

Bohrova disertační práce o elektronové teorii kovů

I. Úvod

STUDIES ON THE ELECTRON THEORY OF METALS

DISSERTATION FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

by

NIELS BOHR

Translated by

J. RUD NIELSEN

Bohrova disertační práce byla obhájena na jaře roku 1911 v Kodani. Jedná se o čistě teoretickou práci. Sám Bohr vlastnil vydání se spoustou prázdných stránek, do kterých neustále doplňoval nové myšlenky a poznatky. Práci neustále pozměňoval a upravoval. Hlavně v létě roku 1911, jelikož v září téhož roku se chystal nastoupit do Cambridge k J. J. Thomsonovi. Tvrdě pracoval na překladu práce

do angličtiny. Výsledek byl ale ne moc zdařilý.

Bohr jel do Cambridge v očekávání, že bude svou teorii moci rozvíjet pod Thomsonovým vedením. Když na začátku října přijel do Anglie, tak zjistil, že Thomson ztratil zájem o toto téma a nepodařilo se mu jej přesvědčit, aby si práci přečetl. Bohr se brzy přesunul do Manchesteru, kde spolupracoval s Rutherfordem a během velmi krátké doby položil základy pro jeden z jeho největších úspěchů – model atomu.

II. Historie

Kovy tvoří speciální skupinu látek schopných vést elektrický proud. Je to způsobeno jejich vysokou vodivostí a také zvláštním faktem, kterým je, že průchod elektrického proudu kovy není doprovázen žádným viditelným přenosem hmoty. To je vysvětlováno tzv. elektronovou teorií kovů.

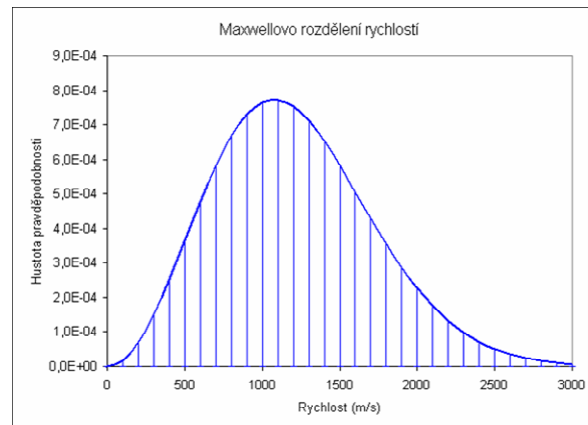


Objev elektronu se datuje k roku 1897, kdy Joseph John Thomson vyřešil záhadu katodového záření.

Prokázal, že katodové paprsky se zakřivují v elektrickém i magnetickém poli. Svými experimenty v Cavendishově laboratoři, ve které tou dobou působil jako hlavní experimentátor, ukázal, že jde vlastně o částice, a co víc, že tyto částice nesou záporný náboj. Velikost tohoto náboje je rovna elementárnímu elektrickému náboji. Označil tyto částice nejprve jako „korpuskule“, ale později přijal název elektron. Elektrony se nacházejí

v elektronovém obalu atomu. Ty, které leží v poslední vrstvě tohoto obalu (tzv. valenční elektrony), jsou zodpovědné za reaktivitu a tím pádem také vlastnosti látek.

U kovů nacházíme tzv. kovovou vazbu. Atomy jsou v krystalové mřížce obklopeny mnoha dalšími sousedy. Jelikož nemají dostatek elektronů ve valenční vrstvě (trpí velkým nedostatkem elektronů), tak se elektrony pohybují uvnitř kovů od jednoho atomu k druhému (elektronový plyn). Právě tímto faktem je vysvětlována vodivost kovů a také chybějící viditelný přenos hmoty.



První detailní popis o podmínkách v kovech učinil Wilhelm Weber (ještě před objevením elektronu). Předpokládá, že atom kovu je systém elektricky nabitých částic, které se pohybují po zakřivených trajektoriích kolem sebe. Tento systém není stabilní. Proto se v krátkých časových intervalech uvolňují některé částice, putují kovem a následně jsou zachyceny dalším atomem.

Velký pokrok v elektronové teorii kovů učinil Paul Drude, který na pohyb volných elektricky nabitých částic aplikoval výsledky kinetické teorie plynů. V jeho teorii je ukázáno, že soubor částic v mechanické rovnováze se svým okolím bude mít takovou rychlost, že translační kinetická energie částice je v průměru stejná jako translační kinetická energie molekuly jakéhokoli plynu o stejné teplotě. Za použití dalších podmínek vypočítal poměr mezi tepelnou a elektrickou vodivostí kovů, který je hodně blízký experimentálním výsledkům. Jeho výpočty však nejsou perfektně přesné, jelikož pro jednoduchost předpokládá, že všechny částice mají stejnou rychlost. V souladu s teorií plynů musíme předpokládat, že rychlost částic bude podléhat Maxwellovu rozdělení.

Se stěžejní teorií přišel Hendrik Antoon Lorentz (Nobelova cena, Lorentzovy transformace, Lorentzův faktor). Na rozdíl od předešlých pánů předpokládá existenci pouze jednoho druhu volných částic, stejného uvnitř všech kovů. Navíc ukázal, že vyvstávají problémy zásadní povahy, pokud se soubor částic nachází v kovu, jehož teplota a chemické složení není stejné ve všech bodech.

Svou teorii zakládá na následujícím mechanickém obraze: uvnitř kovů jsou přítomny jak volné elektrony, tak atomy. Jejich rozměry jsou považovány za zanedbatelné v porovnání s jejich průměrnou vzájemnou vzdáleností. Předpokládáme, že interagují pouze při samostatných kolizích, ve kterých se chovají jako elastické koule. Navíc rozměry a hmota elektronu jsou považovány za tak malé, že kolize mezi volnými elektrony jsou zanedbány a atomy jsou považovány za nehybné.

Lorentz odvodil rovnice pro vedení tepla a elektrického proudu, termoelektrický fenomén, emisivitu a absorpci tepelných paprsků s velkou periodou. Ačkoli je Lorentz matematicky perfektní, fyzikální předpoklady nemůžeme brát za zcela platné pro reálné kovy.

III. Předpoklady

Cílem Bohrovy práce bylo vypracovat elektronovou teorii kovů, která bude poněkud obecnější než ta Lorentzova. Hlavním cílem bylo prozkoumat do jaké míry závisí získané výsledky na speciálních podmínkách. Zavádí několik předpokladů:

- Volné elektrony jsou přítomné v jakémkoli kusu kovu. Jejich počet závisí na druhu a teplotě kovu, ale jejich druh je stejný pro všechny kovy
- Mechanická tepelná rovnováha bude existovat mezi volnými elektrony a atomy v homogenním kusu kovu o stejné teplotě, nepodléhajícímu vnější síle.
- Vlastnosti každého atomu kovu jsou v průměru stejné ve všech směrech a tato izotropie zůstane zachována nezávisle na přítomnosti vnější síly (účinek vnější síly má přímý vliv na pohyb volných elektronů).
- Pohyby volných elektronů se skládají z volných cest a kolizí s atomy
- V určitých výpočtech se předpokládá, že atomy jsou tak blízko sebe, že elektrony podléhají velkým silám během jejich pohybu.

Práce je rozdělena na 4 kapitoly, které v následujícím výkladu projdeme.

IV. Odvození rovnic pro kolektivní pohyb elektronů v kovu

Uvnitř kovu předpokládáme existenci mnoha volných elektronů, které se pohybují velkými rychlostmi všemi směry. Elektrony neustále mění směr a rychlost svého pohybu díky silám, které na ně vyvíjejí atomy a další elektrony. V homogenním kusu kovu, který není vystaven působení vnější síly, budou rychlosti elektronů rozděleny stejně do všech směrů.

Za přítomnosti vnější síly bude pohyb elektronů změněn. Jejich cesta bude ovlivněna ve směru síly. Pokud bude vnější síla mnohem menší, než ta, kterou vyvíjí okolní atomy, bude mít jen malý vliv na cestu jednotlivých elektronů a rozložení rychlostí se bude od toho ve výše zmíněném případě lišit jen velmi málo. Důsledkem působení vnější síly se bude více elektronů pohybovat ve směru jejího působení. Jelikož elektrony nesou el. náboj, pak budeme moci měřit el. proud ve směru síly. Jelikož elektrony mají také kinetickou energii, pak nastane ve směru síly také tok energie nebo tepla.

Pokud teplota není všude stejná, pak se bude měnit rychlost elektronů. V místech s vyšší teplotou bude vyšší a budeme pozorovat proud rychlejších elektronů do míst s nižší teplotou (opět spojeno s tokem energie). Rozdělení rychlostí se opět bude lišit jen velmi málo.

Pokud kov není homogenní, pak počet elektronů, které projdou jednotkou objemu nebude ve všech bodech stejný. Opět se objeví proud elektronů (proud elektřiny a tepla).

Bereme-li v potaz přítomnost kolizí mezi atomy a volnými elektrony, pak předpokládáme, že oblast, kde ke kolizím dochází je velmi malá oproti průměrné vzdálenosti, kterou elektron urazí mezi jednotlivými kolizemi.

Pro popis pohybu elektronů použijeme dva obdélníkové trojrozměrné systémy souřadnic. V jednom je pozice elektronu dána souřadnicemi (x,y,z) . Ve druhém je rychlost elektronu reprezentována bodem, který má souřadnice (ξ, η, ζ) . Počet elektronů přítomných v čase t v objemovém elementu dv a majících rychlosti v rychlostním elementu $d\sigma$ může být popsán:

$$f(x,y,z, \xi, \eta, \zeta)dv d\sigma$$

V homogenním kusu kovu můžeme rychlostní rozdělení popsat: $f = f_0$, v nehomogenním $f = f_0 + \psi$, kde ψ je funkce, která je velmi malá oproti f_0 .

V této kapitole Bohr odvodil rovnice pro obecné podmínky v kovech, pro pohyb elektronů v případě, že se vyskytují různé případy kolize a také pro případ, že atomy kovů nejsou malé v porovnání s jejich vzájemnou vzdáleností.

Nejvýznamější z odvozených rovnic je rovnice (14), která dále hraje roli v odvození tepelné vodivosti.

$$\left[\frac{dG_x(r)}{dt} \right] = -\frac{4}{3}\pi m K \left(\frac{\varepsilon}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{mr^2}{2kT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) r^4 e^{-\frac{1}{2}mr^2/kT} - G_x(r)F(r) + \int_0^\infty G_x(\rho)Q(\rho, r)d\rho, \quad (14)$$

V. Stacionární problémy

Aplikováním rovnic odvozených v předchozí kapitole Bohr vypočítává hodnotu el. energie a energie, která projde díky pohybu elektronů za jednotku času jednotkou povrchu uvnitř kusu kovu. Ve všech výpočtech je předpokládáno, že vnější síly a teplota v různých částech kovu jsou stacionární (stav se s časem nemění), nebo kvazistacionární (stav se mění s časem, ale tak pomalu, že každý následující stav můžeme považovat za rovnovážný).

Velmi důležité jsou rovnice (32) a (33), které kompletně určují proud el. energie a tepla kovy.

Ukazují, že proud energie a el. energie povrchovým elementem závisí pouze na potenciálu vnější síly, teplotě etc. ve směru kolmém na element. Na základě těchto rovnic je dále odvozena elektrická a tepelná vodivost a také termoelektrický jev.

$$i_x = -A_1 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{kT}{\varepsilon K} \frac{\partial K}{\partial x} \right) - A_2 \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$W_x = -A_2 T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{kT}{\varepsilon K} \frac{\partial K}{\partial x} \right) - A_3 \frac{\partial T}{\partial x},$$

Následující tabulka ukazuje vypočtené hodnoty elektrické a tepelné vodivosti pro vybrané kovy a také jejich poměr. Vidíme, že ačkoli se jejich tepelné a elektrické vodivosti značně liší, mají téměř stejný poměr těchto vodivostí, které se mění přibližně s absolutní teplotou. Nacházíme shodu vypočtených hodnot s těmi naměřenými.

	$\sigma \cdot 10^{-17}$	$-T\Delta\sigma/\sigma\Delta T$	$\gamma \cdot 10^{-7}$	$T\Delta\gamma/\gamma\Delta T$	$\kappa \cdot 10^{10}$	$T\Delta\kappa/\kappa\Delta T$
silver	5.53	0.84	4.21	-0.05	0.762	1.03
copper	5.06	0.86	3.76	-0.06	0.742	1.07
gold	3.72	0.79	2.93	+0.01	0.788	1.03
aluminium	2.84	0.82	2.01	+0.09	0.707	1.18
zinc	1.486	0.84	1.110	-0.04	0.747	1.05
cadmium	1.182	0.88	0.927	-0.11	0.784	1.02
palladium	0.840	0.78	0.704	+0.20	0.838	1.26
platinum	0.832	0.81	0.696	-0.15	0.837	1.25
nickel	0.765	0.89	0.594	-0.09	0.777	1.07
tin	0.745	0.93	0.608	-0.23	0.817	0.94
iron	0.699	0.97	0.636	-0.12	0.911	1.18
steel	0.452	0.98	0.453	-0.02	1.003	0.98
lead	0.436	0.88	0.346	-0.05	0.794	1.11
bismuth	0.0756	0.91	0.081	-0.60	1.071	0.43
brass	0.710	0.22	0.597	+0.67	0.841	0.95
85.7 Cu, 7.15 Zn, 6.39 Sn, 0.58 Ni manganin	0.214	0.00	0.217	-0.77	1.016	0.76
84 Cu, 4 Ni, 12 Mn constantan	0.184	0.00	0.224	-0.66	1.229	0.67
60Cu, 40 Ni						

This agreement, which, as mentioned above, was first pointed out by Drude, is one of the most beautiful results of the electron theory, and it seems to show definitely that the flow of heat, as well as of electricity, in the metals is carried by particles having electric charges of the same order of magnitude as the ions in electrolytes and being in thermal equilibrium with the metal atoms, i.e., having translatory kinetic energies equal to those of gas molecules at the same temperature

VI. Nestacionární problémy

Pokud kus kovu vystavíme vlivu konstantního vnějšího elektrického pole, volné elektrony získají rychlost ve směru elektrické síly a také kinetickou energii pod vlivem elektrického pole. Jinými slovy elektrony budou absorbovat energii z vnějšího elektrického pole. Prostřednictvím kolizí s atomy kovu bude tato energie převedena na teplo. Velmi podobná situace nastane, pokud je kus kovu vystaven tepelným paprskům, které se skládají z rychle se měnícího elektrického a magnetického pole.

Rovnice pro absorpci:

$$(i_x E_x + i_y E_y + i_z E_z) dV dt = \sigma (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) dV dt,$$

Pokud se elektron pohybuje přímo s konstantní rychlostí, pak nebude emitovat energii. Tato situace se ovšem změní, pokud se rychlost elektronu změní buďto ve velikosti, nebo ve směru. V tomto případě bude elektron vyzařovat energii, která může být vyjádřena tak, že se elmag. pole rozpadne a je předáno do všech směrů v prostoru s rychlostí světla. Pokud je energie elektronů malá v porovnání s rychlostí světla, tak bude energie vyzářená za čas dt dána výrazem (76).

$$\frac{2e^2}{3c^3} j^2 dt,$$

VII. Vliv magnetického pole na pohyb volných elektronů v kovu

Pod vlivem magnetického pole se cesty volných elektronů zakříví do určitého směru souvisejícího s osami pole. Pokud budeme počítat s kolizemi, cesty elektronů mezi kolizemi budou sestávat z částí šroubovic s osami paralelními s osami pole. Může se zdát, že tyto změny v pohybu elektronů budou produkovat magnetické pole. Bohr dále ukazuje, že tato domněnka není správná. Ve skutečnosti zakřivení trajektorií nezpůsobí žádné magnetické efekty.

Pokud nastane stav rovnováhy, přítomnost magnetických sil nebude hrát žádnou roli v rozprostření elektronů. Ať je magnetická síla přítomna nebo ne, rychlosti elektronů v jakémkoli libovolně malém objemovém elementu budou adekvátně rozloženy do všech směrů a žádné magnetické efekty nebudou hrát roli ani v malém objemu, ani v celém kusu kovu.

V kusu kovy vystavenému proměnnému mag. poli budeme pozorovat nárůst pohybu elektronů – Foucaultovy proudy – které jsou způsobeny elektrickým polem, které je neoddelitelně spojeno se změnou magnetického pole. Tyto proudy produkuje magnetický efekt, který bude působit proti změnám mag. pole. Podobné podmínky nastanou, pokud je kov náhle vystaven účinkům magnetického pole. Vyvolaný pohyb elektronů ovšem velmi rychle zmizí poté, co se magnetické pole ustálí, bez zanechání nějakých permanentních následků.

Doposud jsme předpokládali elektrickou a teplotní rovnováhu. Pokud ovšem nenastanou, elektrony se budou pohybovat v určitém směru a projeví se vliv magnetického pole na jejich pohyb, tzv. galvanomagnetický a termomagnetický jev.

Pokud jsou síly vycházející z magnetického pole kolmé na směr pohybu jednotlivých elektronů, pak nezmění jejich rychlost.

Galvanomagnetický efekt se projeví v homogenním kusu kovu o stejné teplotě vystavenému vlivu homogenního magnetického pole.

Pokud kovem prochází příčně ve směru osy x el. proud, poté se díky vlivu magnetického pole objeví potenciálový rozdíl mezi dvěma body se stejnou souřadnicí x , ale rozdílnou y – Hallův efekt. Mimo tohoto jevu magnetické pole způsobuje ještě změnu v elektrické vodivosti (klesá).

Pokud si atomy představujeme jako elastické koule, pak el. proud ve směru kladné osy x bude doprovázen el. polem ve směru záporné osy y . Elektrická vodivost pod vlivem mag. pole klesá.

Tyto výsledky však nejsou v souladu s experimenty. Pro některé kovy jako je bismut platí, ale pro jiné, jako je železo, má Hallův jev opačný směr a el. vodivost se s mag. polem zvyšuje.

Pro vysvětlení musíme upravit naše předpoklady a to tak, že vnější síly ovlivňují volné elektrony. V tomto případě dostáváme shodu jak se znaménkem Hallova jevu, tak s klesající vodivostí. Ovšem rozdíl teplot má opačné znaménko, než to, které dostaneme z výpočtů

Tohoto posledního problému se zbavíme, pokud se úplně opustíme Lorentzův předpoklad, že atomy a elektrony se chovají jako elastické koule, ale že mezi sebou interagují silami, které se mění se vzdáleností. Přítomnost mag. pole nebude mít žádný vliv na vodivost či přenos energie ve směru osy y .

Reference

[1] NIELSEN, J. Rud. *Niels Bohr: Collected Works*. Amsterdam: North-Holland, 1972, s. 291, 314, 332, 339, 340, 359, 367. ISBN 0-7204-1801-1.

[2] Katodové záření. *Techmania: edutorium* [online]. © 2008 [cit. 2012-11-17]. Dostupné z: http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=41746f6d6f76e12066797a696b61h&key=1046

[3] Plyn z hlediska molekulové fyziky: (pokročilejší metody). TOMSA, Jan. *Osobní stránka* [online]. 2009 [cit. 2012-11-17]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/jtomsa/maxwell.htm>