагать, что спин'ы являются единственными виновниками ферромагнетизма.

Однако, если элементарными магнетиками являются спин'ы, то естественно спросить, о каких же в сущности электронах металла идет в данном случае речь. Ведь а priori нельзя утверждать, играют ли тут главную роль электроны проводимости („свободные электроны“), блуждающие между атомами и потому вообще не имеющие замкнутых орбит или же это электроны, прочно связанные с атомами, вернее с ионами металла. Я. Г. Дорфман, И. К. Кикоин, Р. И. Янус и К. В. Григоров в ряде исследований пытались выяснить этот вопрос.

Исследования велись по нескольким путям.

а) Изучение термоэлектрических свойств ферромагнитных металлов около точки Кюри. Если элементарными магнетиками являются электроны проводимости металла, то очевидно наблюдаемые нами при калориметрических исследованиях аномалии теплоемкости у ферромагнетиков около точки Кюри

(рис. 179) обусловлены теплоемкостью электронов проводимости. С точки зрения классической теории эффекта Томсона оказывается, что явление Томсона в металлах является мерилем теплоемкости электронов проводимости. Поэтому были поставлены опыты по измерению эффекта Томсона в Ni и Fe. Опыты на самом деле показали, что около точки Кюри наблюдаются аномалии. Томсон-

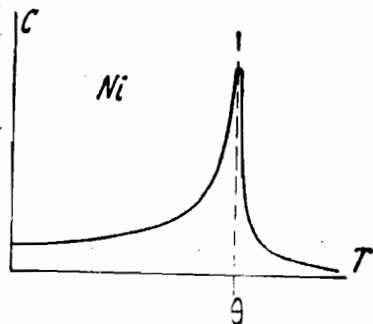


Рис. 179.

эффекта ожидаемой величины и ожидаемого температурного хода, однако обратного знака. Как оказалось впоследствии из исследований Зоммерфельда и Франка, классическая теория однако неверна, и потому вывод заключений о роли электронов из этих опытов весьма сомнителен.

б) Исследование изменения работы вырывания (контактного потенциала) электронов проводимости при перемagnetизации металла или же при переходе через точку Кюри. Опыты в этом направлении были поставлены, но не дали пока решающего ответа по той причине, что самый ожидаемый эффект крайне мал. При намагничении в поле порядка 10^4 гаусс ожидаемое изменение контактного потенциала должно составлять всего лишь 10^{-4} вольт. С приближением к точке Кюри контактный потенциал должен меняться на $10^{-2} - 10^{-3}$ вольт.

с) Исследование явления Холла около точки Кюри. Это исследование было предпринято И. К. Кикоиным на Ni и показало, что коэффициент Холла не претерпевает значительных изменений вблизи точки

Кюри. Следовательно движение электронов проводимости не претерпевает принципиальных изменений с исчезновением ферромагнетизма. Этот результат скорее говорит о неучастии электронов проводимости в ферромагнетизме.

Нужно заметить однако, что гигантский размер магнитооптических явлений, как-то: вращения плоскости поляризации света проходящего или отраженного (явления Фарадея и Керра) в ферромагнитных металлах, простирающийся в далекую инфракрасную область длин волн, свидетельствует о том, что электроны, участвующие в ферромагнитных процессах, крайне слабо связаны с атомами.

Как мы видели при рассмотрении магнитных свойств сплавов, есть много оснований полагать, что электроны проводимости сами не являются элементарными магнетиками в ферромагнитных веществах.

Вопрос о том, какие же в сущности силы действуют между элементарными магнетиками и обуславливают ферромагнетизм, возник сразу же при появлении вейссовой теории ферромагнетизма. Вейсс предположил, что эти взаимно ориентирующие силы эквивалентны некоторому магнитному полю, которое он назвал „молекулярным полем“.

Формальное применение этой гипотезы привело к благоприятным результатам. Энергетические соображения позволяли определить порядок величины напряжения этого молекулярного магнитного поля. В самом деле, если μ — момент магнетика, а H_i — молекулярное поле, и если нам известно, что при температуре θ (точка Кюри) тепловое движение разрушает эту взаимную связь между магнетиками и исчезает ферромагнетизм, то естественно заключить, что

$$\mu H_i \approx \frac{3}{2} k\theta,$$

где k — Больцмановская постоянная.

При $\theta \approx 10^3$, а $\mu \approx 10^{-2}$ единиц CGS
 $H_i \approx 10^6 - 10^7$ гаусс.

Вейсс показал, что существование такого поля весьма сомнительно, ибо магнитное поле от одного магнетика на соседний при расстоянии r между ними в 10^{-8} см равно

$$\frac{\mu}{r^3} \approx 10^4 \text{ гаусс.}$$

Поскольку оно убывает обратно пропорционально r^3 , то очевидно, что на каждый данный магнетик существенным образом могут действовать только лишь несколько (4—6) самых ближайших его соседей, и следовательно это действие вряд ли может быть равным $10^6 - 10^7$ гаусс. Поэтому Вейсс с самого начала утверждал, что природа взаимных сил нам неизвестна, и что здесь скрыт какой-то нам дотоле неизвестный тип взаимодействий. Наоборот, большинство других авторов считало молекулярное поле магнитным и полагало, что сущность вопроса заключается в том, чтобы установить, какими путями это гигантское поле создается.

В 1927 г. Я. Г. Дорфман непосредственно на опыте показал, что поля порядка $10^6 - 10^7$ гаусс в ферромагнитных телах фактически не существуют. Метод исследования был таков. Узкий пучок β -частиц (электронов) большой скорости от радиоактивного препарата пропускался сквозь тонкую (толщина 0,010—0,015 мм) никелевую фольгу и падал на фотографическую пластинку, оставляя на ней след в виде тонкой линии. Сначала фольга была не намагничена. Будучи помещена между полюсами электромагнита, она могла намагничиваться до насыщения в направлении, перпендикулярном к траектории β -частиц. Если бы поле порядка $10^6 - 10^7$ гаусс реально существовало, то в намагниченной почти до насыщения фольге это поле во всех частях фольги должно быть одинаково

направлено. Следовательно можно было ожидать, что, проходя сквозь намагниченную фольгу, пучок электронов отклонится, и его след на пластинке сместится со своего нулевого положения.

Условия опыта были подобраны таким образом, что в случае наличия поля в 10^6 гаусс расщепление линий на пластинке составляло бы около одного сантиметра. Исследование показало, что такого рода расщепление отсутствует. По наблюдавшемуся ничтожному расщеплению линий можно было показать, что внутри намагниченного никеля имеет место обычная магнитная индукция лишь порядка 10^4 гаусс.

Таким образом гигантские силы, обуславливающие возникновение ферромагнетизма, отнюдь не являются магнитными. Квантовая теория показала, что здесь на самом деле действуют силы особого типа, о которых речь будет ниже.

82. Теория ферромагнитных явлений. Я. И. Френкель в начале 1928 г. впервые высказал мысль о том, что ферромагнетизм обусловлен теми же силами, которые уже ранее были обнаружены в атомах и молекулах и которые именуются в квантовой теории атома „резонансными силами“. Френкель попытался подсчитать вид теории, основанной на этой гипотезе, и показал тогда, что в общих чертах такого рода теория должна удовлетворять опыту. Вскоре после этого (середина 1928 г.) появилась работа Гейзенберга, в которой он пошел дальше Френкеля и положил начало математической теории этих процессов. Ф. Блох подверг теорию Гейзенберга дальнейшей разработке. В настоящий момент единственная несколько разработанная теория, которую мы имеем, это — теория Гейзенберга—Блоха.

Современная теория Гейзенберга—Блоха в основном объясняет весь комплекс явлений ферромагнетизма следующим образом.

Во-первых, теория считает, что элементарными магнетиками являются только спины (осевые моменты) электронов. Орбиты обычно закреплены в кристалле.

Во-вторых, теория вводит два рода взаимодействия между спинами: электрическое „обменное“ взаимодействие и обычное магнитное взаимодействие.

„Обменное“ взаимодействие вошло в физику с новой квантовой механикой. Причиной этого взаимодействия является особый квантовый резонанс между электронами, зависящий от взаимной ориентации спинов. При вычислении дополнительной взаимной энергии, вытекающей из этого резонанса, применяется математический метод обмена электронами местами. Поэтому этот тип взаимодействия именуется „обменным“ („Austauschwirkung“); название это весьма неудачно и ничего не говорит о механизме самого взаимодействия. Мы называем его резонансным.

Магнитное взаимодействие имеет место, во-первых, между спином и его орбитой и, во-вторых, между спинами.

Резонансное взаимодействие спинов является главным виновником того обстоятельства, что ферромагнитные материалы столь интенсивно намагничиваются. Энергия W_r этого взаимодействия заменяет собою энергию молекулярного поля H_i Вейсса.

Магнитное взаимодействие спина с его орбитой и спинов друг с другом и является причиной анизотропии ферромагнитных кристаллов, ему соответствует энергия W_m . Магнитное же взаимодействие ответственно за то, что кристалл разбивается на ряд спонтанно намагниченных, но взаимно противоположно ориентированных областей.

Мы рассмотрим все эти явления в простейшей форме, не входя в сложные расчеты, имеющиеся в оригинальных статьях. Следует заметить, что теория еще отнюдь не находится на той стадии развития, когда можно было бы

хотя бы один конкретный случай вычислить до конца и сверить с опытом. Сложные расчеты многочисленных статей дают пока лишь самые общие результаты. Мы попытаемся здесь получить эти результаты весьма грубыми примитивными путями, отнюдь не претендуя на строгость и стремясь лишь дать примерную картину явлений.

Мы разобьем процесс на три части. Во-первых, мы рассмотрим влияние температуры на величину спонтанного намагничивания внутри одной области. Во-вторых мы рассмотрим взаимную энергию спина и орбиты и определим роль анизотропии. В-третьих, мы рассмотрим процесс намагничивания во внешнем поле, исчезновение намагничивания и гистерезис.

В первой части мы следуем Э. Стонеру. Пусть каждый атом окружен z соседями и пусть в каждом атоме один спин. Обозначим через x число пар спинов, стоящих параллельно, и через y число антипараллельных спинов по отношению к центральному.

Взаимная энергия параллельно ориентированных спинов равна $-W_r$, антипараллельно ориентированных $+W_r$. Если вначале $x=y$, то теперь, когда $x>y$, энергия системы изменилась на

$$\Delta W = -xW_r + yW_r = -W_r(x-y).$$

Если максимальный момент, соответствующий z спинам, равен $z\mu$, где μ — момент спина, а средний результирующий момент — M , то

$$\frac{M}{\mu} = \frac{x-y}{z}.$$

Обозначая максимальное намагничение кубического сантиметра через J_0 и через J — имеющееся намагничение, получаем:

$$x-y = z \frac{J}{J_0}.$$

Энергия, соответствующая каждой ориентации, будет

$$+\frac{1}{2} \Delta W \text{ и } -\frac{1}{2} \Delta W$$

(здесь приходится умножать ΔW на $\frac{1}{2}$, потому что центральный спин сам входил в каждую пару, о которой шла речь выше).

$$\frac{1}{2} \Delta W = W_r \frac{z}{2} \frac{J}{J_0} = b.$$

Теперь очевидно

$$J = C \mu e^{\frac{b}{kT}} - C \mu e^{-\frac{b}{kT}}$$

$$J_0 = C \mu e^{\frac{b}{kT}} + C \mu e^{-\frac{b}{kT}} = N \mu,$$

где C — некоторая константа.

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^{\frac{b}{kT}} - e^{-\frac{b}{kT}}}{e^{\frac{b}{kT}} + e^{-\frac{b}{kT}}} = \operatorname{tgh} \frac{b}{kT}$$

$$\frac{J}{J_0} = \operatorname{tgh} \left(W_r \frac{z}{2 kT} \frac{J}{J_0} \right).$$

Изменение энергии, соответствующее увеличению интенсивности намагничивания на μ , равно

$$\Delta W = \mu \frac{dW}{dt} = -z W_r \frac{J}{J_0}.$$

Умножая на $\frac{1}{2}$ (как и раньше) и интегрируя от 0 до J , получаем

$$W = -\frac{1}{2} \int_0^J \frac{z W_r}{\mu} \frac{J}{J_0} dJ = \frac{1}{4} \frac{z W_r}{\mu J_0} J^2 = \frac{N z W_r}{4} \left(\frac{J}{J_0} \right)^2.$$

Максимальное W :

$$W_0 = \frac{N z W_r}{4}.$$

Спонтанное намагничение разбивается тепловым движением при температуре θ , очевидно тогда

$$W_0 = \frac{3}{2} R \theta.$$

Во всем этом изложении мы ограничивались лишь рассмотрением взаимодействия между ближайшими магнетиками, что вполне логично, поскольку резонансное взаимодействие должно быстро убывать с расстоянием

$$\frac{N z W_r}{4} = \frac{3}{2} R \theta; \quad \theta = \frac{N z W_r}{6 R} = \frac{n W_r}{3 R}.$$

$\frac{N z}{2} = n$ есть число всех наличных магнетиков. Таким образом можно сказать, что температура θ пропорциональна числу наличных магнетиков.

Этот результат теории согласуется с данными исследования сплавов, где по мере замены атома ферромагнитного материала атомом слабомагнитным мы наблюдаем линейное падение θ (рис. 180). Правда, необходимо подчеркнуть, что строгая линейность означает неизменность W_r при постепенном разбавлении. Между тем в процессе разбавления, как доподлинно известно, изменяется постоянная решетки сплава, т. е. меняется расстояние между атомами. Постоянство W_r в сплавах означает, что, вопреки теории, W_r весьма слабо зависит от расстояния между атомами (спинами). К этому же заключению приводят опыты над влиянием упругой деформации на θ , произведенные Адамсом при сжатии и М. Н. Михеевым при растяжении. В обоих случаях не было наблюждено никакого изменения θ .

Теория, изложенная здесь, являющаяся, правда, лишь грубым приближением, очень мало отличается от известной читателю из обычных курсов теории Вейсса. Если ввести в нее такого рода изменение: вместо произвольной ориентации магнетиков по отношению к полю допустить лишь две: параллельную или антипараллельную, как это следует из теории квантов, то по Вейссу

$$\frac{J}{J_0} = \tanh \left(\frac{\mu AJ}{kT} \right),$$

где

$$H_i = AJ.$$

Таким образом, сравнивая обе теории между собою, получаем $A = \frac{z W_r}{2 \mu J_0}$.

Различие теорий заключается в введении W_r , но, к сожалению, количественное вычисление W_r еще невозможно.

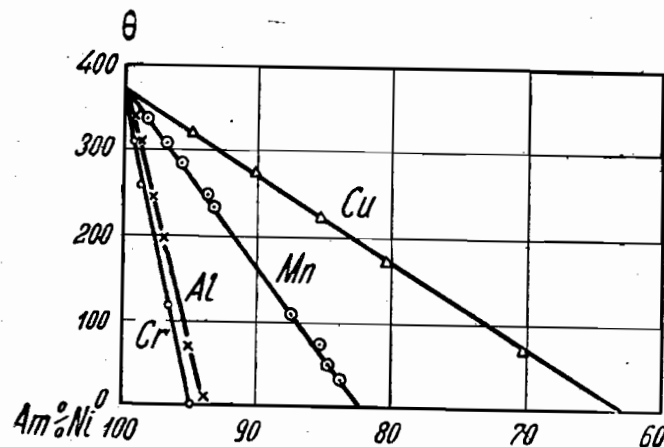


Рис. 180.

Различие между простым рассмотрением Стонера и строгим методом Гейзенберга заключается в том, что

Гейзенберг принимает во внимание изменение энергии всего кристалла в целом при различных величинах результирующего момента. Таким образом в теории Гейзенберга хотя и исследуются взаимодействия данного атома с окружающими, однако в конечном итоге рассматривается кристалл как некая молекула. Не имея возможности точно вычислить отдельные энергетические уровни, соответствующие тому или иному результирующему моменту, Гейзенберг вводит приближение, полагая, что эти уровни распределены около среднего значения по гауссовому закону ошибок. Несмотря на это упрощение, вычисление Гейзенберга является весьма сложным. Окончательные его формулы также несколько сложнее, чем у Стонера; так например, по Гейзенбергу

$$\theta = \frac{2 W_r}{R \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{z}} \right)}.$$

Эта формула теряет смысл при $z < 8$. Гейзенберг полагал, что в самом деле не может быть ферромагнитных веществ, в которых каждый атом был бы окружен меньшим числом z ферромагнитных атомов. Однако это заключение неправильно. Хотя в Fe, Co и Ni каждый атом окружен восемью или двенадцатью атомами, тем не менее следует иметь в виду, что повидимому далеко не все атомы этих металлов являются участниками ферромагнетизма. Фан-Флекк и Виерсма обращают внимание на то обстоятельство, что существуют ферромагнитные сплавы с $z = 6$. Таким образом хотя теория Гейзенберга и значительно более формальна и строга, чем рассмотрение Стонера, однако повидимому и она еще очень далека от истины.

Г. Бете (Bethe) и Слэтер пытались установить, каким требованиям должны удовлетворять атомы для того, чтобы силы между ними приводили бы к ферромагне-

тизму. В теории Гейзенберга энергия W_r двух спинов, относящихся к двум атомам, выражается через некоторый интеграл

$$W_r = \int f \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right),$$

где r_{ab} — расстояние между ядрами атомов, r_{a2} и r_{b2} — расстояния электронов от соответствующих ядер, r_{12} — расстояния электронов друг от друга. Ферромагнетизм возникнет тогда, когда W_r положительно.

Это возможно лишь тогда, когда $\left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} \right)$ больше, чем $\left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right)$. Следовательно необходимо, чтобы расстояние между ядрами было велико по сравнению с расстоянием электронов от ядер, т. е. по сравнению с радиусом соответствующих орбит. Однако при таких условиях хотя W_r и будет надлежащего знака, оно по своей абсолютной величине будет невелико. Поэтому отрицательные молекулярные поля соответствуют подчас огромным θ , а положительные молекулярные поля приводят к θ (точкам Кюри) не выше 1100° абс. Кроме этого условия ферромагнетизма требуется еще, чтобы орбиты электронов были по возможности менее вытянутые, а это значит, что азимутальное квантовое число должно быть велико. Этим условиям по мнению Слэтера как раз удовлетворяют недостроенные электронные группы орбит $3d$ в Fe, Co, Ni.

Переходим к анизотропии кристалла. В кубической решетке магнетики, т. е. магнитные диполи, не могут создать анизотропии, как показал Беккер. Взаимодействие таких диполей вполне изотропно. Чтобы объяснить анизотропные свойства ферромагнитных кристаллов,

Н. С. Акулов приписал магнетикам помимо дипольных еще квадрупольные моменты, а Магаяни допустил, что элементарными магнетиками являются электронные орбиты (последнее для Fe, Co и Ni заведомо неверно). Квадрупольные моменты могли бы существовать, казалось бы, лишь у орбиты, поэтому метод Н. С. Акулова в скрытом виде со-

держал ту же гипотезу Магаяни. Блох однако показал, что в волновой механике взаимодействие двух спинов содержит в себе всегда не только члены дипольного вида, но и члены квадрупольного типа. Взаимодействие их зависит от $\cos^4 \varphi$, где φ — угол между направ-

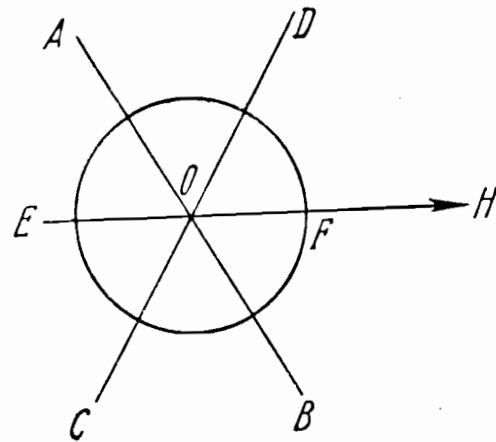


Рис. 181.

лениями моментов. Однако Блоху не удалось еще вычислить для конкретного случая анизотропию. Он мог лишь показать, что в кристаллах должны существовать направления „легкого намагничивания“ потому, что энергетически расположение спинов вдоль одних определенных осей более возможно, чем вдоль других осей. Поэтому поля, при которых наступает насыщение для направлений легкого намагничивания, меньше, чем для других направлений. Это легко понять, если представить себе например кристалл в виде диска (рис. 181). Пусть AB и C — направления легкого намагничивания, а H — направление внешнего поля. Естественно, что вначале намагничивание дойдет до насыщения в направлениях OD и OB и лишь тогда, когда энергия магнетика μH превзойдет раз-

ность энергий $\Delta W = W_{0D} - W_{0F}$, магнетики станут в направлении поля H .

Новейшая работа Ф. Блоха дала вехи теории процесса намагничивания и явлений гистерезиса. Блох для простоты рассматривает кристалл с одним направлением легкого намагничивания (таково положение лишь у Co ; у Fe и у Ni имеется несколько осей легкого намагничивания) и показывает, что вдоль этой оси будут ориентированы области спонтанного намагничивания. Каждая область будет стремиться вытянуться по возможности (размагничивающее

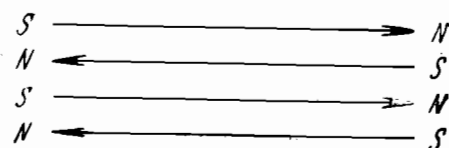


Рис. 182.

влияние концов наименьшее) и превратиться в „иглоку“. Магнитные взаимодействия между иглками приведут к тому, что иглки будут поочередно противоположно намагничены (рис. 182). Что такое расположение иглоек соответствует минимуму потенциальной энергии, ясно и без всяких расчетов. Таким образом между областями намагничивания будут лежать нейтральные области. Такой образец будет казаться не намагниченным. Когда мы поместим его в магнитное поле, начнется следующий процесс. Пусть поле направлено параллельно „иглкам“ (рис. 183). Спины, лежащие в нейтральной области между двумя „иглами“, примкнут к одной из игл, направленных параллельно направлению H . Дело в том, что перемагничивание целой иглы требует значительной затраты энергии, однако намагничение нейтральной зоны происходит крайне легко, как показал Блох, без затраты энергии. С обеих сторон нейтральная зона будет смещаться в сторону противоположно полю направленной иглы, как показано на рис. 184.

Этот процесс намагничивания не будет связан с пово-

ротом целых игл, а будет происходить путем постепенного распространения, так сказать, „волны намагничивания“. Таким образом объясняется впервые подчеркнутый Н. С. Акуловым процесс „инверсии“ намагничивания.

Если теперь убрать поле, то сначала появятся нейтральные области, а затем постепенно создадутся и противоположно направленные иглы, и видимое намагничение исчезнет.

Гистерезис должен возникнуть в том случае, если распространение волны намагничивания наткнется на препятствие. В самом деле, ведь распространение волны объясняется тем, что спину нейтральной области без внешнего поля безразлично, куда ориентироваться, и потому маленькой добавки энергии — μH (где H — внешнее поле) достаточно, чтобы его повернуть в сторону внешнего поля. Но представим себе, что в некоторой полосе в силу например механической деформации появилось новое направление легкого намагничивания, не параллельное полю.

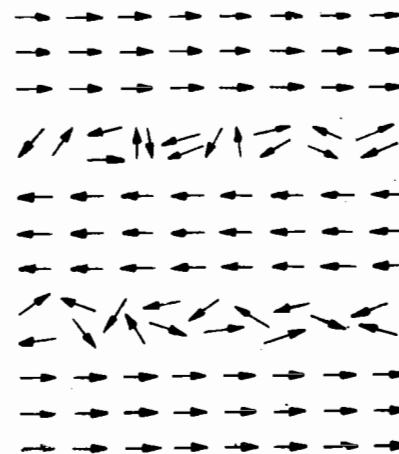


Рис. 183.

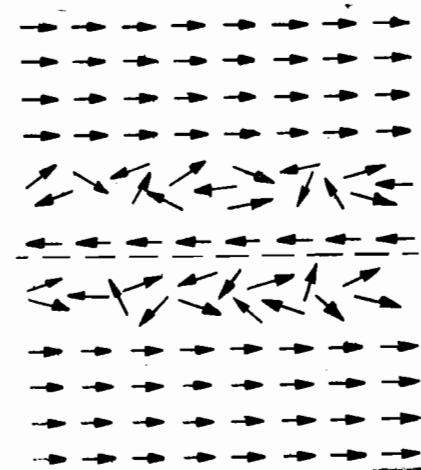


Рис. 184.

Тогда включение внешнего поля не вызовет еще сразу же смещения границы области, т. е. волна намагничивания как бы задержится, и лишь при дальнейшем увеличении поля (после того как оно превзойдет некоторое значение H') произойдет скачок намагничивания, волна покатится дальше (рис. 185). При наличии примеси может получиться

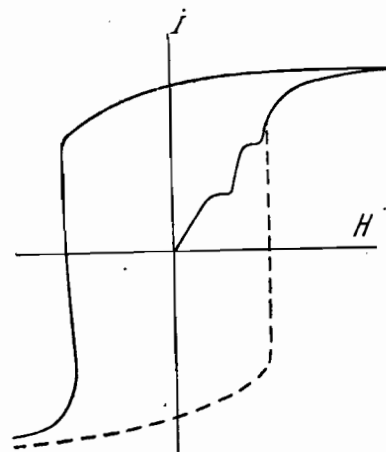


Рис. 185.

в определенных направлениях ослабление ферромагнетизма (т. е. меньшее W), и здесь опять произойдет задержка, покамест поле не достигнет значения H'' , когда наступит скачок. Этот скачкообразный ход намагничивания при непрерывном росте магнитного поля наблюдается в действительности и носит название явления Баркгаузена, о котором говорилось выше.

Теперь представим себе, что поле H начнет убывать, идет „волна размагничивания“, т. е. отдельные области перемагничиваются путем перехода через нейтральное состояние (инверсия). Тогда порча решетки послужит препятствием размагничиванию. И если поле упадет до нуля, в отдельных частях образца останутся застрявшие остаточные намагничивания. Если далее создать поле обратного направления, то при переходе через H' или H'' намагничение скачком переменит знак. Очевидно, если неоднородности расположены весьма редко в кристалле, то роль их будет невелика, ибо все процессы намагничивания и размагничивания разыграются в промежутках между этими неоднородностями. Повидимому расстояния между неоднородностями должны быть срав-

нимы (но отнюдь не тождественны) с размерами (шириной) игл для того, чтобы возник гистерезис. Поскольку ширина спонтанно намагниченных областей должна убывать с ростом температуры, естественно ожидать, что по мере увеличения температуры испорченные кристаллы должны становиться менее склонными к гистерезису. И обратно, неоднородности, далеко отстоящие друг от друга, могут с понижением температуры вызвать появление гистерезиса. Это заключение полностью оправдывается на опыте.

Мы рассматривали кристалл с одной осью легкого намагничивания. Однако их обычно имеется несколько, — тогда рассмотрение становится более сложным, ибо имеются не только противоположно ориентированные области, но и области взаимно перпендикулярно намагниченные. В общих чертах процесс здесь происходит так же, как и в рассмотренной нами модели. При процессах намагничивания и размагничивания одни области растут за счет других благодаря наличию нейтральных прослоек, для которых (при отсутствии поля) оба направления оси легкого намагничивания равноправны.

Следует подчеркнуть здесь одно обстоятельство, характерное для теории Блоха и отличное от обычной манеры рассмотрения явлений гистерезиса. Во всех попытках трактовки гистерезиса, которые делались до Блоха, состояние остаточного намагниченного образца рассматривалось как состояние устойчивого равновесия. Наоборот, с точки зрения Блоха остаточное намагничение есть неравновесное состояние, как бы случайно зацепившееся о неоднородности.

Неоднородности не смещают равновесия в сторону намагничивания, отличного от нуля, как это думали некоторые авторы. На самом же деле неоднородности лишь задерживают движение волны размагничивания.

Совершенно очевидно, что для техники, применяющей е

эффекты остаточного намагничивания или, наоборот, избегающей этих эффектов, вопрос о роли неоднородностей является крайне важным. Для получения постоянных магнитов необходимо посредством закалки или наклепа искусственно создать преграды волне размагничивания, зато например при изготовлении трансформаторных материалов возникает необходимость посредством отжига избежать задержки волны.

Надо еще заметить, что распространение волны намагничивания (или размагничивания) в металлическом теле сопровождается обязательно возникновением токов Фуко. Токи Фуко, окружающие такого рода волну, замедляют ее распространение. Повидимому, как показал Бозорт, это явление, отчасти по крайней мере, ответственно за так называемую магнитную вязкость, отставание намагничивания от магнитного поля во времени; этот эффект играет чрезвычайно вредную роль при работе быстродействующих магнитных механизмов. Есть основания думать, что магнитная вязкость отчасти связана с упругим последствием т.е. отставанием деформации от напряжения во времени. В самом деле, при намагничивании, как известно, образец деформируется.

83. Магнетострикция ферромагнитных кристаллов. Из предыдущего следует, что в вопросе о магнитных свойствах ферромагнитных тел весьма существенную роль играет состояние кристаллической решетки последних. Это обстоятельство явствует из того например факта, что монокристаллический образец ферромагнитного тела (например железа) по своему поведению в магнитном поле существенно качественно отличается от наклепанного поликристалла. В последние годы рядом авторов был подробно исследован вопрос о связи магнитных свойств ферромагнитных тел с состоянием кристаллической решетки, как экспериментально, так и теоретически.

Особенно тщательному рассмотрению был подвергнут вопрос о магнетострикции кристаллов, явление, где магнитное поле непосредственно деформирует решетку и где следовательно эта связь резче всего и должна проявиться (и на самом деле проявляется).

Чрезвычайно много теоретических работ, посвященных этому вопросу, было за последние годы сделано Н. С. Акуловым, который в первых работах так же, как и Магаяни, на чисто формальных основаниях (теория упругости и термодинамика), дал объяснение магнетострикции при насыщении. Это объяснение качественно соответствовало данным эксперимента, и естественно давало хорошее количественное совпадение, коль скоро вместо нескольких неизвестных постоянных подставлялись соответствующие экспериментально измеренные величины.

При расчете магнетострикции, имеющей место при насыщении, понадобилось лишь учесть силы взаимодействия магнитиков между собой и вычислить деформацию, вызванную этими силами.

Для случая насыщения Вейссова теория ферромагнетизма вполне достаточна для производства всех нужных вычислений, ибо в этом случае внешние поля достигают порядка величины молекулярного поля.

Н. С. Акулов показал, что для этого случая (насыщения) относительное удлинение тела под влиянием магнетострикции может быть выражено следующей формулой:

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha, \beta} = \chi_0 + \chi_1 \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \beta_j^2 - \chi_2 \sum_{i \neq j} \alpha_i \beta_i \alpha_j \beta_j,$$

где $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha, \beta}$ означает относительное магнетострикционное удлинение образца в направлении, определяемом косинусами β_i , а направление намагничивания задается направляющими косинусами α_i ; χ_0 , χ_1 и χ_2 — материальные константы,

которые будут определены ниже. Применение этой формулы для случая, когда намагничение образца не достигло еще насыщения, вообще говоря, непозволительно, и в этом случае приходится делать дополнительные гипотезы о механизме намагничения.

Как известно, в монокристалле ферромагнитного тела необходимо различать разные кристаллографические направления по степени легкости их намагничения. Теперь достаточно уже выяснено, что для железа главные оси [100, 010 и 001] являются направлениями легкого намагничения, по другим направлениям намагничение происходит труднее, т. е. здесь требуются большие внешние поля для доведения образца до насыщения (см. § 78).

С этой точки зрения мы рассматриваем ферромагнитный образец, например железа в ненамагниченном состоянии, состоящим из ряда элементарных областей спонтанного намагничения, ориентированных параллельно главным осям кристалла (направления легкого намагничения), причем на каждое из шести направлений приходится по одинаковому количеству областей, и таким образом магнитное поле, создаваемое этими областями, равно нулю. При приложении внешнего магнитного поля вдоль какого-нибудь направления, например вдоль направления [100], мы уже не будем иметь равномерного распределения элементарных областей по всем осям. Задача решается обычным статистическим путем. Предполагая, что все элементарные области одинаковы по своим размерам, мы предположим еще, что общее их число N нам дано. Тогда при приложении поля вдоль [100] N_1 областей будут ориентированы параллельно полю, N_3 — антипараллельно и N_2 — остальное число областей, которые в нашем случае расположатся поровну по четырем направлениям [010] и [001] (параллельно и антипараллельно), причем

$$N_1 + N_2 + N_3 = N.$$

Вероятность V такой ориентации по правилам статистики вычислится по формуле:

$$V = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} \left(\frac{1}{6}\right)^{N_1} \left(\frac{4}{6}\right)^{N_2} \left(\frac{1}{6}\right)^{N_3}.$$

Дополнительными условиями являются:

$$N_1 + N_2 + N_3 = N$$

и

$$N_1 - N_3 = N \frac{I}{I_\infty} = N\lambda,$$

где I — намагничение образца в данном поле, а I_∞ — намагничение при насыщении.

Значения N_1 , N_2 и N_3 определяются из условия, что $\lg V$ должен достичь максимального значения.

$$\lg V = N \lg N - N_1 \lg N_1 - N_2 \lg N_2 - N_3 \lg N_3 + N_1 \lg \frac{1}{6} + N_2 \lg \frac{2}{3} + N_3 \lg \frac{1}{6}.$$

Это приближенное выражение мы получим по формуле Стирлинга, отбросив малые члены по сравнению с $N \lg N$. Условия максимума $\lg V$ мы получим, приравняв частные производные предыдущего уравнения и уравнений дополнительных, умноженных на множители Лагранжа, нулю. Мы получим следующую систему уравнений:

$$-\lg N_1 - 1 + \lg \frac{1}{6} + \lambda + \mu = 0$$

$$-\lg N_2 - 1 + \lg \frac{2}{3} + \lambda = 0$$

$$-\lg N_3 - 1 + \lg \frac{1}{6} + \lambda - \mu = 0,$$

где λ и μ — множители Лагранжа. Из этой системы получаем:

$$16 N_1 N_3 = N_2^2.$$

Исключая N_2 и N_3 из дополнительных уравнений, имеем:

$$16 N_1 \left(N_1 - N \frac{I}{I_\infty} \right) = \left(N - 2 N_1 + N \frac{I}{I_\infty} \right)^2.$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3\delta - 1}{6} + \frac{1}{3} \sqrt{3\delta^2 + 1}; \quad \frac{N_2}{N} = \frac{4}{3} - \frac{2}{3} \sqrt{3\delta^2 + 1};$$

$$\frac{N_3}{N} = \frac{3\delta + 1}{6} + \frac{1}{3} \sqrt{3\delta^2 + 1}; \quad \delta = \frac{I}{I_\infty}.$$

Процесс намагничения мы должны рассматривать согласно Блоху (см. выше) как процесс, при котором отдельные

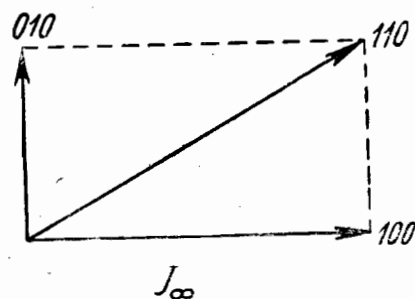


Рис. 186.

элементарные области намагничения, ориентированные по направлению поля, вырастают по размерам сначала за счет уменьшения соответственно областей ориентированных антипараллельно полю, а затем и за счет областей, ориентированных перпендикулярно полю. В рассматриваемом нами случае, когда поле приложено в направлении [100] (рис. 186), вдоль которого мы наблюдаем магнетострикцию, намагничение протекает следующим образом. Сперва при достаточно малых полях увеличиваются размеры областей, ориентированных по направлению [100], за счет областей, ориентированных антипараллельно этому направлению, затем начинают уменьшаться по своим размерам области, ориентированные по направлениям [010] и [001], за счет которых весьма быстро растут размеры областей, ориентированных параллельно полю. Направления [010] и [001] равнозначны по отношению к [100]. Магнетострикция и происходит всегда тогда, когда за счет уменьшения размеров одного сорта обла-

стей увеличиваются размеры областей, ориентированных параллельно полю. В этом только случае магнитная энергия не меняется, возрастает лишь свободная энергия системы, которая и обуславливает магнетострикцию.

На основании вышесказанного магнетострикцию в направлении [100] нетрудно вычислить.

Мы воспользуемся формулой, которая, как было указано, применима к случаю, когда образец намагничен до насыщения, в частности мы ее применим для определения удлинения одной элементарной области.

Для рассматриваемого нами случая, когда направление поля совпадает с направлением [100], мы получаем для продольного эффекта (магнетострикция наблюдается тоже в направлении [100], где $\alpha_i = \beta_i$)

$$\frac{\delta l}{l} = \kappa_0, \quad \text{ибо} \quad \sum \alpha_i^2 \beta_j^2 \quad \text{и} \quad \sum \alpha_i \beta_i \alpha_j \beta_j$$

порознь равны нулю в случае, если $\alpha_i = \beta_i$.

Для поперечного эффекта, т. е. для магнетострикции области, ориентированной перпендикулярно полю:

$$\sum \alpha_i \beta_j = 0$$

и следовательно

$$\frac{\delta l}{l} = \kappa_0 + \kappa_1.$$

Для общего удлинения кристалла в направлении [100] получаем

$$\frac{\delta l}{l} = \kappa_0 \cdot \frac{N_1}{N} + (\kappa_0 + \kappa_1) \frac{N_2}{N} + \kappa_0 \frac{N_3}{N}.$$

Условиями для определения χ_0 и χ_1 служат крайние состояния намагничивания. Именно: в ненамагниченном состоянии

$$\left(\frac{\partial I}{I}\right)_{\text{ненамагн.}} = 0 \quad \chi_0 + \chi_1 \frac{N_2}{N} = 0 \quad \frac{N_2}{N} = \frac{2}{3}$$

а при насыщении

$$\left(\frac{\partial I}{I}\right)_{\text{насыщ.}} = \lambda_0 = \chi_0,$$

ибо $N_2 = 0$, откуда

$$\chi_0 = \lambda_0; \quad \chi_1 = -\frac{2}{3} \lambda_0.$$

Подставляя в полученную нами формулу найденные ранее значения для $\frac{N_2}{N}$, получаем окончательно для магнетострикции в направлении [100] выражение:

$$\frac{\delta I}{I} = \lambda_0 \left(-1 + \sqrt{1 + 3 \left(\frac{I}{I_\infty} \right)^2} \right).$$

Аналогично можно решить задачу определения магнетострикции в направлении [110]. В этом случае направления, прилегающие к нему, т. е. [100] и [010], равноправны, число элементарных областей, ориентированных параллельно каждому из этих направлений, в случае приложения магнитного поля вдоль [110] будет одинаковым. Обозначим его через N_1 , через N_3 обозначим число областей, ориентированных антипараллельно этим направлениям, и через N_2 обозначим число областей, ориентированных по направлению параллельному [101] (из соображений симметрии вытекает, что число областей, ориентированных параллельно этому направлению, равно числу областей, ориентированных антипараллельно).

В рассматриваемом случае процесс магнетострикции будет происходить немного сложнее, именно: вначале

при приложении достаточно малых полей, при слабых следовательно намагничиваниях, будут расти размеры областей, ориентированных параллельно направлению [100] и [010], с одной стороны за счет уменьшения размеров областей, ориентированных антипараллельно этим областям, с другой стороны за счет уменьшения размеров областей, ориентированных по направлению [101]. Это будет происходить до тех пор, пока все области окажутся ориентированными параллельно направлениям [100] и [010], т. е. когда общее намагничение в направлении [110] будет равно $I = \frac{I_\infty}{\sqrt{2}}$, как это показано на рис. 186.

Магнетострикция для этого случая вычислится таким же точно путем, как и в случае предыдущем.

Опять по предыдущему, выражение для вероятности распределения областей по направлениям, указанным выше, напишется в таком виде:

$$V = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} \left(\frac{1}{3} \right)^{N_1} \left(\frac{1}{3} \right)^{N_2} \left(\frac{1}{3} \right)^{N_3}.$$

В качестве дополнительных условий пишем:

$$\begin{aligned} \lg V = N \lg N - N_1 \lg N_1 - N_2 \lg N_2 - N_3 \lg N_3 + N_1 \lg \frac{1}{3} + \\ + N_2 \lg \frac{1}{3} + N_3 \lg \frac{1}{3}. \end{aligned}$$

Условия максимума напишутся аналогично предыдущему:

$$-\lg N_1 - 1 + \lg \frac{1}{3} + \lambda + \mu = 0,$$

$$-\lg N_2 - 1 + \lg \frac{1}{3} + \lambda = 0,$$

$$-\lg N_3 - 1 + \lg \frac{1}{3} + \lambda - \mu = 0,$$

из решения которых следует, что $N_1 N_3 = N_2^2$.

Соединяя это уравнение с дополнительными уравнениями

$$N_1 - N_3 = N \sqrt{2} \frac{I}{I_\infty}$$

и

$$N_1 + N_2 + N_3 = N$$

и обозначив $\frac{I}{I_\infty}$ через δ , находим:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3\delta\sqrt{2} + 4}{6} - \frac{1}{6}\sqrt{4 - 6\delta^2},$$

$$\frac{N_2}{N} = -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\sqrt{4 - 6\delta^2},$$

$$\frac{N_3}{N} = -\frac{3\delta\sqrt{2} + 4}{6} - \frac{1}{6}\sqrt{4 - 6\delta^2}.$$

Вычисление относительного удлинения можно произвести по той же формуле, которая приведена выше для $\frac{\delta l}{l}$, тогда мы получим, что магнетострикция в направлении [110], обусловленная областями, ориентированными параллельно направлений [101], равна $-\frac{\lambda_0}{2} = -\frac{\lambda_0}{2}$, а магнетострикция, обусловленная областями, ориентированными параллельно остальным направлениям, оказывается равной $\frac{\lambda_0}{4}$. Следовательно магнетострикция в направлении [110], интересующем нас,

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{1}{4}\lambda_0 \frac{N_1 + N_3}{N} - \frac{\lambda_0}{2} \frac{N_2}{N} = \frac{\lambda_0}{4} (2 - \sqrt{4 - 6\delta^2})$$

или

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\lambda_0}{4} \left(2 - \sqrt{4 - 6\left(\frac{I}{I_\infty}\right)^2} \right).$$

Так проводятся вычисления для случая, когда процесс ограничивается лишь перераспределением размеров областей по осям легкого намагничивания, т. е. пока $I < \frac{I_\infty}{\sqrt{2}}$.

Наконец после того, как все области оказались параллельны двум главным осям [100] и [010], т. е. когда

$$I = \frac{I_\infty}{\sqrt{2}},$$

при дальнейшем

увеличении намагничивающего поля элементарные области начнут поворачиваться к направлению [110] (рис. 187) в направлениях, указанных стрелками; если мы обозначим косинус угла,

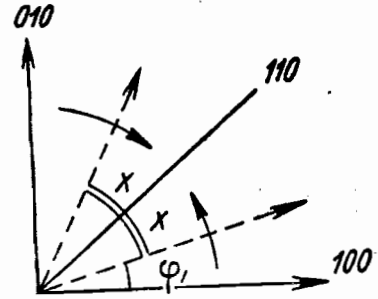


Рис. 187.

образованного между направлениями ориентации областей и направлением [110] при некотором намагничении I через ε (на чертеже угол $\cos x = \frac{I}{I_\infty}$), мы получим для трех направляющих косинусов линии ориентации следующие выражения:

$$\alpha_1 = \cos \varphi_1 = \cos (45 - \alpha) = \varepsilon + \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\sqrt{2}}$$

$$\alpha = \cos (90 - x) = \sin x = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \quad \text{и} \quad \alpha_3 = 0.$$

Тогда, согласно тому же уравнению для $\frac{\delta l}{l}$ получаем для магнетострикции в этом случае следующее выражение:

$$\frac{\delta l}{l} = \lambda_0 - \frac{3}{4}\lambda_0 - \frac{3}{2}\lambda_1 \alpha_1 \alpha_2 = \frac{\lambda_0}{4} - \frac{3}{4}\lambda_1 (2\varepsilon^2 - 1)$$

или

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\lambda_0}{4} - \frac{3\lambda_1}{4} \left[2 \left(\frac{I}{I_\infty} \right)^2 - 1 \right].$$

Эта формула следовательно дает ход магнетострикции с намагничением I в случае, если последнее больше $\frac{J_\infty}{\sqrt{2}}$.

Наконец произведем вкратце расчет магнетострикции в третьем кристаллографическом направлении [111], исходя все из тех же предпосылок о том, что в ненамагниченном состоянии все области ориентированы параллельно шести направлениям легкого намагничения. Направление [111] есть направление трудного намагничения.

При приложении внешнего поля происходит следующее.

Сперва, пока поля не слишком велики, все элементарные области только перекидываются по своим направлениям (без поворота) и располагаются параллельно трем направлениям легкого намагничения. Этот процесс протекает без заметного изменения энергии, как это было указано выше. Таким образом процесс будет протекать до тех пор, пока все элементарные области не расположатся по указанным трем направлениям, т. е. пока намагничение в направлении [111] не станет равным $\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$. До этого значения намагничения магнетострикция будет следовательно равна нулю.

Это же непосредственно вытекает и из нашего общего выражения для магнетострикции; именно, мы должны в этом случае положить, что:

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\left(\frac{\partial I}{I}\right) = \alpha_0 \left(1 - \frac{3}{2} \sum \alpha_i^2 \beta_i^2\right) = 0.$$

Начиная со значения намагничения, равного $\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$ и

далее (при дальнейшем увеличении внешнего поля) элементарные области должны выйти из направления легкого намагничения и повернуться в направлении поля и ориентироваться по нему. Такого рода поворот уже сопровождается увеличением магнитной энергии и следовательно сопровождается магнетострикцией образца.

Пользуясь нашей общей формулой, мы можем вычислить значение $\frac{\partial I}{I}$ в направлении [111] при намагничениях выше $\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$.

Вычисления прodelываются совершенно элементарно; в самом деле, из нашей общей формулы мы получаем:

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right) = -\frac{2}{3} \alpha_2 (2 \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3),$$

причем

$$\alpha_1 = \frac{I}{J_\infty} \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3} \left[1 - \left(\frac{I}{J_\infty}\right)^2\right]}$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 = \sqrt{\frac{1 - \alpha^2}{2}}$$

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{(111)} = -\frac{2}{3} \alpha_2 = -\lambda_1; \quad \alpha_2 = \frac{3}{2} \lambda_1.$$

Итак, при исследовании магнетострикции в направлении [111], мы получим следующую картину: до того, как образец достиг намагничения, равного $\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$, никакой магнетострикции у него наблюдаться не будет; начиная с этого намагничения и далее, магнетострикция будет определяться написанным уравнением.

Все эти результаты могут быть изображены графически и сопоставлены с данными, полученными экспери-

ментально Уэбстером для монокристаллов железа. На рис. 188 приведены пунктирные кривые соответственно перечисленным выше формулам и точки на сплошных

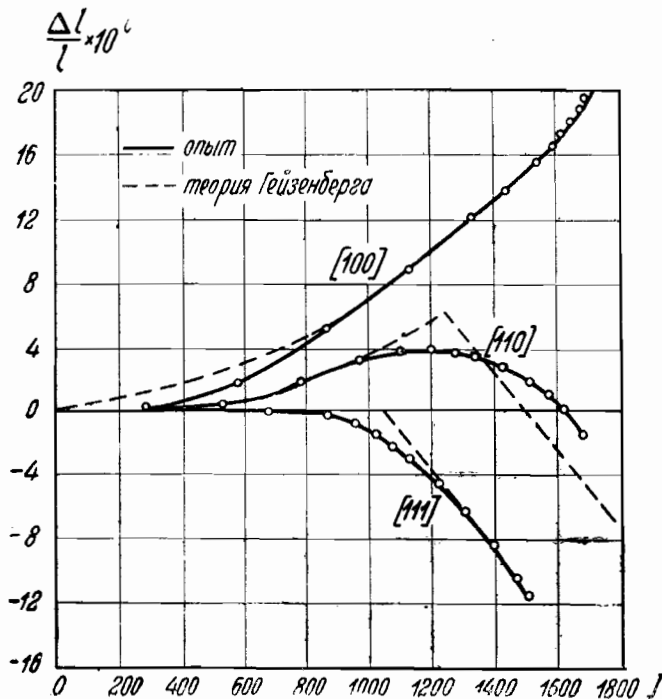


Рис. 188.

кривых, соответственно данным, полученным Уэбстером.

82. Теория кривой намагничивания. В последнее время рядом авторов соображения, изложенные в предыдущем параграфе, были применены к решению целого ряда задач, касающихся ферромагнитных тел. Мы здесь разберем задачу, имеющую существенный общий интерес — задачу о форме кривой намагничивания ферромагнетиков.

Отметим здесь характерную особенность: несмотря на

то, что экспериментально кривая намагничивания уже известна в течение больше полутора веков, только в последнее время теория смогла подойти к вопросу о ее вычислении. Впервые эту задачу решил Н. С. Акулов, решения которого мы здесь вкратце и приводим. Мы к этому случаю применим метод, аналогичный примененному нами при вычислении магнетострикции.

Если по предыдущему обозначить через $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ направляющие косинусы направления намагничивания при насыщении по отношению к главным осям куба (никеля или железа), то внутренняя свободная энергия на единицу объема намагниченного тела F_1 в этом случае вычисляется из выражения:

$$F_1 = 2k(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) - F_{100},$$

причем

$$F_1 = \int_0^{r_{\infty}} H dJ.$$

В случае, если вектор намагничивания I лежит в плоскости например (100), мы получаем

$$F_1 = F_{100} + \frac{k}{4} \left(\frac{7}{4} - \cos 2\varphi - \frac{3}{4} \cos 4\varphi \right).$$

Внешняя энергия $F_a = -HI \cos(HI) = -HJ \cos(\alpha - \varphi)$, причем α определяется из выражения

$$\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Условия равновесия выразятся при этом в том, что полная энергия должна достигать минимума, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} (F_a - F_1) = 0$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left[-HI \cos(\alpha - \varphi) + F_{100} + \right. \\ \left. + \frac{k}{4} \left(\frac{7}{4} - \cos 2\varphi - \frac{3}{4} \cos 4\varphi \right) \right] = 0;$$

проделав дифференцирование, получаем:

$$k(2 \sin 2\varphi + 3 \sin 4\varphi) - HI_{\infty} \sin(\alpha - \varphi) = 0,$$

которое и позволяет определить зависимость угла φ (заключенного между вектором намагничения T и ребром куба кристалла) от поля H . Заметив, что $I = I_{\infty} \cos \varphi$, мы получаем таким образом зависимость I от H , т. е. уравнение кривой намагничения.

Уравнение это легко решается для малых H , когда следовательно $\frac{HI_{\infty}}{k}$ мало; в этом случае решение уравнения дает для φ следующее выражение:

$$\varphi = \frac{\sqrt{2}}{16\sqrt{3}} \cdot \frac{HI_{\infty}}{k}.$$

Акулов дал решение уравнения и для случая любых величин поля H , которое получается в таком виде:

$$\varphi = x \frac{a_1 H}{1 - a_2 H},$$

где

$$a_1 = \frac{\alpha}{2\sqrt{6}} \frac{I_{\infty}}{k} \text{ и } a_2 = \frac{3}{4} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{\alpha}{\sqrt{6}} \right) \frac{I_{\infty}}{k},$$

тогда для зависимости намагничения I от H [для направления (100)] мы получаем выражение:

$$I = I_{\infty} \cos \varphi = I_{\infty} \cos \left(1 - \frac{a_1 H}{1 - a_2 H} \right) x,$$

которое и дает ответ на поставленный вопрос.

Акулов вычислил I как функцию от H и для других направлений, причем вычисленные им кривые весьма удовлетворительно совпадают с экспериментально наблюдаемыми кривыми, до мельчайших деталей. Таким образом можно считать, что формальная теория ферромагнетизма Вейсса—Гейзенберга в основных чертах соответствует действительности. Акулову же удалось дать количественную теорию и явлениям гистерезиса, которой мы здесь подробно излагать не будем, укажем лишь, что и она носит формальный характер и получается из тех же полутермодинамических соображений.

Н. С. Акулов попытался построить также теорию намагничения поликристалльных образцов на основе геометрического сложения действий отдельных кристаллов. Несмотря на некоторый успех этой теории приходится сомневаться в возможности столь механического построения теории. Такие явления, как например „магнитная вязкость“, ею объяснены быть не могут, они зависят от взаимодействия кристаллов, не учтенного теорией.

ЛИТЕРАТУРА.

Монографии.

- E. Stoner. Magnetism and Atomic structure, London. 1926.
 Э. Стонер. Магнетизм (перев. с английского). ГИЗ, Лигрд. 1932.
 Б. А. Введенский и Г. С. Ландсберг. Современное учение о магнетизме, Госиздат, Москва 1929.
 Van-Vleck. Electric and Magnetic Susceptibility, Нью-Йорк 1932.
 Graetz. Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, т. IV.
 Görter. Einige Untersuchungen über Paramagnetismus. Диссертация, Leiden 1931.
 Viersma. Magnetische Onteerzookingen. Диссертация, Leiden 1931.
 E. Vogt. Magnetismus der metallischen Elemente Ergebnisse der Exacten Naturw. B. XI, 1932.

Оригинальные работы.

- „Magnetismus“. Leipziger Vorträge 1933, Leipzig 1933.
 W. Heisenberg. Zs. f. Phys., 49, 619, 1928.
 W. Heisenberg. Zs. f. Phys., 70 297, 1931.
 F. Bloch. (Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenz-erscheinung der Ferromagnetika). Zs. f. Phys., 74, 295, 1932.
 N. Akulov. Zs. f. Phys., 67, 794, 1931; 81, 731, 1933.
 W. Gerlach. Zs. f. Phys., 38, 328, 1926; 39, 327, 1926.
 K. Honda and S. Kaya. Sc. Rep. Tôhoku Univ. 15, 721, 1926.
 Becker. Zs. f. Phys., 62, 253, 1930.
 S. Kaya, Sc. Rep. of Tôhoku. Imp. Univ. 17, 7. 1930.
 Sucksmith, Proc. Roy. Soc. 128, 276, 1930.
 J. Dorfman, Sow. Phys., B. III, H. 4. 1933.
 E. Stoner. Phil. Mag., Ser. 7, 15, 1018, 1932.

УКАЗАТЕЛЬ

- Адамс 517
 Айвс 35
 Акулов 517, 527
 Ампер 505
 Атомный радиус 11
 Баркгаузена явление 496
 Барнет 132, 507 и сл.
 Бернета эффект 507
 Беккер 520
 Бенедикс 153, 245
 Бетэ 519
 Бидвелл 223
 Блох 194, 410, 414, 513, 522
 Блохинцев 26
 Бозорт 526
 Больцман 70 и сл.
 Борелиус 218, 231
 Бреммер 375
 Бриджмэн 220
 Вагнер 196 и сл.
 Вебстер 295
 Вейсс 457, 488, 489, 512
 Вентцель 50
 Вефер 13
 Видемана — Франца закон 178, 179, 184, 187, 191
 Висмута аномалия 352, 353
 Влияние магнитного поля на сопротивление 262 и сл.
 Восприимчивость 354, 464
 Восприимчивость ионов редких земель 458
 Волны намагничивания 523
 Волны размагничивания 524
 Вольт эффект 24
 Вуд 117
 Вырожденный газ 83, 85
 Вырывание электронов электрическим полем 88—93
 Вязкость магнитная 526
 Гаген 101
 Гайзенберг 509
 Гальваномагнитные явления 261, 336
 — — статистическая теория 337 и сл.
 Герлах 286, 490
 Гертлер 161, 167
 Гетц 53 и сл.
 Гистерезис 523
 — сверхпроводников 369, 370
 — ферромагнитников 523, 524
 — тепловой 370
 Гольборн 139
 Гольдгаммер 262, 264
 Гребенщиков 170
 Григоров 254, 509
 Грунмах 264
 Грюнэйзен 122, 140, 220
 Диамагнетизм 427, 438, 489 и сл.
 — аномальный 442—447, 449, 450—453
 Диамагнитная восприимчивость 427, 438 и сл.
 Дебай 140
 Делингер 397
 Дембер 34
 Де-Хааз 354, 367, 370, 445, 505, 506
 Дешмэн 65
 Дисперсия 108, 110, 113, 115
 Дифракция электронов 97 и сл.
 Диффузия 197, 212 и сл.
 Диэлектрики 7
 Dorfman 254, 413, 422, 433, 509, 512
 Дю-Бридж 48
 Дюмонд 96
 Зеебека явление 204, 251, 262
 Зоммерфельд 80, 233, 242, 344

- Изоморфные соединения 14, 171
 Инверсия намагниченности 523
 Ионизационный потенциал 27
- Каммерлинг-Оннес 218, 358, 374
 Капица 266, 270, 273, 373, 467
 Квантовые числа 438, 454 и сл.
 Кeesom 145
 Кикоин 254, 277, 328, 422, 423, 509
 Кирпатрик 96
 Количество электронов сверхпроводимости 418, 419
 Композитные поверхности 48
 Комптон-эффект, уширение линий вследствие Допплер-эффекта 93 и сл.
 Константа молекулярного поля 519
 Контактный потенциал 23 и сл.
 Копп 464
 Коэффициент поглощения 102, 105 — отражения 103
 Коэффициент Нернста 334 — Нернста—Эттинггаузена 335 — Пельтье 204 — Томсона 202 — Ландэ 467 — Холла 307 — размагничивания 299, 328 — Риги-Ледюка—Магги 335
 Криостат 359
 Кристаллическая структура 9 и сл.
 Кристаллы, электропроводность 135, 147 — теплопроводность 179 — термоэлектричество 219, 221 — гальваномагнитные явления 273, 291, и сл., 322, 353 — магнитные свойства 441, 443, 447, 493, 526 и сл. — сверхпроводимость 361, 370
 Курдюмов 19
 Курнаков 391
 Кэна 496, 500, 502
 Кюри температура 254, 296, 297, 328, 461, 484, 491, 492, 502, 517—520
 Кюри закон 428, 457
 Кюри-Вейсса закон 457
- Лазарев 422, 423
 Ландау 410, 422, 436
 Ландэ 467
- Ланжевена теория 490
 Лауэ 367
 Лукирский 36, 41, 42
- Магнитики элементарные 256, 505, 507
 Магнитная восприимчивость 427
 Магнитное взаимодействие 514 — насыщение 470, 495, 538
 Магнитный момент, см. момент магнитный
 Магнетокалорический эффект 412
 Магнетон Бора 428 — Вейсса 429
 Магнетострикция 457, 526 — теория 528
 Магнуса закон 232, 233
 Мак-Леннан 389, 413
 Максвелл 76, 505
 Малиновский 131
 Мандельштам 125
 Матиссена правило 160, 273
 Матсумато 498
 Мейсснер 981, 358, 371, 373, 391, 393, 407, 422
 Межаутомные расстояния 11
 Металлы чистые, контактный потенциал 48 — магнитные свойства 431—447, 459, 473, 491—505 — оптические свойства 115 и сл. — термоэлектрические свойства 257 и сл. — сверхпроводимость 377—387 — структура 9
 Молекулы интерметаллических соединений 174, 452
 Молекулярное поле 511, 514
 Момент магнитный 459, 462, 471, 580, 505
 Михеев 517
- Намагничивание, направление 496, 522, 528 — остаточное 495 — спонтанное 289, 492 — теория 538 и сл.
 Нернст 329
 Нернста коэффициент 334, 335 — термодинамический принцип 217

- Неэл 461
 Норбюри закон 157
- Обратимые термоэлектрические процессы 225, 232
 Обменное взаимодействие 514
 Ома закон 121, 122
 Орбитальный магнитный момент 428, 462
 Осевой момент электрона 81, 256, 429, 508, 509
 Остов атома 11
- Папалекси 125
 Парамагнетизм 427, 434, 489 — Паули 434
 Парамагнитная восприимчивость 430, 461
 Паули принцип 76, 81
 Паулинг 11
 Пейерлс 276, 285
 Пельтье явление 204, 215, 222, 226, 230, 250, 251 — коэффициент 204, 216
 Переходные группы 458 и сл.
 Петтерсон 264
 Плавление металлов 196 и сл.
 Прилежаев 42
 Показатель преломления 102, 108, 110, 115
 Поляризации плоскость 111
 Поляризация эллиптическая 112
 Полупроводники 7
 Потенциальная энергия электронов в металле 97—99
 Природа носителей тока 124 — элементарных магнетиков 505
 Проверка распределения скоростей электронов 93 и сл.
 Проводимость удельная 121.
 Пуассона интеграл 74.
 Пюх 324.
 Прецессия электронных орбит 427.
- Работа вырывания электрона 47, 49.
 Размагничивающее действие 298, 328.
 Распределение электронов по скоростям внутри металла 80, 93.
 Распределение электронов по скоростям фотоэлектронов 39 и сл.
- Распределение электронов по скоростям термоэлектронов 57 и сл.
 Риги 314
 Риги-Ледюка коэффициент 333 — эффект 333
 Рийке 120
 Ричардсона явление 29 — формула 59, 87
 Редкие земли 460—464
 Рубенс 102
- Садрон 475
 Сверхпроводимость, влияние магнитного поля 366 и сл.
 Сверхпроводимость, влияние силы тока 374, 375
 Сверхпроводимость, влияние частоты 362
 Сверхпроводимость, теория 408 и сл.
 Сверхпроводимость чистых металлов 377 и сл.
 Сверхпроводимость сплавов и соединений 387
 Связь электронов в металле 23 и сл.
 Сжатие всестороннее, влияние на термоэлектрические свойства 220—222
 Сжатие всестороннее, влияние на электропроводность 146—150
 Сжатие всестороннее, влияние на положение точки Кюри 517
 Селективный эффект 32 и сл.
 Сизу 378
 Сила коэрцитивная 495 — взаимодействия 505
 Скорость фотоэлектронов 37
 Слэтер 195, 519
 Смес 326 и сл.
 Сопротивление металлов в магнитном поле 262, 266, 279, 298
 Сопротивление металлов, статистическая теория 349 и сл.
 Сопротивление удельное 121
 Спин электрика, см. осевой момент
 Сплавы, типы сплавов 13 — структура 14—17 — правило Юм-Розери 16 — фазовые превращения 17—20

- фотоэффект 33
- оптические свойства 116
- электропроводность 154—177.
- Сплавы, теплопроводность 183
- Сплавы, термоэлектрические свойства 258
- Сплавы, сверхпроводимость 337—408
- Сплавы, магнитные свойства 448—453, 471—489
- Статистика 67
 - Бозе 76
 - Максвелл-Больцмана 70
 - Ферми 76, 188, 234, 237, 434
- Статистическая теория термоионного эффекта 80
- Стонер 468
- Структура гексагональная 10
 - кубическая 9
 - металлов 8
 - жидких металлов 20 и сл.
- Стюарт 126
- Такагаси 152
- Тамм 26
- Текстура 8
- Твердые растворы 14, 15, 156, 391, 398, 448, 449
- Температуры влияние на электропроводность 139, 145, 167
- Температуры влияние на теплопроводность 181
- Температуры влияние на термоэлектричество 208
- Температуры влияние на гальваномагнитные явления 279, 297, 317, 321, 328, 353
- Температуры влияние на магнитные свойства 433, 445, 461, 470, 516
 - влияние на фотоэффект 47
- Теория термоэлектричества 234
 - термоионного эффекта
 - термодинамическая 60 и сл.
 - статистическая 85 и сл.
 - электропроводности и теплопроводности
 - классическая 184
 - Зоммерфельда 188, 243
 - Френкеля 186
 - Блоха — Пейерлса 194
- Теория жидких металлов Шубина 193
 - гальваномагнитных и термомагнитных явлений 336 и сл.
 - сверхпроводимости 408
 - фотоэффекта 50
- Теплосопротивление 376
- Теплопроводность металлов 177 и сл.
- Термоэлектродвижущая сила 204, 206
- Термоэлектродвижущий знак 206
 - сила, зависимость от температуры 208
- Термоэлектродвижущая сила, влияние кристаллического состояния 219, 220
- Термоэлектродвижущая сила, переход через точку плавления 223, 224
- Термоэлектродвижущая сила, влияние всестороннего сжатия 220
- Термоионный эффект 51, 57
- Термопара 206
- Термоэлектронов число 52
- Термоэлектрический ряд 207
 - способ измерения температуры 205
- Термомагнитные явления 261, 329—336
- Термоэлектричества классическая теория 209 и сл.
- Термоэлектричества статистическая теория 234 и сл.
- Термоэлектричества термодинамическая теория 60—64
- Термоэлектрические соотношения 225
- Теплоемкость электронов 84, 256
 - скачки у ферромагнетиков 256
- Теплоемкость, скачки у сверхпроводников 410—412
- Типы смешанных кристаллов 14
- Ток насыщения 61
- Томсона эффект 201, 209, 218, 222, 226
- Томсона коэффициент 202, 246, 248, 257
- Томсона первое уравнение 228
 - второе уравнение 228
- Толмэн 126
- Тонкие слои, фотоэффект 36, 37, 40—43, 50, 51
- Тюйн 371

Уравнение Эйнштейна 27

— Томсона 228

Фазовые превращения 18 и сл.

Факидов 277

Фан-Альпен 354

Фан-Эвердинг 322

Ферми 93, 234, 337

— статистика 76 и сл.

Ферромагнетизм 491, 492

— теория 513 и сл.

Ферромагнитные монокристаллы 492, 493

Ферромагнитные тела, термоэлектричество 253

Ферромагнитные тела, гальваномагнитные явления 286, 302

Ферромагнитные тела, магнетострикция 526

Ферромагнитные тела, кривая намагничивания 534

Флейшер 34

Фогд 220, 380, 390, 396

Фотоэффект нормальный 30

— селективный 34

— граница 43

— квантовая теория 50

Фрай 37

Франк 233, 242, 274

Франка-Зоммерфельда формула 351

Френкель 186, 421, 513

Фрелих 50

Фуа 464

Фуко точки 360

Функция распределения по скоростям 67, 80, 234, 235, 338, 340

Хвольсон 146

Холла коэффициент 307, 309, 311, 317, 320, 326, 346

Холла эффект 303, 316 и сл.

— в висмуте 318

— в монокристаллах 322

— — изотермический 345 и сл

Холла эффект в ферромагнитных металлах 323 и сл.

Хунд 462, 496, 502

Шварц 170

Шефферс 281

Шоттки 60

Шульц 176

Шубин 13, 118, 196

Шубников 353

Эвтектики 13, 154, 388

Эйкен 183

Эйнштейн 409, 502

Электронная теория Друде-Лоренца 209

Электронные группы атома 458

Электропроводность сплавов 154—177

Электропроводность чистых металлов 135, 139

Электропроводность, влияние сжатия 146

Электропроводность, влияние холодной обработки 150

Электропроводность, теория 183 и сл.

Электропроводность, квантовая теория Зоммерфельда 188 и сл.

Электропроводность Блоха 194 и сл.

Электролиз жидких металлов 169, 196, 197

Энергия кинетическая электронов 84

Эттинггаузен 314, 329, 335

— эффект 332

— коэффициент 335

Юз 48

Юм-Розери 12

Явление Эйнштейна и Де-Хааза 502 и сл.

Янус 254, 505

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие	4
Глава I. Структура металлов и сплавов.	
1. Металлы, диэлектрики и полупроводники	7
2. Структура металлических элементов	9
3. Сплавы	13
4. Фазовые превращения в металлах	17
5. Структура жидких металлов	20
Глава II. Связь электронов в металле.	
6. Общие соображения. Контактный потенциал	23
7. Фотоэлектрический эффект	30
8. Термоионный эффект	51
9. Термодинамическая теория термоионных явлений	59
10. Некоторые сведения из статистики	67
11. Статистика Ферми	76
12. Статистика Ферми и статистическая теория термоионного эффекта	80
13. Вырывание электронов электрическим полем	88
14. Экспериментальная проверка распределения электронов по Ферми в металлах	93
Глава III. Оптика металлов.	
15. Введение	101
16. Величины, характеризующие оптические свойства металла	102
17. Основы электронной теории	105
18. Экспериментальное исследование оптических свойств металла	111
19. Результаты исследования оптических свойств металлов	112
Глава IV. Электропроводность и теплопроводность металлов.	
20. Общие соображения	119
21. Природа носителей электрического тока	124

	Стр.
22. Электропроводность кристаллов и мелкокристаллических агрегатов	135
23. Электропроводность жидких металлических элементов	138
24. Влияние температуры на электропроводность элементов в твердом состоянии	—
25. Влияние температуры на электропроводность жидких металлов	145
26. Влияние всестороннего сжатия на электропроводность	146
27. Изменение электропроводности элементов при холодной обработке	150
28. Электропроводность сплавов	154
29. Теплопроводность	177
30. Теория электропроводности и теплопроводности металлов	184

Глава V. Термоэлектричество.

31. Определение термоэлектрических эффектов	200
32. Основные данные, относящиеся к явлениям термоэлектричества	205
33. Термоэлектрический ряд	207
34. Зависимость термоэлектродвижущей силы от температуры	208
35. Влияние кристаллического состояния на термоэлектродвижущую силу	219
36. Влияние всестороннего сжатия на термоэлектродвижущую силу	220
37. Аномалия около точки плавления металлов	223
38. Соотношения между термоэлектрическими эффектами	225
39. Экспериментальная проверка термодинамической теории	228
40. Статистическая теория термоэлектрических явлений	234
41. Термоэлектрические свойства сплавов	251
42. Термоэлектрические свойства ферромагнитных металлов	253

Глава VI. Гальваномагнитные и термомагнитные явления.

43. Общее рассмотрение	261
44. Изменение сопротивления чистых металлов в магнитном поле	262
45. Результаты исследования в слабых полях	264
46. Влияние сильных магнитных полей на сопротивление металлов	266
47. Явления в жидких металлах	277

Стр.

48. Влияние температуры на эффект изменения сопротивления в магнитном поле	279
49. Изменение сопротивления ферромагнитных металлов в продольном магнитном поле	286
50. Ферромагнитные монокристаллы	291
51. Влияние температуры на изменение сопротивления ферромагнитных металлов в продольном магнитном поле	296
52. Влияние поперечного магнитного поля на сопротивление ферромагнитных металлов	298
53. Эффект Холла	303
54. Экспериментальные методы определения постоянной Холла	309
55. Результаты исследования эффекта Холла в металлах	314
56. Эффект Холла в висмуте и других металлах той же группы	318
57. Эффект Холла в ферромагнитных металлах	323
58. Другие гальвано- и термомагнитные явления	329
59. Теоретические представления о гальваномангнитных явлениях	336
60. Статистическая теория гальваномангнитных явлений	337
61. Изменение сопротивления в магнитном поле	348
62. Аномалии у висмута	352

Глава VII. Сверхпроводимость.

63. История открытия и основные характеристики сверхпроводимости	357
64. Поиски эффекта Холла	363
65. Влияние магнитного поля на сверхпроводимость	366
66. Влияние силы тока	374
67. Теплопроводность сверхпроводников	375
68. Сверхпроводимость чистых элементов	377
69. Сверхпроводимость соединений и сплавов	387
70. Механизм сверхпроводимости	408
71. Отличительные признаки сверхпроводников	422

Глава VIII. Магнитные свойства нормальных металлов.

72. Общая характеристика магнитных явлений в нормальных металлах	427
73. Магнитные свойства чистых элементов	431
74. Магнитные свойства сплавов нормальных металлов	447
а. Растворы	448
б. Интерметаллические соединения	451
75. Магнетострикция слабомагнитных металлов	453

Стр.

Глава IX. Магнитные свойства металлов переходных групп.

76. Общие соображения	457
77. Магнитные моменты чистых элементов	458
78. Магнитные моменты в сплавах	472
А. Твердые растворы	473
В. Интерметаллические соединения элементов переходных групп	483
79. Парамагнетизм и ферромагнетизм	489
80. Ферромагнитные монокристаллы	493
81. Природа элементарных магнетиков и природа взаимных сил	505
82. Теория ферромагнитных явлений	513
83. Магнетострикция ферромагнитных кристаллов	526
84. Теория кривой намагничивания кристаллов	543
85. Указатель	543

Редакция И. Н. Алексеева

Оформление В. Д. Яков

Корректур Н. А. Турса-Эльманович

Сдано в производство 23/VII 1933 г. Подписано в печать 21/XII 1933 г.

Листов 34 1/2

Тираж 5.000

Формат 82x110

Печ. знаков в листе 33.016

Цензорият № 30104

ГТТИ № 260

Заказ № 100

How to
become a

E-50519A