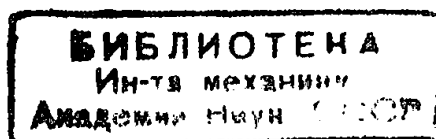


092
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Том 26

Вып. 2



ФЕВРАЛЬ 1954 г.

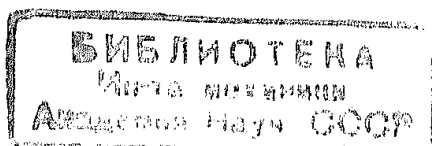
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Логунов и Я. П. Терлецкий. Ускорение заряженных частиц движущейся намагниченной средой	129
А. И. Губанов. Зонная теория одномерной модели жидкости	139
Э. И. Адирович и М. И. Подгорецкий. О взаимодействии микросистем с нулевыми колебаниями электромагнитного поля	150
А. С. Компанеев. Уравнения самосогласованного поля для ядра с учетом электростатических сил	153
М. И. Клингер. Исследование энергетического спектра электрона в ионном полупроводнике при наличии электрического и магнитного полей	159
М. И. Клингер. Исследование поляронного полупроводника при наличии электрического и магнитного полей	168
Е. А. Стрельцова. К вопросу о функциях распределения для систем с кулоновским взаимодействием	179
В. В. Чавчанидзе. О применении метода Маркова к задаче многократных потерь.	185
В. В. Чавчанидзе. Метод Маркова и задачи о флуктуациях энергетических потерь при кратных столкновениях	173
П. И. Кузнецов, Р. Л. Стратонович и В. И. Тихонов. Корреляционные функции в теории броуновского движения. Обобщение уравнения Фоккера — Планка	189
К. И. Нарбутт. Исследование рентгеновских спектров поглощения цинка в растворах	208
В. М. Генкин. Изучение субмикроскопических объектов по размытию рентгеновского луча	224
В. А. Кизель. Изучение структуры поверхности жидкости методом отражения света	228
Л. М. Биберман и И. А. Ковнер. К теории фотографического действия электронов	234
Н. П. Калабухов. Кратные центры и их роль во вторичных явлениях в кристаллах щелочно-галогидных солей	242
К. В. Шалимова и Н. С. Мендаков. Фотолуминесценция галогидных солей меди.	248

Письма в редакцию

И. Ш. Вашкидзе и Г. А. Чилашвили. Фотоэлектрическое расщепление ядра Li^6	254
М. И. Подгорецкий. К вопросу об остановке тяжелых отрицательных мезонов в фотоэмульсии	255



УСКОРЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ДВИЖУЩЕЙСЯ НАМАГНИЧЕННОЙ СРЕДОЙ

А. А. Логунов и Я. П. Терлецкий

Анализируется процесс ускорения заряженных частиц движущейся намагниченной межзвездной средой. Установлено, что приращение средней энергии частицы пропорционально средней энергии частицы только при не слишком больших энергиях. При тех же значениях, когда радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле превышает размер однородных участков магнитного поля, приращение средней энергии частицы убывает с ростом энергии.

В работе предсказывается экспоненциальный спад энергетического спектра для ионных компонент первичного космического излучения в области высоких энергий. Устанавливается, что обрыв спектра протонной компоненты первичного космического излучения происходит при меньших энергиях, чем обрыв спектра ионных компонент.

Введение

Ферми [1], опираясь на теоретические исследования Алфена [2], высказал предположение о том, что межзвездные облака, находящиеся в беспорядочном движении со скоростями порядка 30 км/сек., намагничены и что столкновения частиц космического излучения с этими облаками аналогичны столкновению легкой частицы с бесконечно тяжелой. Такое предположение дало возможность рассматривать движение частиц среди облаков как диффузию легкого газа через очень нагретый тяжелый газ, отдельными молекулами которого являются облака межзвездной среды [3, 4]. Процесс ускорения частиц в таком рассмотрении аналогичен процессу нагревания легкого газа тяжелым. В связи с тем что предположение Ферми о характере столкновения частиц с движущимися намагниченными облаками не обосновано для частиц малых энергий (10^9 — 10^{11} эВ) и заведомо неправильно для частиц высоких энергий, в настоящей статье мы проводим детальное рассмотрение процесса ускорения заряженных частиц движущейся намагниченной межзвездной средой при условии, что средняя плотность магнитной энергии сравнима со средней плотностью кинетической энергии среды. В том случае, когда плотность магнитной энергии намного меньше плотности кинетической энергии среды, рассматриваемый здесь процесс ускорения также имеет место, однако в этом случае более значительно ускорение, обусловленное вихревыми полями, индуцируемыми нарастающим общим магнитным полем [5].

Прежде чем приступить к анализу процесса ускорения частиц движущейся намагниченной средой, мы кратко остановимся на свойствах межзвездного газа.

1. Свойства межзвездной среды

Химический состав межзвездного газа аналогичен составу атмосфер звезд. Наиболее распространенным элементом является водород. Межзвездная среда находится в турбулентном движении. При этом, так

как скорость межоблачной среды (плотность около 0,1 частицы на 1 см³) достаточно велика по сравнению со скоростями облаков (в настоящее время считается, что скорость облаков порядка 5—7 км/сек.), то происходит непрерывный обмен энергией между облаками и разреженной средой [6]. В ряде теоретических работ было показано, что при турбулентном движении проводящей среды в ней индуцируется магнитное поле. Рост этого поля происходит до тех пор, пока плотность магнитной энергии не сравняется с плотностью кинетической энергии среды. Поэтому естественно считать, что во всем объеме Галактики в настоящее время существует магнитное поле напряженностью порядка 10⁻⁵ G. Существование этого поля необходимо допустить и из других соображений. Следуя [6], можно прийти к такой вероятной картине состояния межзвездного газа: часть его разрежена и простирается на большую высоту, а более плотные облака движутся вблизи галактической плоскости. Но так как скорость межоблачной среды (около 70 км/сек.) намного превышает скорость межзвездных облаков, то роль облаков в процессе ускорения частиц незначительна. Ускорение частиц в основном должно происходить в межоблачной среде. Однако рассмотрение ускорения частиц в разреженной межоблачной среде аналогично процессу нагревания легких частиц при прохождении их через нагретый «тяжелый» газ не обосновано, не говоря уже о том, что представление об отражении частиц при столкновении с намагниченным облаком не имеет места при достаточно больших энергиях, когда радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле становится сравнимым с размером неоднородности поля.

Описание свойств межзвездной среды было дано с той целью, чтобы привести пример условий, при которых естественно предполагать, что среда намагничена. Поэтому в дальнейшем, где это необходимо, мы будем говорить об ускорении в межзвездной среде, хотя для процесса ускорения необходимо лишь наличие движущейся среды.

2. Ускорение заряженных частиц движущейся намагниченной средой

Будем считать, что частица движется в движущейся намагниченной среде с совершенно произвольной конфигурацией магнитного поля. Уравнения движения частицы с зарядом Ze в этой среде имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{mv}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \right) &= \frac{Ze}{c} [\mathbf{vH}] - \frac{Ze}{c} [\mathbf{uH}], \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \right) &= - \frac{Ze}{c} \mathbf{v} [\mathbf{uH}], \end{aligned} \quad (1)$$

где $\mathbf{u}$ — скорость среды, $\mathbf{v}$ — скорость частицы, m — масса покоя частицы. Из этих уравнений легко получить следующее соотношение для энергии частицы E :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{(\mathbf{u}d\mathbf{v}/dt)}{c^2 - (\mathbf{u}\mathbf{v})} E. \quad (2)$$

Если поле скоростей движения намагниченной среды однородно в некоторой области, то

$$E' = E \left\{ \frac{c^2 - \mathbf{u}\mathbf{v}_0}{c^2 - \mathbf{u}\mathbf{v}_k} \right\}, \quad (3)^1$$

¹ Эта формула может быть легко получена также из формулы преобразования энергии и импульса от одной инерциальной системы координат к другой.

где E — энергия частицы в начальный момент времени, когда частица входит в данную область, E' — энергия частицы в момент времени, когда она выходит из данной области, v_0 — скорость частицы в начальный момент времени. Используя формулы преобразования скорости частицы от лабораторной системы координат к системе координат, где область с однородным полем скоростей находится в покое, получаем

$$E' = E \left\{ 1 + \frac{u(v'_k - v'_0)}{c^2 + uv'_0} \right\}, \quad (4)$$

где v'_k — скорость частицы в конечный момент времени, измеренная в движущейся системе координат.

В системе координат, движущейся вместе со средой, мы имеем только одно магнитное поле, которое в общем случае может быть совершенно произвольной конфигурации. Наличие магнитного поля совершенно произвольной структуры приведет к изменению направления движения частицы в системе координат, движущейся с намагниченной средой, а следовательно, вызовет изменение энергии частицы в сторону уменьшения или увеличения при прохождении через данную область. Предположим, что энергия частицы такова, что радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле намного меньше размера области, движущейся со скоростью u . Тогда при любой совершенно произвольной структуре магнитного поля в области, находящейся в общем потоковом движении, частица при движении будет навиваться на силовые линии магнитного поля. Движение частицы будет носить характер блуждания в данной области. После прохождения данной области частица отклонится от первоначального направления на углы θ'' , φ'' . Подсчитаем изменение энергии при прохождении через область намагниченной среды, находящейся в общем потоковом движении.

Учитывая, что (см. Математическое дополнение, А):

$$u\{v'_k - v'_0\} = -uv'_0 \left\{ 2 \cos \Omega_H \sin^2 \frac{\theta''}{2} + \sin \Omega_H \sin \theta'' \cos \varphi'' \right\},$$

получим, подставляя это выражение в формулу (4),

$$E' = E \left\{ 1 - \frac{uv'_0(2 \cos \Omega_H \sin^2 (\theta''/2) + \sin \Omega_H \sin \theta'' \cos \varphi'')}{c^2 + uv'_0 \cos \Omega_H} \right\}, \quad (5)$$

где Ω_H — угол между направлением скорости частицы, входящей в данную область, и скоростью среды, измеренный в системе координат, связанной со средой. Усредняя формулу (5) по случайно изменяющейся величине угла φ'' , получим

$$E' = E \left\{ 1 - \frac{2uv'_0 \cos \Omega_H \sin^2 (\theta''/2)}{c^2 + uv'_0 \cos \Omega_H} \right\}. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что если частица движется таким образом, что $\cos \Omega_H < 0$ (встречные столкновения), то при отклонении на любой угол частица получит некоторый прирост энергии, вычисляемый по формуле (6). Если частица входит в движущийся участок среды таким образом, что $\cos \Omega_H > 0$, то отклонение частицы приводит к уменьшению ее энергии.

Формула (6) была получена в предположении, что энергия частицы E такова, что радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле намного меньше области, находящейся в общем потоковом движении,

ибо только в этом случае можно говорить о блуждании частицы в данной области. Так как $v_0 \cos \Omega_n = v_z''$ (см. рис. 1 и Математическое дополнение, А), где $v_z'' = \frac{v_z - u}{1 - uv_z/c^2}$, то формула (6) может быть записана в виде:

$$E' = E \left\{ 1 - 2u \sin^2 \frac{\theta''}{2} \frac{v_z - u}{c^2 - u^2} \right\} \quad (7)$$

или

$$E' = E \left\{ 1 - 2u \sin^2 \frac{\theta''}{2} \frac{v_0 \cos \Omega - u}{c^2 - u^2} \right\}, \quad (8)$$

где Ω — угол между направлением скорости движения среды и скоростью частицы, измеренный в лабораторной системе координат. Если считать, что функция распределения частиц по скоростям имеет вид $F(v_0)$, где v_0 — абсолютная скорость частицы, то формулу (8) можно усреднить, учитывая вероятность того или иного столкновения:

$$\Delta \bar{E} \approx \bar{E} \frac{2u^2 \sin^2 (\theta''/2)}{c^2 - u^2}.$$

Так как $u \ll c$, а при блуждании частицы угол θ'' можно рассматривать случайным, то будем иметь окончательно следующую формулу прироста энергии частицы при прохождении через область намагниченной

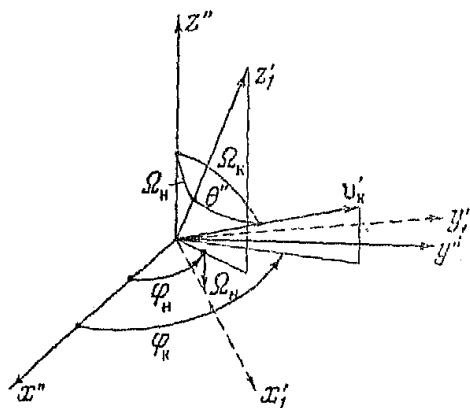


Рис. 1

среды, находящейся в общем потоковом движении,

$$d\bar{E} \approx a \bar{E}, \quad a = \overline{u^2}/c^2, \quad (9)$$

где $\overline{u^2}$ — среднее от квадрата скорости среды. Но так как среднее время прохождения частицы через область равно τ , то имеем

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\overline{u^2}}{c^2} \right) \bar{E}. \quad (10)$$

Формула (10) совпадает с формулой Ферми, полученной на основании представления об отражении частиц при столкновении с намагниченным облаком. Здесь же она получена на основании представления о блуждании частиц в движущейся намагниченной среде. Как мы выше указывали, такое представление законно, если энергия частицы такова, что радиус кривизны траектории частицы намного меньше размеров областей, находящихся в потоковых движениях. При тех же энергиях, когда последнее условие не выполняется, необходимо исследовать процесс ускорения заряженных частиц, не прибегая к представлению о блуждании частиц.

Чтобы рассмотреть процесс ускорения заряженных частиц движущейся намагниченной средой, мы разобьем все поле скоростей движения среды на участки с однородным магнитным полем и однородным полем скоростей. Тогда движение частицы можно рассматривать как переход ее из одной однородной области в другую. Такое представление позволяет провести анализ процесса ускорения одновременно как в области малых энергий частиц, так и в области высоких энергий.

Рассматривая движение частицы в области с однородным магнитным полем и однородным полем скоростей, мы можем, используя уравнения движения частицы в однородном магнитном поле, вычислить величину

$$u\{\mathbf{v}'_k - \mathbf{v}'_0\}.$$

Этот расчет может быть легко проведен (см. Математическое дополнение, Б) и дает следующее:

$$u(\mathbf{v}'_k - \mathbf{v}'_0) = Av'_{z''} + Bv'_{y''} + Cv'_{x''},$$

где

$$A = -2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin^2 \theta',$$

$$B = 2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \theta' \sin \varphi' - 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \varphi',$$

$$C = 2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \theta' \cos \varphi' + 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \sin \varphi'$$

(ω — ларморовская частота).

Используя формулы преобразования

$$v'_{z''} = \frac{v_z - u}{1 - (uv_z/c^2)}; \quad v'_{y''} = v_y \frac{\sqrt{1 - (u^2/c^2)}}{1 - (uv_z/c^2)}; \quad v'_{x''} = v_x \frac{\sqrt{1 - (u^2/c^2)}}{1 - (uv_z/c^2)},$$

получим, пользуясь формулой (4),

$$E' = E \left\{ 1 + A \frac{v_z - u}{c^2 - u^2} + B \frac{v_y}{c^2 \sqrt{1 - u^2/c^2}} + C \frac{v_x}{c^2 \sqrt{1 - u^2/c^2}} \right\}$$

или

$$E' = E \left\{ 1 + A \frac{v_0 \cos \Omega - u}{c^2 - u^2} + B \frac{v_0 \sin \Omega \sin \varphi}{c^2 \sqrt{1 - u^2/c^2}} + C \frac{v_0 \sin \Omega \cos \varphi}{c^2 \sqrt{1 - u^2/c^2}} \right\}. \quad (11)$$

Если функция распределения частиц по скоростям имеет вид $F(v_0)$, где v_0 — абсолютная скорость частицы, то, усредняя формулу (11) при помощи функции распределения

$$\frac{1}{4\pi} F(v_0) v_0^2 dv_0 \sin \Omega d\Omega d\varphi,$$

получим

$$d\bar{E} = \frac{2u^2 \sin^2 \theta'}{c^2 - u^2} E \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \quad (12)$$

или, учитывая, что $u \ll c$,

$$d\bar{E} \approx 2 \frac{u^2}{c^2} E \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin^2 \theta',$$

где²

$$\omega = \frac{ZceH}{E}.$$

² В выражении для ларморовской частоты мы пренебрегли изменением энергии частицы и напряженности магнитного поля при переходе от движущейся системы координат к лабораторной.

Из этой формулы видно, что частица при прохождении через движущуюся намагниченную среду получит некоторый прирост энергии, если только направление поля не совпадает с направлением движения среды.

Проведем анализ формулы (12) для двух крайних случаев.

а) Если энергия частицы такова, что радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле намного меньше размера однородных участков магнитного поля $R_k \ll L$, то частица в каждом из участков может сделать несколько оборотов. Но так как время пребывания частицы в том или ином участке однородного магнитного поля различно, то, усредняя формулу (9) по времени пребывания частицы в магнитном поле, получим

$$d\bar{E} \approx \bar{E} \left\{ \frac{\bar{u}^2}{c^2} \overline{\sin^2 \theta'} \right\}. \quad (13)$$

Если среднее время пребывания частицы в однородном участке магнитного поля равно τ , то

$$\frac{d\bar{E}}{dt} \approx \bar{E} \left(\frac{u}{c} \right)^2 \frac{\overline{\sin^2 \theta'}}{\tau}. \quad (14)$$

При получении формулы (13) мы провели усреднение как по углу θ' , так и по скорости движения среды. Формула (14) совпадает с формулой, полученной из представления о блуждании частицы в данной области. Совпадение вполне естественно, ибо при выводе формулы (14) мы предполагали, что энергия частицы невелика, так как только в этом случае можно считать, что частица при движении в однородном магнитном поле навивается на магнитные силовые линии, а это обстоятельство как раз является необходимым для представления о блуждании частицы.

б) Если энергия частицы такова, что радиус кривизны траектории частицы в магнитном поле намного больше размера области с однородным магнитным полем и полем скоростей ($R_k \gg L$), то формула (12) принимает следующий вид:

$$d\bar{E} \approx \frac{\overline{Z^2 e^2 u^2 H^2}}{E} \tau^2,$$

где τ — среднее время пребывания частицы в однородном участке магнитного поля. Отсюда легко получить

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{\overline{Z^2 e^2 u^2 H^2}}{E} \tau. \quad (15)$$

Из формулы (15) легко видеть, что приращение средней энергии частицы тем сильнее, чем выше заряд частицы. Это обстоятельство объясняется тем, что траектория частицы данной энергии искривляется в магнитном поле тем сильнее, чем выше Z . Так как в первичной компоненте космического излучения присутствуют ядра атомов с малым порядковым номером, то можно считать, что $Z \sim A/2$, а следовательно, формула (15) для $A \geq 4$ принимает вид

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{\overline{A^2 e^2 u^2 H^2}}{4E} \tau. \quad (16)$$

На основании формулы (16) можно вывести характер убывания энергетического спектра первичного космического излучения в интервале высоких энергий ($10^{17} - 10^{18} \text{eV}$), если предположить, что поглощение

частиц первичного космического излучения межзвездной средой происходит по экспоненциальному закону $\exp(-t/T)$, где T — среднее время жизни частицы с атомным весом A .

Сделаем несколько замечаний относительно спада спектра протонной и ионных компонент. Ферми, используя закон изменения средней энергии частицы, аналогичный формуле (14), а также учитывая, что среднее время жизни ионов тем меньше, чем выше A , установил, что спектр ионных компонент будет убывать тем сильнее, чем больше A . Такое заключение, однако, противоречит экспериментальным данным о протонной компоненте и компоненте гелия. С другой стороны, рассмотрение Ферми заведомо не справедливо для области высоких энергий, ибо ускорение частиц в этом интервале энергий происходит не по формуле (14), а согласно закону, определяемому соотношением (16). Так как степень ускорения частиц тем сильнее, чем больше A , и тем слабее, чем выше энергия, то поглощение будет тем сильнее, чем выше энергия частицы. Но так как поглощение происходит по экспоненциальному закону, то можно говорить об обрыве энергетического спектра частиц в области высоких энергий. Легко также видеть, что обрыв спектра протонной компоненты происходит при меньших энергиях, чем обрыв спектра ионных компонент. Энергия, свыше которой начинается сильное спадание спектра той или иной компоненты, может быть определена по формуле

$$E_{\text{кр}} \sim (\alpha T_{\text{п}})^{1/2} A^{3/2},$$

где $\alpha = e^2 u^2 H^2 \tau$, $T_{\text{п}}$ — среднее время жизни протонов. Имеются веские указания на то, что степенной характер энергетического спектра первичного космического излучения продолжается до $10^{17} - 10^{18}$ eV [7]. Если предположить, что энергетический спектр протонов обрывается при энергии порядка 10^{18} eV, то можно оценить величину α , характеризующую степень ускорения частиц. Расчет приводит к значению $\alpha \sim 10^{-5}$ сек $^{-1}$.

Если предположить, что ускорение частиц в основном происходит в межзвездной среде, то можно оценить размер максимальных областей с однородным магнитным полем, находящихся в потоковом движении. Вычисления дают L порядка 10^{20} см. Таким образом для объяснения наличия частиц первичного космического излучения с энергиями порядка 10^{18} eV необходимо допустить, что в межзвездной среде происходит перемещение областей $L \sim 10^{20}$ см со скоростями порядка 70 км/сек.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ДОПОЛНЕНИЕ

А. Направление вектора $\mathbf{v}'_k$ в системе координат (x'_1, y'_1, z'_1) определяется углами θ'' , φ'' , а в системе координат (x'', y'', z'') углами Ω_k , φ_k . Направление вектора $\mathbf{v}'_0$ в системе координат (x'', y'', z'') определяется углами Ω_0 , φ_0 . Направление оси z'_1 совпадает с направлением вектора $\mathbf{v}'_0$.

Переход от системы координат (x'', y'', z'') к системе координат (x'_1, y'_1, z'_1) может быть осуществлен следующим путем (рис. 1):

а) Вращение вокруг оси z'' на угол φ_k приводит к совмещению оси y'' с осью y'_1 .

б) Вращение вокруг нового положения оси y'' на угол Ω_k приводит к совмещению оси z'' с осью z'_1 .

Оси Ox'' , Oy'' , Oy' лежат в одной плоскости. Отсюда легко получить, что

$$\cos \Omega_k = \cos \Omega_0 \cos \theta'' - \sin \Omega_0 \sin \theta'' \cos \varphi'',$$

а следовательно,

$$\begin{aligned} u \{ \mathbf{v}'_K - \mathbf{v}'_0 \} &= -u v'_0 \{ \cos \Omega_K - \cos \Omega_K \} = \\ &= -u v'_0 \left\{ 2 \sin^2 \frac{\theta''}{2} \cos \Omega_K + \sin \Omega_K \sin \theta'' \cos \varphi'' \right\}. \end{aligned}$$

Б. В системе координат, связанной с движущейся средой, введем две системы координатных осей, причем у одной ось z'' совпадает с направлением скорости среды, а у другой ось z' совпадает с направлением магнитного поля данного участка среды. Направление магнитного поля в системе координат (x'', y'', z'') определяется координатами θ' , φ' . Расположение осей x' и y' выберем таким образом, чтобы переход от системы координат (x'', y'', z'') к системе координат (x', y', z') удовлетворял следующим условиям (рис. 2):

а) Вращение вокруг оси z'' на угол φ' приводит к совмещению оси y'' с осью y' .

б) Вращение вокруг нового положения оси y'' на угол θ' приводит к совмещению оси z'' с осью z' .

Направление скорости частицы в системе координат (x'', y'', z'') определяется углами Ω_K , φ_K , а в системе координат (x', y', z') — углами θ_K , α_K .

Если направление скорости частицы в начальный момент времени в системе координат (x', y', z') определяется углами θ_K и α_K , то проекции скорости частицы в момент времени t_K в этой же системе координат определяются по формулам:

$$v'_{x'} = v'_0 \sin \theta_K \cos (\omega t - \alpha_K);$$

$$v'_{y'} = -v'_0 \sin \theta_K \sin (\omega t - \alpha_K);$$

$$v'_{z'} = v'_0 \cos \theta_K.$$

На основании этих формул легко вычислить выражение $u \{ \mathbf{v}'_K - \mathbf{v}'_0 \}$, входящее в формулу (4). Действительно:

$$u \{ \mathbf{v}'_K - \mathbf{v}'_0 \} = u \{ v'_{z''_K} - v'_{z''_0} \},$$

где $v'_{z''_K}$ равно

$$v'_{z''_K} = v'_{x'_K} \cos (x', z'') + v'_{y'_K} \cos (y', z'') + v'_{z'_K} \cos (z', z''),$$

но

$$\cos (x', z'') = -\sin \theta'; \quad \cos (y', z'') = 0; \quad \cos (z', z'') = \cos \theta'.$$

Тогда

$$v'_{z''_K} = -v'_0 \sin \theta' \sin \theta_K \cos (\omega t_K - \alpha_K) + v'_0 \cos \theta' \cos \theta_K;$$

$$v'_{z''_0} = -v'_0 \sin \theta' \sin \theta_K \cos \alpha_K + v'_0 \cos \theta' \cos \theta_K,$$

откуда

$$u \{ \mathbf{v}'_K - \mathbf{v}'_0 \} = 2u v'_0 \sin \theta' \sin^2 \frac{\omega t_K}{2} \sin \theta_K \cos \alpha_K -$$

$$- 2u v'_0 \sin \theta' \sin \frac{\omega t_K}{2} \cos \frac{\omega t_K}{2} \sin \theta_K \sin \alpha_K.$$

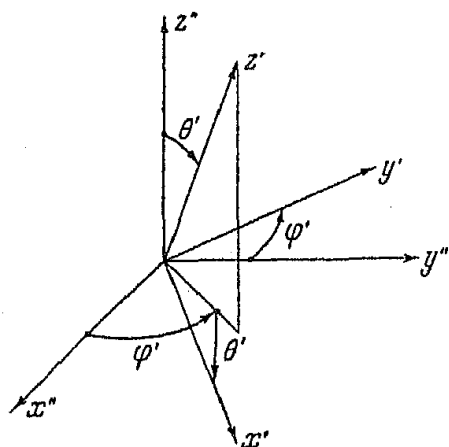


Рис. 2

Учитывая, что

$$\cos \theta_k = \cos \Omega_H \cos \theta' + \sin \Omega_H \sin \theta' \cos (\varphi' - \varphi_H) \quad (\text{рис. 3});$$

$$\cos (x', v'_0) = -\sin \theta' \cos \Omega_H + \cos \theta' \sin \Omega_H \cos (\varphi' - \varphi_H), \quad (\text{рис. 4})$$

$$\cos (y', v'_0) = \sin \Omega_H \sin (\varphi_H - \varphi'); \quad (\text{рис. 5})$$

$$\cos (x', v'_0) = \sin \theta_k \cos \alpha_k,$$

$$\cos (y', v'_0) = \sin \theta_k \sin \alpha_k,$$

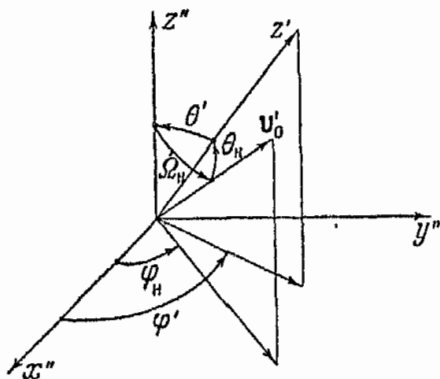


Рис. 3

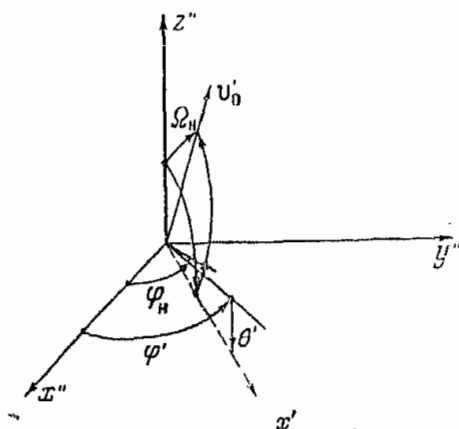


Рис. 4

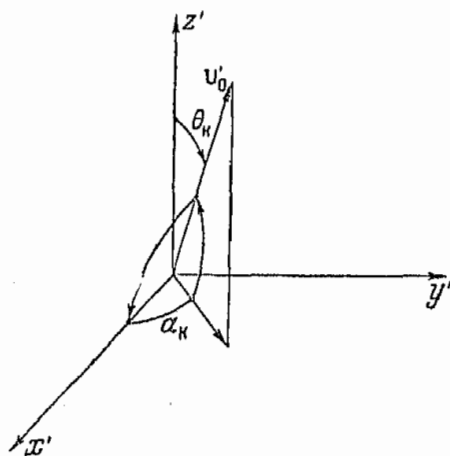


Рис. 5

получим

$$\begin{aligned} u \{ \mathbf{v}'_k - \mathbf{v}'_0 \} = & 2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \left\{ -v'_0 \cos \Omega_H \sin^2 \theta' + \right. \\ & + v'_0 \sin \Omega_H \sin \theta' \cos \theta' \cos \varphi' \cos \varphi_H + v'_0 \sin \Omega_H \sin \theta' \cos \theta' \sin \varphi' \sin \varphi_H \left. \right\} + \\ & + 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' v'_0 \sin \Omega_H \sin \varphi' \cos \varphi_H - \\ & - 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' v'_0 \sin \Omega_H \cos \varphi' \sin \varphi_H. \end{aligned}$$

Но так как

$$v'_{z''} = v'_0 \cos \Omega_H; \quad v'_{x''} = v'_0 \sin \Omega_H \cos \varphi_H; \quad v'_{y''} = v'_0 \sin \Omega_H \sin \varphi_H,$$

то

$$u \{v'_k - v'_0\} = A v'_{z''} + B v'_{y''} + C v'_{x''};$$

$$A = -2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin^2 \theta';$$

$$B = 2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \theta' \sin \varphi' - 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \varphi',$$

$$C = 2u \sin^2 \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \cos \theta' \cos \varphi' + 2u \sin \frac{\omega t_k}{2} \cos \frac{\omega t_k}{2} \sin \theta' \sin \varphi'.$$

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
23 июля 1953 г.

Литература

- [1] E. Fermi. Phys. Rev., 75, 1169, 1949. — [2] H. Alfven. Nature, 150, 405, 1942. — [3] Я. П. Терлецкий. ЖЭТФ, 19, 1059, 1949. — [4] Я. П. Терлецкий и А. А. Логунов. ЖЭТФ, 21, 567, 1951. — [5] А. А. Логунов и Я. П. Терлецкий. Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 119, 1953. — [6] С. Б. Пикельнер. ДАН СССР, 88, 229, 1953. — [7] Г. Т. Зацепин, И. Л. Розенталь, Л. И. Сарычева, Г. Б. Христиансен и Л. Х. Эйдус. Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 39, 1953.

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ

А. И. Губанов

Методами квантовой механики рассмотрено поведение электрона в поле одномерной цепочки атомов. Путем решения уравнения Шредингера в деформированной координатной шкале показано, что при исчезновении дальнего порядка в расположении атомов, т. е. при «плавлении» цепочки, энергетический спектр электрона сохраняет зонную структуру, только края зон несколько смещаются. Этот вывод находится в соответствии с установленным на опыте положением, что электропроводность металлов и полупроводников не меняется существенно при плавлении, если не меняется ближний порядок в расположении атомов.

1. Введение

По современным представлениям энергетический спектр электронов в твердом теле состоит из ряда разрешенных зон, разделенных разрывами. Такая зонная теория позволила правильно объяснить целый ряд физических явлений, в частности электропроводность металлов и полупроводников и различие в температурном ходе ее. Теоретически наличие зон доказывается при квантово-механическом расчете движения электрона в строго периодическом самосогласованном поле. Таким образом зонный энергетический спектр обычно связывается с кристаллической структурой твердого тела, с наличием дальнего порядка в расположении атомов тела.

В свете изложенных представлений непонятны следующие факты. При плавлении металлы сохраняют металлический тип проводимости, а величина электропроводности меняется незначительно.

Блум, Мокровский и Регель [1] изучали изменение электропроводности ряда полупроводников при плавлении и установили, что характер электропроводности полупроводника не меняется, если только при плавлении не изменяются координационное число и среднее расстояние между атомами, т. е. ближний порядок. Следует заметить, что проводимость полупроводников особенно чувствительна к изменению зонной структуры. В работе [2] исследовалось поглощение света в аморфном и кристаллическом селене и установлено, что край полосы поглощения в аморфном и кристаллическом селене лежит приблизительно при одинаковых длинах волн около $6120 \text{ \AA}$, что соответствует равной ширине запретных зон ($2,05 \text{ eV}$). Отметим, что средние расстояния между атомами в аморфном и кристаллическом селене одинаковы, т. е. ближний порядок не нарушается при аморфизации, исчезает лишь дальний порядок.

Все указанные факты говорят в пользу соображений, высказанных Иоффе [3] о том, что та или иная зонная структура энергетического спектра связана не с дальним, а с ближним порядком расположения атомов в теле.

В настоящей работе делается попытка теоретически доказать это положение в простейшем случае, а именно для одномерной модели — цепочки атомов. Предполагается, что вначале атомы расположены периодически и, следовательно, спектр электрона имеет зонную струк-

туру. Затем дальний порядок в расположении атомов нарушается полностью, но так, что расстояния между ближайшими соседями меняются лишь незначительно. При этом в уравнении Шредингера появляются возмущающие члены. Доказывается, что эти возмущающие члены не уничтожают зонного характера спектра, но лишь немного смещают зоны.

Здесь можно возразить, что в природе не существует одномерной жидкости, однако следует вспомнить, что зонная структура впервые была доказана для одномерного случая, и в дальнейшем развитии теории одномерная модель не раз позволяла исследовать реальные физические явления. На одномерной модели, например, были открыты поверхностные уровни Тамма [4]. Поэтому можно надеяться, что и рассматриваемая здесь одномерная модель жидкости позволит теоретически исследовать некоторые электронные свойства реальных трехмерных жидкостей.

2. Механизм «плавления» в одномерной модели

Рентгенографические и электронографические исследования показывают, что хотя жидкость и не имеет правильной кристаллической структуры, — дальнего порядка в расположении атомов, связанных с определенными узлами решетки, — но в ней имеется ближний порядок, т. е. относительные расположения соседних атомов приблизительно одинаковы. Каким образом дальний порядок может исчезнуть при сохранении ближнего порядка, легче всего понять на примере одномерной модели.

Пусть первоначально имеется одномерный кристалл — цепочка из G атомов, находящихся на равных расстояниях друг от друга. При этом пока существуют лишь малые нарушения дальнего порядка, связанные, например, с тепловыми колебаниями решетки, $(N+1)$ -й атом находится от первого атома на расстоянии $Na + y$, где $y \ll a$, и так для любого N . При плавлении расстояния между каждой парой соседних атомов слегка изменяются и будут равны $a(1 + \epsilon\gamma)$, где $\epsilon \ll 1$ — постоянный параметр, характеризующий степень малого нарушения ближнего порядка. γ имеет свое значение для каждой пары соседних атомов и носит случайный характер; это величина типа ошибки при измерениях или скачка броуновской частицы, так как малые изменения расстояний между атомами при плавлении носят случайный статистический характер.

Мы примем, что при плавлении не происходит расширения или сжатия, так как однородная деформация цепочки не вносит ничего принципиально нового. В этом случае среднее значение γ равно нулю. Естественнo предположить, что вероятность значений γ задается нормальным распределением (распределением Гаусса). Нормируем это распределение так, чтобы средний квадрат был равен единице:

$$\overline{\gamma^2} = 1. \quad (1)$$

Гауссово распределение допускает и большие значения γ , т. е. значительные нарушения ближнего порядка, но вероятность их мала, так что такие нарушения будут встречаться очень редко.

Расстояние $(N+1)$ -го атома от первого атома после плавления равно $Na + y$, где y — сумма N значений γ , умноженная на ϵa . На основании теоремы Ляпунова распределение суммы N случайных величин с увеличением N стремится к нормальному распределению. Учитывая, что $\overline{\gamma} = 0$, а $\overline{\gamma^2} = 1$, получаем следующую плотность вероятности для величины Γ_N — суммы N значений γ ([5], стр. 211):

$$f(\Gamma_N) = \frac{1}{V_{2\pi N}} e^{-\Gamma_N^2/2N} \quad (N \rightarrow \infty). \quad (2)$$

Отсюда среднее квадратичное значение y равно

$$V_{\overline{y^2}} = \varepsilon a V_N \quad (3)$$

([5], стр. 134).

Если $N > 1/\varepsilon^2$, то $V_{\overline{y^2}}$ становится большим постоянной решетки, т. е. вероятность нахождения $(N+1)$ -го атома размазана по области, превышающей постоянную решетки, — дальний порядок исчезает. Таким образом накопление малых нарушений ближнего порядка приводит к полному исчезновению дальнего порядка на расстояниях a/ε^2 . Из формулы (3) следует также, что существенное нарушение дальнего порядка имеет место только при условии, что число атомов основной области

$$G \gg 1/\varepsilon^2. \quad (4)$$

В дальнейшем мы будем считать G очень большим, но конечным числом.

До плавления потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле цепочки атомов описывалась некоторой периодической кривой $V(x)$ с периодом a . При плавлении эта кривая испытывает искажения двух родов. Во-первых, все минимумы и максимумы кривой смещаются в горизонтальном направлении (вдоль оси x) в соответствии со смещениями атомов; можно сказать, что каждая точка потенциальной кривой смещается вдоль оси x на величину y , введенную выше. Во-вторых, благодаря изменению расстояний между ближайшими атомами высота минимумов и максимумов кривой изменяется, каждая точка кривой смещается в вертикальном направлении (вдоль оси V) на величину ΔV , которая мала вследствие малости ε и носит случайный характер, как и y .

Легко видеть, что искажения второго рода не уничтожают периодичности потенциала, но лишь вводят малые добавки потенциальной энергии к периодическому полю, что можно легко учесть обычной теорией возмущений. Поэтому мы не будем принимать во внимание эти искажения, а учтем лишь искажения первого рода, которые действительно ведут к уничтожению периодичности $V(x)$; при заданных значениях x они вызывают сильные изменения потенциала, в некоторых точках минимум заменяется на максимум, и наоборот.

Но если деформировать координатную шкалу соответственно деформации цепочки атомов при плавлении и горизонтальным смещениям точек потенциальной кривой, т. е. ввести координату ξ посредством соотношения

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{(1+\varepsilon y)}, \quad (5)$$

то потенциальная энергия электрона оказывается периодической функцией ξ .

3. Волновое уравнение в деформированной координатной шкале

Метод расчета заключается в том, что волновое уравнение для электрона решается в деформированной координатной шкале ξ , в которой потенциальная энергия электрона является периодической функцией.

Вследствие теплового движения атомы «жидкой» цепочки с течением времени смещаются, при этом изменяется потенциальная кривая и шкала координаты ξ . Однако, ввиду того что движение тяжелых частиц — атомов — происходит значительно медленнее, чем движение электронов, задачу можно решать в адиабатическом приближении, т. е. рассчитать волновые функции электрона для некоторого мгновенного расположения атомов, считая их неподвижными. В этом случае можно воспользоваться стационарным уравнением Шредингера, которое в декартовой координате x имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi, \quad (6)$$

где, как обычно, $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π , m — масса электрона, E — его полная энергия, ψ — волновая функция.

Если перейти к координате ξ , пользуясь соотношением (5), и разложить получающийся оператор по степеням ϵ , уравнение Шредингера принимает вид

$$\hat{H}\psi = E\psi; \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \epsilon \hat{W} + \epsilon^2 \hat{w} + \dots, \quad (7)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + V(\xi), \quad (8)$$

$$\hat{W} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\gamma \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{d\gamma}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \right); \quad \hat{w} = -\frac{3\hbar^2}{2m} \left(\gamma^2 \frac{d^2}{d\xi^2} + \gamma \frac{d\gamma}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \right). \quad (9)$$

Оператор $\hat{H}_0$ считаем основным, а остальные два члена возмущением.

Операторы $\hat{W}$ и $\hat{w}$ не являются самосопряженными, что должно быть учтено при оценке их матричных элементов. Оператор $\hat{H}$ в целом самосопряженный, если учесть при вычислении его матричных элементов множитель ортогональности $dx/d\xi$, поскольку координата ξ не является обычной декартовой координатой. Так как $V(\xi)$ — периодическая функция, решение невозмущенного уравнения $\hat{H}_0\psi = E\psi$ есть известное решение задачи об электроны в периодическом поле. Энергетический спектр невозмущенной задачи состоит из ряда разрешенных квазинепрерывных зон, состоящих из G уровней (по числу атомов в цепочке) каждая, разделенных запрещенными зонами. Собственные значения энергии обозначим E_{nh}^0 , где индекс n означает номер зоны, а k — номер уровня в зоне. Каждому собственному значению соответствует блоховская волновая функция:

$$\psi_{nh}^0 = u_{nh} \exp(iq_k \xi). \quad (10)$$

Здесь u_{nh} — модулированная функция с периодом решетки, $k = 1, 2, \dots, G$; q_k — волновое число электрона.

Решение возмущенной задачи можно искать в виде линейной комбинации от полной системы собственных функций невозмущенного уравнения:

$$\psi(\xi) = \sum_{n, k} c_{nh} \psi_{nh}^0(\xi), \quad (11)$$

причем, как известно из теории возмущений, коэффициенты разложения c_{nh} определяются из системы уравнений:

$$(E_{nh}^0 + \epsilon W_{nh, nh} + \epsilon^2 w_{nh, nh} - E) c_{nh} + \sum_{n'k' \neq nh} (\epsilon W_{nh, n'k'} + \epsilon^2 w_{nh, n'k'}) c_{n'k'} = 0, \quad (12)$$

где n и k пробегает все возможные значения; $W_{nk, n'k'}$ и $\mathcal{W}_{nk, n'k'}$ — матричные элементы соответствующих операторов возмущения. Заметим, что пока не сделано никаких предположений о малости возмущения.

Невозмущенные собственные функции нормированы к единице, так что

$$\int_0^L |\psi_{nk}^0|^2 d\xi = 1, \quad (13)$$

где $L = Ga$ — длина цепочки по шкале ξ .

4. Оценка матричных элементов возмущения

Для выяснения применимости метода последовательных приближений, обычно используемого в теории возмущений, оценим величину матричных элементов возмущения. Из вывода уравнения (12) следует, что матричные элементы должны быть вычислены с множителем ортогональности функций нулевого приближения, в данном случае равным единице.

Учитывая (9) и (10), получаем следующие выражения:

$$W_{nk, n'k'} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L u_{nk}^* [2\gamma (u_{n'k'}'' + 2iq_k' u_{n'k'}' - q_k'^2 u_{n'k'}) + \gamma' (u_{n'k'}' + iq_k' u_{n'k'})] \exp \{i(q_k' - q_k)\xi\} d\xi, \quad (14)$$

$$\mathcal{W}_{nk, n'k'} = -\frac{3\hbar^2}{2m} \int_0^L u_{nk}^* [\gamma^2 (u_{n'k'}'' + 2iq_k u_{n'k'}' - q_k^2 u_{n'k'}) + \gamma\gamma' (u_{n'k'}' + iq_k u_{n'k'})] \exp \{i(q_k' - q_k)\xi\} d\xi. \quad (15)$$

Штрихи у u и γ означают дифференцирование по ξ .

По своему физическому смыслу γ имеет определенное постоянное значение в пределах каждого периода цепочки; следовательно, величины γ , γ^2 и γ' (последнее определяется через конечные разности) можно вынести за знак интеграла, взятого по одному периоду цепочки. Поэтому, разбивая интегралы от нуля до L на сумму интегралов по элементарным ячейкам, выражения (14) и (15) можно переписать в виде

$$W_{nk, n'k'} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2 \sum_{l=1}^G \gamma_l K_l + 4iq_k' \sum_{l=1}^G \gamma_l J_l - 2q_k'^2 \sum_{l=1}^G \gamma_l I_l + \sum_{l=1}^G \gamma_l' J_l + iq_k' \sum_{l=1}^G \gamma_l' I_l \right), \quad (16)$$

$$\mathcal{W}_{nk, n'k'} = -\frac{3\hbar^2}{2m} \left(\sum_{l=1}^G \gamma_l^2 K_l + 2iq_k' \sum_{l=1}^G \gamma_l^2 J_l - q_k'^2 \sum_{l=1}^G \gamma_l^2 I_l + \sum_{l=1}^G \gamma_l \gamma_l' J_l + iq_k' \sum_{l=1}^G \gamma_l \gamma_l' I_l \right), \quad (17)$$

где

$$I_l = \int_{a(l-1)}^{al} u_{nk}^* u_{n'k'} \exp \{i(q_k' - q_k)\xi\} d\xi;$$

$$J_l = \int_{a(l-1)}^{al} u_{nh}^* u'_{n'k'} \exp \{i(q_{k'} - q_k) \xi\} d\xi;$$

$$K = \int_{a(l-1)}^{al} u_{nh}^* u''_{n'k'} \exp \{i(q_{k'} - q_k) \xi\} d\xi, \quad (18)$$

γ_l и γ'_l — значения γ и γ' в l -й ячейке.

Поскольку в выражения для $W_{nh, n'k'}$ и $w_{nh, n'k'}$ входит случайная величина γ , эти матричные элементы нельзя вычислить точно, но можно определить распределение вероятности их значений, пользуясь для вычисления сумм теоремой Ляпунова. Произведение случайных знакопеременных величин γ_l или γ'_l на любые функции, в данном случае на K_l , J_l и I_l , дает также случайные знакопеременные величины, поэтому члены всех сумм в выражении (16) и двух последних сумм в (17) — знакопеременны. Знакопеременность членов первых трех сумм в формуле (17) обеспечивается множителями $\exp \{i(q_{k'} - q_k) \xi\}$ в выражениях для K_l , J_l и I_l . Следовательно, среднее значение всех сумм, а значит, и матричных элементов равно нулю.

Исключение составляют первые три суммы, входящие в выражение для диагональных матричных элементов оператора $\hat{w}$, члены которых знакопостоянны. Благодаря периодичности функций u_{nh} интегралы (18) при $k = k'$ (т. е. входящие в диагональные матричные элементы) не зависят от l ; обозначим их без индекса I , J и K . Из условия нормировки функций ψ_{nh}^0 (13) получаем, что $I = 1/G$. Для оценки J и K интегрируем их по частям, учитывая периодичность функций u и то, что по порядку величины $|u'| \approx |u|/a$. В результате имеем

$$J = \int_0^a u_{nh}^* u'_{nh} d\xi = - \int_0^a u_{nh}^* u_{nh} d\xi \approx 0;$$

$$K = \int_0^a u_{nh}^* u''_{nh} d\xi = - \int_0^a |u'_{nh}|^2 d\xi \approx - \frac{1}{Ga^2}.$$

Следовательно, если учесть нормировку функции γ [формула (1)], то среднее значение диагонального матричного элемента оператора $\hat{w}$ оказывается равным

$$\overline{w}_{nh, nh} = \frac{3\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} + q_h^2 \right). \quad (19)$$

Оценки, аналогичные произведенным для I и K , можно сделать также и для I_l , J_l и K_l . При этом, вследствие ортогональности волновых функций с различными k , I_l и K_l по модулю будут меньше, чем I и K . Зато J_l уже не равно нулю, как J . Можно положить

$$|I_l| = \alpha_{kk'} / G, \quad |K_l| \approx \alpha_{kk'} / Ga^2, \quad |J_l| \approx \beta_{kk'} / Ga,$$

где $\alpha_{kk'}$ и $\beta_{kk'}$ — множители, меньшие единицы и зависящие главным образом от разности $k - k'$. При $k = k'$, стремящейся к нулю, $\alpha_{kk'}$ стремится к единице, а $\beta_{kk'}$ — к нулю, а при $k - k'$, стремящейся к G , и $\alpha_{kk'}$ и $\beta_{kk'}$ стремятся к нулю.

Из теоремы Ляпунова следует, что среднее квадратичное значение суммы случайных знакопеременных величин с одинаковыми распределениями равно среднему квадратичному каждого слагаемого, умноженному на квадратный корень из числа слагаемых [см. выражения

{1) — (3)}. Поэтому с учетом всех сделанных оценок по порядку величины среднее квадратичное модуля матричного элемента оператора $\hat{W}$ равно

$$\{|\overline{W_{nh, n'h'}}|^2\}^{1/2} = \frac{\hbar^2}{2mVG} \left\{ \alpha_{hh'}^2 \left(\frac{1}{a^4} + 4q_{h'}^4 + \frac{q_{h'}^2}{a^2} \right) + \beta_{hh'}^2 \left(\frac{1}{a^4} + \frac{16q_{h'}^2}{a^2} \right) \right\}^{1/2}, \quad (20)$$

а среднее квадратичное модуля недиагонального матричного элемента оператора $\hat{w}$ есть

$$\{|\overline{w_{nh, n'h'}}|^2\}^{1/2} = \frac{3\hbar^2}{2mVG} \left\{ \alpha_{hh'}^2 \left(\frac{1}{a^4} + q_{h'}^4 + \frac{q_{h'}^2}{a^2} \right) + \beta_{hh'}^2 \left(\frac{1}{a^4} + 4\frac{q_{h'}^2}{a^2} \right) \right\}^{1/2}. \quad (21)$$

Сравнивая выражения (19) и (20) и имея в виду неравенство (4), получаем, что

$$\varepsilon^2 w_{nh, nh} \gg \varepsilon \{|\overline{W_{nh, nh}}|^2\}^{1/2}, \quad (22)$$

т. е. диагональные матричные элементы оператора $\varepsilon^2 \hat{w}$ больше, чем оператора $\varepsilon \hat{W}$. Это вызывает необходимость в разложении (7) удерживать член с ε^2 . Наоборот, нет надобности учитывать операторы с большими степенями ε , так как, хотя диагональные матричные элементы операторов с четной степенью ε и не содержат $\sqrt{G}$ в знаменателе, они пропорциональны более высокой степени малой величины ε .

Число невозмущенных энергетических уровней в каждой зоне равно G , а ширина зоны по порядку величины равна $\hbar^2/ma^2$. Следовательно, расстояние между соседними уровнями E_{nh} в одной и той же зоне по порядку величины равно $\hbar^2/ma^2G$. Учитывая, что $q_n \leq 1/a$ и неравенство (4), находим, что недиагональный матричный элемент возмущения [выражение (20), умноженное на ε] больше расстояния между соседними невозмущенными энергетическими уровнями. Значит обычный метод последовательных приближений для дискретного спектра в рассматриваемой задаче неприменим.

5. Решение по методу относительного вырождения

Относительным вырождением называется тот случай, когда энергетический невозмущенный спектр можно разбить на группы уровней, разделенные достаточно широкими промежутками, но внутри каждой группы расстояние между уровнями может быть как угодно мало. В нашем случае каждая такая группа уровней есть разрешенная зона, а промежутки между ними — запретные зоны.

Обобщенный метод возмущений для случая относительного вырождения [9] заключается в расщеплении полной точной системы уравнений вида (12) на несколько приближенных систем нулевого приближения, относящихся к отдельным группам уровней и получающихся из этой системы, если мы удержим в ней лишь члены с $n' = n$, считая, что $c_{n'n'}$ при $n' \neq n$ малы. Единственный критерий применимости этого метода — малость недиагонального матричного элемента возмущения по сравнению с шириной запретных зон, очевидно, удовлетворяется в силу малости $\varepsilon/\sqrt{G}$.

В дальнейшем мы опустим индекс n . Ввиду неравенства (22) можно пренебречь εW_{hh} по сравнению с $\varepsilon^2 w_{hh}$. Наоборот, поскольку выражения (20) и (21) одного порядка величины, в недиагональных членах отбросим $\varepsilon^2 w_{hh'}$. В результате система уравнений нулевого приближения для каждой зоны будет иметь вид

$$(E_k^0 + \varepsilon^2 w_{kk} - E) c_k + \sum_{k' \neq k} \varepsilon W_{kk'} c_{k'} = 0. \quad (23)$$

Условие разрешимости этой системы — равенство нулю ее определителя

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{vmatrix} E'_1 - E & \varepsilon W_{12} & \varepsilon W_{13} & \dots & \varepsilon W_{1G} \\ \varepsilon W_{21} & E'_2 - E & \varepsilon W_{23} & \dots & \varepsilon W_{2G} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon W_{G1} & \dots & \dots & \dots & E'_G - E \end{vmatrix} = 0, \quad (24)$$

где введено обозначение

$$E'_k = E_k^0 + \varepsilon^2 w_{kk}, \quad k = 1, 2, \dots, G. \quad (25)$$

Разлагаем определитель по формуле Лапласа, делим на произведение диагональных элементов и получаем следующее вековое уравнение

$$1 - \varepsilon^2 \sum_{k < k'} \sum \frac{W_{kk'} W_{k'h}}{(E'_{k'} - E)(E'_h - E)} + \varepsilon^3 \sum_k \sum_{k'} \sum_{h''} \frac{W_{kk'} W_{k'h''} W_{h''h}}{(E'_h - E)(E'_{k'} - E)(E'_{h''} - E)} + \dots \\ \dots + (-1)^{r+1} \varepsilon^r \sum_{r \geq 3} \prod_{j=1}^r W_{kk(j)} \bigg/ \prod_{j=1}^r (E'_{k(j)} - E) + \dots = 0. \quad (26)$$

Число членов в первой сумме будет $G(G-1)/2$, во второй $2G(G-1)(G-2)/3!$ и вообще в сумме при ε^r имеется $\frac{G!}{r!(G-r)!} P'_r$ членов, где P'_r — число таких перестановок из r элементов, при которых ни один из элементов не остается на своем месте. Общее число слагаемых, как известно, равно $G!$

Для оценки порядка величины различных сумм в выражении (26) докажем, что среднее значение произведения симметричных матричных элементов $W_{kk'} W_{k'h}$ всегда положительно. С этой целью разложим оператор $\hat{W}$ на самосопряженный $\hat{W}'$ и антисамосопряженный $\hat{W}''$

$$\hat{W} = \hat{W}' + \hat{W}''; \quad \hat{W}' = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\gamma \frac{d^2}{d\xi^2} + 2\gamma' \frac{d}{d\xi} + \frac{\gamma''}{2} \right), \\ W'' = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\gamma' \frac{d}{d\xi} + \frac{\gamma''}{2} \right). \quad (27)$$

В этом случае

$$W_{kk'} W_{k'h} = |W'_{kk'}|^2 - |W''_{kk'}|^2 + W''_{kk'} W''_{hh'} - W'_{hh'} W''_{kk'}; \quad (28)$$

звездочка означает комплексно сопряженные величины.

Последние два слагаемых в (28) в среднем равны нулю, как произведения различных случайных величин. Легко показать, что

$$|W'_{kk'}|^2 > |W''_{kk'}|^2.$$

Действительно, оператор $\hat{W}'$ состоит из тех же членов, что и $\hat{W}''$, но один из них с коэффициентом 2 и, кроме того, содержит член $2\gamma \frac{d^2}{d\xi^2}$. Доли, вносимые отдельными членами операторов $\hat{W}'$ и $\hat{W}''$ в матричные элементы $W'_{kk'}$ и $W''_{kk'}$, являются независимыми случайными

величинами; значит, средний квадрат элемента равен сумме средних квадратов этих долей. Поэтому средний квадрат W_{hk}' , содержащий большее число слагаемых, больше среднего квадрата W_{hk}'' , что и требовалось доказать.

Даваемые выражением (25) энергии E_k' образуют некоторую зону энергетических уровней, смещенную относительно невозмущенной зоны. Допустим, что значение E лежит вне смещенной зоны E_k' . В этом случае, поскольку, как мы показали, $\overline{W_{hk}' W_{k'k}'} > 0$, все члены первой суммы выражения (26) в среднем положительны. Согласно (20) каждый из членов суммы по порядку величины равен $1/G$, а число членов — приблизительно G^2 , значит, вся сумма вместе с множителем ε^2 имеет порядок величины $\varepsilon^2 G$, что много больше единицы согласно неравенству (4).

Анализ показывает далее, что в любой сумме при четном r имеются в среднем положительные члены типа

$$\frac{W_{hk}' W_{k'k'} W_{k''k''} W_{k'''k'''} \dots}{(E_k' - E)(E_{k'}' - E)(E_{k''}'' - E)(E_{k'''}''' - E) \dots},$$

причем число таких членов в каждой сумме того же порядка, что и общее число членов суммы. Все остальные члены в среднем равны нулю. Также в среднем равны нулю и все члены сумм при нечетном r . Каждый член имеет порядок $1/G^{r/2}$, а число их G^r , и согласно теореме Ляпунова среднее квадратичное соответствующей суммы знакопеременных членов вместе с множителем ε^r имеет порядок ε^r , т. е. этими суммами можно пренебречь. Наоборот, сумма знакопостоянных членов равна по порядку величины $\varepsilon^r G^{r/2}$, и все эти суммы образуют ряд вида $1 - \varepsilon^2 \sqrt{G} - \varepsilon^4 G - \dots$ (перед всеми знакопостоянными суммами стоит один и тот же знак минус). Отсюда следует, что уравнение (26) не может быть удовлетворено значением E , лежащим вне зоны E_k' .

Покажем теперь, что уравнение (26) удовлетворяется, если E лежит внутри зоны E_k' . В этом случае E может быть сколь угодно близко к одному из значений E_k' , причем с любой стороны ($E > E_k'$ или $E < E_k'$). Тогда члены в выражении (26), имеющие множитель $(E - E_k')$ в знаменателе, будут сколь угодно велики и любого знака, так что они всегда могут уравновесить все остальные члены правой части (26), и это уравнение может быть удовлетворено.

6. Исследование полученного решения

Итак, оказывается, что при нарушении дальнего порядка в цепочке зонная структура энергетических уровней сохраняется, но все уровни несколько смещаются. Из выражений (19) и (25) следует, что изменение энергии положительно, т. е. все уровни повышаются. Повышение это пропорционально ε^2 , где ε — степень малого нарушения ближнего порядка. Для нижнего края каждой разрешенной зоны $q = 0$, а для верхнего края $q = \pi/a$, поэтому согласно (19) нижний край зоны повышается на меньшую величину, чем верхний край, т. е. разрешенные зоны расширяются, а запрещенные зоны сужаются.

На первый взгляд кажется, что края зон должны размываться, так как величина $w_{nh,nh}$ имеет распределение Гаусса. Однако согласно формуле (21), применимой также к величине $w_{nh,nh} - \overline{w_{nh,nh}}$, ширина размыва обратно пропорциональна $\sqrt{G}$ и, следовательно, ничтожно мала. Теоретически, за счет края распределения Гаусса $w_{nh,nh}$, возможны уровни в любом месте запрещенной зоны, но число этих уров-

ней ничтожно мало, а именно на расстоянии ΔE от края зоны (смещенного на среднюю величину $\varepsilon^2 w_{nh,nh}$) число уровней пропорционально $\exp\{-G(\Delta E)^2/\varepsilon^2 E_3^2\}$, где E_3 — ширина разрешенной зоны. Таким образом, практически зоны остаются достаточно резкими.

Оценим по порядку величины смещения энергетических уровней. Если $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, то $3\hbar^2/2ma^2 \approx 5 \cdot 10^{-13}$ эрг ≈ 1 eV. Так как q_h меняется в пределах от 0 до π/a , то согласно (19) $w_{nh,nh} \approx 1 \div 10$ eV. Следовательно, если, например, $\varepsilon = 0,1$, то нижние края разрешенных зон сместятся на 0,01 eV, а верхние края — на 0,1 eV, что уже можно измерить на опыте.

Для того чтобы получить некоторое представление о волновых функциях нулевого приближения, воспользуемся уравнениями (23), которые можем переписать в виде

$$(E'_h - E)c_h = -\varepsilon \sum_{k' \neq h} W_{hk'} c_{k'}, \quad k = 1, 2, \dots, G. \quad (29)$$

Отсюда нетрудно получить, что при заданном значении E , удовлетворяющем уравнению (26), только те из коэффициентов c_h заметно отличны от нуля, для которых $E'_h - E \leq \varepsilon^2 E_3$. В самом деле, пусть число коэффициентов c_h , отличных от нуля, равно g ; они занимают некоторый непрерывный участок всего диапазона значений k , лежащий около того k , для которого $E'_h \approx E$.

Вычислим среднее квадратичное от левой и правой частей (29). Вспомогая, что расстояния между соседними уровнями E'_h равны E_3/G , а $W_{hk'} \approx E_3/\sqrt{G}$, и среднее квадратичное суммы случайных величин пропорционально корню из числа слагаемых, получим следующее соотношение, справедливое по порядку величины:

$$E_3 g/G \approx \varepsilon E_3 \sqrt{g/G},$$

откуда (по порядку величины)

$$g \approx \varepsilon^2 G, \quad (30)$$

и так как $\sum c_h^2 = 1$, то

$$\sqrt{c_h^2} \approx 1/\varepsilon \sqrt{G}. \quad (31)$$

Строго говоря, это означает, что функции нулевого приближения представляют собой волновые пакеты, причем коэффициенты разложения этих волновых пакетов по невозмущенным функциям ψ_h^0 являются функциями Гаусса от $k - k_0$, где k_0 соответствует значению энергии $E'_{k_0} = E$. Ширина этой гауссовой кривой по шкале k — порядка $\varepsilon^2 G$. Таким образом каждый волновой пакет включает в себя функции, соответствующие уровням зоны E'_h в полоске, составляющей долю ε^2 от всей ширины зоны и лежащей около значения E .

До сих пор весь расчет сделан в нулевом приближении для волновых функций и в первом приближении для собственных значений. Пользуясь обычными формулами теории возмущений, не представляет труда сделать расчет и в следующем приближении, учитывая взаимодействие между различными зонами.

Согласно формулам, приведенным в [7], стр. 166, поправки первого приближения к коэффициентам c_h при значении E , лежащем в n -й зоне, равны

$$c_{n'h'}^{(1)} = \varepsilon W_{n'h',nh} / (E_{nh}^0 - E_{n'h'}^0), \quad (32)$$

$$c_{nh}^{(1)} = \frac{\varepsilon^2}{E'_{nh} - E'_{n'h'}} \sum_{n' \neq n} \sum_{h'} \frac{W_{nh',n'h''} W_{n'h'',nh}}{E_{nh}^0 - E_{n'h''}^0}, \quad (33)$$

а поправка второго приближения к энергии есть

$$E_{nh}^{(2)} = \varepsilon^2 \sum_{n' \neq n} \sum_{k'} \frac{W_{nh,n'k'} W_{n'k',nh}}{E_{nh}^0 - E_{n'k'}^0}. \quad (34)$$

Учитывая оценки, сделанные ранее для $W_{n'k',nh}$, произведения $W_{nh,n'k'} W_{n'k',nh}$ и правила суммирования случайных величин, получаем, что средние квадратичные величины (32), (33) и (34) равны по порядку величины соответственно $\varepsilon/\sqrt{G}$, $\varepsilon^2/\sqrt{G}$ и $\varepsilon^2 E_z$.

Таким образом поправки первого приближения к волновым функциям действительно малы по сравнению с коэффициентами нулевого приближения [выражение (31)]. Что же касается поправки второго приближения к энергии, то в силу специфической особенности оператора возмущения данной задачи эта поправка оказывается того же порядка относительно ε , что и смещение первого приближения [формулы (25) и (19)]. Однако благодаря наличию в выражениях для $W_{nh,n'k'}$ множителей $\alpha_{kk'}$, меньших единицы, $E_{nh}^{(2)}$ все же значительно меньше, чем $\varepsilon^2 W_{nh,nh}$, и не может существенно изменить числовые оценки смещений энергетических уровней, произведенные выше.

В заключение пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность А. И. Ансельму и О. Б. Фирсову за многократное и плодотворное обсуждение данной работы.

Ленинградский физико-технический
институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 июля 1953 г.

Литература

- [1] А. И. Блум, Н. П. Мокровский и А. Р. Регель. Журн. техн. физ., 21, 237, 1951. — [2] J. Dowd. Proc. Phys. Soc., 64, 783, 1951. — [3] А. Ф. Иоффе. Юбил. сб. АН СССР, ч. I, 305, 1947. — [4] И. Е. Тамм. Sow. Phys., 1, 733, 1932; ZS. f. Phys., 76, 849, 1932. — [5] Г. П. Боев. Теория вероятностей, ГИТТЛ, 1950. — [6] Я. И. Френкель. Волновая механика, ч. 2, ГТТИ, 1937. — [7] Л. Ландау и Е. Лифшиц. Квантовая механика, ч. I, ГИТТЛ, 1948.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИКРОСИСТЕМ С НУЛЕВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Э. И. Адирович и М. И. Подгорецкий

Рассмотрено взаимодействие нулевых электромагнитных колебаний с простейшими классическими системами.

Ниже рассматривается несколько простейших микросистем (гармонический и ангармонический осциллятор, электрон в постоянном магнитном поле) во взаимодействии с нулевыми колебаниями квантованного электромагнитного поля. Расчет показывает, что влияние нулевых колебаний приводит к появлению у классических систем отличной от нуля минимальной энергии, а также вероятностного распределения координат и импульсов. При этом численные результаты частично совпадают с результатами соответствующего квантово-механического расчета, не учитывающего взаимодействия с полем.

Рассмотрим движение классического гармонического осциллятора. Оно описывается уравнением

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \gamma \dot{x} = (e / m) E_x, \quad (1)$$

где $\gamma = 2e^2 / 3 mc^3$, а поле, стоящее в правой части, представляет собой суперпозицию нулевых колебаний в объеме Ω

$$E_x = \sum_i E_x(\omega_i) \sin(\omega_i t + \delta_i),$$

$$\overline{E_x^2(\omega_i)} = \frac{1}{3} \overline{E^2(\omega_i)} = \frac{4\pi \hbar \omega}{3 \Omega}. \quad (2)$$

Решая уравнение (1) для каждой из гармоник, находим

$$x = \frac{e}{m} \sum_i \frac{E_x(\omega_i)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_i^2)^2 + \gamma^2 \omega_i^6}} \sin(\omega_i t + \delta_i),$$

$$\dot{x} = \frac{e}{m} \sum_i \frac{\omega_i E_x(\omega_i)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_i^2)^2 + \gamma^2 \omega_i^6}} \cos(\omega_i t + \delta_i). \quad (3)$$

Вычислив x^2 и $\dot{x}^2$ и усреднив по времени, получаем

$$\overline{x^2} = \frac{e^2}{2m^2} \sum_i \frac{\overline{E_x^2(\omega_i)}}{(\omega_0^2 - \omega_i^2)^2 + \gamma^2 \omega_i^6},$$

$$\overline{\dot{x}^2} = \frac{e^2}{2m^2} \sum_i \frac{\omega_i^2 \overline{E_i^2(\omega_i)}}{(\omega_0^2 - \omega_i^2)^2 + \gamma^2 \omega_i^6}. \quad (4)$$

Если подставить значение $\overline{E_x^2(\omega_i)}$ из (2) и заменить суммирование интегрированием, вводя плотность состояний

$$n(\omega) d\omega = (\omega^2 / \pi^2 c^3) \Omega d\omega, \quad (5)$$

то для средней энергии осциллятора получаем выражение

$$\overline{W} = \frac{m\omega_0^2 \overline{x^2}}{2} + \frac{m\overline{\dot{x}^2}}{2} - W_{\text{собств}} = \frac{\mu\hbar\omega_0}{4\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\xi(\xi+1)}{(\xi-1)^2 + \mu^2\xi^2} - \frac{1}{1+\mu^2\xi} \right] d\xi. \quad (6)$$

$\overline{W}$ представляет собой избыток энергии осциллятора над энергией свободной частицы в поле нулевых колебаний ($W_{\text{собств}}$). Безразмерный коэффициент затухания $\mu = \gamma\omega_0 = (4\pi/3)(r_0/\lambda_0)$, где $r_0 = e^2/mc^2$ — классический радиус электрона, а λ_0 — длина волны, соответствующая частоте ω_0 .

При $\mu \ll 1$, т. е. $\lambda_0 \gg r_0$, интеграл в (6) равен $2\pi/\mu$ и, следовательно,

$$\overline{W} = \hbar\omega_0/2. \quad (7)$$

Вычисляя аналогичным образом отдельно кинетическую и потенциальную энергию, находим, что $m\omega_0^2 \overline{x^2}/2 = \overline{p^2}/2m = \hbar\omega_0/4$, откуда следует соотношение

$$\overline{x^2} \overline{p^2} = \hbar^2/4. \quad (8)$$

Не только $\overline{x^2}$ и $\overline{p^2}$, но и все высшие моменты ($\overline{x^{2n}}$, $\overline{p^{2n}}$) оказываются совпадающими с соответствующими моментами для основного состояния квантового осциллятора. Это означает, что вероятности значений x и p в рассматриваемой задаче определяются формулой Гаусса так же, как и для квантового осциллятора; максимум вероятности местонахождения соответствует $x=0$, а не точкам поворота.

Аналогичное рассмотрение электрона в однородном магнитном поле, исходящее из уравнения

$$\dot{\mathbf{v}} - \gamma \ddot{\mathbf{v}} = \frac{e}{mc} [\mathbf{v} \mathbf{H}] + \frac{e}{m} \mathbf{E}_{\text{нул. колеб.}}, \quad (9)$$

приводит к нулевой энергии

$$\overline{W}_0 = e\hbar H / 2mc \quad (10)$$

и к распределению Гаусса для x , y , p_x и p_y (магнитное поле H направлено по оси Oz).

Расчет ангармонического осциллятора методом возмущений дает

$$\overline{W} = \overline{W}_{\text{невозм}} + \overline{U(x)}, \quad (11)$$

где $\overline{U(x)}$ — возмущающий потенциал, усредненный по невозмущенному состоянию.

Найденные значения энергии совпадают с соответствующими результатами квантовой механики только в среднем, обнаруживая, в отличие от $W_{\text{квант}}$, флуктуации во времени.

Действительно, для осциллятора

$$\begin{aligned} \overline{W^2} &= \overline{\left(\frac{m\omega_0^2 x^2}{2} + \frac{p^2}{2m} \right)^2} = \\ &= \frac{3}{8} \hbar^2 \omega_0^2 + \frac{\omega_0^2}{4} \overline{(x^2 p^2 + p^2 x^2)} > \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4} = (\overline{W})^2, \end{aligned} \quad (12)$$

т. е.

$$\overline{(W - \bar{W})^2} \neq 0. \quad (13)$$

Совпадение оказывается полным, если ввести следующие предположения:

- а) координата x определяется уравнением (1);
- б) импульс p_x определяется уравнением

$$\ddot{p} + \omega_0^2 p - \gamma \ddot{p} = e\dot{E}_x; \quad (14)$$

- в) свойства E_x и $\dot{E}_x$ определяются известными перестановочными соотношениями для поля нулевых колебаний [1];
- г) энергия осциллятора имеет вид

$$W = (m\omega_0^2 x^2 / 2) + (p^2 / 2m).$$

Из этих предположений следует

$$\overline{x^2 p^2 + p^2 x^2} = -\hbar^2 / 2, \quad (15)$$

что после подстановки в (12) дает

$$\overline{W^2} = \hbar^2 \omega_0^2 / 4 = (\bar{W})^2. \quad (16)$$

Таким образом отказ от классического толкования микросистем является необходимым условием для получения правильных результатов.

Однако то обстоятельство, что даже классические системы приобретают вследствие взаимодействия с нулевыми электромагнитными колебаниями ряд квантовых свойств, позволяет высказать предположение, что это взаимодействие играет в микромире существенную роль, не исчерпываемую малыми эффектами, подобными сдвигу атомных уровней.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 апреля 1953 г.

Литература

- [1] В. Г а й т л е р. Квантовая теория излучения, Гостехиздат, 1940, гл. II, § 8.

УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ЯДРА С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ СИЛ

А. С. Компанеев

Предлагается критерий применимости квазиклассического приближения для самосогласованного поля. Выводится система уравнений самосогласованного поля, описывающая распределение протонов и нейтронов в ядре.

В предыдущей статье [1] было показано, как произвести переход от уравнений самосогласованного поля Фока к квазиклассическому приближению Томаса — Ферми для некоторых видов обычно рассматриваемых ядерных сил. Исходным пунктом является введение матрицы плотности. Переход к ее квазиклассическим матричным элементам (см. [2,3]) дает искомое приближение.

Здесь мы дадим сначала критерий законности этого перехода, который в [1] был только намечен.

1. Квазиклассической может являться только зависимость матрицы плотности от пространственных координат, другие переменные (механический и изотопический спин) всегда остаются существенно квантовыми. Поэтому мы будем сначала рассматривать только пространственную координату x и запишем матрицу плотности ρ , как $\rho(x, x')$. В стационарном состоянии матрица $\rho(x, x')$ удовлетворяет обычному квантово-механическому уравнению [2,3]:

$$i(H\rho - \rho H) = i \int dx'' (H(x', x'') \rho(x'', x'') - \rho(x', x'') H(x'', x'')) = 0. \quad (1)$$

Переход к квазиклассическому приближению состоит в том, что матричные элементы выражаются через коэффициенты Фурье (везде положено $\hbar = 1$):

$$\rho(x, x') = \int \rho\left(p, \frac{x+x'}{2}\right) e^{ip(x-x')} dp \quad (2)$$

и аналогично для $H(x, x')$. Этот переход можно делать только в том случае, когда в экспоненте стоит большое по модулю число, т. е., когда $e^{ip(x-x')}$ быстро-переменная функция. Подставляя ρ по формуле (2) и соответствующее представление для H в (1), получаем после простой замены переменных уравнение

$$\int dp e^{ip\Delta} \iint dq d\xi e^{iq\xi} \left[H\left(p-q, x+\frac{\xi}{2}+\frac{\Delta}{2}\right) \rho\left(p, x+\frac{\xi}{2}\right) - \right. \\ \left. - H\left(p+q, x+\frac{\xi}{2}-\frac{\Delta}{2}\right) \rho\left(p, x+\frac{\xi}{2}\right) \right] = 0. \quad (3)$$

Разложим подинтегральную функцию в ряд до членов третьего порядка включительно. Квадратичный член, очевидно, сократится.

Остающееся выражение выглядит так:

$$\int dpe^{ip\Delta} \iint dq d\xi e^{iq\xi} \rho \left(p, x + \frac{\xi}{2} \right) \times \\ \times \left[-2q \frac{\partial H}{\partial p} + \Delta \frac{\partial H}{\partial x} - \frac{1}{3} \left(q^3 \frac{\partial^3 H}{\partial p^3} - 3q^2 \frac{\Delta}{2} \frac{\partial^3 H}{\partial p^2 \partial x} + \right. \right. \\ \left. \left. + 3q \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2 \frac{\partial^3 H}{\partial p \partial x^2} - \left(\frac{\Delta}{2} \right)^3 \frac{\partial^3 H}{\partial x^3} \right) \right]. \quad (4)$$

Члены, содержащие q , Δ и их степени, можно проинтегрировать по частям. Тогда интегрирование по q и по ξ выполняется при помощи теоремы Фурье, и остается только интеграл по p , который после сокращений приводится к виду

$$\int dpe^{ip\Delta} \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial p} + \right. \\ \left. + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^3 H}{\partial x^3} \frac{\partial^3 \rho}{\partial p^3} - \frac{\partial^3 H}{\partial p^3} \frac{\partial^3 \rho}{\partial x^3} - 3 \frac{\partial^3 H}{\partial x^2 \partial p} \frac{\partial^3 \rho}{\partial p^2 \partial x} + 3 \frac{\partial^3 H}{\partial p^2 \partial x} \frac{\partial^3 \rho}{\partial x^2 \partial p} \right) \right] = 0. \quad (5)$$

Подинтегральное выражение должно равняться нулю. Первое слагаемое есть классическая скобка Пуассона, а величина в круглой скобке — квантовая поправка к ней. Эта поправка пропорциональна квадрату кванта действия. Она существенна в тех случаях, когда величины ρ и H обладают большими производными по p и по x .

В [3] показано, что из классической скобки Пуассона получаются уравнения Томаса — Ферми для распределения заряда в атоме (с обменной поправкой). Добавочные члены в (5) велики вблизи ядра. Кроме того, они велики вблизи верхней границы энергии в импульсном пространстве, где ρ обрывается. Поэтому поправка относительно велика и на больших расстояниях от ядра, где общее число заполненных состояний невелико. В применении к ядру классическая скобка Пуассона может стать недостаточной вблизи границы ядра.

В [4] была сделана попытка исправить метод Томаса — Ферми, вводя вблизи границы ядра «поправку на кинетическую энергию», содержащую производную от плотности. Строгое выражение (5) не сводится к выражению, полученному в [4], так что упомянутая поправка работы [4] вряд ли имеет количественный смысл.

Может оказаться, что классическая скобка применима к ядру во всех точках пространства (кроме очень малой области вблизи внешней границы, где велики высшие производные величин). Пусть, например, решение уравнений самосогласованного поля покажет, что производная $\partial \rho / \partial x$ имеет порядок величины ρ / R (R — радиус ядра), а не порядок ρ / r_0 (r_0 — радиус действия ядерных сил). Так как импульсы частиц в ядре порядка $1/r_0$, а $R \sim r_0 A_0^{1/3}$, то второй член в (5) меньше основного (классического) в отношении $A^{-2/3}$, что для тяжелых ядер составляет примерно 0,025. Если же из уравнений самосогласованного поля окажется, что ρ переходит от значения вблизи центра ядра к нулевому значению на расстояниях, сравнимых с r_0 , то квазиклассическое приближение в применении к ядру не лучше, чем обычно используемое представление ядра в виде прямоугольной потенциальной ямы.

Анализ уравнений самосогласованного поля, проведенный нами в статьях [1, 5], показывает, что переходная область на границе ядра во всяком случае несколько больше радиуса действия ядерных сил. Поэтому можно попытаться применить метод Томаса — Ферми к короткодействующим ядерным силам, проверяя законность метода по виду распределения плотности. Наибольшая точность, которую можно

ожидать, — порядка $A^{-1/2}$, тогда как в наихудшем случае результаты будут иметь лишь качественный характер. Что справедливо на самом деле — сказать пока нельзя.

Гораздо труднее доказать применимость к ядру метода самосогласованного поля Фока до перехода к квазиклассическому приближению. Существование ядерных оболочек с определенными значениями орбитального момента заставляет предполагать, что метод самосогласованного поля к ядру применим.

2. Матрица плотности определяется, как известно, таким образом:

$$\rho(q, q') = \sum_v \psi_v(q) \psi_v^*(q'). \quad (6)$$

Здесь q означает совокупность координат нуклона, т. е. его геометрическую координату, механический и изотопический спин, а v — совокупность соответствующих собственных значений.

Будем, как обычно, искать $\psi_v(q)$ в виде произведения волновых функций, зависящих от пространственных координат x , механического спина s и изотопического спина t

$$\psi_v(q) = \psi_{nt}(x) \psi_\sigma(s) \psi_\tau(t). \quad (7)$$

В отличие от предыдущей работы^[1] мы учли, что пространственные волновые функции нейтрона ($\tau_z = 1$) и протона ($\tau_z = -1$) различны. Теперь мы получим систему уравнений самосогласованного поля, уточненную в этом отношении по сравнению с ^[1]. Влияние механического спина мы рассматривать не будем, а поэтому учтем только бесспиновые силы. Иначе говоря, будут написаны уравнения самосогласованного поля для взаимодействий следующего вида:

$$V_1 = -g^2(e^{-\alpha r}/r), \quad (8)$$

$$V_2 = -f^2(\tau_1\tau_2)(e^{-\gamma r}/r) \quad (9)$$

и для кулоновского взаимодействия

$$V_C = \frac{1}{4}(1 - \tau_{1z})(1 - \tau_{2z})\frac{e^2}{r}. \quad (10)$$

Учитывая, что собственную функцию спина можно записать, как

$$\psi_\tau(t) = \delta_{\tau t}; \quad \psi_\sigma(s) = \delta_{\sigma s}, \quad (11)$$

перепишем матрицу плотности в виде

$$\begin{aligned} \rho(xst, x't's') &= \rho(x\tau\sigma, x'\tau'\sigma') = \delta_{\tau\tau'}\delta_{\sigma\sigma'} \sum_n \psi_{\tau n}(x) \psi_{\tau n}^*(x') = \\ &= \delta_{\tau\tau'}\delta_{\sigma\sigma'} \rho_\tau(x, x'). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\rho_1(x, x')$ — матрица плотности нейтронов, $\rho_{-1}(x, x')$ — матрица плотности протонов.

Операторы взаимодействия V входят в гамильтониан взаимодействия $H_{q'q''}$ уравнений самосогласованного поля (1) в форме

$$\begin{aligned} (B - A)_{q'q''} &= \\ &= \iint dq^{(4)} dq^{(5)} [V(q'q^{(4)}; q''q^{(5)}) - V(q'q^{(4)}; q^{(5)}q'')] \rho(q^{(4)}, q^{(5)}). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь первый член в квадратных скобках под интегралом описы-

вает прямое, а второй член — обменное взаимодействие. Операторы V_1 , V_2 и V_3 представим в виде:

$$\begin{aligned} V_1(q'q^{(4)}; q''q^{(5)}) &= \\ &= \delta_{s's'''} \delta_{s^{(4)}s^{(5)}} \delta_{t't'''} \delta_{t^{(4)}t^{(5)}} \delta(x' - x''') \delta(x^{(4)} - x^{(5)}) F_1(x' - x^{(4)}), \\ V_2(q'q^{(4)}; q''q^{(5)}) &= \\ &= \delta_{s's'''} \delta_{s^{(4)}s^{(5)}} \tau_{t't'''} \tau_{t^{(4)}t^{(5)}} \delta(x' - x''') \delta(x^{(4)} - x^{(5)}) F_2(x' - x^{(4)}), \\ V_3(q'q^{(4)}; q''q^{(5)}) &= \\ &= \delta_{s's'''} \delta_{s^{(4)}s^{(5)}} \frac{1}{4} (\delta_{t't'''} - \tau_{t't'''}) (\delta_{t^{(4)}t^{(5)}} - \tau_{t^{(4)}t^{(5)}}) \delta(x' - x''') \delta(x^{(4)} - \\ &\quad - x^{(5)}) F_C(x' - x^{(4)}), \end{aligned} \quad (14)$$

где F_1 , F_2 и F_C означают пространственные части соответствующих операторов.

Пользуясь равенствами (12), (13) и (14), можно выразить операторы взаимодействия $B - A$ через матрицу плотности и операторы V . Для обычных сил, зависящих только от пространственных координат, получаем

$$\begin{aligned} (B - A)_{q'q''} &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} \int [2 V_1(x'x^{(5)}, x''x^{(4)}) \bar{\rho}(x^{(4)}x^{(5)}) - V_1(x'x^{(5)}; x^{(4)}x'') \times \\ &\quad \times \rho_{\tau}(x^{(4)}x^{(5)})] dx^{(4)} dx^{(5)} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} \int [2 \delta(x' - x''') \delta(x^{(4)} - x^{(5)}) \times \\ &\quad \times F_1(x' - x^{(5)}) - \rho(x^{(5)}x^{(4)}) - \delta(x' - x^{(4)}) \delta(x^{(5)} - x'') F_1(x' - x^{(5)}) \times \\ &\quad \times \rho_{\tau}(x^{(4)}x^{(5)})] dx^{(4)} dx^{(5)} = [2 \delta(x' - x''') \int dx^{(4)} F_1(x' - x^{(4)}) \times \\ &\quad \times \bar{\rho}(x^{(4)}x^{(4)}) - F_1(x' - x''') \rho_{\tau}(x'x'')] \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'}. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь $\bar{\rho}$ означает $\rho_1 + \rho_{-1}$. Симметричные силы, зависящие от изотопического спина, приводят к выражению

$$(B - A)_{q'q''} = -\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} F_2(x' - x''') [2\bar{\rho}(x'x''') - \rho_{\tau}(x'x''')]. \quad (16)$$

В (16) входят только обменные силы, т. е. только $A_{q'q''}$. Наконец, кулоновские силы действуют на одну протонную компоненту и дают

$$\begin{aligned} (B - A)_{q'q''} &= [2 \delta(x' - x''') \int dx^{(4)} F_C(x' - x^{(4)}) \rho_{-1}(x^{(4)}x^{(4)}) - \\ &\quad - F_C(x' - x''') \rho_{-1}(x'x'')] \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для перехода к квазиклассическому приближению надо представить $\rho_{\tau}(x'x''')$ в форме (2). В компоненте Фурье теперь можно писать просто x вместо полусуммы $(x' + x''')/2$. Подставляя $\rho_{\tau}(x'x''')$ в формулы (15), (16) и (17) и переходя к компонентам Фурье от величин $B - A$, получим для сил обычного типа

$$\begin{aligned} (B - A)_{p, x, \tau} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left[2 \int dx' F_1(x - x') \int dp' \bar{\rho}(p'x') - \right. \\ &\quad \left. - \int dp' \rho_{\tau}(p'x) \int dx' F_1(x') e^{i(p' - p)x'} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Для симметричных сил выражение (16) дает

$$(B - A)_{p, x, \tau} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int dp' [2\bar{\rho}(p'x) - \rho_{\tau}(p'x)] \int dx' F_2(x') e^{i(p' - p)x'}. \quad (19)$$

Кулоновские силы приводят к выражению

$$(B - A)_{p, x, -1} = \frac{1}{(2\pi)^3} \left[2 \int dx' F_C(x - x') \int dp' \rho_{-1}(p' x') - \right. \\ \left. - \int dp' \rho_{-1}(p' x) \int dx' F(x') e^{i(p' - p) x'} \right]. \quad (20)$$

Входящие сюда интегралы можно представить в более удобном виде. Прежде всего интеграл

$$\int dx' F_1(x - x') \int dp' \bar{\rho}(p' x') \equiv g\Phi(x) \quad (21)$$

есть потенциальная энергия нуклона в самосогласованном поле сил. Потенциал Φ удовлетворяет уравнению

$$\Delta\Phi - \alpha^2\Phi = 4\pi g \cdot 2 \int \bar{\rho} dp'. \quad (22)$$

Здесь множитель 2 перед интегралом учитывает возможные ориентации спина. Потенциал симметричных сил не входит в уравнения, так как формула (19) содержит только обменный член и явная координатная зависимость выпадает.

В уравнение для протонов входит еще и электростатический потенциал, который подчиняется уравнению Пуассона:

$$\Delta\Phi_C = -4\pi e \cdot 2 \int \rho_{-1} dp. \quad (23)$$

Обменные интегралы легко вычисляются. Так

$$\int dx' F_1(x') e^{i(p' - p) x'} = -\frac{4\pi g^2}{\alpha^2 + (p - p')^2}. \quad (24)$$

Плотности нейтронов и протонов следует искать в виде

$$\rho_\tau(p, x) = \rho(p - P_\tau); \quad \rho(z) = \begin{cases} 1/(2\pi)^3, & z \leq 0, \\ 0, & z > 0, \end{cases} \quad (25)$$

где P_τ — граничный импульс протонов и нейтронов. Отсюда имеем

$$\int \rho_\tau(p' x) dp' \int dx' F_1(x') e^{i(p' - p) x'} = -\frac{g^2}{2\pi} \left\{ \frac{1}{2p} (P_\tau^2 - p^2 + \alpha^2) \times \right. \\ \times \ln \frac{(\rho_\tau + p)^2 + \alpha^2}{(P_\tau - p)^2 + \alpha^2} - 2\alpha [\arctg(P_\tau + p) + \arctg(P_\tau - p)] + 2P_\tau \Big\} \equiv \\ \equiv -\frac{g^2}{2\pi} \varphi(\alpha; P_\tau, p), \quad (26)$$

здесь φ — функция, стоящая в фигурных скобках.

Условие стационарности состоит в том, что классическая скобка Пуассона от величины ρ_τ должна обращаться в нуль. Если подставить в эту скобку ρ_τ в форме (25), обращение скобки в нуль означает просто, что гамильтониан равен постоянному числу, т. е. не зависит от координаты на границе $p = P_\tau$ (см. [3, 5]). Отсюда получаем уравнения для нейтронной и протонной компоненты:

$$\frac{p_1^2}{2m} + g\Phi - \frac{g^2}{2\pi} \varphi(\alpha; P_1, P_1) + \frac{f^2}{2\pi} [2\varphi(\gamma; P_{-1}, P_1) + \varphi(\gamma; P_1, P_1)] = -\mu_1; \quad (27)$$

$$\frac{p_{-1}^2}{2m} + g\Phi + \frac{g^2}{2\pi} \varphi(\alpha; P_{-1}, P_{-1}) + \frac{f^2}{2\pi} [2\varphi(\gamma; P_1, P_{-1}) + \varphi(\gamma; P_{-1}, P_{-1})] + \\ + e\Phi_C - \frac{e^2}{2\pi} \varphi(0; P_{-1}, P_{-1}) = -\mu_{-1}. \quad (28)$$

Здесь, согласно (24),

$$\varphi(0; P_{-1}, P_{-1}) = 2P_{-1}. \quad (29)$$

Если пренебречь электростатическими членами в (28), то следует считать просто $\mu_1 = \mu_{-1}$, $P_1 = P_{-1}$, как и должно быть в теории, в которой нейтроны и протоны вполне равноправны. Одни только силы (9), содержащие оператор $(\tau_1 \tau_2)$, не дают устойчивой модели ядра, потому что уравнения (27), (28) без потенциала Φ не могут быть удовлетворены при положительных значениях μ_τ . Величины μ_τ имеют смысл работы вырывания нуклона из ядра.

Условие связи между числом протонов и числом нейтронов состоит в том, что P_1 и P_{-1} должны обратиться в нуль в одной точке. Действительно, если в некоторой точке P_1 обратится в нуль, а P_{-1} еще не будет равен нулю, то система (20), (21), (25) и (26) станет противоречивой (переопределенной), так как в ней придется считать $P_1 = 0$ до тех пор, пока P_{-1} тоже станет равным нулю. Если же P_1 и P_{-1} будут равны нулю в одной и той же точке R , то для нее достаточно потребовать условий

$$\left(\frac{d}{dr} \ln r \Phi \right)_{r=R} = -\alpha, \quad (30)$$

$$\left(\frac{d}{dr} r \Phi_C \right)_{r=R} = 0. \quad (31)$$

Вместе с очевидными условиями

$$(d\Phi/dr)_{r=0} = 0; (d\Phi_C/dr)_{r=0} = 0 \quad (32)$$

система уравнений является полной и непротиворечивой.

Уравнения самосогласованного поля с учетом кулоновских сил, но без учета обмена и симметричных сил (9), рассматривали Иваненко и Родичев [6], но их решение не удовлетворяет условиям (32), выражающим тот факт, что начало координат не является особой точкой. В работе [1] наша система была несколько упрощена в том смысле, что в уравнение для протонов в функцию φ подставлялось $P_1 = P_{-1}$, т. е. не входил граничный импульс нейтронов, а в уравнение для нейтронов не входил граничный импульс протонов. Теперь наши уравнения в этом смысле уточнены. При этом получает обоснование то обстоятельство, что P_1 и P_{-1} обращаются в нуль в одной точке.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 июля 1953 г.

Литература

- [1] А. С. Компанеец. ЖЭТФ, **25**, 540, 1953.—[2] П. Дирак. Основы квантовой механики, ГТТИ, М.—Л., 1932, гл. XI-а (дополнение автора к русскому переводу).—[3] Р. А. М. Dirac. Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376, 1930.—[4] П. Гомбаш. Статистическая теория атома, ИИЛ, М., 1951, § 12.—[5] А. С. Компанеец. ДАН СССР, **85**, 301, 1952.—[6] Д. Иваненко и В. Родичев. ДАН СССР, **70**, 605, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНА В ИОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕ- СКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

М. И. Клиггер

Исследуется энергетический спектр электрона, взаимодействующего с оптическими колебаниями ионного полупроводника, при наложении взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей. Найдено, что эффективная масса носителя тока зависит от электрического и магнитного полей, а также от температуры. Исследуется вопрос о распределении фононов по импульсам.

1. Введение

Для исследования гальваномагнитных явлений весьма существенным является изучение энергетического спектра электрона, взаимодействующего с оптическими фононами [1-3], при наложении на кристалл взаимно перпендикулярных постоянных и однородных электрического E и магнитного H полей. В настоящей работе энергетический спектр изучаемой системы будет исследован в приближении слабой связи.

Пусть $H \parallel OZ$, $E \parallel OX$, а составляющие вектор-потенциала

$$A_x = A_z = 0, \quad A_y = -Hx.$$

В таком случае, используя выражение для оператора энергии взаимодействия электрона с фононами в представлении вторичного квантования [2], напомним гамильтониан задачи в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{(p_y + (e/c)Hx)^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + eEx + V_n(\mathbf{r}) + \\ + \sum_{\mathbf{f}} A_{\mathbf{f}} \{e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})} a_{\mathbf{f}} + a_{\mathbf{f}}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{f}\mathbf{r})}\} + \sum \hbar\omega_{\mathbf{f}} a_{\mathbf{f}}^{\dagger} a_{\mathbf{f}}, \quad (1.1)$$

причем

$$A_{\mathbf{f}} = \frac{1}{|f|} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c' e^2 \omega}{V}}, \quad c' = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\epsilon_1},$$

n_1 — показатель преломления вещества, ϵ_1 — диэлектрическая постоянная, V — объем основной области, $\hbar\omega_{\mathbf{f}}$ — энергия фонона с импульсом $\hbar\mathbf{f}$; $a_{\mathbf{f}}$ и $a_{\mathbf{f}}^{\dagger}$ — соответственно операторы испускания и поглощения фонона с импульсом $\hbar\mathbf{f}$:

$$a_{\mathbf{f}} a_{\mathbf{f}'}^{\dagger} - a_{\mathbf{f}'}^{\dagger} a_{\mathbf{f}} = \delta_{\mathbf{f}\mathbf{f}'},$$

$V_n(\mathbf{r})$ — потенциал периодического поля решетки.

Из (1.1) при не слишком больших E можно исключить периодический потенциал решетки $V_n(\mathbf{r})$ [4], заменив массу электрона его эффективной массой $\mu(H)$ (изотропное вещество). В таком случае

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{(p_y + (e/c) Hx)^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} + eEx + \\ + \sum A_f \{e^{i(fr)} a_f + a_f^\dagger e^{-i(fr)}\} + \sum \hbar \omega_f a_f^\dagger a_f. \quad (1.2)$$

В дальнейших расчетах принимаем, как обычно, что для оптических фононов можно пренебречь зависимостью частоты от волнового вектора $\mathbf{f}$, т. е. $\omega_f \approx \omega = \text{const}$.

2. Приближение слабой связи

В приближении слабой связи предполагается, что энергия взаимодействия электрона с фононами гораздо меньше, нежели энергия невзаимодействующих электрона и фононов, т. е. коэффициенты взаимодействия A_f пропорциональны некоторому малому параметру $\varepsilon \ll 1$. Нетрудно видеть, что при наличии полей $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$

$$\varepsilon = \sqrt{2\pi\hbar\omega c' e^2 k_0 / \mathcal{A}^2}, \quad (2.1)$$

где $\mathcal{A} = |\hbar\omega - \mu\gamma'^2| \gg 0$, $k_0 = \sqrt{2\mu\mathcal{A}/\hbar^2}$, $\gamma' = cE/H$.

При исследовании спектра системы в приближении слабой связи произведем сначала над $\mathcal{H}$ [3] из (1.2) следующее преобразование:

$$a_f \rightarrow a_f e^{i(fr)} = \xi_f, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} = \mathbf{p} + \sum \hbar \mathbf{f} \xi_f^\dagger \xi_f, \quad (2.2)$$

т. е. перейдем к полному импульсу $\mathbf{P}$ исследуемой системы.

Применяя метод диагонализации [3], произведем над $\mathcal{H}$ еще одно преобразование с целью исключения членов, линейно зависящих от ξ_f (но не зависящих от P_x , ибо P_x не есть интеграл движения):

$$\xi_f \rightarrow \zeta_f = \xi_f + a_f^\dagger(\mathbf{P}). \quad (2.3)$$

После применения преобразования (2.2), (2.3) гамильтониан можно привести к следующему выражению (с точностью до ε^2 включительно):

$$\mathcal{H} = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0'^2}{2} (x - x_0)^2 + eEx_0 + \frac{p_z^2}{2\mu} + W, \quad (2.4) \\ W = - \sum \left[\frac{\hbar f_x}{\mu} P_x + \omega_0' (x - x_0) \right] (a_f \zeta_f^\dagger + a_f^\dagger \zeta_f + a_f^\dagger a_f) + \\ + \frac{\hbar^2}{\mu} \sum (\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2) (a_{f_1}^\dagger \zeta_{f_2}^\dagger \zeta_{f_2} \zeta_{f_1} + a_{f_1} \zeta_{f_1}^\dagger \zeta_{f_2}^\dagger \zeta_{f_2}) + \\ + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum (\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2) (a_{f_1}^\dagger a_{f_2}^\dagger \zeta_{f_1} \zeta_{f_2} + a_{f_1} a_{f_2} \zeta_{f_1}^\dagger \zeta_{f_2}^\dagger + 2a_{f_1}^\dagger a_{f_2}^\dagger \zeta_{f_1} \zeta_{f_2}),$$

где $\omega_0' = \frac{e}{\mu c} H$, $x_0 = -\frac{P_y}{\mu\omega_0'} - \frac{eE}{\mu\omega_0'^2}$.

Применяя теорию возмущений к задаче с гамильтонианом $\mathcal{H}$ (W — оператор возмущения) и ограничиваясь членами порядка ε^2 , получим для собственных значений $\mathcal{H}$ следующее выражение:

$$E_c = E_0 + \Delta E = E_0 + \Delta_1 E + \Delta_2 E + \Delta_3 E,$$

$$E_0 = \hbar\omega'_0 \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) + eEx_0 + \frac{P_z^2}{2\mu} + \sum' \mathcal{G}'(\mathbf{f}) \bar{n}_{\mathbf{f}} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum f_{1z} f_{2z} \bar{n}_{\mathbf{f}_1} \bar{n}_{\mathbf{f}_2},$$

$$\Delta_1 E = - \sum \frac{A_{\mathbf{f}}^2}{\mathcal{G}(\mathbf{f})}, \quad \Delta_2 E = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum \frac{f^2 A_{\mathbf{f}}^2}{\mathcal{G}^2(\mathbf{f})} n_{\mathbf{f}},$$

$$\Delta_3 E = \frac{\hbar\omega'_0}{2\mu} \sum \frac{\hbar^2 (f_x^2 + f_y^2) A_{\mathbf{f}}^2}{\mathcal{G}^2(\mathbf{f})} \left[\frac{\bar{n}_{\mathbf{f}} - n_0}{\mathcal{G}(\mathbf{f}) - \hbar\omega'_0} - \frac{\bar{n}_{\mathbf{f}} + n_0 + 1}{\mathcal{G}(\mathbf{f}) + \hbar\omega'_0} \right], \quad (2.5)$$

где $\mathcal{G}(\mathbf{f}) = \hbar\omega + \frac{\hbar^2 f^2}{2\mu} + \hbar\gamma' f_y - \frac{\hbar}{\mu} P_z f_z$, $n_0 = 0, 1, 2, \dots$

В (2.5), как и в дальнейшем, заменяем числа заполнения $n_{\mathbf{f}} = \zeta_{\mathbf{f}}^+ \zeta_{\mathbf{f}}$ их средними статистическими значениями $\bar{n}_{\mathbf{f}}$, т. е. полагаем, что поле квазичастиц со спектром

$$\mathcal{G}'(\mathbf{f}) = \hbar\omega + \hbar\gamma' f_y - \frac{\hbar}{\mu} P_z f_z$$

находится в термодинамическом равновесии. При этом, так как $\omega_{\mathbf{f}} \approx \omega$, положим при дальнейших расчетах, что

$$\bar{n}_{\mathbf{f}}(T) \approx \bar{n}(T) = [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^{-1}.$$

Разумеется, выражение (2.5) справедливо лишь для спектра слабо возбужденных состояний, т. е. при $\bar{n} \ll 1$, $\varepsilon \bar{n} < 1$ и $\varepsilon n_0 < 1$.

Для дальнейшего расчета ΔE переходим в (2.5) от суммирования по $\mathbf{f}$ к интегрированию:

$$\Delta_1 E = - \frac{c' e^2}{4\pi^2} \int \frac{(d\mathbf{f})}{f^2 \mathcal{G}(\mathbf{f})},$$

$$\Delta_2 E = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{c' e^2}{4\pi^2} \bar{n}(T) \int \frac{(d\mathbf{f})}{\mathcal{G}^2(\mathbf{f})}, \quad (2.6)$$

$$\Delta_3 E \approx - \frac{\hbar^3 \omega'_0}{2\mu} \frac{c' e^2}{4\pi^2} (2n_0 + 1) \int \frac{(f_x^2 + f_y^2) (d\mathbf{f})}{f^2 \mathcal{G}^3(\mathbf{f})}.$$

причем в (2.6) для упрощения расчетов полагаем, что $\omega'_0 < \omega$, т. е. $H < \mu c \omega / e$.

Ограничимся в дальнейшем приближением эффективной массы, т. е. будем разлагать ΔE по степеням P_z с точностью до P_z^2 (включительно). При разложении по степеням нужно различать два случая: 1) $\hbar\omega > 1/2 \mu \gamma'^2$, 2) $\hbar\omega < 1/2 \mu \gamma'^2$.

Дело в том, что

$$\mathcal{G}(\mathbf{f}) = \hbar\omega + \frac{\hbar^2 f^2}{2\mu} + \hbar\gamma' f_y - \frac{\hbar}{\mu} P_z f_z =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[f_x^2 + \left(f_y + \frac{\mu}{\hbar} \gamma' \right)^2 + \left(f_z - \frac{1}{\hbar} P_z \right)^2 \right] + \hbar\omega - \frac{1}{2} \mu \gamma'^2 - \frac{P_z^2}{2\mu},$$

откуда следует, что разложение по P_z возможно лишь при

$$P_z^2 < 2\mu \left| \hbar\omega - \frac{1}{2} \mu \gamma'^2 \right|.$$

Но выражение типа $[\mathcal{G}(\mathbf{f})]^{-l}$, $l = 1, 2, 3$, при $\hbar\omega > \mu \gamma'^2 / 2$ имеет лишь комплексные полюсы, а при $\hbar\omega < \mu \gamma'^2 / 2$ — полюсы на действительной оси. В этом как-раз и заключается различие двух случаев.

Общий вид энергии возмущения таков:

$$\Delta E = \Delta \mu_e P_z^2 + \alpha_1, \quad (2.7)$$

причем $\Delta \mu_e$ и α_1 зависят от ω'_0 , γ' , T . Полная энергия системы равна

$$E_c = \hbar \omega'_0 \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) + e E x_0 + \hbar \omega \bar{n}(T) + \alpha_1 + \frac{P_z^2}{2\mu_e}, \quad (2.8)$$

где μ_e — эффективная масса для движения носителя тока по OZ :

$$\mu_e = \mu (1 + 2\mu \Delta \mu_e)^{-1}.$$

Квазичастицу, являющуюся носителем тока и характеризующуюся величинами P_z , P_y , n_0 , μ_e , впредь будем называть квазиполяроном.

Переходим к выводу окончательных выражений для μ_e и α_1 . В первом случае ($\hbar \omega > \frac{1}{2} \mu \gamma'^2$), опуская промежуточные выкладки, получим для μ_e следующее выражение:

$$\mu_e = \mu \left\{ 1 - \varepsilon^2 \left[3 \frac{\omega'_0}{\omega} (2n_0 + 1) \left(\frac{1}{40} + \frac{5\mu \gamma'^2}{239 \hbar \omega} \right) + \frac{1}{12} + \frac{3\mu \gamma'^2}{320 \hbar \omega} - \right. \right. \\ \left. \left. - \bar{n}(T) \left(\frac{1}{8} + \frac{3\mu \gamma'^2}{32 \hbar \omega} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (2.9)$$

Из (2.9) следует, что эффективная масса квазиполярона зависит от T , ω'_0 , γ' и, разумеется, мало отличается от μ по величине (слабая связь), причем с ростом H растет μ_e . Отметим, что эффективная масса квазиполярона в его движении по OZ зависит от состояния его движения в плоскости, перпендикулярной магнитному полю H , т. е. зависит от n_0 .

Аналогично смещение спектра квазиполярона, обусловленное наличием полей (точнее, не зависящая от T часть смещения)

$$\alpha_1 = -\frac{\varepsilon^2}{4} \hbar \omega'_0 (2n_0 + 1) \left(1 + \frac{\mu \gamma'^2}{7 \hbar \omega} \right), \quad (2.10)$$

зависит от ω'_0 , γ' , n_0 .

Переходя к рассмотрению той же задачи при $\hbar \omega < \frac{1}{2} \mu \gamma'^2$, выясним сначала, в чем физическая основа отличия случаев $\hbar \omega > \frac{1}{2} \mu \gamma'^2$ и $\hbar \omega < \frac{1}{2} \mu \gamma'^2$. Заметим, что в нулевом приближении по ε величина γ' равна средней y -компоненте квантово-механической скорости квазиполярона:

$$\bar{v}_y = (1/\mu) (P_y + \mu \omega'_0 x_0) = -\gamma' = -cE/H. \quad (2.11)$$

Следовательно, $\frac{1}{2} \mu \gamma'^2 + (\frac{1}{2} \mu) P_z^2$ — средняя кинетическая энергия квазиполярона. Поэтому в первом случае токи по OY , возникшие в полупроводнике вследствие анизотропии, созданной наложенными полями $E \perp H$, столь малы ($|v_y| = \gamma' < \sqrt{\hbar \omega / \mu}$), что квазиполяроны не могут излучать фононы.

Во втором случае, напротив, квазиполяроны могут спонтанно излучать фононы, ибо $\hbar \omega < \frac{1}{2} \mu \gamma'^2$; как следствие, подинтегральные выражения в (2.6) обладают полюсами на действительной оси. Соответствующие интегралы в (2.6) берутся в смысле главного значения (см. [5]). Это означает пренебрежение конечностью времени жизни [5] определенных выше стационарных состояний в рассматриваемом приближении.

Чтобы было вполне ясно, какие члены гамильтониана в рамках решаемой задачи определяют рассеяние стационарных состояний, исследуемое в [5], заметим следующее. Условию исключения линейных по $\varepsilon \xi_f$ членов в $\mathcal{H}$ можно удовлетворить выбором $\alpha_f = -A_f / \mathcal{E}(f)$ лишь для таких f , что

$$|\mathcal{E}(f)| > \Gamma = \frac{2}{\hbar} \sum_{\beta} |\bar{W}_{\alpha\beta}|^2.$$

Поэтому положим

$$\alpha_f = -\frac{A_f}{\mathcal{E}(f)} (1 - \delta_f),$$

где

$$\delta_f = \begin{cases} 1 & \text{при } \mathcal{E}^2(f) \leq \Gamma^2, \\ 0 & \text{при } \mathcal{E}^2(f) > \Gamma^2, \end{cases}$$

Γ — обратное время жизни состояния α .

При таком выборе α_f будут исключены из задачи все члены

$$\sum_{(\mathcal{E}^2(f) > \Gamma^2)} A_f (\zeta_f^+ + \zeta_f),$$

и останутся члены

$$\sum_{(\mathcal{E}^2(f) \leq \Gamma^2)} A_f (\zeta_f^+ + \zeta_f) = \bar{W}.$$

Оставшиеся члены вызывают переходы между стационарными состояниями, определенными из «частично» диагонализированного гамильтониана. Эти переходы соответствуют испусканию — поглощению фононов (см. [5]). Именно эти члены обуславливают конечность времени жизни найденных стационарных состояний для случая учтенных в задаче членов гамильтониана. Переход к пределу $\Gamma = 0$ означает пренебрежение конечностью времени жизни и одновременно, что интегралы в ΔE берутся в смысле главного значения (в соответствии с [5]).

В используемом приближении при $\hbar\omega < \mu\gamma'^2/2$, $\omega'_0/\omega < 1$, μ_e определяется следующим выражением:

$$\mu_e = \mu \left\{ 1 - \varepsilon^2 \left[311 (2n_0 + 1) \frac{\hbar\omega'_0}{\mu\gamma'^2} \left(\frac{\hbar\omega}{\mu\gamma'^2} \right)^{3/2} - \left(\frac{\hbar\omega}{\mu\gamma'^2} \right)^{1/2} \right] \right\}^{-1}, \quad (2.12)$$

т. е. μ_e не зависит от T . Однако μ_e попрежнему зависит от n_0 , ω'_0 , γ' , а при $\gamma' \rightarrow \infty$, $\mu_e \rightarrow \mu$, т. е. при больших скоростях квазиполярона взаимодействие электрона с фононами становится несущественным.

Смещение спектра квазиполярона определяется выражением (при $\hbar\omega < 1/2 \mu\gamma'^2$):

$$\alpha_1 = -\frac{9}{2} \varepsilon^2 (2n_0 + 1) \hbar\omega'_0 (\hbar\omega / \mu\gamma'^2)^{3/2}. \quad (2.13)$$

Заметим, что μ_e — эффективная масса квазиполярона, учитывающая частично взаимодействие фононов между собой.

3. Расчет эффективной массы и смещения зоны проводимости электрона

Расчет энергетического спектра системы: электрон, взаимодействующий с оптическими фононами в полях $E \perp H$, можно провести также другим методом. При этом исследуем и рассчитываем уже эффективную массу m_e и смещение зоны Δ самого электрона проводимости, а не квазиполярона.

Основным методом расчета m_e и Δ является попрежнему метод диагонализации, разработанный Боголюбовым [2] и Тябликовым [3]. Именно, в качестве диагонализующего преобразования выбирается унитарный оператор

$$S = \exp \left\{ \sum (\alpha_f \zeta_f - \alpha_f^+ \zeta_f^+) \right\}, \quad (3.1)$$

где α_f, α_f^+ зависит от операторов импульса $\mathbf{p}$ и координаты $\mathbf{r}$ электрона. Однако в случае наличия скрещенных полей $E \perp H$ целесообразно произвести преобразование S над гамильтонианом в целом, а не над отдельными операторами $\mathbf{p}, \mathbf{r}, \zeta_f$, что, разумеется, эквивалентно, ибо

$$\mathcal{H}' \equiv \mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{r}', \zeta_f) = \mathcal{H}(S\mathbf{p}S^{-1}, S\mathbf{r}S^{-1}, S\zeta_fS^{-1}) = S\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \zeta_f)S^{-1}. \quad (3.2)$$

В соответствии со сказанным, оператор α_f выбирается зависящим не от $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ в произвольной комбинации, но от гамильтониана самого невзаимодействующего электрона (при наличии полей $E \perp H$)

$$\alpha_f = \alpha_f(\mathcal{H}_r),$$

где

$$\mathcal{H}_r = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{(py + \mu\omega'_0 x)^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} + eEx. \quad (3.3)$$

Матричные элементы преобразованного гамильтониана берутся в собственных функциях оператора $\mathcal{H}_r$

$$\Psi_N = \exp \frac{i}{\hbar} (p_y y + p_z z) H_n(x - x_0),$$

где H_n — полиномы Чебышева, и определяются следующим выражением:

$$\mathcal{H}'_{NM} = S_{NL} \mathcal{H}_{LK} S_{KM}^{-1}, \quad (3.4)$$

где

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r + \sum A_f \{ e^{i(\mathbf{fr})} \zeta_f + \zeta_f^+ e^{-i(\mathbf{fr})} \} + \sum \hbar \omega_f \zeta_f^+ \zeta_f,$$

причем через $N(M, L, K$ и т. д.) обозначаем в (3.4) совокупность квантовых чисел, определяющих спектр гамильтониана

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2\mu} p_x^2 + \frac{1}{2} \mu \omega_0'^2 (x - x_0)^2 + \frac{1}{2\mu} p_z^2 + eEx_0, \\ E_N = \frac{1}{2\mu} p_z^2 + \hbar \omega_0' \left(n + \frac{1}{2} \right) + eEx_0, \quad N \equiv (p_y, p_z, n).$$

В приближении слабой связи можно положить

$$\alpha_f \sim \varepsilon \ll 1 \text{ и } S \approx 1 + \sum (\alpha_f \zeta_f - \zeta_f^+ \alpha_f^+).$$

Подставляя S в (3.4), выбираем матричные элементы $(\alpha_f)_{NK}, (\alpha_f^+)_{NK}$ так, чтобы из $\mathcal{H}_{NM}$ исключить члены, пропорциональные ε_f^2 (диагонализация первого порядка):

$$(\alpha_f)_{NK} = -\frac{A_f (e^{i(fr)})_{NK}}{\hbar\omega + E_N - E_K}, \quad (3.5)$$

$$(\alpha_f^+)_{NK} = -\frac{A_f (e^{-i(fr)})_{NK}}{\hbar\omega + E_K - E_N}.$$

После такой диагонализации $\mathcal{H}_{NN}$ примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NN} = E_N + \hbar\omega \bar{n}(T) - \sum_{K,f} \frac{A_f^2 |(e^{i(fr)})_{NK}|^2}{\hbar\omega + E_K - E_N} + \\ + 2\bar{n}(T) \sum_{K,f} \frac{A_f^2 |(e^{i(fr)})_{NK}|^2 (E_K - E_N)}{(\hbar\omega + E_K - E_N)(\hbar\omega + E_N - E_K)}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

причем снова предполагаем, что поле фононов находится в тепловом равновесии.

Расчет $|(e^{i(fr)})_{NK}|^2 \equiv \mathcal{A}_{NK}^2$ произведен в [6] при малых H : $\hbar\omega_0 < kT$. Согласно [6]

$$\mathcal{A}_{NK} \approx \frac{2}{\pi} [4(n+k+1)\beta^2 - 4(n-k)^2 - \beta^4]^{-1/2} \quad (3.7)$$

при $z_1 < z \equiv \beta^2 < z_2$, причем

$$z_1 = 2[n+k+1 - \sqrt{2n+2k(2n+1)}],$$

$$z_2 = 2[n+k+1 + \sqrt{2n+2k(2n+1)}],$$

$$\beta^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega_0} (f_x^2 + f_y^2); \quad n, k, \dots = 0, 1, 2, \dots$$

При $z > z_2$ и $z < z_1$ $\mathcal{A}_{NK}$ можно положить равным нулю.

Подставляя в (3.6) выражение для $\mathcal{A}_{NK}$, E_N , E_K , переходя от сумм по f к интегралам и используя для суммирования по k формулу Эйлера (нетрудно видеть, что это законно при $\hbar\omega'_0 \lesssim kT \lesssim \hbar\omega$), разлагаем далее все выражения в (3.6) по степеням p_z с точностью до p_z^2 (при $p_z^2/2\mu < \hbar\omega$ и $n < \omega/\omega'_0$) и получаем после ряда дополнительных преобразований

$$\mathcal{H}_{NN} = \frac{p_z^2}{2m_e} + \Delta_n + \hbar\omega'_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + eEx_0 + \hbar\omega \bar{n}(T), \quad (3.8)$$

где

$$\begin{aligned} m_e = \mu \left\{ 1 - \frac{\eta c' e^2 k'_0}{\hbar\omega (1 - \eta^2 n^2)^2} [\Phi_1(\gamma') + 2\bar{n}(T) \Phi_2(\gamma')] \right\}^{-1}, \\ \Delta_n = -\frac{c' e^2 k'_0}{1 - \eta^2 n^2} (F_1(\gamma') + 2\bar{n}(T) F_2(\gamma')), \\ \eta = \sqrt{\omega'_0/\omega} < 1, \quad k'_0 = \sqrt{2\mu\omega/\hbar}; \end{aligned} \quad (3.9)$$

F_1, F_2, Φ_1 и Φ_2 — величины порядка или меньше единицы.

Следовательно, эффективная масса m_e электрона в его движении по OZ зависит от магнитного и электрического полей, а также от T .

Смещение зоны проводимости Δ_n определяется выражением

$$\Delta_n = -\frac{c'e^2k'_0}{1-\eta^2n}(F_1 + 2\bar{n}(T)F_2).$$

С ростом T увеличивается $|\Delta_n|$, но даже при $T=0$ $\Delta_n \neq 0$ при наличии полей E, H . Заметим, что с ростом γ' величины Φ_1, Φ_2, F_1, F_2 уменьшаются, т. е. с ростом $|v_y| \approx \gamma'$, $|\Delta_n|$ уменьшается, а $m_e \rightarrow \mu$, ибо при больших скоростях $|v_y|$ взаимодействие с фононами становится менее существенным.

В заключение этой части работы следует подчеркнуть тот факт, что магнитное поле является фактором, формирующим состояние системы, и играет важную роль. Поэтому стационарные состояния систем, спектр которых рассчитывался в разделах 2 и 3, существуют лишь при таких магнитных полях, для которых $\omega_0 > \tau_0$, где τ_0 — время жизни исследованных стационарных состояний, переходы между которыми вызываются неучтенными при расчете членами высшего порядка по ϵ (ϵ^3 и т. д.) в гамильтониане задачи.

4. Равновесные числа заполнения квазичастиц со спектром $\mathcal{G}'(f)$

В разделе 2 при расчете спектра мы полагали, что

$$\bar{n}_f(T) \approx \bar{n}(T) = \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-1}.$$

Представляет интерес исследовать, при каких условиях $\bar{n}_f \approx \bar{n}(T)$, а для этого необходимо уточнить выражение для $\bar{n}_f$.

Для того чтобы найти выражение для средних чисел заполнения в газе квазичастиц со спектром $\mathcal{G}'(f)$, воспользуемся известной формулой

$$\bar{n}_f = \frac{\sum_{\dots n_f \dots} n_f \exp\left(\frac{E_f}{kT}\right)}{\sum_{\dots n_f \dots} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)}, \quad (4.1)$$

где

$$E_f = \sum \mathcal{G}'(f) n_f + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum f_{1z} f_{2z} n_{f_1} n_{f_2}, \quad (4.2)$$

E_f — энергия газа квазичастиц. Из (4.2) следует, что газ квазичастиц не идеален. Однако при расчете $\bar{n}_f(T)$ воспользуемся тем, что главная часть отклонения суммы $\sum f_{1z} f_{2z} n_{f_1} n_{f_2}$ от ее среднего значения определяется членом, линейным по флуктуациям. Благодаря этому

$$\begin{aligned} \bar{n}_f &= \frac{\sum_{\dots n_f \dots} n_f \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum \mathcal{G}'(f) n_f + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum f_{1z} f_{2z} n_{f_1} n_{f_2} \right]\right\}}{\sum_{\dots n_f \dots} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum \mathcal{G}'(f) n_f + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum f_{1z} f_{2z} n_{f_1} n_{f_2} \right]\right\}} \approx \\ &\approx \frac{\sum_{\dots n_f \dots} n_f \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum \left(\mathcal{G}'(f) + \frac{\hbar}{\mu} f_z a_z \right) n_f \right]\right\}}{\sum_{\dots n_f \dots} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum \left(\mathcal{G}'(f) + \frac{\hbar}{\mu} f_z a_z \right) n_f \right]\right\}}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $a_z = \sum \hbar f_z \bar{n}_f(T)$ — средний z -импульс квазичастиц со спектром $\mathcal{G}'(f)$. Таким образом из (4.3) следует, что

$$\bar{n}_f = \left\{ \exp\left(\frac{\mathcal{G}'(f) + (\hbar/\mu) a_z f_z}{kT}\right) - 1 \right\}^{-1}.$$

Задача сводится теперь к тому, чтобы рассчитать a_z :

$$a_z = (2\pi)^{-3} \int_{(\mathcal{G}'(f) + (\hbar/\mu) f_z a_z > \ln 2kT)} (df) \frac{\hbar f_z}{\exp \{[\mathcal{G}'(f) + (\hbar/\mu) f_z a_z]/kT\} - 1} \quad (4.4)$$

Вычисляя после ряда преобразований интеграл в (4.4) и найдя a_z из уравнения (4.4), получим

$$\begin{aligned} \text{I. При } 0 < T < T_1^- = \frac{\hbar\omega}{k} \ln 2 - \left[\left(\frac{\hbar\omega}{k} \ln 2 \right)^2 - 4 \frac{a_0^3}{\hbar\mu^2} |P_z|^3 \right]^{1/2}, \\ \bar{n}_f(T) \approx \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega + \hbar\gamma' f_y - (\hbar/\mu) P_z f_z}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

причем $T_1^- \approx 10^{-3} \hbar\omega / k$, a_0 — постоянная решетки.

II. При $T_1^- < T \leq \hbar\omega / k$

$$\bar{n}_f(T) = \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega + \hbar\gamma' f_y + (\hbar f_z / \mu) \sqrt[3]{\mu^2 d(T)}}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (4.6)$$

где

$$d(T) = \frac{k^2 T^2}{\hbar a_0^2} \left[1 - \frac{\hbar\omega}{kT} \ln 2 \right].$$

Из (4.5), (4.6) видно, что замена $\bar{n}_f \rightarrow \bar{n}(T)$ законна лишь при определенных условиях: при $T_1^- < T \leq \hbar\omega / k$ и при $\hbar\omega > \mu\gamma'^2/2$ $\bar{n}_f \approx \bar{n}(T)$, а при $\hbar\omega < \mu\gamma'^2/2$ $\bar{n}_f = \bar{n}(T)$ лишь для достаточно малых f^1 .

В заключение приношу благодарность проф. А. Г. Самойловичу за постоянное внимание к работе и ценные дискуссии, а также С. В. Тябликову за обсуждение и замечания по ряду затронутых в статье вопросов.

Черновицкий государственный
университет

Поступила в редакцию
19 июля 1953 г.

Литература

- [1] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГТТИ, М., 1951. — [2] Н. Н. Боголюбов. Укр. математ. журн., 2, 2, 3, 1950. — [3] С. В. Тябликов. ДАН УССР, 2, 42, 1951; ЖЭТФ, 21, 16, 1951. — [4] R. Peierls. ZS. f. Phys., 80, 763, 1933. — [5] Д. И. Блохинцев. ЖЭТФ, 16, 965, 1946. — [6] S. Titeica. Ann. d. Phys., 24, 124, 1953.

¹ Однако результаты раздела 2, касающиеся расчета спектра, изменяются, повидному, мало, ибо как раз при больших f подинтегральные выражения дают малые вклады в интегралы (2.6).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРОННОГО ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

М. И. Клиnger

Исследуется основное самосогласованное состояние полярона при наличии взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей. Рассматривается вопрос о «ломке» полярона, вызываемой наложенным электрическим полем.

1. Адиабатическое приближение

Задача о нахождении энергетического спектра электрона, взаимодействующего с оптическими фонами при наличии скрещенных полей $E \perp H$, рассмотренная в предыдущей работе [1] в приближении слабой связи, в настоящей работе исследуется в адиабатическом приближении. Общий гамильтониан задачи и обозначения остаются те же, что и в [1].

В адиабатическом приближении малым возмущением является оператор кинетической энергии ионов решетки. Поэтому в гамильтониане целесообразно перейти от операторов вторичного квантования a_f, a_f^+ к нормальным координатам $q'_f = (1/\sqrt{2})(a_f + a_{-f}^+)$ и импульсам $p'_f = (1/i\sqrt{2})(a_f - a_{-f}^+)$ фоновых осцилляторов, а частоту колебаний ионов положить пропорциональной ε^2 : $\omega = \varepsilon^2 \bar{\omega}$. Тогда гамильтониан задачи примет следующий вид [2,3]:

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{(p_y + \mu\omega'_0 x)^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} + eEx + \varepsilon \sum q'_f \bar{A}_f e^{i(\mathbf{r}\mathbf{f})} + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum \hbar\bar{\omega} (p'^2 + q'^2), \quad (1)$$

причем

$$p'_{-f} = p'^+_f, \quad q'_{-f} = q'^+_f, \quad \bar{A}_f = \frac{1}{|f|} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\bar{\omega}c'e^2}{V}}.$$

Произведем замену переменных $q'_f \rightarrow q_f = \varepsilon q'_f$, $p'_f \rightarrow p_f = p'_f/\varepsilon$. Тогда

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{(p_y + \mu\omega'_0 x)^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} + eEx + \sum \bar{A}_f q_f e^{i(\mathbf{r}\mathbf{f})} + \frac{1}{2} \sum \hbar\bar{\omega} q_f q_{-f} + \frac{\varepsilon^4}{2} \sum \hbar\bar{\omega} p_f p_{-f}. \quad (2)$$

Последний член $\frac{\varepsilon^4}{2} \sum \hbar\bar{\omega} p_f p_{-f}$ — оператор кинетической энергии ионов и является малым.

Движение электрона сводится к движению центра инерции рассматриваемой системы (полярона) при наложении полей $E \perp H$ и

флуктуаций около него

$$\vec{r} = \vec{q} + \vec{\lambda}, \quad (3)$$

причем $\vec{q}$ характеризует движение центра инерции, $\vec{\lambda}$ — флуктуационное движение электрона.

Вводим новые переменные $\vec{q}$, $\vec{\lambda}$ и полный импульс системы $\vec{P} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{q}}$ и производим ряд преобразований, аналогичных сделанным в [2], но с учетом отсутствия трансляционного вырождения в направлении поля $E \parallel OX$. Гамильтониан приобретает следующий вид (с точностью до ε^2 включительно)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \frac{P_{\vec{\lambda}}^2}{2\mu} + \omega'_0 p_{\lambda y} x + \frac{\mu \omega_0'^2}{2} x^2 + eEx - c'e^2 \int \frac{|\Phi_0(\vec{\lambda}')|^2}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} (d\vec{\lambda}') + \\ & + \frac{c'e^2}{2} \iint \frac{|\Phi_0(\vec{\lambda}')|^2 |\Phi_0(\vec{\lambda})|^2}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} (d\vec{\lambda}) (d\vec{\lambda}'), \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\mathcal{H}'_0 = \frac{P_x}{2\mu_{xx}} + \frac{\mu_{xx}\omega_0'^2}{2} (q_1 - q_1^0)^2 + eEq_1^0 + \frac{P_z^2}{2\mu_{zz}} + \frac{P_y^2}{2\mu_{yy}}, \quad (4б)$$

$$\mathcal{H}_1 = \omega'_0 q_1 (p_{\lambda y} + \mu \omega'_0 x), \quad (4в)$$

$$\mathcal{H}_2 = \varepsilon^2 \sum \epsilon(\gamma) \xi_{\gamma}^+ \xi_{\gamma}. \quad (4г)$$

Оператор $\mathcal{H}_0$ есть гамильтониан для флуктуационного движения электрона, а $\mathcal{H}'_0$ — гамильтониан для трансляционного движения полярона как целого. В формулах (4 а, б, в, г) $\Phi_0(\vec{\lambda})$ — собственная функция оператора $\mathcal{H}_0$ в основном состоянии, т. е.:

$$\mathcal{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0,$$

$$\mu_{xx} \equiv \frac{m_{xx}}{\varepsilon^4} = \sum \frac{\hbar^2 \bar{A}_k}{(\hbar\omega)^3} \left| \int |\Phi_0(\vec{\lambda})|^2 e^{i(k\vec{\lambda})} (d\vec{\lambda}) \right|^2 k_x$$

— (xx) -компонента тензора эффективной массы полярона;

$$\mu_{yy} = \mu_{zz} = \frac{1}{2} \sum \frac{\hbar^2 \bar{A}_k}{(\hbar\omega)^3} \left| \int |\Phi_0(\vec{\lambda})|^2 e^{i(k\vec{\lambda})} (d\vec{\lambda}) \right|^2 (k_x^2 + k_y^2) = \mu_{\perp}$$

— (yy) -компонента [или, что то же, (zz) -компонента] тензора эффективной массы полярона;

$$\bar{\omega}_0 = \varepsilon^2 \sqrt{\mu/m_{xx}} \omega'_0; \quad q_1^0 = -eE/\mu \omega_0'^2. \quad (5)$$

Оператор $\mathcal{H}_1$ характеризует связь движения центра инерции системы с флуктуационным движением. Заметим, что $\mathcal{H}_1$ можно рассматривать как оператор возмущения стационарных состояний оператора $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0$, ибо матричный элемент $\mathcal{H}_1$, взятый в невозмущенных волновых функциях, пропорционален $\varepsilon \ll 1$: $(q_1)_{mn} \sim \sqrt{\bar{\omega}_0} \sim \varepsilon$.

Обратимся к исследованию собственных функций и спектра оператора $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0$

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0)\Psi = \mathcal{E}\Psi.$$

Очевидно, что

$$\Psi = \Phi(\vec{\lambda})\chi(q), \mathcal{E} = E_0 + \left[\hbar\omega_0 \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) + \frac{P_z^2 + P_y^2}{2\mu_{\perp}} + eEq_1^0 \right],$$

$$\mathcal{H}_0\Phi(\vec{\lambda}) = E_0\Phi(\vec{\lambda}), \quad (6)$$

$$\mathcal{H}'_0\chi_{n, P_z, P_y}(q) = \left[\hbar\omega_0 \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) + \frac{P_z^2 + P_y^2}{2\mu_{\perp}} + eEq_1^0 \right] \chi_{n, P_z, P_y}(q), \quad (7)$$

$$\chi_{n, P_z, P_y}(q) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (P_y q_2 + P_z q_3) \right\} H_n(q_1 - q_1^0),$$

где $H_n(q)$ — полиномы Чебышева.

Вычислим энергию основного самосопряженного состояния оператора $\mathcal{H}_0$ и соответствующую волновую функцию Φ_0 из (6). Осуществим в уравнении (6) градиентное преобразование, при котором

$$\overline{\mathcal{H}}_0\varphi_0(\vec{\lambda}) = E_0\varphi_0,$$

$$\varphi_0 = \exp(-i\Pi xy)\Phi_0; |\varphi_0|^2 = |\Phi_0|^2; \Pi = e/2\hbar c;$$

$$\overline{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{\lambda}} - m_B l_z H + eEx + \mu\omega_0'^2 \frac{x^2 + y^2}{8} -$$

$$- c'e^2 \int \frac{|\varphi_0(\vec{\lambda}')|^2}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} (d\vec{\lambda}') + \frac{c'e^2}{2} \iint \frac{|\varphi_0(\vec{\lambda}')|^2 |\varphi_0(\vec{\lambda})|^2}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} (d\vec{\lambda}) (d\vec{\lambda}'), \quad (8)$$

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad m_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}.$$

Функцию φ_0 и величину E_0 найдем, пользуясь методом Ритца. Из (8) легко видеть, что функцию φ_0 надо аппроксимировать следующим образом:

$$\varphi_0 = (1 + \alpha_1) \psi_{1s} + \alpha_2 \psi_{2p}^{\overline{m}=1} + \alpha_3 \psi_{3d}^{\overline{m}=0}, \quad (9)$$

$\alpha_1 \ll 1$, $\alpha_2 \ll 1$, $\alpha_3 \ll 1$, $\overline{m}$ — магнитное квантовое число, OZ — полярная ось, ψ_{1s} , $\psi_{2p}^{\overline{m}=1}$, $\psi_{3d}^{\overline{m}=0}$ — соответствующие волновые функции электрона в полярном состоянии, вычисленные в [5]. Из условия нормировки $\varphi_0(\vec{\lambda})$ находим, что

$$\alpha_1 \approx -(\alpha_2^2 + \alpha_3^2)/2. \quad (10)$$

Соответствующий оператору $\mathcal{H}_0$ вариационный функционал имеет следующий вид:

$$I[\varphi_0] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\Delta\varphi_0|^2 (d\vec{\lambda}) - \frac{c'e^2}{2} \iint \frac{|\varphi_0(\vec{\lambda})|^2 |\varphi_0(\vec{\lambda}')|^2}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} (d\vec{\lambda}) (d\vec{\lambda}') +$$

$$+ \int \varphi_0^* \left[-m_B l_z H + eEx + \frac{\mu\omega_0'^2}{8} (x^2 + y^2) \right] \varphi_0 (d\vec{\lambda}), \quad (11)$$

При подстановке в $I[\varphi_0]$ функции $\varphi_0(\vec{\lambda})$ из (9) функционал $I[\varphi_0(\vec{\lambda})]$

превратится в функцию $I(\alpha_2, \alpha_3)$. Величины α_2, α_3 находим из условия экстремума $I(\alpha_2, \alpha_3)$

$$\partial I(\alpha_2, \alpha_3) / \partial \alpha_2 = \partial I(\alpha_2, \alpha_3) / \partial \alpha_3 = 0. \quad (12)$$

Параметр β , входящий в функцию $\psi_{2p}^{\bar{m}-1}$ [5], следует вычислить также из требования экстремума I по отношению к β [6]

$$\partial I(\beta, \alpha_2, \alpha_3) / \partial \beta = 0. \quad (12a)$$

Из (11), (9) и (12) следует, что

$$\alpha_2 = -eER_{10}^{21} / (\Delta_{21} - f_{12}), \quad (13)$$

$$\alpha_3 \approx -\mu\omega_0'^2(x^2 + y^2)_{10} / 16(\Delta_{31} - f_{13}), \quad (14)$$

причем все вычисления в расчете α_2 и α_3 верны лишь при таких E и H , для которых $\alpha_2 \ll 1$, $\alpha_3 \ll 1$:

$$eER_{10}^{21} \ll |\Delta_{21} - f_{12}|, \\ \mu\omega_0'^2(x^2 + y^2)_{10}^2 \ll 16|\Delta_{31} - f_{13}|,$$

т. е. поляронная яма играет определяющую роль. В формулах (13), (14)

$$R_{10}^{21} = \int \psi_{1s} x \psi_{2p}^{\bar{m}-1} (d\vec{\lambda}), \\ f_{12} = 2c'e^2 \iint \frac{1}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} \psi_{1s}(\vec{\lambda}_1) \psi_{1s}(\vec{\lambda}_2) \psi_{2p}^*(\vec{\lambda}_1) \psi_{2p}(\vec{\lambda}_2) (d\vec{\lambda}_1) (d\vec{\lambda}_2), \\ (x^2 + y^2)_{10}^2 = \int \psi_{1s} (x^2 + y^2) \psi_{3d}^{\bar{m}-0} (d\vec{\lambda}), \quad (15) \\ f_{13} = 2c'e^2 \iint \frac{1}{|\vec{\lambda} - \vec{\lambda}'|} \psi_{1s}(\vec{\lambda}_1) \psi_{1s}(\vec{\lambda}_2) \psi_{3d}(\vec{\lambda}_1) \psi_{3d}(\vec{\lambda}_2) (d\vec{\lambda}_1) (d\vec{\lambda}_2), \\ \Delta_{21} = E^0 - E^0, \Delta_{31} = E^0 - E^0.$$

E_1^0, E_2^0, E_3^0 — первый, второй и третий энергетические уровни полярона при $E = H = 0$ в основной самосогласованной поляронной яме [5]. Подставляя α_2, α_3 из (13), (14) в φ_0 , а функцию φ_0 в (12), получим с точностью до α_2^2, α_3^2 :

$$I[\varphi_0] = I[\psi_{1s}] - \frac{\Gamma_0 E^2}{2} - \frac{\chi_0 H^4}{2}, \quad (16)$$

где $\Gamma_0 = \frac{2e^2 \langle R_0^{21} \rangle^2}{(\Delta_{21} - f_{12})}$ — поляризуемость полярона, $\chi_0 = \frac{e^4}{64\mu^2 c^4} \frac{[(x^2)_{10}^2]^2}{\Delta_{31} - f_{13}}$.
Формула (16) справедлива лишь при достаточно малых E и H :

$$\frac{\Gamma_0 E^2}{2} < |I[\psi_{1s}]|, \chi_0 \frac{H^4}{2} < |I[\psi_{1s}]|. \quad (17)$$

Оценим Γ_0 и χ_0 , например, для NaCl ($\epsilon_1 = 6,29, n_1 = 1,52$):

$$\beta = 0,37, |\alpha_2| \approx 1,021 \cdot 10^{-5} E < 1,$$

$$|\alpha_3| \approx 0,1 \cdot 10^{-16} H^2 \ll 1,$$

$$\Gamma_0 \approx 16 \cdot 10^{-23} (\mu/m)^3 \text{ (см. [6])},$$

$$\chi_0 \approx 8 \cdot 10^{-46} (\mu/m)^3,$$

причем

$$E < 10^5, H < 10^8.$$

2. Исследование потенциальной ямы полярона при наличии поля E ($H=0$)

Представляет интерес исследование потенциальной энергии электрона в поляронном состоянии при наличии поля E ($H=0$).

Оценим порядок величин E (при $H=0$), при которых поляронная яма перестает существовать.

Общую потенциальную энергию электрона напомним в следующем виде

$$V^0 = U_{\text{эфф}}^0 + eEx, \quad (18)$$

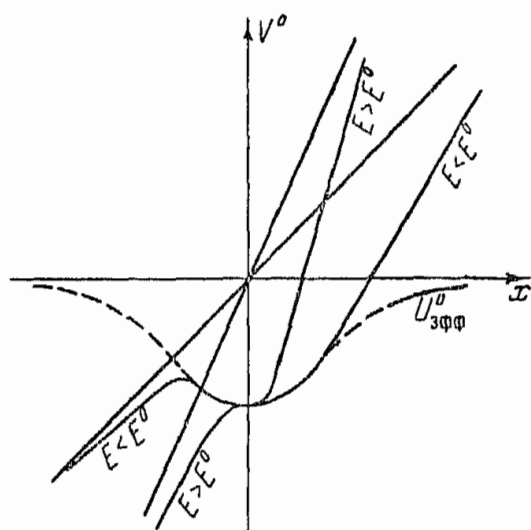
где $U_{\text{эфф}}^0$ — поляронная яма (при $E=H=0$), согласованная с основным состоянием ψ_{1s} [4].

При малых λ , т. е. при $\alpha\lambda \ll 1$ [2]

$$U_{\text{эфф}}^0 \approx -0,5\alpha c'e^2 + 0,17\alpha^2\lambda c'e^2.$$

Как видно из рисунка, кривая потенциальной энергии (в сечении $z=y=0$) содержит потенциальный барьер, если поле E меньше некоторого E^0 , причем, как нетрудно заметить, величина E^0 определяется из того условия, что при достаточно малых λ или, что то же, в сечении $z=y=0$, при малых x

$$V^0 \approx -0,5\alpha c'e^2 = \lim_{x \rightarrow 0} U_{\text{эфф}}^0,$$



Кривая потенциальной энергии в сечении $z=y=0$; $\theta = \pi/2$

т. е.

$$E^0 = 0,17\alpha^2 c'e \approx 10^4 \div 10^5.$$

Конечно, оценка E^0 груба, и можно полагать, что «ломка» полярона происходит при меньших полях E , но само явление изменения электропроводности полупроводника при переходе от полей $E < E^0$ к полям $E > E^0$, повидимому, может быть наблюдаемо на опыте. Однако, насколько нам известно, таких опытов не было.

В заключение приношу искреннюю благодарность проф. А. Г. Самойловичу за руководство работой и ценные дискуссии, а также проф. С. И. Пекару за обсуждение некоторых вопросов, затронутых в работе.

Черновицкий государственный университет

Поступила в редакцию
18 июля 1953 г.

Литература

- [1] М. И. Клиnger. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 159.— [2] С. В. Тябликов. ЖЭТФ, 21, 377, 1951.— [3] Н. Н. Боголюбов. Укр. математ. журн., 2, 2, 3, 1950.— [4] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГТТИ, М., 1951.— [5] М. Ф. Дейген и С. И. Пекар. ЖЭТФ, 18, 481, 1948.— [6] Ю. Е. Перлин. ЖЭТФ, 20, 274, 1950.

К ВОПРОСУ О ФУНКЦИЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Е. А. Стрельцова

Отыскиваются и решаются в явном виде интегральные уравнения для молекулярных функций распределения в случае систем с кулоновскими силами. Решение поставленной задачи основывается на применении методов асимптотических разложений по степеням специально выбранного малого параметра, разработанных Н. Н. Боголюбовым.

Для объяснения поведения сильных электролитов обычно пользуются теорией Дебая—Гюккеля (см., например, [1]), которая исходит из допущений, позволяющих свести задачу к линейному случаю, т. е. рассчитать лишь первое приближение для потенциала ионной атмосферы. Попытка ряда авторов [2] уточнить решение рассматриваемой задачи путем преобразования дифференциального уравнения по методу последовательных приближений не привела к цели, так как исходное уравнение было принципиально неточным.

При решении поставленной задачи мы воспользовались методом конфигурационного пространства, разработанным Боголюбовым [3] применительно к решению аналогичных проблем и свободным от тех недостатков, которые допускают указанные выше авторы. Метод основан на рассмотрении функций распределения вероятностей положения молекул. Исходя из физического смысла задачи, составляются интегральные уравнения для функций распределения, причем решения этих уравнений в некоторых случаях удастся получить в виде разложения по степеням малого параметра. В случае систем с кулоновскими силами указанный метод позволяет решить задачу отыскания интегральных уравнений второго приближения для молекулярных (бинарных) функций распределения. При этом уравнение первого приближения приводит к результату, совпадающему с результатом Дебая. Полученные уравнения второго приближения удастся решить в явном виде, причем получается один расходящийся член, который, однако, из физических соображений следует обрезать на расстоянии ионного диаметра.

Так как при помощи функций распределения довольно просто может быть выражено давление, средняя энергия и другие термодинамические характеристики системы, то рассматриваемая задача является по сути дела задачей уточнения уравнения состояния указанных систем.

В качестве системы с кулоновскими силами рассмотрим систему из N молекул, заключенных в объеме V , могущих принадлежать к

$M \geq 2$ различным классам, $\sum_{a=1}^M N_a = N$, и взаимодействующих между

собой посредством центральных сил, характеризующихся кулоновским потенциалом

$$\Phi_{ab}(|q - q'|) = \frac{e_a e_b}{D|q - q'|},$$

где D — диэлектрическая постоянная раствора, e — заряд иона,

$$\sum_{a=1}^M \frac{N_a}{N} e_a = 0.$$

Рассмотрим последовательность симметричных функций распределения

$$F_{a_1 \dots a_s}(q_1 \dots q_s) = V^s \int \dots \int_V D_N(q_1 \dots q_N) dq_{s+1} \dots dq_N,$$

где D_N — функция канонического распределения Гиббса:

$$D_N = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{a,b} \Phi_{ab}(|q - q'|) \right\};$$

$$Q_N = \int \dots \int_V \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{a,b} \Phi_{a,b} \right\} dq_1 \dots dq_N,$$

$\theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Функции распределения нормируются таким образом, чтобы выражение

$$\frac{1}{V^s} F_{a_1 \dots a_s}(q_1 \dots q_s) dq_1 \dots dq_s$$

представляло вероятность того, что для системы s фиксированных молекул из классов $a_1 \dots a_s$ их положения находятся соответственно в бесконечно малых объемах $dq_1 \dots dq_s$ около точек $q_1 \dots q_s$.

Для удобства перейдем от этих функций к связанным с ними функциям $g_{a_1 \dots a_s}(\xi_1 \dots \xi_s)$ от безразмерных координат $\xi = \chi q$, где $1/\chi$ — дебаевский радиус, имеющий размерность длины и зависящий от концентрации

$$\chi^2 = 4\pi \sum_{s=1}^M e_s^2 N_s / D \theta V.$$

Для бинарных функций эта связь выражается следующим соотношением:

$$F_{a_1 a_2} = g_{a_1} g_{a_2} + \varepsilon g_{a_1 a_2}.$$

Здесь $\varepsilon = \chi^3 v$; $v = V/N$ — безразмерный объем, который в условиях применимости теории Дебая, т. е. при малости концентраций, оказывается возможным принять за малый параметр.

Рассмотрим производящий функционал

$$U(u_1 \dots u_M) = \varepsilon \ln \int \dots \int_V D_N \prod_{\substack{1 \leq j \leq N \\ 1 \leq a \leq M}} (1 + u_a(q_{a,j})) dq_1 \dots dq_N,$$

заданный на классе произвольных регулярных функций $u_1(q) \dots u_M(q)$, достаточно быстро стремящихся к нулю при возрастании q . Через его функциональные производные выражаются функции $g_{a_1 a_2}$:

$$\left(\frac{\delta^s U}{\delta u_{a_1 \xi_1} \dots \delta u_{a_s \xi_s}} \right)_0 = \frac{N_{a_1}}{N} \frac{N_{a_2}}{N} \dots \frac{N_{a_s}}{N} g_{a_1 \dots a_s} = \bar{g}_{a_1 \dots a_s}(\xi_1 \dots \xi_s).$$

Путем двукратного функционального дифференцирования производящего функционала получим уравнение в функциональных производных:

$$\frac{\delta^2 U}{\delta u_{a_1 \xi_1} \delta u_{a_2 \xi_2}} =$$

$$= \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} (\dots u_b (1 + f^{a,b}) + f^{a,b} \dots) (1 + f^{a,a_2}) - \frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} (\dots u_b \dots) \right\} \frac{\delta U}{\delta u_{a_1 \xi_1}} \quad 1)$$

где через $f^{a,b}$ обозначена экспонента, входящая в выражение гиббсовой функции, но преобразованная к безразмерным координатам при помощи введения величин

$$\lambda_a = e_a / \sqrt{4\pi \sum_s e_s^2 N_s / N};$$

$$f_{\xi}^{ab}(\xi') = \exp \left\{ -\varepsilon \frac{\lambda_a \lambda_b}{|\xi - \xi'|} \right\} - 1 = -\varepsilon \frac{\lambda_a \lambda_b}{|\xi - \xi'|} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_a^2 \lambda_b^2}{|\xi - \xi'|^2} \dots$$

Так как для любого функционала

$$U(\dots u_{b'} + \Delta u_{b'} \dots) - U(\dots u_{b'} \dots) = \sum_{b'} \int \left(\frac{\delta U}{\delta u_{b' \xi'}} \right)_0 \Delta u_{b'}(\xi') d\xi' +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \iint \left(\frac{\delta^2 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{b'' \xi''}} \right)_0 \Delta u_{b'}(\xi') \Delta u_{b''}(\xi'') d\xi' d\xi'' + \dots, \quad (2)$$

то в нашем случае, заметив, что

$$\Delta u_{b'} = u_{b'} (1 + f^{a,b'}) + f^{a,b'} - u_{b'} = f^{a,b'} (u_{b'} + 1) =$$

$$= -\varepsilon \frac{\lambda_a \lambda_{b'}}{|\xi_1 - \xi'|} (u_{b'} + 1) + \dots,$$

можем написать

$$\frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} (\dots u_{b'} + \Delta u_{b'} \dots) = \left(\frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} (\dots u_{b'} \dots) \right)_0 +$$

$$+ \sum_{b'} \int \left(\frac{\delta^2 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 \Delta u_{b'} d\xi' +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \iint \left(\frac{\delta^3 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{b'' \xi''} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 \Delta u_{b'} \Delta u_{b''} d\xi' d\xi'' + \dots$$

Заменив здесь $\Delta u_{b'}$, как указано выше, и положив затем в правой части $u_{b'} = 0$, получим

$$\frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} (\dots u_{b'} (1 + f^{a,b'}) + f^{a,b'} \dots) = \left(\frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 + \sum_{b'} \int \left(\frac{\delta^2 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 f^{a,b'} d\xi' +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \iint \left(\frac{\delta^3 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{b'' \xi''} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 f^{a,b'} f^{a,b''} d\xi' d\xi'' + \dots \quad (3)$$

Подставив теперь (3) в (1), будем иметь

$$\frac{\delta^2 U}{\delta u_{a_1 \xi_1} \delta u_{a_2 \xi_2}} = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ (1 + f^{a,a_2}) \left[\left(\frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 + \sum_{b'} \int \left(\frac{\delta^2 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 f^{a,b'} d\xi' + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \iint \left(\frac{\delta^3 U}{\delta u_{b' \xi'} \delta u_{b'' \xi''} \delta u_{a_2 \xi_2}} \right)_0 f^{a,b'} f^{a,b''} d\xi' d\xi'' \right] - \frac{\delta U}{\delta u_{a_2 \xi_2}} \right\} \frac{\delta U}{\delta u_{a_1 \xi_1}}. \quad (4)$$

Имея в виду, что для систем в однородной фазе $g_{a_1} = 1$ и, следовательно,

$$(\delta U / \delta u_{a, \xi_1})_0 = N_{a_1} / N$$

и заменив все u нулями, получим в наших обозначениях:

$$\begin{aligned} \bar{g}_{a_1 a_2} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{N_{a_1}}{N} \left\{ (1 + f^{a_1 a_2}) \left[\frac{N_{a_2}}{N} + \sum_{b'} \int \bar{g}_{b' a_2} f^{a_1 b'} d\xi' + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \int \int \bar{g}_{b' b'' a_2} f^{a_1 b'} f^{a_1 b''} d\xi' d\xi'' \right] - \frac{N_{a_2}}{N} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Будем решать это уравнение при помощи разложения по степеням малого параметра ε :

$$\bar{g}_{a_1 a_2} = \bar{g}_{a_1 a_2}^0 + \varepsilon \bar{g}_{a_1 a_2}^1 + \varepsilon^2 \bar{g}_{a_1 a_2}^2 + \dots$$

Подставляя в уравнение (5) разложения $\bar{g}_{a_1 a_2}$ и $f^{a_1 a_2}$ по степеням ε , получим

$$\begin{aligned} \bar{g}_{a_1 a_2}^0 + \varepsilon \bar{g}_{a_1 a_2}^1 = \frac{1}{\varepsilon} \frac{N_{a_1}}{N} \left\{ \frac{N_{a_2}}{N} \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{a_1} \lambda_{a_2}}{|\xi_1 - \xi_2|} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{a_1}^2 \lambda_{a_2}^2}{|\xi_1 - \xi_2|^2} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{b'} \int (\bar{g}_{b' a_2}^0 + \varepsilon \bar{g}_{b' a_2}^1) \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{b'} \lambda_{a_1}}{|\xi' - \xi_1|} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{b'}^2 \lambda_{a_1}^2}{|\xi' - \xi_1|^2} \right) d\xi' + \right. \\ \left. + \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{a_1} \lambda_{a_2}}{|\xi_1 - \xi_2|} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{a_1}^2 \lambda_{a_2}^2}{|\xi_1 - \xi_2|^2} \right) \sum_{b'} \int (\bar{g}_{b' a_2}^0 + \varepsilon \bar{g}_{b' a_2}^1) \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{b'} \lambda_{a_1}}{|\xi' - \xi_1|} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{b'}^2 \lambda_{a_1}^2}{|\xi' - \xi_1|^2} \right) d\xi' + \frac{1}{2} \sum_{b' b''} \int \int (\bar{g}_{b' b'' a_2}^0 + \varepsilon \bar{g}_{b' b'' a_2}^1) \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{b'} \lambda_{a_1}}{|\xi' - \xi_1|} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{b'}^2 \lambda_{a_1}^2}{|\xi' - \xi_1|^2} \right) \left(-\varepsilon \frac{\lambda_{b''} \lambda_{a_1}}{|\xi'' - \xi_1|} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \frac{\lambda_{b''}^2 \lambda_{a_1}^2}{|\xi'' - \xi_1|^2} \right) d\xi' d\xi'' + O(\varepsilon^3) \dots \right\}. \end{aligned}$$

В первом приближении получается уравнение Боголюбова

$$g_{a_1 a_2}^0(\xi_1 \xi_2) + \sum_{b'} \int g_{b' a_2}^0(\xi' \xi_2) \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1}(|\xi' - \xi_1|) d\xi' = -\psi_{a_1 a_2}(|\xi_1 - \xi_2|),$$

где

$$\psi_{a_1 a_2}(|\xi_1 - \xi_2|) = \frac{\lambda_{a_1} \lambda_{a_2}}{|\xi_1 - \xi_2|}.$$

Его решение, найденное при помощи трехмерных интегралов Фурье,

$$g_{a_1 a_2}^0(r) = -\lambda_{a_1} \lambda_{a_2} e^{-r}/r, \quad r = |\xi_1 - \xi_2|.$$

Уравнение второго приближения имеет вид

$$\begin{aligned} g_{a_1 a_2}^1 + \int \sum_{b'} g_{b' a_2}^1 \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1} d\xi' = \frac{1}{2} \left\{ \psi_{a_1 a_2}^2 + 2\psi_{a_1 a_2} \int \sum_{b'} g_{b' a_2}^0 \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1} d\xi' + \right. \\ \left. + \int \sum_{b'} g_{b' a_2}^0 \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1}^2 d\xi' + \int \int \sum_{b' b''} g_{b' b'' a_2}^0 \frac{N_{b'}}{N} \frac{N_{b''}}{N} \psi_{b' a_1} \psi_{b'' a_1} d\xi' d\xi'' \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для решения этого уравнения необходимо сначала найти функцию $g_{a_1 a_2 a_3}^0$ — первое приближение тернарной функции $g_{a_1 a_2 a_3}(\xi_1 \xi_2 \xi_3)$. Уравнение для этой функции получается аналогичным способом при помощи повторного функционального дифференцирования уравнения (1). Оно имеет вид:

$$\begin{aligned}
& g_{a_1 a_2 a_3}^0(\xi_1 \xi_2 \xi_3) + \int \sum_{b'} g_{b' a_1 a_3}^0(\xi' \xi_2 \xi_3) \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1}(|\xi' - \xi_1|) d\xi' = \\
& = -g_{a_2 a_3}^0(\xi_2 \xi_3) \psi_{a_1 a_3}(|\xi_1 - \xi_2|) - g_{a_2 a_1}^0(\xi_2 \xi_3) \psi_{a_1 a_3}(|\xi_1 - \xi_3|) + \\
& \quad + g_{a_1 a_3}^0(\xi_1 \xi_3) g_{a_1 a_2}^0(\xi_1 \xi_2).
\end{aligned}$$

Уравнения вида

$$z_{a_1 a_2} + \int \sum_{b'} z_{b' a_2} \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1} d\xi' = \varphi_{a_1 a_2}$$

с любой правой частью удобно решать по следующей схеме. Рассматривается оператор

$$(Kz)_{a_1} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} z_{b'} \psi_{b' a_1} d\xi',$$

приводящий уравнение к виду

$$z_{a_1 a_2} + Kz_{a_1 a_2} = \varphi_{a_1 a_2};$$

его решение есть

$$z_{a_1 a_2} = \left(E - \frac{K}{E + K} \right) \varphi_{a_1 a_2}$$

(E — единичный оператор). Вид оператора $E/(E + K)$ определяется из уравнения для $g_{a_1 a_2}^0$, и решение уравнения указанного типа будет

$$z_{a_1 a_2} = \varphi_{a_1 a_2} + \int \sum_{b'} g_{b' a_1}^0 \frac{N_{b'}}{N} \varphi_{b' a_2} d\xi'.$$

Этим способом получаем

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2 a_3}^0 &= g_{a_1 a_3}^0 g_{a_2 a_3}^0 + g_{a_1 a_3}^0 g_{a_2 a_1}^0 + g_{a_1 a_2}^0 g_{a_1 a_3}^0 + \\
& + \int \sum_{b'} g_{b' a_1}^0 \frac{N_{b'}}{N} g_{b' a_2}^0 g_{b' a_3}^0 d\xi'.
\end{aligned} \quad (7)$$

Если подставить (7) в (6), то окончательно получим уравнение второго приближения

$$\begin{aligned}
& g_{a_1 a_2}^1(\xi_1 \xi_2) + \int \sum_{b'} g_{b' a_2}^1(\xi' \xi_2) \frac{N_{b'}}{N} \psi_{b' a_1}(|\xi' - \xi_1|) d\xi' = \\
& = \frac{1}{2} \left\{ g_{a_1 a_2}^{0*} + \int \sum_{b'} g_{b' a_2}^0 \frac{N_{b'}}{N} g_{b' a_1}^0 d\xi' \right\}.
\end{aligned}$$

Решение этого уравнения находится по той же операторной схеме. Оно имеет вид:

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2}^1 &= \frac{1}{2} \left\{ g_{a_1 a_2}^{0*} + \int \sum_{b'} g_{b' a_1}^0 g_{b' a_2}^0 \frac{N_{b'}}{N} (g_{b' a_1}^0 + g_{b' a_2}^0) d\xi' + \right. \\
& \quad \left. + \int \int \sum_{b' b''} g_{b' a_1}^0 g_{b'' a_1}^0 \frac{N_{b'}}{N} \frac{N_{b''}}{N} g_{b' b''}^0 d\xi' d\xi'' \right\}.
\end{aligned}$$

Для того чтобы вычислить $g_{a_1 a_2}^1$ в явном виде, воспользуемся фурье-представлением для $g_{a_1 a_2}^0$ и подсчитаем отдельно каждый интеграл, входящий в $g_{a_1 a_2}^1$ при помощи применения к его фурье-представлению оператора $(-\Delta + 1)$. Окончательно

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2}^1(r) = & \frac{1}{2} \lambda_{a_1} \lambda_{a_2} \left[\lambda_{a_1} \lambda_{a_2} \frac{e^{-2r}}{r^2} + 2\pi \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \lambda_{b'}^3 (\lambda_{a_1} + \lambda_{a_2}) \times \right. \\
& \times \left\{ \frac{e^{-r}}{r} \int_r^\infty \frac{e^{r_1}}{r_1} dr_1 - \frac{e^r}{r} \int_r^\infty \frac{e^{-3r_1}}{r_1} dr_1 - \frac{e^{-r}}{r} \ln 3 \right\} + \\
& + 4\pi^2 \sum_{b'b''} \frac{N_{b'}}{N} \frac{N_{b''}}{N} \lambda_{b'}^3 \lambda_{b''}^3 \left\{ \frac{4}{3} \frac{e^{-2r}}{r} + \left(\ln 3 - \frac{4}{3} \right) \frac{e^{-r}}{r} + e^{-r} \ln 3 + \right. \\
& \left. + \left(\frac{e^r}{r} - e^r \right) \int_r^\infty \frac{e^{-3r_1}}{r_1} dr_1 - \left(\frac{e^{-r}}{r} + e^{-r} \right) \int_r^\infty \frac{e^{-r_1}}{r_1} dr_1 \right\} \Bigg].
\end{aligned}$$

Если при помощи функции распределения подсчитать среднюю энергию, то из расчета на одну молекулу получаем

$$\bar{A} = 2\pi \sum_{a,b} \frac{N_a}{N} \frac{N_b}{N} e_a e_b \frac{\chi}{D} \int_0^\infty r (g_{a,b}^0 + \varepsilon g_{a,b}^1) dr.$$

После подстановки явного выражения всех входящих сюда величин имеем

$$\begin{aligned}
\bar{A} = & -V\pi \sum_{a,b} \frac{N_a}{N} \frac{N_b}{N} e_a^2 e_b^2 \frac{1}{V D^3 \theta v \sum_s (N_s/N) e_s^2} + \\
& + \frac{\pi}{D^3 \theta^2 v} \sum_{a,b} \frac{N_a}{N} \frac{N_b}{N} e_a^3 e_b^3 \int_0^\infty \frac{e^{-2r}}{r} dr - \\
& - \frac{\pi \ln 2}{D^3 \theta^2 v} \sum_{a,b} \frac{N_a}{N} \frac{N_b}{N} e_a^2 e_b^2 (e_a + e_b) \frac{\sum_s (N_s/N) e_s^3}{\sum_s (N_s/N) e_s^2} + \\
& + \frac{(\ln 2 - 1/6) \pi}{D^3 \theta^2 v} \sum_{a,b} \frac{N_a}{N} \frac{N_b}{N} e_a^2 e_b^2 \frac{(\sum_s (N_s/N) e_s^3)^2}{(\sum_s (N_s/N) e_s^2)^2}.
\end{aligned}$$

Здесь получается расходящийся член с $\int_0^\infty \frac{e^{-2r}}{r} dr$, но его целесообразно обрезать на расстоянии ионного диаметра a (в безразмерных координатах $a\chi$), так как ввиду наличия короткодействующих сил отталкивания ионы не сближаются на расстояние, меньшее a .

Если подсчитать отношение $g_{ab}^1(r)$ к $g_{ab}^0(r)$ для значения r , равного дебаевскому радиусу, то оно оказывается порядка $3^0/0$.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
9 октября 1951 г.;
после исправления
6 ноября 1953 г.

Литература

- [1] В. К. Семенченко. Физическая теория растворов, ОГИЗ, Гостехиздат, 1944.—[2] Т. Н. Gronwell, V. K. La Mer u. K. S. S. S. Phys. ZS., 29, 358, 1928.—[3] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА МАРКОВА К ЗАДАЧЕ МНОГОКРАТНЫХ ПОТЕРЬ

В. В. Чавчавадзе

Показано, что метод Маркова (эквивалентный методу характеристических функций) позволяет задачу нахождения функции распределения энергетических потерь заряженной частицы, испытывающей многократные столкновения с атомами вещества, свести к двум последовательным квадратурам.

Физическая наглядность метода Маркова позволяет утверждать, что указанный метод имеет определенные преимущества перед известным методом составления кинетических уравнений.

Пусть заряженная или незаряженная частица проходит через вещество, испытывая потери энергии при столкновении с атомами вещества. Обозначим через E_0 начальную энергию частицы, через E_n энергию частицы после n столкновений. В таком случае потеря энергии за n столкновений определяется так:

$$\Delta_n = E_0 - E_n. \quad (1)$$

С другой стороны, очевидно, что Δ_n можно представить в виде:

$$\Delta_n = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i, \quad (2)$$

где ε_i есть потеря энергии при i -м столкновении.

В равенстве (2) каждую ε_i можно рассматривать как стохастическую переменную, а Δ_n как сумму n стохастических переменных. Перед теорией энергетических потерь стоит задача определения вероятностного закона потерь, если известен вероятностный закон величины потери в элементарном акте столкновения. В случае, если число столкновений велико, интересуются вероятностным законом потерь для слоя вещества толщины t . Мы поставим задачу так: Пусть Δ_n дано как сумма n стохастических переменных ε_i ; спрашивается, каков вероятностный закон распределения Δ_n , если известен вероятностный закон $\tau_i(\varepsilon)$ для всех переменных ε_i ? Близкие по содержанию задачи являются предметом исследования современной теории вероятностей [1, 2]. Поскольку нас интересует не математическая сторона проблемы, а возможность эффективного решения поставленной задачи, мы используем для этого аппарат метода Маркова и метода характеристических функций [1-4].

Априорную плотность вероятности потери энергии на один акт столкновения можно задать при помощи дифференциального эффективного сечения потерь таким образом:

$$\tau_i(\varepsilon) = N l_i(i) (d\sigma_i / d\varepsilon). \quad (3)$$

Из (3) ясно, что справедливо следующее:

$$\int_0^{\infty} \tau_i(\varepsilon) d\varepsilon = 1. \quad (4)$$

Условие нормировки (4) весьма важно для справедливости дальнейшего. К сожалению, обычно употребляемые выражения эффективных сечений для различных процессов потерь расходятся. В таком случае (4) не может быть удовлетворено. При обычных исследованиях с этой трудностью борются методом обрезания интервала энергии снизу и, если требуется, сверху. В точных теориях энергетических потерь выражения полного сечения для потери энергии в элементарном акте не расходятся, но это достигается ценой большого усложнения выражения дифференциального эффективного сечения. Несмотря на это метод Маркова можно применить и к тому случаю, когда дифференциальное эффективное сечение потерь не удовлетворяет условию (4). Пока мы будем считать, что (4) выполнено.

Следуя методу Маркова [3], распределение потерь после n столкновений $W_n(\Delta)$ запишем в виде:

$$A_n(\rho) = \prod_{i=1}^n \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon} \tau_i(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

где

$$N_I(i) \int d\sigma_i = 1, \quad (5')$$

т. е. предполагается, что имеет место условие нормировки (4). Рассмотрим простейший случай, когда

$$\begin{aligned} \tau(\varepsilon) = \tau_1(\varepsilon) = \tau_2(\varepsilon) = \dots = \tau_i(\varepsilon) = \dots = \tau_n(\varepsilon), \\ l_I = l_I(1) = l_I(2) = \dots = l_I(i) = \dots = l_I(n). \end{aligned} \quad (6)$$

Это означает, что вероятностный закон потерь не меняется от столкновения к столкновению, т. е. не зависит от числа имевших место ранее столкновений. В случае ионизационных потерь это эквивалентно тому, что параметр $\beta = v/c$ (отношение скорости частицы к скорости света), который входит в выражение сечения потери, меняется настолько мало за n столкновений, что мы можем считать β постоянной величиной, равной первоначальному значению $\beta_0 = v_0/c = cp_0/E_0$, которое соответствует начальному значению энергии E_0 и импульса p_0 частицы. Такой случай осуществляется тогда, когда быстрая заряженная частица проходит настолько тонкий слой вещества, что полные потери энергии все еще малы по сравнению с начальной энергией частицы.

Изучим случай, когда справедливо (6). В этом случае для $A_n(\rho)$ имеем

$$A_n(\rho) = \left[\int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon} \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right]^n. \quad (5'')$$

Если n велико, то, используя (4), можно приближенно записать (5'') в виде

$$A_n(\rho) = \left[1 + \frac{n}{n} \int_0^{\infty} (e^{i\rho\varepsilon} - 1) \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right]^n \approx \exp \left\{ n \int_0^{\infty} (e^{i\rho\varepsilon} - 1) \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right\}. \quad (7)$$

Подставляя $A_n(\rho)$ в выражение для $W_n(\Delta)$, получим

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \exp \left\{ -i\rho\Delta + n \int_0^{\infty} (e^{i\rho\varepsilon} - 1) \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right\} d\rho. \quad (8)$$

Если произвести замену переменной ρ на $-\rho$ и последнюю снова обозначить через ρ , получим окончательно

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ i\rho\Delta + n \int_0^{\infty} (e^{-i\rho\varepsilon} - 1) \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right\} d\rho. \quad (8')$$

Если мы примем, что каждое новое столкновение происходит на расстоянии порядка среднего свободного пробега (например, ионизационного l_I), мы можем определить среднее число столкновений, имевших место при прохождении слоя вещества толщины t , так:

$$n = t/l_I = \bar{n}. \quad (9)$$

При этом считается, что l_I постоянно. Если измерения толщины вещества вести в единицах l_I , мы вместо (8') получим

$$W(\Delta|t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ i\rho\Delta + t \int_0^{\infty} (e^{-i\rho\varepsilon} - 1) \tau(\varepsilon) d\varepsilon \right\} d\rho. \quad (10)$$

Формула (10) дает закон распределения потерь на пути t , если известно $\tau(\varepsilon)$. Формула (10) совпадает с решением, полученным Померанчуком в работе [5]. В указанной работе решалась задача нахождения закона потерь для случая, когда заряженная частица, испытывая ионизационные потери, проходит сравнительно толстые слои вещества. Для решения задачи в [5] исходили из кинетического уравнения вида:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \int_0^{\infty} \tau(\varepsilon) \{ W(\Delta - \varepsilon) - W(\Delta) \} d\varepsilon. \quad (11)$$

Можно показать, что из (10) получается кинетическое уравнение для потерь энергии и оно имеет вид (11). Действительно, дифференцируя (10) по t и меняя порядок интегрирования, получаем (11). Решение уравнения (11) нами получено в результате следующих допущений: 1) число столкновений велико; 2) число столкновений в слое вещества толщины t равно среднему числу столкновений $\bar{n}$; 3) средний ионизационный пробег l_I не зависит от числа имевших место столкновений и, следовательно, $l_I(i) = l_I = \text{const}$ ($i = 1, \dots, n$). Таким образом решение кинетического уравнения (11) эквивалентно решению, полученному путем применения метода Маркова, лишь при условии справедливости перечисленных выше допущений. Поскольку метод Маркова (метод характеристических функций) в применении к задачам энергетических потерь позволяет сразу находить решения в квадратурах, ясно, что этот метод приобретает определенные преимущества перед известным методом, основанным на решении интегро-дифференциального уравнения типа (11).

Вернемся к формуле (5). Опять предположим справедливость (6). Тогда $W_n(\Delta)$ можно записать в виде

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} [A(\rho)]^n d\rho, \quad (12)$$

где

$$A(\rho) = [A_n(\rho)]^{1/n} = \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon} \tau(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (13)$$

Найдем изменение функции распределения при увеличении числа столкновений на единицу. Для этого найдем разность

$$\begin{aligned} W_n - W_{n-1} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} [A(\rho)]^n d\rho - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} [A(\rho)]^{n-1} d\rho = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} [A(\rho)]^{n-1} \left\{ \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon'} \tau(\varepsilon') d\varepsilon' - \int_0^{\infty} \tau(\varepsilon') d\varepsilon' \right\} d\rho. \end{aligned}$$

Меняя порядок интегрирования, получим разностно-интегральное уравнение:

$$W_n - W_{n-1} = \int_0^{\infty} \tau(\varepsilon) \{ W_{n-1}(\Delta - \varepsilon) - W_{n-1}(\Delta) \} d\varepsilon, \quad (14)$$

которое играет роль кинетического уравнения (11). Согласно (14), зная W_{n-1} и $\tau(\varepsilon)$, можно найти W_n .

Из (14) легко найти выражение $W_n(\Delta)$ через функцию τ в виде

$$W_n(\Delta) = \underbrace{\int_0^{\infty} \cdots \int_0^{\infty}}_{(n-1)} \tau(\Delta - \varepsilon_{n-1}) \tau(\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_{n-2}) \cdots \tau(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \tau(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \cdots d\varepsilon_{n-1}. \quad (15)$$

Уравнение (15) дает общее решение задачи теории кратных и многократных потерь в том случае, когда выполняется условие (6). Произведя фурье-преобразование (15), можно найти следующую простую связь между W_n и $\tau(\varepsilon)$

$$F\{W_n\} = [F\{\tau\}]^n, \quad (16)$$

где символ $F\{\}$ обозначает преобразование Фурье над какой-либо функцией. Соотношение (16) можно интерпретировать как соотношение, устанавливающее связь между характеристической функцией суммы независимых случайных величин и характеристической функцией отдельного слагаемого.

Можно показать, что метод Маркова в применении к суммированию n случайных независимых величин и метод характеристических функций теории вероятностей эквивалентны. Несмотря на это, мы отдаем предпочтение общности и физической наглядности метода Маркова. Многие физические факты легко могут быть описаны при помощи аппарата Маркова, что трудно сказать о методе характеристических функций. Можно легко показать справедливость следующего соотношения между W_n и τ :

$$L\{W_n\} = [L\{\tau\}]^n, \quad (17)$$

где символ $L\{\}$ означает преобразование Лапласа для какой-либо функции. Совершая обратное преобразование (17), найдем

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{s\Delta} [L\{\tau\}]^n dS, \quad (18)$$

где

$$L\{\tau\} = \int_0^{\infty} e^{-s\varepsilon} \tau(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (19)$$

Можно показать справедливость следующей общей формулы для $W_n(\Delta)$

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{S\Delta} A_n(\rho) d\rho, \quad (18')$$

где

$$A_n(\rho) = \prod_{j=1}^n \int_0^\infty e^{-S\varepsilon} \tau_j(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (19')$$

Формулы (18') и (19') легко могут быть записаны и для того случая, когда вместо Δ и ε имеем векторные случайные величины. Полученные таким путем формулы будут эквивалентны формулам (55) и (56) работы [3] с той разницей, что для функций $\tau(\varepsilon)$ и $A_n(\rho)$ будут совершаться прямые и обратные преобразования Лапласа. Вернемся к формулам (18) и (19). Если число столкновений n велико, (18) можно записать так:

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \exp \left\{ S\Delta - n \left(\int_0^\infty \tau(\varepsilon) (1 - e^{-S\varepsilon}) d\varepsilon \right) \right\} dS, \quad (20)$$

где σ — действительное положительное число. Если за n столкновений средняя длина свободного пробега частицы существенно не изменяется, можно принять, что среднее число столкновений в веществе толщины t равно t/l_I , допустив постоянство $l_I(i)$, что справедливо в том случае, когда общие потери частицы за n столкновений малы по сравнению с начальной энергией.

Заменяя n в $W_n(\Delta)$ на $t/l_I = \bar{n}$, для $W(\Delta | t)$ получим

$$W(\Delta | t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \exp \left\{ S\Delta - \frac{t}{l_I} \left(\int_0^\infty \tau(\varepsilon) (1 - e^{-S\varepsilon}) d\varepsilon \right) \right\} dS. \quad (21)$$

Формула (21) фактически дает решение задачи, поскольку нахождение функции распределения потерь сведено к квадратуре. Решение (21) совпадает с общим решением кинетического уравнения (11), полученным Ландау в работе [6] путем преобразования Лапласа. Исходя из (21), легко можно получить (11). Решение (21) получено при тех же допущениях, что и решение (10).

Несмотря на полное совпадение (21) с решением, полученным в работе [6] [см. там формулу (5)], мы должны отметить, что последовательное проведение избранного нами метода приведет к фактическому различию между функцией $W(\Delta | t)$, найденной, исходя из (21), и функцией $W(\Delta, t)$, найденной в работе [6]. Действительно, в работе [6] функция элементарных потерь $w(\varepsilon)$ [у нас $\tau(\varepsilon)$] не нормировалась, поскольку это считалось излишним. В работе [6] в качестве $w(\varepsilon)$ бралась функция вида

$$w(\varepsilon) = a / m v^2 \varepsilon^2,$$

нормировка которой в пределах $0, \infty$ приводит к расходимости при $\varepsilon = 0$. Это обстоятельство в работе [6] было обойдено путем обрезания интервала интегрирования. В применяемой нами методе требуется иметь нормированное выражение для $\tau(\varepsilon)$.

Таким образом на пути успешного применения метода Маркова к задачам энергетических потерь имеется трудность, заключающаяся

в том, что многие выражения дифференциальных эффективных сечений для различных процессов энергетических потерь расходятся. Эту трудность мы попытаемся устранить следующим образом: мы введем новую запись для $A_n(\rho)$, позволяющую использовать обычные, относительно простые (но расходящиеся) выражения дифференциальных сечений для потерь (например, в случае ионизационных потерь вида $a/mv^2\epsilon^2$). Пусть, например, $\epsilon_{\min}$, $\epsilon_{\max}$ есть тот интервал значений переменной ϵ , внутри которого выражение $d\sigma/d\epsilon = (1/N_I)\tau(\epsilon)$ ограничено. Пусть $\epsilon_{\min}$ и $\epsilon_{\max}$ являются границами того интервала потерь, в пределах которого и происходят реальные потери энергии в каждом столкновении. Это означает, что для $\epsilon < \epsilon_{\min}$ и $\epsilon > \epsilon_{\max}$ вероятность процесса потери энергии исчезает. Как мы говорили выше, функция $d\sigma/d\epsilon$ этого обстоятельства не отражает. В таком случае можно вместо $\tau(\epsilon) = N_I(d\sigma/d\epsilon)$ в качестве новой функции априорной вероятности выбрать функцию

$$\tau'(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \text{при } \epsilon < \epsilon_{\min}, \\ N_I(d\sigma/d\epsilon) & \text{при } \epsilon_{\min} \leq \epsilon \leq \epsilon_{\max}, \\ 0 & \text{при } \epsilon \geq \epsilon_{\max}. \end{cases}$$

Тогда условие нормировки даст

$$\int_0^{\infty} \tau'(\epsilon) d\epsilon = N_I \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{\max}} \frac{d\sigma}{d\epsilon} d\epsilon = 1. \quad (22)$$

В таком случае выражение для $W_n(\Delta)$ (точное, а не приближенное) запишется в виде

$$W_n(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} \left\{ \prod_{j=1}^n \left(N_I \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{\max}} e^{i\rho\epsilon} \frac{d\sigma_j}{d\epsilon} d\epsilon \right) \right\} d\rho. \quad (23)$$

Подводя итоги, мы можем сказать, что метод Маркова позволяет задачу нахождения функции распределения энергетических потерь свести к двум последовательным квадратурам. Метод Маркова имеет определенные преимущества, поскольку каждому элементу формул Маркова можно дать соответствующую физическую интерпретацию, позволяющую отразить существенные черты явления энергетических потерь.

Институт физики
Академии наук Грузинской ССР

Поступила в редакцию
15 июня 1953 г.

Литература

- [1] Б. В. Гнеденко и А. И. Колмогоров. Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.— [2] Г. Крамер. Случайные величины и распределения вероятностей, ИИЛ, М., 1947.— [3] С. Чандрасекар. Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИИЛ, М., 1947.— [4] А. А. Марков. Исчисление вероятностей, изд. 4-ое, ГИЗ, М., 1924.— [5] И. Померанчук. ЖЭТФ, 18, 59, 1948.— [6] Л. Ландау. Journ. of. Phys., 8, 201, 1943.

МЕТОД МАРКОВА И ЗАДАЧИ О ФЛУКТУАЦИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПРИ КРАТНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

В. В. Чавчанидзе

Метод Маркова применяется к задаче о флуктуации энергетических потерь для случая прохождения частицы через вещество, сопровождаемого малым числом столкновений. Развита метод нахождения функции распределения потерь для случая, когда потери в отдельных актах велики.

Рассмотрим в общем виде метод решения задач о флуктуациях энергетических потерь в случае, когда число актов столкновений, сопровождающихся потерями энергии, невелико, а потери при этих столкновениях значительны.

Пусть частица с начальной энергией E_0 испытывает энергетические потери при столкновении с атомами, число которых в 1 см^3 обозначим через N . Частица может испытывать потери при столкновении с атомами и их ядрами. Мы не будем уточнять характер потерь, а разовьем общий метод нахождения функции распределения потерь, если известна вероятность потери энергии в элементарном акте столкновения. Последнюю вероятность будем считать нормированной. Потери после n столкновений мы представим в виде [1]

$$\Delta_n = E_0 - E_n = \sum_{i=1}^n \epsilon_i. \quad (1)$$

Вероятность потери энергии в i -ом столкновении в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ можно в общем случае записать в виде

$$\tau_i(\epsilon) d\epsilon = \tau(\epsilon, E_{i-1}) d\epsilon, \quad (2)$$

где E_{i-1} — энергия частицы до i -го столкновения. Предполагается, что выполнено условие нормировки для любых i , т. е.

$$\int_0^\infty \tau(\epsilon, E_{i-1}) d\epsilon = 1. \quad (3)$$

Применим метод Маркова [2,3] к задаче нахождения функции распределения энергетических потерь в случае, когда частица испытывает большие потери из-за сильного взаимодействия с атомами или ядрами атомов среды. Согласно (1) суммарная потеря Δ_n является суммой энергетических потерь в n столкновениях, в каждом из которых ϵ_i мы вправе рассматривать как случайную величину. Однако из-за особенностей процесса энергетических потерь в (1) мы не имеем суммы n взаимно независимых случайных величин. Действительно, если частица с начальной энергией E_0 испытывает потери, то величина потери определенным образом зависит от энергии частицы до столкновения. Это означает, что функция априорной вероятности τ параметрически зависит от энергии частицы до столкновения. Закон потерь в первом столкновении запишется в виде $\tau(\epsilon, E_0)$, в следующем столкновении

поскольку все множители, входящие под знаком интеграла, различны, и произведение не сводится к степени основания $\int_0^{\infty} e^{i\varepsilon\varepsilon} \tau(\varepsilon, E) d\varepsilon$.

Можно показать, что первые моменты могут быть найдены, если известна функция $A_n(\rho)$. Действительно,

$$\bar{\Delta} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta W_n(\Delta) d\Delta = \int_{-\infty}^{+\infty} A_n(\rho) d\rho \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\rho\Delta} \Delta d\Delta \right) = i \frac{dA_n(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=0}. \quad (8)$$

Аналогично

$$\bar{\Delta}^2 = - \frac{d^2 A_n(\rho)}{d\rho^2}, \quad (9)$$

$$D\{\Delta\} = \bar{\Delta}^2 - \bar{\Delta}^2 = \left(\frac{dA_n(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=0} \right)^2 - \frac{d^2 A_n(\rho)}{d\rho^2} \Big|_{\rho=0}.$$

Если число столкновений n велико (большая толщина вещества) и в каждом акте столкновения энергия частицы меняется на очень малую величину (как, например, при ионизационных потерях), но так, что изменение энергии частицы за n столкновений сравнимо с начальной энергией частицы или равно ей, мы используем так называемое «адиабатическое приближение». Будем исходить из формулы (6). Если n велико, суммирование можем заменить интегрированием и $A_n(\rho)$ записать в виде:

$$A(\rho|t) = \exp \int_0^t \left(\ln \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon} \tau(\varepsilon, \bar{E}_{t'}) \right) \frac{dt'}{t(t')}, \quad (10)$$

где через $\bar{E}_{t'}$ обозначено

$$\bar{E}_{t'} = E_0 - \int_0^{t'} \bar{\varepsilon}(t) \frac{dt}{t(t)} = E_0 - \int_0^{t'} \left(\int_0^{\infty} \varepsilon \tau(\varepsilon, t) d\varepsilon \right) \frac{dt}{t(t)}. \quad (11)$$

Через $\bar{\varepsilon}(t)$ обозначена средняя потеря энергии на одно столкновение на глубине t от точки входа частицы в вещество. Можно видеть, что зная потерю энергии на единицу пути, легко найти $\bar{\varepsilon}(t)$, так как

$$\frac{dE_t}{dt} = - \frac{1}{t(t)} \int_0^{\infty} \varepsilon \tau(\varepsilon, t) d\varepsilon = - \frac{\bar{\varepsilon}(t)}{t(t)}.$$

Величину dE_t/dt можно найти из известных выражений средних потерь энергии на единицу пути (см., например, [5], стр. 13).

Итак, окончательно для $W(\Delta|t)$ имеем

$$W(\Delta|t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -i\rho\Delta + \int_0^{\infty} \left(\ln \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon} \tau(\varepsilon, \bar{E}_{t'}) d\varepsilon \right) \frac{dt}{t(t')} \right\} d\rho. \quad (12)$$

Зная $A(\rho|t)$, можно вычислить все первые моменты распределения $W(\Delta|t)$, как функции глубины проникновения частицы в вещество.

Формула (12) решает задачу о нахождении закона распределения потерь для случая, когда частица проходит столь большие слои ве-

щества, что ее потери становятся сравнимыми с ее начальной энергией. При решении этой задачи мы предполагали, что потеря энергии в каждом акте столкновения невелика. Указанную задачу мы вправе назвать задачей о потерях при адиабатическом торможении.

Таким образом мы дали общую методику решения некоторых задач теории флуктуации энергетических потерь. В данной статье мы не уточняли вида вероятностного закона потерь в отдельных актах столкновений.

Институт физики
Академии наук Грузинской ССР

Поступила в редакцию
15 июня 1953 г.

Литература

- [1] В. В. Чавчанидзе ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 179.—[2] С. Чандраскар. Стохастические проблемы в физике и астрономии, ГИИЛ, М., 1948.—[3] А. Марков. Исчисление вероятностей, изд. 4-е, ГИЗ, М., 1924.—[4] Л. Ландау. Journ. of Phys., 8, 201, 1943.—[5] Б. Росси и К. Грейзен. Взаимодействие космических лучей с веществом, ГИИЛ, М., 1948.
-

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА — ПЛАНКА

П. И. Кузнецов, Р. Л. Стратонович и В. И. Тихонов

Обобщенные корреляционные функции используются в теории броуновского движения, выходящей за рамки аппарата марковских процессов и некоррелированных случайных функций. Для достаточно малого времени корреляции выводится дифференциальное уравнение, обобщающее уравнение Фоккера — Планка. Показано, что в частных случаях излагаемая теория переходит в обычную теорию броуновского движения.

В первых работах по теории броуновского движения [1] (см. также [2]) значения скорости частицы в различные моменты времени предполагались по сути дела статистически независимыми. Соответственно этому была применима формула Эйнштейна

$$M(x - x_0)^2 = 2D(t - t_0), \quad (I)$$

а также уравнение Эйнштейна — Фоккера — Планка, справедливое для марковских процессов. В действительности, однако, корреляция между значениями скорости отсутствует лишь при достаточно больших интервалах времени между рассматриваемыми моментами. Поэтому формула (I) оказывается несправедливой для малых интервалов времени (порядка времени корреляции для скорости).

В целях создания более полной теории, пригодной для меньших интервалов времени, были сделаны предположения (Орнштейн, Крутков и др., см. также [3]) о том, что некоррелированной случайной функцией является не скорость, а ускорение, т. е. сила. Точнее, некоррелированной предполагалась неупорядоченная сила, остающаяся после вычитания гидродинамической силы, выражающейся по формуле Стокса. Если, учитывая гидродинамическое последствие, упорядоченную силу выражать формулой Буссинеск, то предположение о некоррелированности неупорядоченной силы приведет, в частности, к результатам работы [4]¹. Физическим основанием предположения о некоррелированности неупорядоченной силы является малость ее времени корреляции по сравнению со временем релаксации скорости для больших броуновских частиц (большая частота ударов). Для небольших частиц, когда время корреляции сравнимо с временем релаксации, подобные теории не применимы. Но даже если указанное предположение законно и теория правильно описывает процессы, протекающие в промежутки времени порядка времени релаксации (и больше), то она все-таки является не пригодной для рассмотрения приращений скорости в течение времен порядка времени корреляции неупорядоченной силы.

¹ Метод, основывающийся на предположении о некоррелированности неупорядоченной силы, имеет перед методом, использованным в [4], которому он по существу эквивалентен, те преимущества, что дает возможность рассчитать всевозможные статистические характеристики процесса, а не только средний квадрат смещения.

Положение опять можно частично исправить, полагая некоррелированными функциями высшие производные скорости (что можно делать, если время корреляции для них много меньше прочих постоянных времени системы). Однако совершенно адекватной теории на этом пути, по нашему мнению, не может быть создано. Неаналитичность некоррелированной случайной функции противоречит аналитичности функций скорости, силы и их производных, следующей из физических соображений.

Для создания теории, не привлекающей некоррелированную случайную функцию и выходящей за рамки теории марковских процессов, целесообразно использовать аппарат обобщенных корреляционных функций (и вообще характеризующих функций), введенных в другой работе.

1. Свободная броуновская частица

Здесь будет рассмотрена проблема случайных блужданий броуновской частицы в бесконечном однородном пространстве, имеющем одно измерение [3]. Скорость изменения координаты x частицы равна

$$dx/dt = \xi(t), \quad (1.1)$$

где $\xi(t)$ — некоторая случайная функция, не зависящая от x .

Функциональные зависимости координаты $x(t)$ и скорости $\xi(t)$ от времени, встречающиеся в физике, как правило, являются непрерывными и дифференцируемыми. Классическая теория случайных функций, оперирующая с марковскими процессами, достигала того, что можно было применить понятие марковского процесса ценой отказа от дифференцируемости этих функций, их гладкости и т. п. Поэтому она не позволяла даже написать (1.1) без указаний, в каком смысле следует понимать фигурирующую там производную. Для исследования процессов, протекающих в малые промежутки времени, приходится отказаться от условий Маркова для рассматриваемого процесса. Но если это сделано, то нет надобности отказываться от дифференцируемости и других подобных свойств случайных функций. Это позволит обойти тот сложный математический аппарат, который привлекался не для вычислений, а лишь для того, чтобы не делать ошибок при оперировании с функциями, имеющими такие физически необычные свойства, как недифференцируемость в каждой точке, бесконечная дисперсия [для скорости $\xi(t)$] и т. п.

Применение корреляционных (а также моментных или квазимоментных) функций, которые, так же как и сама случайная функция, являются непрерывными, дифференцируемыми и т. п. во всех физических случаях, позволяет избегать сугубо математических вопросов, мало интересных для физики. Более того, как будет видно из дальнейшего, аппарат корреляционных функций упрощает и автоматизирует вычисления также при рассмотрении вопросов, в которых фигурирует производная от функции с независимыми приращениями, если использовать формализм δ -функции Дирака.

Пусть случайная функция $\xi(t)$ задана корреляционными функциями $k_{(s)\xi}(t_1, \dots, t_s)$ ($s = 1, 2, \dots$) [сокращенно $k_s(t_1, \dots, t_s)$]. Найдем корреляционные функции $k_{(s)x}(t_1, \dots, t_s)$ ($s = 1, 2, \dots$) случайного процесса $x(t)$.

Как известно, линейной операции над случайной функцией соответствует подобная же операция для каждого аргумента корреляционной функции. Так, уравнению (1.1) соответствуют равенства

$$\frac{\partial^s}{\partial t_1 \dots \partial t_s} k_{(s)x}(t_1, \dots, t_s) = k_{(s)\xi}(t_1, \dots, t_s) \quad (s = 1, 2, \dots). \quad (1.2)$$

Пусть при $t = t_0$ координата имеет определенное значение $x(t_0) = x_0$. Тогда, согласно (1.1)

$$x(t) = x_0 + \int_{t_0}^t \xi(t') dt'. \quad (1.3)$$

Этому равенству соответствуют следующие формулы преобразования корреляционных функций:

$$\begin{aligned} k_x(t) &= x_0 + \int_{t_0}^t k_1(t') dt', \\ &\dots \dots \dots, \\ k_{(s)x}(t_1, \dots, t_s) &= \int_{t_0}^{t_1} \dots \int_{t_0}^{t_s} k_s(t'_1, \dots, t'_s) dt'_1 \dots dt'_s \\ &\quad (s = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Скорость броуновской частицы в однородной среде является стационарной случайной функцией. Стационарный случайный процесс, для которого по определению

$$k_s(t_1, \dots, t_s) = k_s(t_1 + a, \dots, t_s + a) \quad (1.5)$$

при любом a , можно характеризовать корреляционными функциями зависящими от меньшего числа аргументов:

$$k_s^*(t_1, \dots, t_{s-1}) = k_s(t_1, \dots, t_{s-1}, 0) \quad (s = 1, 2, \dots). \quad (1.6)$$

Эти функции, как и $k_s(t_1, \dots, t_s)$, являются симметричными по всем своим аргументам. Выразим функции $k_{(s)x}$ через k_s^* . Принимая во внимание свойство симметрии, будем иметь

$$k_x(t) = x_0 + k_1(t - t_0),$$

$$\begin{aligned} k_{(2)x}(t_1, t_2) &= \vartheta_1 \int_0^{\vartheta_2 - \vartheta_1} k_2^*(\tau) d\tau + \int_0^{\vartheta_1} (\vartheta_1 - \tau) k_2^*(\tau) d\tau + \int_{\vartheta_2 - \vartheta_1}^{\vartheta_2} (\vartheta_2 - \tau) k_2^*(\tau) d\tau, \\ k_{(3)x}(t_1, t_2, t_3) &= \vartheta_1 \int_0^{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_0^{\vartheta_3 - \vartheta_1} k_3^*(\tau, \sigma) d\tau d\sigma + \\ &+ \int_{\vartheta_2 - \vartheta_1}^{\vartheta_3} (\vartheta_3 - \tau) \left\{ \int_0^{\tau + \vartheta_2 - \vartheta_1} + \int_0^{\tau + \vartheta_1 - \vartheta_2} \right\} k_3^*(\tau, \sigma) d\tau d\sigma + \\ &+ \int_{\vartheta_2 - \vartheta_1}^{\vartheta_2} d\tau (\vartheta_2 - \tau) \left\{ \int_0^{\tau + \vartheta_3 - \vartheta_2} + \int_0^{\tau + \vartheta_1 - \vartheta_3} \right\} k_3^*(\tau, \sigma) d\sigma + \\ &+ \int_0^{\vartheta_1} (\vartheta_1 - \tau) d\tau \left\{ \int_0^{\tau + \vartheta_3 - \vartheta_1} + \int_0^{\tau + \vartheta_2 - \vartheta_1} \right\} k_3^*(\tau, \sigma) d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (1.7)$$

где $\vartheta_1, \dots, \vartheta_s$ суть $t_1 - t_0, \dots, t_s - t_0$, расположенные в порядке возрастания (неубывания): $\vartheta_1 \leq \vartheta_2 \leq \dots \leq \vartheta_s$.

Зная $k_{(s)x}(t_1, \dots, t_s)$ ($s = 1, 2, \dots$), можно найти законы совместного распределения случайных величин $x(t_1), \dots, x(t_n)$ при любом n . По определению корреляционных функций характеристическая функция указанного распределения равна

$$f(u_1, \dots, u_n; t_1, \dots, t_n) = \exp \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{i^s}{s!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_s=1}^n k_{(s)x}(t_{\alpha_1}, \dots, t_{\alpha_s}) u_{\alpha_1}, \dots, u_{\alpha_s} \right\}. \quad (1.8)$$

В частности, характеристическая функция одномерного распределения случайной величины $x(t)$ равна

$$f(u, t) = Me^{iux(t)} = \exp \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{i^s}{s!} k_{(s)x}(t, \dots, t) u^s \right\}. \quad (1.9)$$

Следовательно, если интересоваться одномерным законом распределения, то требуется знать значения корреляционных функций лишь в приравненные моменты времени. Полагая $t_1 = t_2 = \dots = t_s = t$, из (1.7), получим

$$\begin{aligned} k_{(2)x}(t, t) &= 2 \int_0^{t-t_0} (t - t_0 - \tau) k_2^*(\tau) d\tau, \\ k_{(3)x}(t, t, t) &= 6 \int_0^{t-t_0} (t - t_0 - \tau) d\tau \int_0^{\tau} k_3^*(\tau, \sigma) d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (1.10)$$

В общем случае

$$\begin{aligned} k_{(s)x}(t, \dots, t) &= s(s-1) \int_0^{t-t_0} (t - t_0 - \sigma) d\sigma \int_0^{\sigma} \dots \times \\ &\times \dots \int_0^{\sigma} k_s^*(\sigma, \sigma_1, \dots, \sigma_{s-2}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Эту формулу можно проверить следующим способом. Дважды дифференцируя по времени (1.11), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} k_{(s)x}(t, \dots, t) &= s(s-1) \int_0^{t-t_0} \dots \int_0^{t-t_0} k_s^*(t - t_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{s-2}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2} = \\ &= s(s-1) \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s^*(t - t_0, \sigma'_1 - t_0, \dots, \sigma'_{s-2} - t_0) d\sigma'_1 \dots d\sigma'_{s-2}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

В то же время дифференцирование выражения

$$k_{(s)x}(t, \dots, t) = \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(t'_1, \dots, t'_s) dt'_1 \dots dt'_s, \quad (1.11a)$$

следующего из (1.4), дает вследствие симметрии корреляционных функций и условия стационарности (1.5)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} k_{(s)x}(t, \dots, t) &= s \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(t, \sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1} = \\ &= s \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-1} - t) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1}. \end{aligned}$$

После повторного дифференцирования получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} k_{(s)x}(t, \dots, t) &= s(s-1) \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(0, 0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2} - \\ &- s \sum_{i=1}^{s-1} \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t \frac{\partial}{\partial \sigma_i} k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-1} - t) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1} \end{aligned}$$

или, производя интегрирование по σ_i ($i = 1, \dots, s-1$),

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} k_{(s)x}(t, \dots, t) &= s(s-1) \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t, 0) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2} - \\ &- s(s-1) \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t [k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t, 0) - \\ &- k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t, t_0 - t)] d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2} = \\ &= s(s-1) \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t, t_0 - t) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2}. \quad (1.13) \end{aligned}$$

Принимая во внимание, что вследствие (1.5) и (1.6) имеет место соотношение

$$\begin{aligned} k_s(0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t, t_0 - t) &= k_s(t - t_0, \sigma_1 - t, \dots, \sigma_{s-2} - t_0, 0) = \\ &= k_s^*(t - t_0, \sigma_1 - t_0, \dots, \sigma_{s-2} - t_0), \end{aligned}$$

приходим к выводу о равенстве выражений (1.13) и (1.12). Равенство же вторых производных от выражений (1.11) и (1.11a) (вместе с исчезновением их и их первых производных при $t = t_0$) доказывает равенство этих выражений и, следовательно, справедливость (1.11).

Применяя выражение (1.10), получаем, в частности, что уравнение (I) заменяется на более точное

$$M(x - x_0)^2 = 2 \int_0^{t-t_0} (t - t_0 - \tau) k_2^*(\tau) d\tau. \quad (1.14)$$

Для малых τ

$$k_2^*(\tau) = k_2^*(0) + \frac{k_2^{**}(0)}{2} \tau^2.$$

Подставляя это выражение в (1.14) и производя интегрирование, находим, что при малых промежутках времени

$$t - t_0 \ll [12 k_2^*(0) / k_2^{**}(0)]^{1/2}$$

имеется не бесконечная, а вполне определенная скорость

$$[M(x - x_0)^2 / (t - t_0)^2]^{1/2} = \sqrt{k_2^*(0)}.$$

При возрастании $t - t_0$ формула (1.14), естественно, переходит в (I). В самом деле, (1.14) можно записать в виде

$$M(x - x_0)^2 = 2(t - t_0) \int_0^\infty k_2^*(\tau) d\tau - 2 \int_0^\infty \tau k_2^*(\tau) d\tau - \\ - 2(t - t_0) \int_{t-t_0}^\infty k_2^*(\tau) d\tau + 2 \int_{t-t_0}^\infty \tau k_2^*(\tau) d\tau.$$

Для случайной функции $\xi(t)$, встречающейся в броуновском движении (а также во многих других областях физики), интеграл $\int_{t-t_0}^\infty \tau k_2^*(\tau) d\tau$ является абсолютно сходящимся, поэтому он стремится к нулю при $t - t_0 \rightarrow \infty$. Интеграл же $\int_{t-t_0}^\infty k_2^*(\tau) d\tau$ стремится к нулю быстрее, чем $1/(t - t_0)$. Поэтому имеем

$$M(x - x_0)^2 = 2(t - t_0) \int_0^\infty k_2^*(\tau) d\tau \left[1 - \frac{\tau_{k_2}}{t - t_0} + O\left(\frac{1}{t - t_0}\right) \right], \quad (1.15)$$

где

$$\tau_{k_2} = \frac{\int_0^\infty \tau k_2^*(\tau) d\tau}{\int_0^\infty k_2^*(\tau) d\tau}$$

есть время корреляции, по порядку величины совпадающее (для обычно встречающихся случайных процессов) со временем корреляции τ_{k_2} , введенном нами в другой работе. Третий член в скобке обычно не больше второго. Для больших значений $t - t_0$, когда

$$t - t_0 \gg \tau_{k_2},$$

из (1.15) находим

$$M(x - x_0)^2 = (t - t_0) K_2. \quad (1.16)$$

Здесь $K_2 = \int_{-\infty}^\infty k_2^*(\tau) d\tau$ есть структурное число. Полученное равенство совпадает с (I), причем

$$2D = K_2. \quad (1.17)$$

Аналогичное рассмотрение можно провести также в отношении корреляционных функций более высоких порядков $k_{(3)x}(t, t, t)$, $k_{(4)x}(t, \dots, t), \dots$. Для обычно встречающихся случайных функций при интервалах времени $t - t_0$, значительно превышающих s -ое время корреляции

$$\tau_{ks} = \frac{s(s-1)}{K_s} \int_0^\infty \sigma d\sigma \int_0^\sigma \dots \int_0^\sigma k_s^*(\sigma, \sigma_1, \dots, \sigma_{s-2}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2},$$

соотношение (1.11) переходит в равенство

$$k_{(s)x}(t, \dots, t) = (t - t_0) K_s, \quad (1.18)$$

где

$$K_s = s(s-1) \int_0^\infty d\sigma \int_0^\sigma \dots \int_0^\sigma k_s^*(\sigma, \tau_1, \dots, \tau_{s-2}) d\tau_1 \dots d\tau_{s-2} \quad (1.19)$$

— структурные числа. Докажем, что последние совпадают со структурными числами

$$K_s = \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty k_s^*(\tau_1, \dots, \tau_{s-1}) d\tau_1 \dots d\tau_{s-1}, \quad (1.20)$$

введенными в другой работе.

Выражение (1.20) вследствие симметрии корреляционных функций можно записать в виде:

$$K_s = \sum_{r=0}^{s-1} C_{s-1}^r \int_{-\infty}^0 \dots \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \dots d\tau_r \int_0^\infty \dots \int_0^\infty k_s(0, \tau_1, \dots, \tau_{s-1}) d\tau_{r+1} \dots d\tau_{s-1}, \quad (1.21)$$

где

$$C_{s-1}^r = \frac{(s-1)!}{r!(s-1-r)!}.$$

Интегрирование в

$$J_r = \int_{-\infty}^0 \dots \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \dots d\tau_r \int_0^\infty \dots \int_0^\infty k_s(0, \tau_1, \dots, \tau_{s-1}) d\tau_{r+1} \dots d\tau_{s-1} \quad (1.22)$$

ведется по области, для которой

$$\tau_i \leq \tau_j \quad (i = 1, \dots, r; j = r+1, \dots, s-1).$$

r -мерная область в пространстве $\tau_1, \dots, \tau_r$ распадается на $r!$ областей с полной упорядоченностью: $\tau_{\alpha_1} \leq \tau_{\alpha_2} \leq \dots \leq \tau_{\alpha_r}$. Подобным же образом область в пространстве $\tau_{r+1}, \dots, \tau_{s-1}$ распадается на $(s-r-1)!$ областей с упорядоченными аргументами. В итоге область интегрирования в (1.22) распадается на $r!(s-r-1)!$ областей с полной упорядоченностью аргументов: $\tau_{\alpha_1} \leq \dots \leq \tau_{\alpha_{s-1}}$. В силу симметрии $k_s(0, \tau_1, \dots, \tau_{s-1})$ интегрирование по указанным областям даст одинаковые результаты. Поэтому

$$J_r = r!(s-r-1)! \int_{\tau_1 \leq \dots \leq \tau_r \leq 0 \leq \tau_{r+1} \leq \dots \leq \tau_{s-1}} k_s(0, \tau_1, \dots, \tau_{s-1}) d\tau_1 \dots d\tau_{s-1}. \quad (1.23)$$

Введем новые переменные (в случае $r \geq 1$)

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= -\tau_1, \\ \sigma_2 &= \tau_2 - \tau_1, \\ &\dots \dots \dots \\ \sigma_{s-1} &= \tau_{s-1} - \tau_1, \end{aligned}$$

так, чтобы все $\sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}$ были больше нуля. Тогда вследствие (1.5) будем иметь:

$$J_r = r! (s - r - 1)! \int \dots \int k_s(0, \tau_1, \sigma_2 + \tau_1, \dots, \sigma_{s-1} + \tau_1) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1} = \\ = r! (s - r - 1)! \int \dots \int_{0 \leq \sigma_1 \leq \dots \leq \sigma_{s-1}} k_s(\sigma_1, 0, \sigma_2, \dots, \sigma_{s-1}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1}.$$

Подставляя полученное выражение в (1.21) и учитывая (1.6), получаем

$$K_s = \sum_{r=0}^{s-1} C_{s-1}^r J_r = \sum (s-1)! \int \dots \int k_s^*(\sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}) d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-1} = \\ = s! \int_0^\infty d\sigma_1 \int_0^{\sigma_1} d\sigma_2 \dots \int_0^{\sigma_{s-2}} d\sigma_{s-1} k^*(\sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}). \quad (1.24)$$

Область интегрирования в (1.19) после упорядочения аргументов $\sigma_1, \dots, \sigma_{s-2}$ распадается на $(s-2)!$ областей, в которых все $s-1$ аргументов упорядочены и интегрирование по которым дает совпадающие результаты. Поэтому структурные числа (1.19) равны

$$K_s = s! \int \dots \int_{0 \leq \sigma \leq \sigma_1 \leq \dots \leq \sigma_{s-2}} k_s^*(\sigma, \sigma_1, \dots, \sigma_{s-2}) d\sigma d\sigma_1 \dots d\sigma_{s-2}.$$

Совпадение этого выражения с (1.24) доказывает эквивалентность обоих определений.

Легко вывести также, что

$$\tau_{hs} = \frac{s!}{K_s} \int_0^\infty \sigma_1 d\sigma_1 \int_0^{\sigma_1} d\sigma_2 \dots \int_0^{\sigma_{s-2}} d\sigma_{s-1} k^*(\sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}). \quad (1.25)$$

Времена корреляции, определенные таким образом, для случайных процессов, с какими обычно приходится иметь дело, совпадают по порядку величины с временами корреляции τ_{hs} .

Выберем время корреляции $\tau_{\text{корр}}$, наибольшее из $\tau_{h2}, \tau_{h3}, \dots$. Для практических случайных функций $\tau_{\text{корр}}$ будет конечной величиной, так как $\tau_{h2}, \tau_{h3}, \dots$ представляет собой ограниченную последовательность. Кроме того, для них почти все из времен $\tau_{h2}, \tau_{h3}, \dots$ суть величины одного порядка, так что

$$\tau_{\text{корр}} \sim \tau_{h2}, \tau_{h3}, \dots$$

Из (1.9), (1.18) следует, что при $t - t_0 \gg \tau_{\text{корр}}$ характеристическая функция распределения вероятностей величины $x(t)$ равна

$$f(u, t - t_0) = \exp \left\{ (t - t_0) \sum_{s=1}^{\infty} K_s \frac{(iu)^s}{s!} \right\}, \quad (1.26)$$

где положено $K_1 = k_1$. Такой вид характеристической функции говорит о том, что если рассматривать только достаточно большие интервалы времени $\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$, не интересуясь процессами, протекающими в промежутки времени порядка $\tau_{\text{корр}}$ и меньше, то $x(t)$ можно представлять себе как процесс с независимыми приращениями. В самом деле, вследствие (1.26)

$$f(u, t_1 + t_2) = f(u, t_1) f(u, t_2), \quad (1.26a)$$

если $t_1 \gg \tau_{\text{корр}}, t_2 \gg \tau_{\text{корр}}$.

Согласно известной теореме А. Н. Колмогорова, логарифм характеристической функции для процесса с независимыми приращениями можно представить в виде

$$\ln f(u, t - t_0) = (t - t_0) k_1 i u + (t - t_0) \int \{e^{i u x} - 1 - i u x\} \frac{1}{x^2} dG(x), \quad (1.27)$$

где $G(x)$ — неубывающая функция ограниченной вариации. Сопоставляя (1.26), (1.27), получаем для моментов функции $G(x)$

$$\int x^{s-2} dG(x) = K_s. \quad (1.28)$$

Зная структурные числа K_s , можно найти, следовательно, функцию $G(x)$. Для процесса $x(t)$ с независимыми приращениями случайные величины:

$$\begin{aligned} y_1 &= x(t_1), \\ y_2 &= x(t_2) - x(t_1), \\ &\dots \dots \dots \\ y_n &= x(t_n) - x(t_{n-1}), \end{aligned}$$

являются независимыми, если $t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_n$. Поэтому характеристическая функция распределения указанных величин распадается согласно (1.26а) на произведение функций вида (1.26):

$$\begin{aligned} f_y(u_1, \dots, u_n; t_1, \dots, t_n) &= M \exp \left(i \sum u_\alpha y_\alpha \right) = \\ &= f(u_1, t_1 - t_0) f(u_2, t_2 - t_1) \dots f(u_n, t_n - t_{n-1}) = \\ &= \exp \left\{ \sum_{s=1}^n \frac{1}{s!} K_s [(t_1 - t_0)(i u_1)^s + \dots + (t_n - t_{n-1})(i u_n)^s] \right\}. \end{aligned}$$

Чтобы получить характеристическую функцию $f_x(v_1, \dots, v_n; t_1, \dots, t_n)$ распределения величин $x(t_1), \dots, x(t_n)$, нужно подставить в f_y значения

$$u_\alpha = v_\alpha + v_{\alpha+1} + \dots + v_n \quad (\alpha = 1, \dots, n).$$

Рассматривая полученное таким образом выражение для $f_x(v_1, \dots, v_n; t_1, \dots, t_n)$, можно найти корреляционные функции процесса $x(t)$, пользуясь определением последних. Они оказываются равными

$$k_{(s)x}(t_1, \dots, t_s) = K_s [\max(t_1, \dots, t_s) - t_0]. \quad (1.29a)$$

Операцию дифференцирования можно, как известно, производить над функциями, имеющими разрывы первого рода, если применять аппарат δ -функции Дирака, автоматизирующий вычисления, давая в то же время достоверные результаты. Дифференцируя (1.29а) по формуле (1.2), для процесса с независимыми приращениями получаем

$$\begin{aligned} k_{(2)\xi}(t_1, t_2) &= K_2 \delta(t_2 - t_1); \quad k_{(2)\xi}^*(t) = K_2 \delta(t), \\ k_{(3)\xi}(t_1, t_2, t_3) &= K_3 \delta(t_2 - t_1) \delta(t_3 - t_1); \quad k_{(3)\xi}^*(t_1, t_2) = K_3 \delta(t_1) \delta(t_2), \\ &\dots \dots \dots \\ k_{(s)\xi}^*(t_1, \dots, t_{s-1}) &= K_s \delta(t_1) \dots \delta(t_{s-1}). \end{aligned} \quad (1.29)$$

К функциям (1.29) можно формально применять операции интегрирования, дифференцирования и другие преобразования, соответствующие линейным или нелинейным преобразованиям случайной функции, обычным для δ -функции образом, не заботясь о том, в каком смысле понимать саму случайную функцию $\xi(t)$.

Итак, интересуясь лишь достаточно большими интервалами времени ($\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$), можно считать, что частица имеет независимые перемещения. При таком рассмотрении вопроса важными являются не сами корреляционные функции $k_{(s)\xi}$ ($s = 1, 2, \dots$), а лишь их интегральные характеристики K_s . Корреляционные функции заменяются на (1.29).

Функции с независимыми приращениями, обычно исследуемые в теории случайных процессов, являются математическими абстракциями, в которых произведена указанная замена. Для изучения явлений, протекающих в малые промежутки времени (порядка $\tau_{\text{корр}}$), от этой идеализации следует отказаться и ввести в рассмотрение сами корреляционные функции, интегральные характеристики которых — структурные числа — становятся уже недостаточными.

В том приближении, когда рассматриваемые интервалы времени $\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$, справедливо следующее обобщение уравнения Фоккера — Планка.

Дифференцируя (1.26) по t , получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = f \sum_{s=1}^{\infty} K_s \frac{(iu)^s}{s!}. \quad (1.30)$$

Совершая обратное преобразование Фурье и принимая во внимание, что

$$\frac{1}{2\pi} \int e^{-ixu} (iu)^s f du = \frac{(-1)^s}{2\pi} \frac{\partial^s}{\partial x^s} \int e^{-ixu} f du = (-1)^s \frac{\partial^s}{\partial x^s} w$$

(w — плотность распределения вероятностей, соответствующая характеристической функции f), находим из (1.30)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} K_s \frac{\partial^s}{\partial x^s} w. \quad (1.31)$$

Полученное уравнение, используя функцию $G(x)$, можно записать символически:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \left\{ -k_1 \frac{\partial}{\partial x} + \int \left[\exp\left(-\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\right) - 1 + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right] \frac{1}{\varepsilon^2} dG(\varepsilon) \right\} w. \quad (1.32)$$

Выясним условия, при которых решение обобщенного уравнения (1.31) близко к решению обычного уравнения Фоккера — Планка. Введем безразмерную относительную координату

$$X = (x - k_1 t) / \sigma, \quad (1.33)$$

где за единицу масштаба принят корень из дисперсии:

$$\sigma = \sqrt{k_{(2)x}(t, t)} = \sqrt{K_2}.$$

Тогда характеристическая функция случайной величины $X(t)$ будет

$$\begin{aligned} \tilde{f}(U) &= M \exp(iUX) = \exp\left(-ik_1 t \frac{U}{\sigma}\right) M \exp\left(iU \frac{x}{\sigma}\right) = \\ &= \exp\left(-ik_1 t \frac{U}{\sigma}\right) f\left(\frac{U}{\sigma}\right) = \\ &= \exp\left\{\frac{(iU)^2}{2} + \frac{1}{3!} \frac{K_3}{K_2^{3/2}} \frac{1}{t^{1/2}} (iU)^3 + \frac{1}{4!} \frac{K_4}{K_2^2} \frac{1}{t} (iU)^4 + \dots\right\}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Если мы не интересуемся деталями в строении плотности распределения вероятностей для $X(t)$, имеющими длину

$$\Delta X \ll 1, \quad (1.35)$$

то мы можем не принимать во внимание поведения функции $\tilde{f}(U)$ при $U \gg 1$. Важным является лишь поведение при $U \lesssim 1$. Но для этих значений U в (1.34) можно пренебречь вторым членом в скобках, если

$$t \gg \left(\frac{2}{3!} \frac{K_3}{K_2^{3/2}} \right)^2 = \frac{4}{9} \frac{K_3^2}{K_2^3}.$$

Аналогично, можно пренебречь s -ым членом, если

$$t \gg \tau_{ns},$$

где

$$\tau_{ns} = \left(\frac{2}{s!} \frac{K_s}{\sqrt{K_2^s}} \right)^{2/(s-2)} \quad (s = 3, 4, \dots) \quad (1.36)$$

есть s -ое время нормализации.

Когда t много больше времени нормализации $\tau_{\text{норм}}$, которое есть наибольшее из времен $\tau_{n3}, \tau_{n4}, \dots$, тогда

$$\tilde{f}(U) = \exp \left\{ \frac{(iU)^2}{2} \right\}$$

или

$$f(u) = \exp \left\{ tk_1 iu + \frac{1}{2} tK_2 (iu)^2 \right\}. \quad (1.37)$$

Уравнение (1.31), записанное для (1.37), есть обычное уравнение Фоккера — Планка:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -k_1 \frac{\partial}{\partial x} w + \frac{1}{2} K_2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad (1.38)$$

Принимая во внимание, что величина ΔX , фигурирующая в (1.35), равна $\Delta x / \sigma$, резюмируем сказанное выше следующим образом: вместо (1.31) можно пользоваться обычным уравнением Фоккера — Планка (1.37), если не интересоваться процессами, протекающими в течение промежутков времени $\Delta t \sim \tau_{\text{норм}}$, и деталями, имеющими длину $\Delta x \ll \sigma$.

Для интервалов $\Delta t \gg \tau_{\text{норм}}$ и расстояний $\Delta x \gg \sigma$ поведение рассматриваемой частицы похоже на поведение частицы, скорость которой характеризуется функциями:

$$\begin{aligned} k_{\xi}(t) &= k_1, \\ k_{(2)\xi}^n(t) &= K_2 \delta(t), \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$k_{(3)\xi} = k_{(4)\xi} = \dots = 0.$$

Такая функция $\xi(t)$ является производной от нормальной функции с независимыми приращениями или, употребляя радиотехнический термин, функцией нормального «белого шума».

2. Частица в неоднородном пространстве

Перейдем к рассмотрению движения частицы в неоднородном пространстве. Ее поведение описывается уравнением

$$dx/dt = \varphi(x) + \xi(t), \quad (2.1)$$

где $\varphi(x)$ — известная функция, задающая скорость упорядоченного движения частицы; $\xi(t)$ — случайная функция, не зависящая от x .

В более общем случае справедливо уравнение

$$dx/dt = \eta(x, t), \quad (2.2)$$

где $\eta(x, t)$ есть случайная функция от двух аргументов x и t , описываемая системой корреляционных функций

$$k_{(s)\eta}(x_1, \dots, x_s; t_1, \dots, t_s) \quad (s = 1, 2, \dots). \quad (2.3)$$

Характеристическая функция распределения вероятностей случайной величины $\eta(x, t)$ записывается аналогично (1.9) в виде

$$f(u, x, t) = \exp \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} k_{(s)\eta}(x, \dots, x; t, \dots, t) (iu)^s \right\} \quad (2.4)$$

В частном случае, когда

$$\eta(x, t) = \varphi(x) + \xi(t),$$

уравнение (2.2) переходит в (2.1). В этом случае корреляционные функции (2.3) равны

$$k_{\eta}(x; t) = \varphi(x) + k_{\xi}(t), \quad (2.5)$$

$$k_{(s)\eta}(x_1, \dots, x_s; t_1, \dots, t_s) = k_{(s)\xi}(t_1, \dots, t_s) \quad (s = 2, 3, \dots).$$

Мы начнем с рассмотрения общего случая (2.2). Вследствие (2.2) имеем

$$x(t + \tau) = x(t) + \int_0^{\tau} \eta[x(t + \tau'), t + \tau'] d\tau' \quad (2.6)$$

или

$$\Delta_{\tau} = \int_0^{\tau} \eta[x(t) + \Delta_{\tau'}, t + \tau'] d\tau', \quad (2.7)$$

где обозначено $\Delta_{\tau} = x(t + \tau) - x(t)$.

Предполагая функцию $\eta(x, t)$ непрерывной и дифференцируемой, по теореме Лагранжа имеем

$$\eta[x(t) + \Delta_{\tau'}, t + \tau'] = \eta[x(t), t + \tau'] + \frac{\partial}{\partial x} \eta[x(t) + \Theta \Delta_{\tau'}, t + \tau'] \Delta_{\tau'} \quad (2.8)$$

$$(0 \leq \Theta \leq 1).$$

В то же время из (2.7) получаем

$$\Delta_{\tau} = \tau \eta[x(t) + \Delta_{\tau^*}, t + \tau^*] \quad (0 \leq \tau^* \leq \tau). \quad (2.9)$$

Подставляя (2.9) в (2.8) и учитывая, что почти всегда $\eta[x(t), t + \tau']$ и $\eta[x(t) + \Delta_{\tau^*}, t + \tau^*]$ суть величины одного порядка, приходим к выводу, что в (2.8) можно пренебречь вторым членом в правой части равенства, если

$$\tau' \frac{\partial \eta}{\partial x} [x(t) + \Theta \Delta_{\tau'}, t + \tau'] \ll 1. \quad (2.10)$$

После указанного пренебрежения в силу (2.6) будем иметь

$$x(t + \tau) = x(t) + \int_0^\tau \eta[x(t), t + \tau'] d\tau'. \quad (2.11)$$

Замена (2.6) [а следовательно, и (2.2)] равенством (2.11) для всех x и t законна в той мере, в какой справедливо неравенство

$$\tau \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t) \ll 1 \quad (2.12)$$

почти для всех x и t . Это соотношение лимитирует сверху значения, которые может принимать τ . Обозначим

$$y = \int_0^\tau \eta[x(t), t + \tau'] d\tau'; \quad \tilde{x} = x(t + \tau); \quad x = x(t).$$

Перепишем (2.11) в виде

$$\tilde{x} = x + y. \quad (2.11a)$$

Характеристическая функция распределения величины $\tilde{x}$ вследствие (2.11a) равна

$$\begin{aligned} \tilde{f}(q) &= M \exp \{iq(x + y)\} = \\ &= [M \exp \{iux + ivy\}]_{u=v=q} = [f_{\text{совм}}(u, v)]_{u=v=q}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $f_{\text{совм}}(u, v)$ — характеристическая функция совместного распределения случайных величин x и y . Соответствующую ей плотность распределения вероятностей можно записать

$$P_{\text{совм}}(x, y) = w(x) p(y|x), \quad (2.14)$$

где $p(y|x)$ — условная плотность вероятности для y при заданном значении x , $w(x)$ — плотность распределения вероятностей величины x . Поэтому

$$\begin{aligned} f_{\text{совм}}(u, v) &= \iint \exp \{iux + ivy\} w(x) p(y|x) dx dy = \\ &= \int e^{iux} w(x) f(v|x) dx, \end{aligned} \quad (2.15)$$

где

$$f(v|x) = \int e^{ivy} p(y|x) dy. \quad (2.16)$$

При заданном x функция $\eta(x, t)$ будет случайной функцией от t , описываемой корреляционными функциями

$$k_{(s)\eta}(x, \dots, x; t_1, \dots, t_s) \quad (s = 1, 2, \dots).$$

В соответствии с общими правилами преобразования корреляционных функций при линейном преобразовании случайной функций семи-инварианты $k_{(s)y}$ случайной величины

$$y = \int_0^\tau \eta(x, t + \tau') d\tau',$$

входящие в выражение для характеристической функции

$$f(v|x) = \exp \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} k_{(s)y}(x) \frac{(iv)^s}{s!} \right\}, \quad (2.16a)$$

определяются по формулам

$$k_{(s)y} = \int_0^{\tau} \dots \int_0^{\tau} k_{(s)\eta}(x, \dots, x; t + \tau_1, \dots, t + \tau_s) d\tau_1 \dots d\tau_s. \quad (2.17)$$

При любом фиксированном x можно провести рассмотрение в отношении поведения $k_{(s)y}$ при больших τ , аналогичное изложенному в первой части. В результате получим, что при

$$\tau \gg \tau_{\text{корр}}(x) \quad (2.18)$$

($\tau_{\text{корр}}$ — время корреляции, определяемое аналогично (1.25), но зависящее уже от x),

$$k_{(s)y} = \tau K_s(x),$$

где

$$K_s(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} k_{(s)\eta}(x, \dots, x; \tau_1, \dots, \tau_{s-1}, 0) d\tau_1 \dots d\tau_{s-1} \quad (s=2, 3\dots). \quad (2.19)$$

Следовательно, при выполнении (2.18)

$$f(v|x) = \exp \left\{ \tau \sum_{s=1}^{\infty} K_s(x) \frac{(iv)^s}{s!} \right\}. \quad (2.20)$$

Подставляя это выражение в (2.15) и учитывая (2.13), получаем

$$\tilde{f}(q) = \int e^{iqx} w(x) \exp \left\{ \tau \sum_{s=1}^{\infty} K_s(x) \frac{(iq)^s}{s!} \right\} dx. \quad (2.21)$$

Отсюда, производя обратное преобразование Фурье, имеем

$$w(x, t + \tau) = \int G_{x', \tau}(x - x') w(x', t) dx', \quad (2.22)$$

где

$$G_{x', \tau}(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int \exp \left\{ iq(x' - x) + \tau \sum_{s=1}^{\infty} K_s(x') \frac{(iq)^s}{s!} \right\} dq. \quad (2.23)$$

Легко убедиться, что функция Грина $G_{x', \tau}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G_{x', \tau}}{\partial \tau} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \frac{\partial^s}{\partial x'^s} [K_s(x') G_{x', \tau}]. \quad (2.24)$$

Пользуясь этим уравнением, докажем, что

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \frac{\partial^s}{\partial x^s} [K_s(x) w(x, t)]. \quad (2.25)$$

Дифференцируя (2.22) по τ и подставляя в правую часть выражение (2.24), находим

$$\frac{\partial w(x, t + \tau)}{\partial \tau} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \frac{\partial^s}{\partial x^s} \int K_s(x') G_{x', \tau}(x - x') w(x', t) dx'. \quad (2.26)$$

Предполагая дифференцируемость функции $K_s(x')$, произведем разложение

$$K_s(x') = K_s(x) + K'_s(x^*)(x' - x), \quad (2.27)$$

где x^* лежит между x и x' . Так как $G_{x',\tau}(x - x')$ заметно отличается от нуля лишь при

$$|x - x'| \sim \tau \sum_s |K_s|^{1/s},$$

то в силу (2.27)

$$\begin{aligned} \int K_s(x') G_{x',\tau}(x - x') w(x') dx' = \\ = \int \left\{ K_s(x) + O\left[K'_s(x^*) \tau \sum_s |K_s|^{1/s} \right] \right\} G_{x',\tau}(x - x') w(x') dx'. \end{aligned}$$

Отсюда, принимая во внимание (2.26) и (2.22), заключаем, что уравнение (2.25) можно считать справедливым, когда допустима относительная ошибка порядка

$$\tau \sum_s \frac{(-1)^s}{s!} K'_s \sum_s |K_s|^{1/s} \left/ \sum_s \frac{(-1)^s}{s!} K_s \right. \quad (2.28)$$

Однако (2.28) по порядку величины равно некоторому среднему значению от $\tau \partial \eta / \partial x$. Следовательно, указанная ошибка допустима, если выполняется (2.12) почти для всех x и t и почти для всех реализаций. Это предположение уже было принято и использовано ранее, поэтому (2.25) справедливо в той же мере, что и (2.21), (2.22). Обозначая

$$\tau_1 \sim (\partial \eta / \partial x)^{-1}, \quad (2.29)$$

запишем (2.12) в виде

$$\tau \ll \tau_1. \quad (2.30)$$

Это условие совместимо со вторым условием (2.18) в том, и только в том случае, когда

$$\tau_{\text{корр}} \ll \tau_1. \quad (2.31)$$

При выполнении (2.31) можно подобрать такое τ , чтобы одновременно выполнялись (2.30) и (2.18), вследствие чего вывод равенств (2.22) и (2.25) будет законным.

Полученное нами уравнение (2.25) является одномерным обобщенным уравнением Фоккера — Планка в случае переменных структурных чисел. Оно справедливо, если время корреляции $\tau_{\text{корр}}$ много меньше постоянных времени системы и если не интересоваться интервалами времени порядка времени корреляции; другими словами, если можно считать случайную функцию $x(t)$ марковским случайным процессом. Вывод уравнения (2.25), приведенный здесь, интересен тем, что в нем не используется понятие процесса Маркова. Общепринятый аппарат процессов Маркова заменен аппаратом обобщенных корреляционных функций, позволяющим проводить исследования в общем случае, переходящем при определенных условиях в случай процессов Маркова.

В том частном случае, когда

$$\eta(x, t) = \varphi(x) + \xi(t), \quad (2.32)$$

согласно (2.5) будем иметь

$$K_{\eta}(x) = \varphi(x) + K_{\xi},$$

$$K_{(s)\eta}(x) = K_{(s)\xi} \quad (s = 2, 3, \dots),$$

где $K_{(s)\xi}$ уже не зависят от x . Обычно $K_{\xi} = 0$ вследствие изотропности пространства. В этом случае (2.25) переходит в уравнение

$$\frac{\partial w}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [\varphi(x) w] + \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} K_{(s)\xi} \frac{\partial^s w}{\partial x^s}. \quad (2.33)$$

Уравнение, аналогичное (2.25), имеет место также в случае нескольких случайных функций, описываемых системой уравнений

$$\dot{x}_i = \gamma_i(x_1, \dots, x_n, t) \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.34)$$

Величины $x_1, \dots, x_n$ могут быть компонентами радиуса-вектора в многомерном пространстве, координатами в пространстве скоростей или даже значениями одной функции в сдвинутые моменты времени, например,

$$x_1(t) = x(t),$$

$$x_2(t) = x(t + \tau)$$

.

Предполагая, что $x_1, \dots, x_n$ образуют вектор, запишем корреляционные функции, описывающие случайные функции $\gamma_i(x_1, \dots, x_n, t)$ ($i = 1, \dots, n$) в тензорной форме:

$$k_{\eta_{\alpha_1} \dots \eta_{\alpha_s}}(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_s) \quad (\alpha_1, \dots, \alpha_s = 1, \dots, n). \quad (2.35)$$

Структурные числа, соответствующие точке с координатами $x_1, \dots, x_n$, равны:

$$K_{\eta_{\alpha_1} \dots \eta_{\alpha_s}}(x_1, \dots, x_n) =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} k_{\eta_{\alpha_1} \dots \eta_{\alpha_s}}(x_1, \dots, x_n; x_1, \dots, x_n, \dots, x_1, \dots, x_n; t'_1, \dots, t'_{s-1}, 0) \times$$

$$\times dt'_1 \dots dt'_{s-1}. \quad (2.36)$$

Как корреляционные функции (2.35), так и структурные числа (2.36) являются тензорами ранга s (если η_{α} есть вектор).

Когда постоянные времени системы, определяемые аналогично τ_1 и τ_2 , много больше времени корреляции $\tau_{\text{корр}}$, и если не рассматривать интервалов времени порядка $\tau_{\text{корр}}$, то можно пользоваться уравнением

$$\frac{\partial w}{\partial t}(x_1, \dots, x_n, t) =$$

$$= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_s} \frac{\partial^s}{\partial x_{\alpha_1} \dots \partial x_{\alpha_s}} [K_{\eta_{\alpha_1} \dots \eta_{\alpha_s}}(x_1, \dots, x_n) w(x_1, \dots, x_n, t)], \quad (2.37)$$

являющимся многомерным обобщением Эйнштейна—Фоккера—Планка. Здесь w — плотность распределения вероятностей в пространстве $x_1, \dots, x_n$ в момент t .

3. Частные случаи

Если записать (2.34) в пространстве скоростей ($x_a = u_a$, где u_a — компоненты скорости) и положить

$$\gamma_a(x_1, \dots, x_n, t) = -\beta x_a + \xi_a(t),$$

то (2.34) перейдет в уравнение Ланжевена

$$\dot{\mathbf{u}} = -\beta \mathbf{u} + \vec{\xi}(t). \quad (3.1)$$

Здесь $\beta \mathbf{u}$ представляют собой силу гидродинамического сопротивления, феноменологически задаваемую формулой Стокса.

Функция Грина для уравнения (3.1) имеет вид:

$$G(\tau) = \begin{cases} e^{-\tau} & \text{при } \tau > 0, \\ 0 & \text{при } \tau < 0. \end{cases} \quad (3.2)$$

Приращение скорости $v_a = u_a - u_{a_0}$ за отрезок времени от t_0 до t (при условии равновесного распределения для u_{a_0}) равно

$$v_a = \int_0^t G(t-t') \xi_a(t') dt'. \quad (3.3)$$

Согласно общим правилам преобразования корреляционных функций, при линейном преобразовании случайной функции имеем

$$\begin{aligned} k_{v_{a_1} \dots v_{a_s}}(t_1, \dots, t_s) &= \int_{t_0}^{t_1} \dots \int_{t_0}^{t_s} G(t_1-t'_1) \dots \\ &\dots G(t_s-t'_s) k_{\xi_{a_1} \dots \xi_{a_s}}(t'_1, \dots, t'_s) dt'_1 \dots dt'_s \end{aligned} \quad (3.4)$$

или, если перейти к нетензорной форме записи,

$$\begin{aligned} k_{(\mu_1) v_1 \dots (\mu_n) v_n} &= \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t G(t_1-t'_1) \dots \\ &\dots G(t_s-t'_s) k_{(\mu_1) \xi_1 \dots (\mu_n) \xi_n}(t'_1, \dots, t'_s) dt'_1 \dots dt'_s \\ &(s = \mu_1 + \dots + \mu_n). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Отсюда можно получить характеристики предельного распределения, полагая $t_0 = -\infty$. Смещение частицы находится интегрированием (3.3), и, следовательно, корреляционные функции для смещения получаются аналогичными операциями над (3.4).

Зная корреляционные функции, легко получить выражение для характеристической функции любого многомерного распределения, а поэтому и для соответствующей плотности распределения вероятностей. Указанная плотность вероятностей особенно удобно находится, если совершить предварительный переход к квази-моментным функциям. Аппарат квази-моментных функций позволяет также решать задачи с условной вероятностью, например находить статистические характеристики для приращения скорости при условии, что в начальный момент скорость имела определенное значение. Итак, на указанном пути можно получить ответ [верный в той степени, в какой справедливо (3.1)] на любой вопрос, касающийся рассматриваемого случайного процесса.

В том частном случае, когда $\tau_{\text{корр}} \ll 1/\beta$, можно перейти к сокращенному описанию процесса уравнением типа (2.37).

При учете гидродинамического последствия, описываемого формулой Буссине, может быть применен тот же метод, и будут справедливы прежние формулы (3.3), (3.4), (3.5) с той лишь разницей, что функция Грина (3.2) заменится на функцию

$$G(\tau) = -p \frac{\lambda_1^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2} \left[\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{V\pi} \int_0^\tau \frac{e^{-\lambda_1^2 \xi}}{V\xi} d\xi \right] +$$

$$+ p \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2} \left[\frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{V\pi} \int_0^\tau \frac{e^{-\lambda_2^2 \xi}}{V\xi} d\xi \right] \quad \text{при } \tau > 0;$$

$$G(\tau) = 0 \quad \text{при } \tau < 0,$$
(3.6)

отвечающую решению соответствующего интегро-дифференциального уравнения. В отношении способа решения последнего и обозначений мы отсылаем читателя к работе [4].

Отметим, что использование уравнения (3.1) (или интегро-дифференциального уравнения) при одновременном учете корреляции функции $\xi(t)$ не является вполне последовательным. Из теоремы, уже доказанной ранее [5], можно сделать вывод, что пользование феноменологическим уравнением движения частицы (феноменологическим выражением для упорядоченной силы) до известной степени эквивалентно предположению об отсутствии корреляции неупорядоченной силы. Такой подход применим для достаточно больших частиц. Для малых же частиц, когда важен учет корреляции силы, нельзя, повидимому, производить разбиение силы на упорядоченную и неупорядоченную части, и следует исходить непосредственно из уравнения типа (2.2) или более сложного. Несмотря на это, метод, изложенный в настоящем параграфе, применим в ряде случаев, например, в промежуточном случае, когда $\xi(t)$ близка к некоррелированной случайной функции. Более полное рассмотрение затронутого вопроса относится к области статистической физики.

Выводы

Изучение броуновского движения [и вообще решение уравнений (1.1) или (2.2)] можно проводить на трех различных ступенях, соответствующих различным степеням детальности рассмотрения.

1. Если $\tau_1 \gg \tau_{\text{корр}}$, $\tau_1 \gg \tau_{\text{норм}}$ и если интересоваться интервалами времени $\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$, $\tau_{\text{норм}}$, то применимы классические методы Эйнштейна, Смолуховского, Ланжевена и др. При этом ξ, η можно считать гауссовыми некоррелированными случайными функциями, производными от нормального процесса с независимыми приращениями.

2. Если $\tau_1 \gg \tau_{\text{корр}}$, $\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$, но $\tau_1 \lesssim \tau_{\text{норм}}$ или $\Delta t \lesssim \tau_{\text{норм}}$, то применимы уравнения (1.31), (2.25), (2.37), обобщающие уравнение Эйнштейна — Фоккера — Планка. В этом случае ξ, η можно считать ненормальными некоррелированными функциями. Процесс $x(t)$ можно считать процессом Маркова.

3. Наконец, если справедливо хотя бы одно из соотношений $\tau_1 \lesssim \tau_{\text{корр}}$, $\Delta t \lesssim \tau_{\text{корр}}$, то приходится отказаться от условия Маркова для рассматриваемого процесса и от описания процесса дифференциальными уравнениями типа (2.37). Для исследования этого случая следует обратиться к аппарату корреляционных (или квазиимоментных)

функций. Указанное исследование проводится без особых трудностей, если исходные уравнения являются линейными относительно неизвестной случайной функции $x(t)$. Задача отыскания корреляционных функций исходного случайного процесса ξ или η , которые в настоящей работе предполагались заданными, является задачей статистической физики.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
10 июля 1953 г.

Литература

- [1] А. Эйнштейн и М. Смолуховский. Броуновское движение, Сб. статей под ред. Б. И. Давыдова, ОНТИ, 1936. — [2] М. А. Леонтович. Статистическая физика, Гостехиздат, 1944. — [3] С. Чандрасекар. Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИИЛ, 1947. — [4] В. В. Владимирский и Я. П. Терлецкий. ЖЭТФ, 15, 258, 1945. — [5] В. В. Владимирский. ЖЭТФ, 12, 199, 1942.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИНКА В РАСТВОРАХ

К. И. Нарбутт

Излагаются результаты экспериментального исследования рентгеновских K -спектров поглощения растворов. Исследована зависимость K -спектра поглощения цинка в растворе от химического состава соли, взятой для приготовления раствора, концентрации раствора, природы растворителя, типа иона, образующегося в растворе. Исследован также эффект замерзания растворителя.

Исследованию рентгеновских спектров поглощения растворов посвящено лишь небольшое число работ [1–3], в которых получены K -спектры поглощения нескольких элементов (Mn, Ni, Cu, Zn), главным образом в водных растворах.

Настоящая работа имела целью на примере K -спектров цинка выяснить: а) зависимость рентгеновского спектра поглощения водного раствора от химического состава растворенной соли; б) влияние концентрации раствора на основные характеристики его рентгеновского спектра поглощения; в) влияние природы растворителя на рентгеновский спектр поглощения раствора; г) связь основных характеристик наблюдаемого спектра поглощения раствора с типом поглощающего иона.

Съемка рентгеновских спектров поглощения растворов производилась на фокусирующем рентгеновском спектрографе с изогнутым кристаллом, во втором порядке отражения от плоскостей $(10\bar{1}0)$ кристалла кварца. Дисперсия составляла 4,23 ХЕ/мм. Спектрограф был оборудован вакуумной кассетой, устраняющей паразитное поглощение и рассеяние рентгеновских лучей в воздухе на пути от кристалла до фотопленки. На пути лучей, непосредственно за кристаллом, устанавливалась кювета, содержащая исследуемый раствор. Вначале использовались уже применявшиеся типы кювет [1], приготовленные из металлической пластинки с отверстием и пропилом, на которую с обеих сторон наклеены при помощи парафина слюдяные окна. Однако эти кюветы не пригодны при работе со щелочными растворами. Поэтому в дальнейшем была изготовлена кварцевая кювета с впаянными тончайшими окошками из пленок толщиной порядка 0,02 мм. Как показал опыт, удовлетворительные спектрограммы получаются при толщине поглощающего слоя раствора в 1 мм и нормальной концентрации раствора, что соответствует эффективной толщине цинка в 4,6 μ . При этих условиях и были получены все приводимые ниже спектры, за исключением опытов по влиянию концентрации раствора, где, естественно, приходилось варьировать концентрацию.

Для того чтобы избавиться от мешающих эмиссионных линий, съемку спектров растворов приходилось вести на белом излучении медного антикатода, пользуясь оксидированной никелевой нитью. Экспозиция составляла 8–10 час. при режиме работы рентгеновской трубки 40 kV и 75 mA.

На рис. 1 приведена микрофотограмма типичного K -спектра поглощения раствора (1 N раствор азотнокислого цинка в воде). Микрофотограмма получена на регистрирующем микрофотометре. Подобная еди-

ничная микрофотограмма, правильно отражая общий ход кривой поглощения, изобилует, однако, рядом мелких флуктуаций фотоплотности, которые обусловлены такими привходящими факторами, как зерно

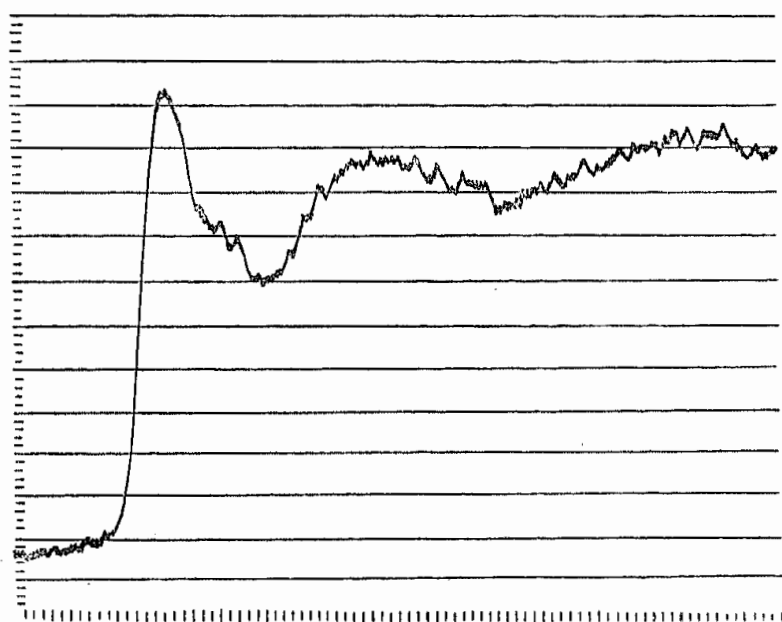


Рис. 1. Микрофотограмма К-спектра поглощения 1 N раствора азотнокислого цинка в воде

фотоэмульсии, случайные дефекты фотопленки, попавшие на пленку пылинки и т. п. Наиболее надежным методом исключения такого рода случайных флуктуаций является многократное фотометрирование данной спектрограммы по различным (по высоте спектра) местам и последующее усреднение результатов. Как показал опыт, эту операцию несравненно удобнее вести не при помощи регистрирующего микрофотометра, а на визуальном микрофотометре типа МФ-2, который сразу дает числовой отсчет ординаты в единицах фотоплотности и позволяет одновременно с достаточной точностью производить отсчет абсциссы в миллиметрах. Фотометрирование при этом приходится вести по точкам через интервалы, равные выбранной ширине щели микрофотометра (обычно 0,05 мм). Несмотря на значительную трудоемкость такого метода обработки спектрофотограмм, он себя вполне оправдывает, так как в результате получается кривая фотоплотности спектрограммы, свободная от случайных флуктуаций и с максимальной достоверностью передающая истинную структуру спектра [ход кривой $S = \varphi(E)$]. Последним этапом обработки является пересчет кривой фотоплотности в кривую поглощения $\mu x = f(E)$ по сенситометрической кривой используемого фотоматериала.

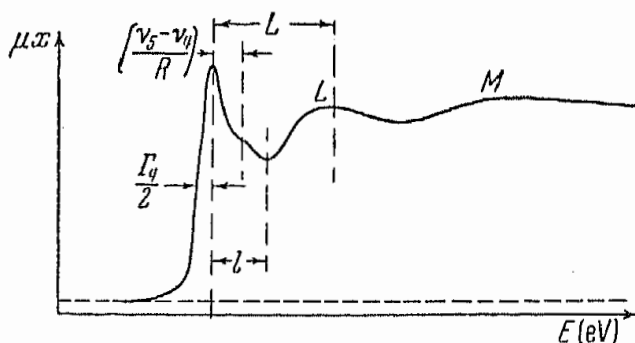


Рис. 2. Кривая поглощения $\mu x = f(E)$ (результат статистической обработки спектра, микрофотограмма которого представлена на рис. 1)

На рис. 2 представлена такая кривая, полученная в результате обработки той же спектрограммы, микрофотограмма которой дана на рис. 1. Здесь же показаны параметры, которые измерялись при исследовании спектров различных растворов.

На рис. 2 представлена такая кривая, полученная в результате обработки той же спектрограммы, микрофотограмма которой дана на рис. 1. Здесь же показаны параметры, которые измерялись при исследовании спектров различных растворов.

Для определения длины волны главного максимума поглощения использовались линии сравнения $\text{II Ge } K_{\alpha_{1,2}}$ и $\text{II Ga } K_{\alpha_{1,2}}$.

1. Рентгеновские спектры поглощения растворов различных солей цинка в воде

В настоящей работе были исследованы рентгеновские спектры поглощения водных растворов следующих солей цинка: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 и ZnBr_2 . Полученные кривые приведены на рис. 3.

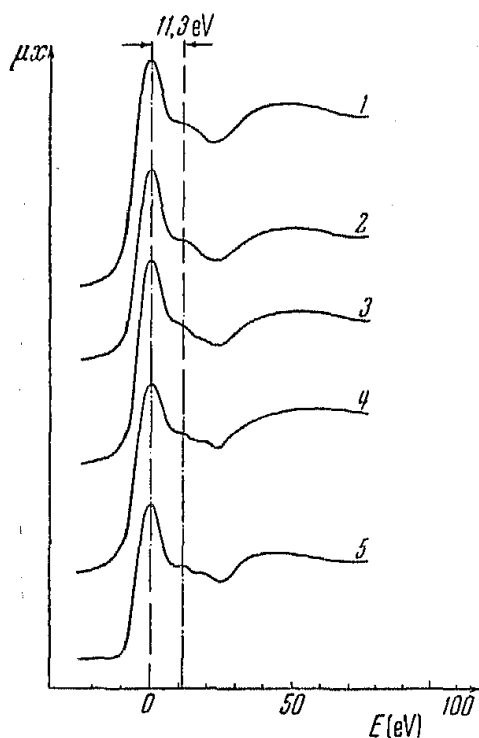


Рис. 3. Рентгеновские спектры поглощения растворов различных солей цинка в воде. 1 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 2 — ZnSO_4 , 3 — $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 4 — ZnCl_2 , 5 — ZnBr_2

Общим для всех спектров исследованных растворов является наличие первого, очень интенсивного максимума поглощения, далее в сторону возрастания энергии видны два менее четко выраженных максимума, заметные на спектрах растворов уксуснокислого, хлористого и бромистого цинка и вырождающиеся в один максимум на спектрах растворов сернокислого и азотнокислого цинка. Затем следует глубокий минимум поглощения, а вслед за ним широкий диффузный максимум L . Дальше в сторону больших энергий на всех спектрах можно заметить еще один диффузный максимум поглощения M , располагающийся на расстоянии $100 \div 120$ eV от вершины главного максимума поглощения (этот максимум виден на рис. 2, на рис. 3 кривые оборваны ранее, и этот максимум не показан).

В табл. 1 сведены результаты измерения основных элементов наблюдаемой структуры спектров поглощения.

Как видно из таблицы, длина волны главного максимума поглощения, в пределах точности измерений, остается неизменной при изменении химического состава растворенной соли цинка.

Это обстоятельство позволяет совместить по шкале энергии вершины первых максимумов поглощения всех пяти спектров, как это сделано на рис. 3.

Таблица 1

Растворенная в воде соль	Длина волны главного максимума поглощения в XE	$\frac{\nu_5 - \nu_4}{R}$	$\frac{\nu_6 - \nu_4}{R}$	Γ	l	L
		в eV	в eV			
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$1279,73 \pm 0,05$	10,9*	—	11,6	22,2	46
ZnSO_4	$1279,77 \pm 0,05$	10,9	—	10,9	23,7	47
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$1279,77 \pm 0,05$	11,2	18,6	10,5	23,3	47
ZnCl_2	$1279,73 \pm 0,05$	11,2	18,9	12,2	22,6	46
ZnBr_2	$1279,75 \pm 0,05$	11,5	19,5	10,6	24,8	45

* По точке перегиба.

При этом оказывается, что величина $(\nu_5 - \nu_4)/R$ остается практически неизменной для спектров всех исследованных растворов. Наблюдаемые колебания не выходят за пределы точности измерений ($\pm 0,4$ eV).

Положение диффузного максимума L также приблизительно одинаково для всех водных растворов (45—47 eV от вершины главного максимума поглощения).

2. Влияние концентрации раствора на его рентгеновский спектр поглощения

Влияние концентрации раствора на его рентгеновский спектр поглощения было исследовано на водных растворах сернокислого цинка в интервале концентраций от 0,5 до 6,7 N (насыщенный раствор).

Для сохранения стандартной эффективной толщины поглотителя при вариации концентрации приходилось соответственно изменять толщину кювет, содержащих раствор. Были получены рентгеновские спектры поглощения при условиях, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация раствора	Толщина поглощающего слоя раствора в миллиметрах	Эффективная толщина поглотителя (цинка) в микронах
0,5 N	2	4,6
1 N	1	4,6
2,5 N	0,4	4,6
5 N	0,2	4,6
6,7 N	0,15	4,6

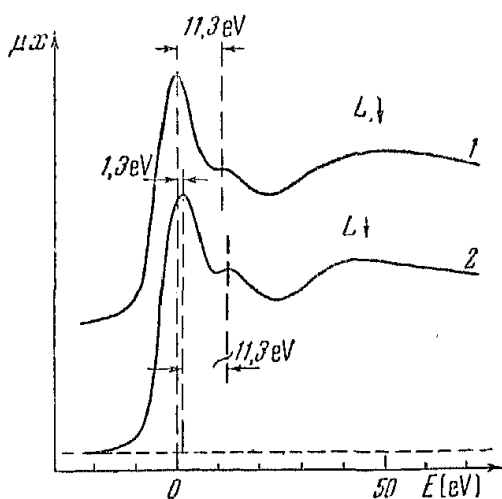


Рис. 4. Влияние концентрации раствора на его K -спектр поглощения. 1 — нормальный раствор, 2 — насыщенный раствор

Рентгеновские спектры поглощения всех этих растворов оказались тождественными друг другу. Такие характеристики этих спектров, как ширина первого максимума поглощения Γ и расстояние $(\nu_5 - \nu_4)/R$ между первым и вторым максимумами, а также положение (длина волны) главного максимума не меняются с изменением концентрации раствора в указанных выше пределах. Можно, однако, заметить небольшое смещение (на 1,3 eV) главного максимума поглощения в спектре насыщенного раствора в коротковолновую сторону по сравнению с его положением в спектре нормального раствора. Заметно также смещение второго максимума в коротковолновую сторону. Таким образом имеет место смещение всей непосредственно прилегающей к скачку структуры в сторону возрастания энергии. Наряду с этим на спектре насыщенного раствора заметно смещение диффузного максимума L в длинноволновую сторону. Рис. 4 иллюстрирует результаты исследования влияния концентрации раствора на его рентгеновский спектр поглощения.

3. Влияние природы растворителя на рентгеновские спектры поглощения растворов

Для изучения влияния природы растворителя на рентгеновские спектры поглощения цинка были приготовлены растворы безводного

хлористого цинка в следующих растворителях: в воде, в глицерине, в ацетоне, в метиловом спирте, в этиловом спирте, в муравьиной кислоте и в уксусной кислоте. Все растворители (кроме первого) тщательно освобождались от воды. Ввиду ограничений растворимости

хлористого цинка в некоторых из указанных растворителей не во всех случаях удавалось получить нормальные растворы. В таких случаях приходилось пользоваться насыщенными растворами. Ввиду слабой растворимости хлористого цинка в уксусной кислоте при приготовлении этого раствора в пробирку пришлось добавить несколько капель концентрированной соляной кислоты.

Рентгеновские спектры поглощения исследованных растворов показаны на рис. 5. Как видно из рисунка, природа растворителя оказывает резкое влияние на вид рентгеновского спектра поглощения. Во-первых, бросается в глаза значительная вариация ширины главного максимума селективного поглощения. Эта ширина оказывается наибольшей на спектре водного раствора хлористого цинка и наименьшей на спектрах уксуснокислого и муравьинокислого раствора.

Из рис. 5 видно, что положение широкого диффузного максимума поглощения L существенно меняется с изменением растворителя.

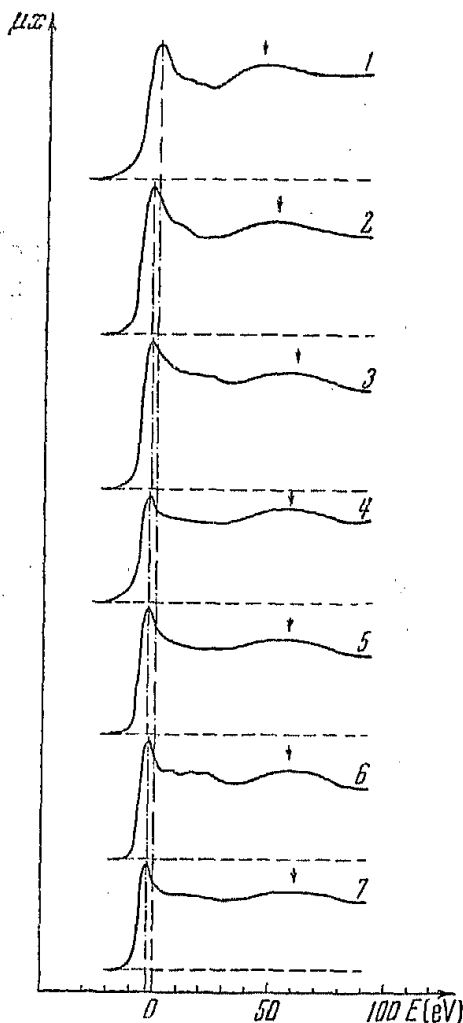
Флуктуации коэффициента поглощения, непосредственно следующие за первым максимумом, четко выражены лишь на спектрах некоторых растворов (водный раствор, уксуснокислый раствор). В табл. 3 приведены результаты измерений ряда величин, характеризующих рассматриваемые спектры.

Как видно из таблицы, положение главного максимума поглощения, определяемое для водного раствора с длиной волны 1279,73 ХЕ, смещается для всех остальных растворов в длинноволновую сторону приблизительно на одинаковое расстояние (0,3 ХЕ). Из этой же таблицы видна

Таблица 3

Растворитель	Длина волны главного максимума поглощения в ХЕ	$\frac{\nu_6 - \nu_4}{R}$ в eV	Γ	I	L
Вода	$1279,73 \pm 0,05$	11,2	12,2	22,6	46
Глицерин	$1280,00 \pm 0,05$	—	10,9	26	54
Ацетон	$1279,98 \pm 0,05$	—	9,5	34	62
Метиловый спирт	$1280,07 \pm 0,05$	—	8,6	32	61
Этиловый спирт	$1280,10 \pm 0,05$	—	8,1	29	61
Муравьиная кислота	$1280,02 \pm 0,05$	—	7,4	37	64
Уксусная кислота	$1280,04 \pm 0,05$	9,3	7,4	36	61

Рис. 5. Влияние природы растворителя на рентгеновские спектры поглощения растворов. 1 — H_2O , 2 — $C_3H_5(OH)_3$, 3 — CH_3COCH_3 , 4 — CH_3OH , 5 — C_2H_5OH , 6 — CH_3COOH , 7 — $HCOOH$



отмеченная уже ранее значительная вариация ширины Γ главного максимума поглощения. Эта величина, составляющая 12,2 eV для водного раствора, убывает до 7,4 eV для уксуснокислого раствора.

Далее, из таблицы видно, что диффузный максимум L , располагающийся на спектре водного раствора на расстоянии 46 eV от главного максимума поглощения, смещается в случае глицерина на 8 eV вправо, а положение этого максимума во всех остальных растворах приблизительно одинаково, но еще больше смещено вправо и определяется расстоянием в 61—64 eV от главного максимума поглощения.

4. Связь структуры рентгеновского спектра поглощения с типом иона в растворе

Для выяснения связи структуры рентгеновского спектра поглощения раствора с типом иона или молекулы был поставлен следующий опыт: был получен рентгеновский спектр поглощения исходного водного раствора азотнокислого цинка; затем в исходный раствор было

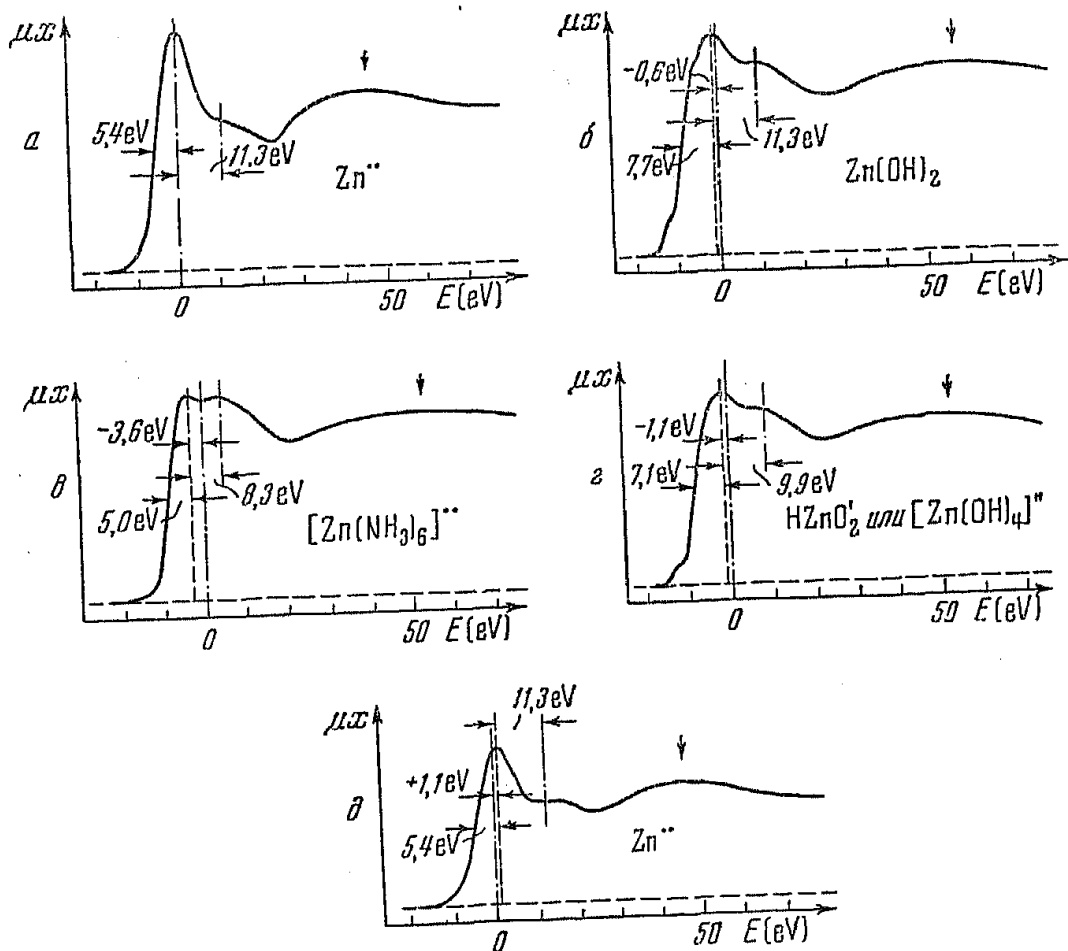


Рис. 6. Опыт, иллюстрирующий связь структуры рентгеновского спектра поглощения с типом иона: а — исходный 1 N раствор $Zn(NO_3)_2$ в воде; б — после добавления NaOH выпал гидрат окиси цинка (гель); в — $Zn(OH)_2$ растворен в избытке NH_4OH ; г — $Zn(OH)_2$ растворен в избытке NaOH; д — $Zn(OH)_2$ растворен добавлением HNO_3 .

добавлено несколько капель концентрированного раствора едкого натра, в результате чего выпали хлопья гидроокиси цинка. Был зарегистрирован рентгеновский спектр поглощения гидроокиси цинка. Далее, гидроокись цинка была последовательно растворена: а) в избытке аммиака, б) в избытке концентрированного раствора едкого натра, в) прибавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты. Для каждого раствора был получен рентгеновский спектр поглощения.

Результаты опыта показаны на рис. 6. Из рисунка видно, что рентгеновский спектр гидроокиси цинка резко отличается от спектра исходного раствора с ионами типа Zn^{++} . Для спектра гидроокиси цинка характерно большое расширение главного максимума поглощения, а хорошо заметные выступы на длинноволновой стороне главного

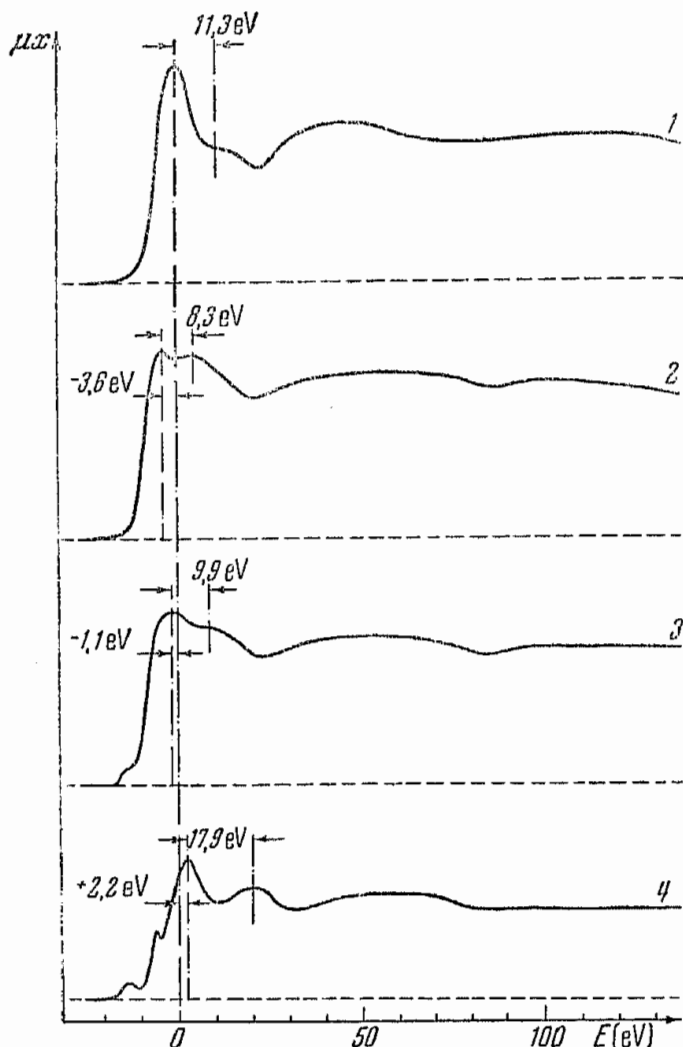


Рис. 7. К-спектры поглощения различных соединений (ионов) цинка. 1 — Zn^{++} , 2 — $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, 3 — $[Zn(OH)_4]^{--}$, 4 — $[Zn(CN)_4]^{--}$

$HZnO_2'$, либо образованием комплексных ионов типа $[Zn(OH)_4]^{--}$.

Спектр поглощения раствора гидроокиси цинка в азотной кислоте, как и следовало ожидать, подобен спектру исходного раствора с ионами типа Zn^{++} .

Рентгеновские спектры поглощения цинка, входящего в состав рассмотренных ионов, показаны в большом масштабе на рис. 7. Кроме того, там же приведен полученный нами рентгеновский спектр поглощения цинка в комплексном ионе типа $[Zn(CN)_4]^{--}$. Как видно из рисунка, рентгеновский спектр поглощения этого раствора богат четко выраженными максимумами селективного поглощения. Кроме того, главный максимум поглощения оказывается в данном случае, в отличие от всех прочих исследованных спектров, смещенным в коротковолновую сторону по сравнению с максимумом в спектре иона типа Zn^{++} .

Рассматривая совместно спектры поглощения цинка в трех исследованных комплексах, а также в гидроокиси цинка, можно видеть, что если эти спектры расположить в порядке, представленном на рис. 7, то

максимума поглощения указывают на его распад на несколько самостоятельных максимумов поглощения.

Рентгеновский спектр поглощения аммиачного раствора характеризуется небольшим смещением первого максимума поглощения в длинноволновую сторону, а также индивидуальной структурой. Известно, что при растворении гидроокиси цинка в аммиаке образуются комплексные ионы типа $[Zn(NH_3)_6]^{++}$.

Таким образом в этом случае рентгеновский спектр поглощения следует рассматривать как спектр, характерный для комплексов этого вида.

В случае раствора с избытком едкого натра наблюдаемая структура также обладает индивидуальными свойствами. Особенно бросается в глаза большая ширина главного максимума поглощения. Как известно, растворение гидроокиси цинка в избытке щелочи может быть объяснено либо образованием ионов типа

- а) главный максимум поглощения систематически смещается в сторону коротких длин волн;
- б) расстояние между главным максимумом и следующим за ним систематически возрастает;
- в) ширина главного максимума систематически возрастает с постепенным выявлением на длинноволновой стороне его дополнительных максимумов поглощения;
- г) положение диффузного максимума L практически не меняется.

5. Обсуждение полученных экспериментальных результатов по рентгеновским спектрам поглощения растворов

Водные растворы

Характерными особенностями рентгеновских спектров растворов являются:

- а) большая протяженность наблюдаемой тонкой структуры (свыше 100 eV) по сравнению с протяженностью структуры в спектрах газов;
- б) смещение положения главного максимума поглощения ($\lambda = 1279,7$ XE) в сторону больших энергий по сравнению с его положением в спектрах газов ($\lambda = 1280,70$ XE) [4];
- в) большая ширина Γ главного максимума поглощения.

Большая протяженность структуры представляется вполне естественной, если учесть большую энергическую протяженность термов Ga III, с которыми следует сопоставлять наблюдаемую структуру, так как в случае растворов мы имеем дело со спектрами ионов Zn^{++} . Смещение положения главного максимума поглощения в коротковолновую сторону также можно было бы понять при сопоставлении с оптическими данными, но наблюдаемое смещение (7,4 eV) представляется, на первый взгляд, заниженным.

Однако учет влияния молекул растворителя, окружающих ион в растворе, который может быть формально осуществлен путем введения величины энергии растворения газообразного иона L^{++} , приводит к тому, что упомянутое смещение должно соответствовать разности между энергией ионизации и величиной L^{++} , что приводит к значению 6,9 eV, находящемуся в удовлетворительном согласии с наблюдаемым смещением.

Влияние молекул растворителя сказывается также на расширении линий поглощения. Подобный эффект известен в оптике под названием штарк-эффекта в молекулярном поле растворителя.

В работе [5] было показано, что структуру рентгеновского спектра поглощения иона Zn^{++} можно рассчитать на основе представлений о водородоподобной модели этого иона, используя для определений положения линий селективного поглощения формулу Ридберга

$$\frac{\nu_n}{R} = \frac{\nu_\infty}{R} - \frac{\eta^2}{n^{*2}}, \quad (1)$$

а для определения интенсивности линий поглощения соотношение

$$\tau_n = \text{const} \frac{\nu \eta^5}{Z' n^{*2}}, \quad (2)$$

причем величина заряда ионного остатка η должна быть при этом принята равной трем. Вайнштейн [6] дополнил эти представления учетом влияния молекул растворителя, окружающих ион в растворе. Применив теорию штарк-эффекта к расчету K -спектров поглощения, он показал, что ширина последовательных линий поглощения должна

прогрессивно возрастать с увеличением главного квантового числа, пропорционально произведению $n(n-1)$.

Применение теории штарк-эффекта к случаю иона, находящегося в поле, создаваемом молекулами растворителя, позволяет выявить некоторые особенности наблюдаемых эффектов. Как известно, общее выражение для энергии терма W при действии поля E будет

$$W = -\frac{\eta^2}{2n^2} + \frac{3}{2\eta} En(n_1 - n_2) - \frac{E^2}{16} \left(\frac{n}{\eta}\right)^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19], \quad (3)$$

где n — главное квантовое число, а n_1 и n_2 — параболические квантовые числа. Для данного n высшая компонента соответствует $n_1 = n - 1$ и $n_2 = 0$, так что $n_1 - n_2 = n - 1$; низшая компонента соответствует $n_1 = 0$ и $n_2 = n - 1$, так что $n_1 - n_2 = 1 - n$.

Как легко показать, второй член общего выражения (3) для энергии терма дает для разности энергии крайних компонент расщепления выражение

$$\Delta W_1 = -(3/\eta) n(n-1)E, \quad (4)$$

в то время как квадратичный член как для высшей, так и для низшей компоненты остается одним и тем же, что влечет за собой лишь общее понижение энергии терма, которое может быть выражено также в виде

$$\Delta W_2 = (\alpha/2) E^2, \quad (5)$$

где α — поляризуемость. Учитывая значительную ширину рентгеновских линий поглощения, в большинстве случаев следует ожидать, что эффект расщепления термов будет проявляться в виде расширения линии, пропорционального, в силу выражения (4), произведению $n(n-1)$.

Таким образом, используя для построения контура линии дисперсионную формулу

$$\tau(\nu) = \frac{\tau_n (\Gamma_n/2)^2}{(\nu - \nu_n)^2 + (\Gamma_n/2)^2}, \quad (6)$$

и желая учесть влияние молекул растворителя, уже нельзя принимать естественную ширину линии Γ_n одинаковой для всех линий, как это делалось в первом приближении в работе [5]. Взамен величины Γ_n необходимо подставить в соответствии с формулой (4) выражение $\frac{1}{12} \Gamma_n n(n-1)$ ¹. Формула для построения контура последовательных линий поглощения тогда примет вид:

$$\tau(\nu) = \frac{\tau_n}{[4[(\nu - \nu_n)/\Gamma_n n(n-1)]^2 + 1]}. \quad (7)$$

Используя измеренные на опыте величины $(\nu_b - \nu_a)/R$ (см. табл. 1), можно определить эффективное главное квантовое число и провести расчет структуры рентгеновских спектров поглощения растворов по приведенным выше формулам (1), (2) и (7).

Результаты применения изложенного метода расчета к рентгеновскому спектру поглощения раствора азотнокислого цинка в воде представлены на рис. 8. Как видно из рисунка, расчет позволяет понять наличие первых двух максимумов поглощения. Однако наличие максимума L , а также M , наблюдающихся на спектрах всех

¹ В предположении, что Γ_n велико по сравнению с шириной K -состояния Γ_{K^*} .

исследованных растворов, не может быть понято в рамках представлений об одной серии линий поглощения, имеющих пределом точку ν_∞/R , так как максимумы L и M расположены за границей области дискретных энергетических уровней, справа от упомянутой точки ν_∞/R . Оставляя пока открытым вопрос о происхождении максимумов поглощения L и M , укажем, что их наличие можно

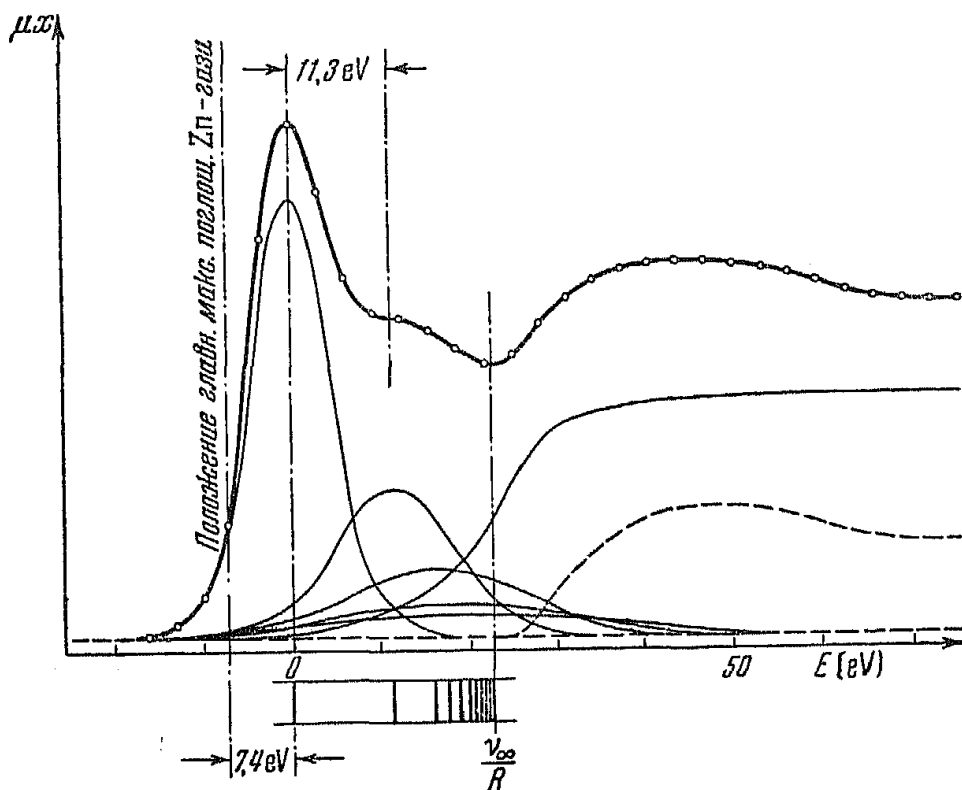


Рис. 8. Иллюстрация к расчету структуры рентгеновского спектра поглощения иона типа Zn^{2+} ; 1 N раствор $Zn(NO_3)_2$ в воде

было бы понять на основе представлений о кратной ионизации. На рис. 8 пунктиром показан возможный максимум поглощения, соответствующий кратному переходу

$$1s \rightarrow 4p,$$

$$3d \rightarrow \infty.$$

Положение этого максимума на шкале энергии хорошо совпадает с соответствующим термом Ga IV.

Следует отметить тот факт, что в случае водных растворов солей цинка указанный расчет приводит не только к хорошему согласию расчетной кривой с экспериментальной в области энергий до ν_∞/R , но также дает для положения отдельных максимумов селективного поглощения значения, совпадающие со значениями соответствующих оптических термов Ga III. Так, значение $(\nu_\infty - \nu_4)/R$, полученное из расчета рентгеновского спектра поглощения водного раствора хлористого цинка, равно 22,2 eV; та же величина по оптическим данным для термов Ga III равна 22,6 eV. Это обстоятельство можно рассматривать как доказательство того, что в случае водных растворов солей цинка имеет место лишь линейный эффект Штарка, т. е. отсутствует общее смещение (понижение) термов. Эффект Штарка, обусловленный влиянием молекул растворителя, проявляется в этом случае лишь в виде симметричного расщепления термов. Практически это сказывается в расширении линий селективного по-

глощения. Все это указывает на полную пригодность водородоподобной модели в случае водных растворов солей цинка (ионов типа Zn^{++}).

Другие растворители

Обращаясь к экспериментальным результатам по влиянию природы растворителя на структуру рентгеновских спектров поглощения, приходится констатировать, что далеко не на всех полученных спектрах

Таблица 4

Растворитель	Измеренное значение Γ в eV	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$ CGSE
Уксусная кислота	7,4	0,74
Муравьиная кислота	7,4	1,19
Этиловый спирт	8,1	1,70
Метиловый спирт	8,6	1,69
Ацетон	9,5	2,85
Глицерин	10,9	2,2
Вода	12,2	1,87

удалось четко выявить максимумы поглощения, следующие за главным. Это обстоятельство не позволяет применить ко всем полученным спектрам изложенный выше метод расчета.

Наиболее четким экспериментальным результатом изучения влияния природы растворителя на рентгеновские спектры поглощения является обнаруженная вариация ширины главного максимума поглощения Γ . Интересно сопоставить эту величину с такой характеристикой растворителя, как дипольный момент его молекул. Такое сопоставление проведено в табл. 4.

Как видно из таблицы, величина штарковского расщепления в общем растет с увеличением дипольного момента молекул растворителя. Правда, наблюдаются отступления (например, в случае воды, глицерина). Эти отступления могут быть связаны с тем обстоятельством, что величина молекулярного поля, действующего на ион цинка, определяется не только величиной дипольного момента молекул растворителя, но и размерами этих молекул, определяющими среднее число молекул растворителя, окружающих ион цинка. Тем не менее грубый учет числа молекул растворителя в единице объема не позволяет еще устранить все несоответствия, наблюдаемые в табл. 3, между ходом штарковского расщепления и дипольными моментами молекул растворителей. При помощи этих соображений можно понять лишь факт максимального расщепления в случае воды. Возможно, что для устранения упомянутых несоответствий необходимо знание фактического числа молекул растворителя, координирующих ион цинка в растворе. Не исключена также возможность того, что, поскольку в ряде растворителей мы имеем дело со значительно меньшей степенью диссоциации, чем в случае воды, развивавшиеся выше представления о водородоподобной модели иона Zn^{++} оказываются уже не применимыми, а самое явление штарк-эффекта в молекулярном поле растворителя носит другой характер. На вероятность такого предположения указывают результаты расчета спектра раствора хлористого цинка в уксусной кислоте с добавкой HCl , в котором проявились максимумы, следующие за главным, и ввиду этого оказалось возможным провести расчет наблюдаемой структуры по формулам (1), (2), (7). В этом случае, в отличие от водного раствора, для положений отдельных максимумов и предела серии получаются значения, отличающиеся от соответствующих термов $Ga\ III$. Серия линий селективного поглощения оказывается в этом случае сжатой (величина $(\nu_5 - \nu_4)/R = 19,6\ eV$ вместо $22,6\ eV$ для водного раствора). Наоборот, ширина главного максимума поглощения здесь значительно меньше, чем для водного

раствора хлористого цинка. Эти факты указывают на то, что в данном случае главное значение имеет штарк-эффект второго порядка [третий член в выражении (3)], либо на то, что в случае растворения хлористого цинка в уксусной кислоте мы имеем дело не с диссоциацией на ионы типа Zn^{2+} , как в случае водного раствора, а с образованием каких-то более сложных молекул или комплексов.

Рентгеновские спектры поглощения ионов различных типов

Несмотря на значительное разнообразие внешнего вида рентгеновских спектров поглощения цинка в соединениях $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $Zn(OH)_2$ и $[Zn(CN)_4]^{2-}$, структура этих спектров может быть понята на основе представления о расщеплении электронных уровней атома цинка в поле, создаваемом окружающими атом цинка группами NH_3 , OH , CN , и сводится при этом к различной степени расщепления уровней. При этом наибольшее расщепление наблюдается в случае комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$, где четко видны три компонента (рис. 9). Эти же три компонента можно различить на спектре гидроокиси цинка, но в более сжатом виде. На спектре комплекса $[Zn(OH)_4]^{2-}$ наблюдается еще меньшее расщепление, так что одна из компонент (ближайшая к главному максимуму поглощения) уже не заметна в явном виде, а проявляется лишь в рассеянии главного максимума поглощения. В случае комплекса $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ расщепление оказывается наименьшим, и отдельных максимумов на длинноволновой ветви кривой не видно. Заметим, что, отвлекаясь от небольших неточностей, лежащих в пределах погрешностей измерения, можно получить расположения компонент каждого из последовательно рассмотренных спектров путем пропорционального сжатия расположения компонент в спектре комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$, причем примерное значение коэффициентов сжатия будет 0,6; 0,55; 0,45.

Таким образом предлагаемая точка зрения сводится к тому, что K -спектры всех рассматриваемых соединений представляют собой серию линий селективного поглощения, соответствующих переходам $1s - 4p$, $1s - 5p$, ..., $1s - np$, как и в случае иона типа Zn^{2+} , но каждая линия этой серии подвергалась расщеплению в поле, образованном группами NH_3 , OH , CN , координированными вокруг центрального атома цинка. Рис. 9 иллюстрирует это предположение. Здесь, во-первых, на основании наблюдаемых наплывов на длинноволновых ветвях кривых, выделены дополнительные линии (которые заштрихованы), и, во-вторых, контурами обозначены p -серии линий поглощения. Эти серии строились на основании измеренного расстояния между главным максимумом поглощения и следующим за ним (рис. 9) по формулам (1), (6) и (2), (7). Каждая линия p -серии должна сопровождаться спутниками, появляющимися в результате упомянутого расщепления. Слева от первой линии p -серии эти спутники можно было выделить (заштриховка), справа от нее они построены путем симметричного отражения заштрихованных линий (пунктир). Подобная картина должна быть и для следующих убывающих по интенсивности линий p -серии. На рис. 9 описанные представления иллюстрируются намеченными положениями первых трех линий p -серии и спутниками первой линии. На спектре цианистого комплекса p -серия линий и истинный край просуммированы и получена теоретическая кривая (рис. 9, 2, пунктирная линия). Учет спутников (помеченных пунктиром), повидимому, мог бы устранить наблюдаемый разрыв между суммарной теоретической кривой и экспериментальной. Однако данных для соответствующих построений недостаточно.

Наблюдаемым различиям в структуре K -спектров, относящихся к предельным случаям, каковыми являются аммиачный и цианистый ком-

плексы, можно было бы дать другое объяснение, подобное объяснению различий в структуре K -спектров аммиачного и цианистого комплексов никеля, данному Вайнштейном [7]. При такой трактовке главный максимум поглощения в обоих случаях связывается с электрон-

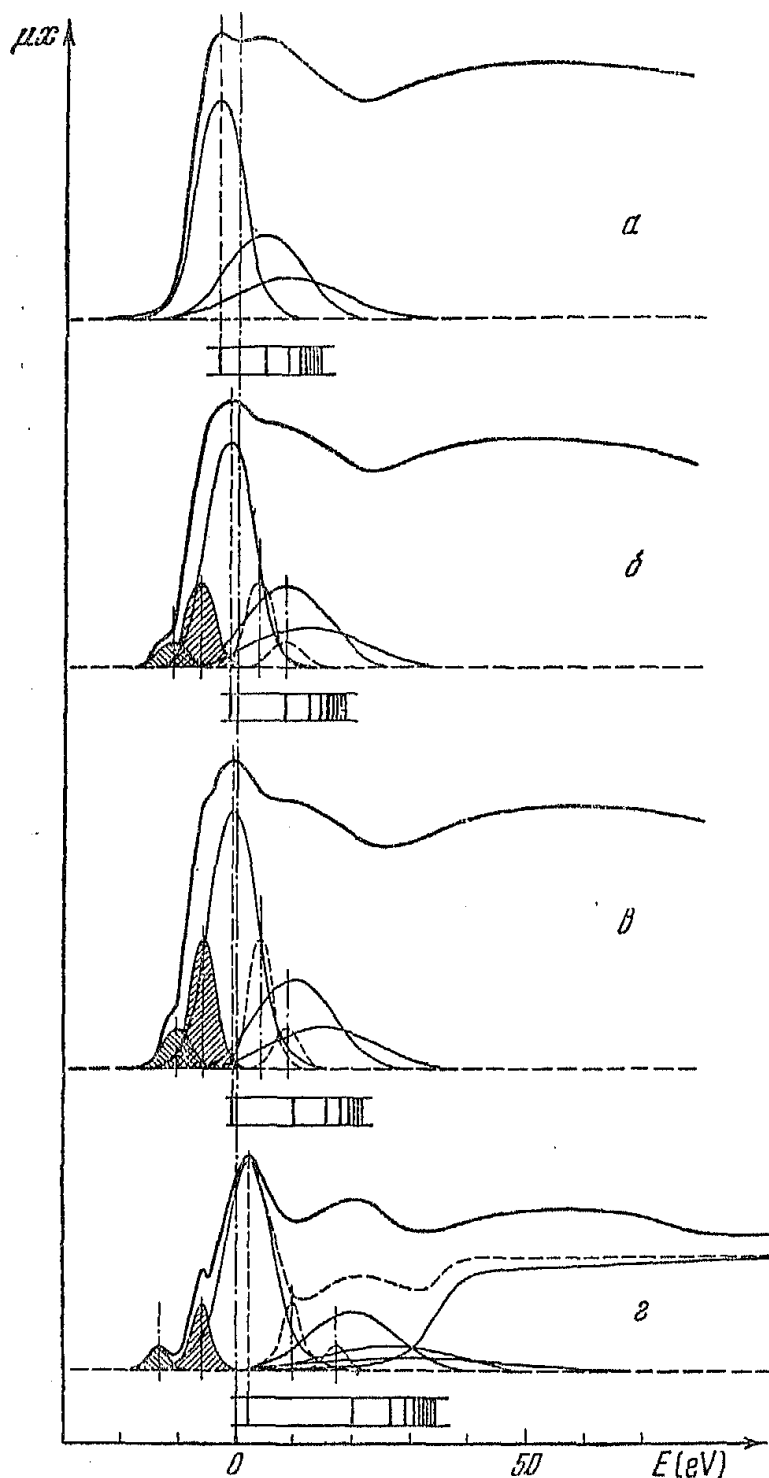


Рис. 9. К истолкованию наблюдаемой структуры K -спектров различных ионов. а — $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, б — $[\text{Zn}(\text{OH}_4)]^{2-}$, в — $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г — $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

ными переходами $1s \rightarrow 5p$, причем в аммиачном комплексе уровни $4p$ считаются полностью занятыми (связь типа sp^3), а в цианистом комплексе уровни $4p$ считаются частично освобожденными в связи с вовлечением в связь $3d$ -электронов (связь типа dsp^2). Поэтому в K -спектре цианистого комплекса, наряду с наиболее интенсивной линией поглощения $1s \rightarrow 5p$ (главный максимум), появляется еще с длин-

новолновой стороны линия $1s-4p$, но менее интенсивная ввиду лишь частичного освобождения $4p$ -уровней. Такая трактовка способна объяснить наличие наплыва на длинноволновой ветви кривой поглощения цианистого комплекса. Однако экспериментально наблюдаются два наплыва (рис. 5).

6. Эффект замерзания растворителя

Процесс замерзания растворителя был подвергнут рентгено-спектральному исследованию в надежде получить новые экспериментальные данные, могущие пролить свет на природу твердого состояния. В качестве объекта был выбран нормальный раствор хлористого цинка в глицерине. Спектр поглощения этого раствора при температуре порядка $20-25^\circ\text{C}$ уже приводился выше (§ 4). В данном случае были получены спектры поглощения этого раствора при трех температурах: 1) $30 \div 38^\circ$; 2) $13 \div 15^\circ$; 3) $(-2^\circ) \div (+4^\circ)$. В первом случае необходимая температура достигалась путем незначительного подогрева камеры, в которую была заключена кювета с исследуемым раствором. Во втором и третьем случаях нужная температура опыта достигалась общим охлаждением помещения, где находилась установка (в зимнее время).

Как известно, температура плавления чистого глицерина составляет $17,9^\circ\text{C}$; таким образом указанные выше температуры охватывали точку плавления, причем первая из них соответствовала жидкому состоянию, вторая захватывала момент замерзания (температура замерзания для раствора должна быть несколько ниже, чем для чистого глицерина), а третья соответствовала твердому состоянию раствора. Остальные экспериментальные условия получения спектров были те же, что и при съемке спектров поглощения растворов (см. § 1).

На рис. 10 представлены кривые, полученные при указанных трех температурах. Верхняя кривая, соответствующая температуре $30 \div 38^\circ\text{C}$, ничем существенно не отличается от полученной ранее кривой (§ 4). На второй кривой, соответствующей температуре $13 \div 15^\circ\text{C}$, заметно уменьшение полуширины главного максимума поглощения и растяжение горбика, соответствующего второму максимуму поглощения. Нижняя кривая, соответствующая твердому состоянию раствора, весьма существенно отличается от предыдущих наличием двух наплывов на длинноволновой стороне края поглощения и исчезновением горбика, следующего за главным максимумом поглощения. Заметного смещения в положении вершины главного максимума на этих трех спектрах обнаружено не было.

Рассматривая полученные кривые, легко видеть, что общий вид структуры K -спектра, характерный для ионов типа Zn^{++} , сохраняется и при твердом состоянии раствора, но вместе с тем появляются дополнительные наплывы на длинноволновой стороне края. Наличие двух наплывов на длинноволновой ветви края поглощения замерзшего раствора позволяет выделить элементарные линии поглощения, заштрихованные на рис. 11. При этом для построения контура линии поглощения, соответствующей главному максимуму, был взят длинноволновой контур края, полученного при промежуточной температуре $13 \div 15^\circ\text{C}$. Если предположить, что в случае замерзшего раствора имеет место симметричное штарковское расщепление термов иона, и построить справа от главного максимума поглощения невидимые элементарные линии поглощения, симметричные заштрихованным слева (эти линии показаны на рисунке пунктиром), то из рисунка видно, что возникновение подобных линий способно объяснить исчезновение на спектре замерзшего раствора наплыва, следующего за главным максимумом и хорошо заметного на остальных спектрах. В самом деле, намеченные пунктиром линии оказываются расположенными

таким образом, что они как-раз заполняют провалы, ограничивающие горбик на предыдущем спектре (рис. 11). Это обстоятельство не только подтверждает правильность сделанного в этом случае предположения, но заставляет также при обсуждении высказанных ранее (§ 6) объяснений структуры, наблюдаемой в спектрах комплексных ионов, отдать предпочтение объяснению на основе представления о расщеплении уровня $4p$.

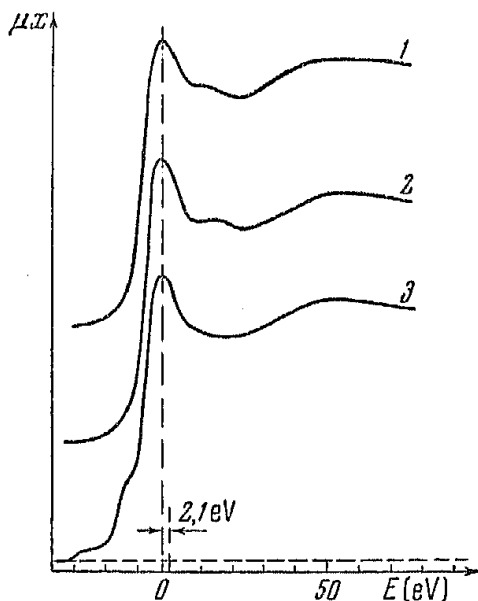


Рис. 10. Эффект заморозки растворителя. 1 — $t = 30 \div 38^\circ\text{C}$, 2 — $t = 13 \div 15^\circ\text{C}$, 3 — $t = (-2^\circ) \div (+4^\circ)\text{C}$ (1N раствор ZnCl_2 в глицерине)

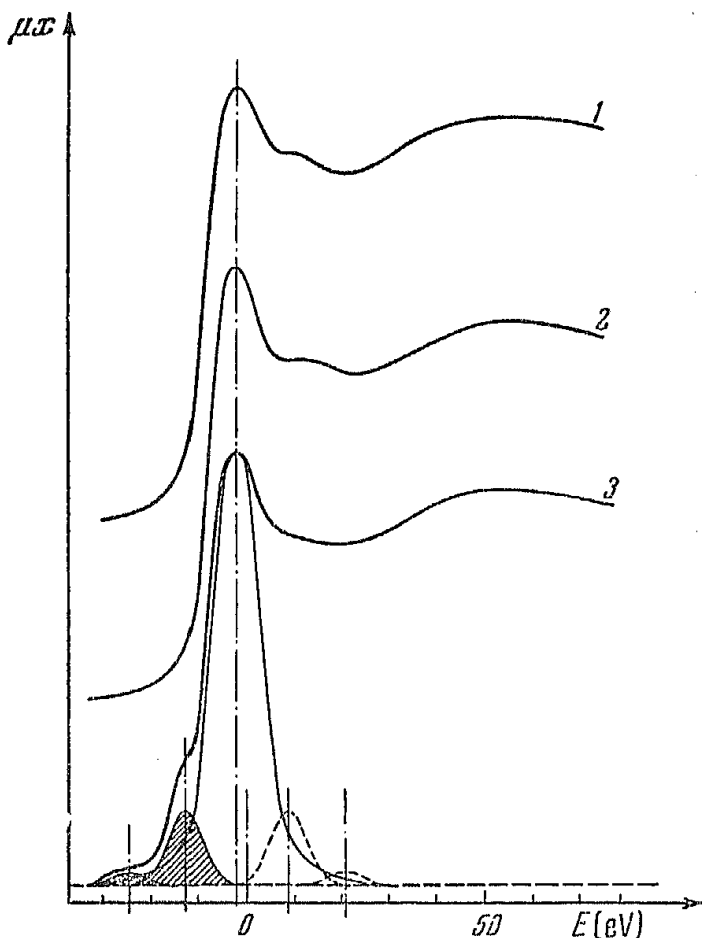


Рис. 11. К истолкованию эффекта заморозки растворителя. 1 — $t = 30 \div 38^\circ\text{C}$, 2 — $t = 13 \div 15^\circ\text{C}$, 3 — $t = (-2^\circ) \div (+4^\circ)\text{C}$ (1N раствор ZnCl_2 в глицерине)

Выводы

1. Получены рентгеновские спектры поглощения водных растворов: азотнокислого, сернокислого, уксуснокислого, хлористого и бромистого цинка. Показано, что химический состав соли цинка, взятой для приготовления водного раствора, оказывает влияние на рентгеновский спектр поглощения цинка, вызывая изменение мелких деталей структуры спектра. Длина волны главного максимума при этом не меняется.

2. Наблюдаемая структура рентгеновского спектра поглощения водного раствора солей цинка хорошо поддается расчету на основе водородоподобной модели иона Zn^{2+} и приводит к значениям для положения отдельных линий поглощения, вполне совпадающим с соответствующими значениями термов Ga III.

3. Вариация концентрации раствора в пределах от 0,5 до 6,7 N не оказывает существенного влияния на общий вид рентгеновского спектра поглощения раствора. Однако с увеличением концентрации возникает небольшое смещение всей, непосредственно примыкающей к скачку, структуры в целом в сторону коротких длин волн.

4. Природа растворителя оказывает существенное влияние на рентгеновский спектр поглощения раствора. Вариация растворителя при-

водит: а) к существенному изменению ширины главного максимума поглощения; б) к смещению широкого диффузного максимума L на расстояние до 18 eV; в) к смещению положения главного максимума поглощения; г) к изменению расстояния между главным и следующим за ним максимумом.

5. Намечается связь между шириной главного максимума поглощения и величиной дипольного момента молекул в растворителе. Явление расширения главного максимума с увеличением дипольного момента молекул растворителя может быть в общих чертах понято на основе представления о штарк-эффекте ионов цинка в молекулярном поле растворителя.

6. Получены рентгеновские спектры поглощения соединений $Zn(OH)_2$, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Zn(OH)_4]^{--}$, $[Zn(CN)_4]^{--}$. При этом обнаружена четкая связь между типом иона, в который входит цинк, и рентгеновским спектром поглощения последнего. Предложено возможное объяснение наблюдаемой структуры K -спектров этих соединений.

7. Результаты проведенного эксперимента по рентгено-спектральному изучению процесса замерзания раствора говорят о том, что а) замерзание раствора сопровождается сильным расщеплением энергетических уровней ионов растворенного вещества, б) переход от жидкого состояния к твердому происходит не непосредственно, а проходит промежуточные состояния, одно из которых зафиксировано средней кривой (рис. 10), соответствующей промежуточной температуре.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 июля 1953 г.

Литература

- [1] W. W. Веетан а. J. A. Bearden. Phys. Rev., 61, 455, 1942.—
[2] Э. Е. Вайнштейн. ДАН СССР, 69, 771, 1949.— [3] Н. Хансон а. W. W. Веетан. Phys. Rev., 76, 118, 1949.— [4] К. И. Нарбутт. ДАН СССР, 92, 273, 1953.—
[5] К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский и Э. Е. Вайнштейн. ДАН СССР, 82, 567, 1952.— [6] Э. Е. Вайнштейн. ДАН СССР, 91, 1059, 1953.— [7] Э. Е. Вайнштейн. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд-во АН СССР, 1950.

ИЗУЧЕНИЕ СУБМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПО РАЗМЫТИЮ РЕНТГЕНОВСКОГО ЛУЧА

В. М. Генкин

Выводится расчетная формула, посредством которой можно определять по фотометрическим кривым прямого и рассеянного рентгеновских пучков размеры и число субмикроскопических объектов в веществе.

Размытие первичного рентгеновского пучка при прохождении его сквозь вещество происходит вследствие рассеяния рентгеновских лучей в области малых углов, что обусловлено наличием в исследуемом веществе субмикроскопических областей с различной электронной плотностью [1].

Распределение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения может быть записано в виде

$$I_{\varphi} = I_{\text{эл}} n N^2 \exp \left\{ -\frac{8}{9} \pi^2 \left(\frac{R}{\lambda} \right)^2 \varphi^2 \right\}, \quad (1)$$

где $I_{\text{эл}}$ — интенсивность излучения, рассеянного при тех же условиях на одном электроны; n — число частиц (субмикроскопических областей); N — число электронов в частице; R — радиус частицы; λ — длина волны рентгеновского луча; φ — угол рассеяния.

Воспользоваться выражением (1) как расчетной формулой для определения размеров и числа дефектов по фотометрическим кривым рассеянного излучения можно лишь в том случае, если диафрагма установки и диафрагма фотометра точечные. Обычно для увеличения диффракционного эффекта вместо точечной диафрагмы установки используется узкая щель. Пересчет кривой рассеяния, полученной при наличии щели [1], в идеальную кривую, которая получилась бы при точечной диафрагме, является сложным и громоздким для практического использования. Приведенное математическое решение найдено для случая бесконечно длинных щелей фотометра и установки, что не выполняется в практическом случае. Пересчет не учитывает расходимости первичного пучка, в то время как практически выполнимые щели дают расходящийся пучок.

Диффракционную картину при наличии щели можно представить как наложение диффракционных картин от точечных диафрагм, заполняющих всю площадь щели. Назовем «бесконечно длинной» такую щель установки, которая с любой возможно длинной щелью фотометра дает фотометрическую кривую, относительные значения координат которой останутся неизменными при уменьшении щели фотометра до точечного размера. При «бесконечно длинной» щели установки щель фотометра можно считать точечной. Очевидно, что щель установки будет «бесконечно длинной» в том случае, когда она настолько длинна, что в середине, на отрезке, равном наибольшей длине щели фотометра, распределение интенсивности можно считать не изменяющимся параллельно щели.

Докажем, что диафрагмы установки и фотометра взаимно заменяемы. Это значит, что если мы переставим диафрагмы с фотометра на уста-

новку, а с установки на фотометр, и неравномерность распределения интенсивности первичного пучка по щели установки заменим соответствующей неравномерностью чувствительности щели фотометра, то фотометрическая кривая не изменится.

Действительно, интенсивность, которая регистрируется от элемента диафрагмы установки $dS_{\text{уст}}$ элементом диафрагмы фотометра $dS_{\text{фот}}$, можно выразить следующим равенством:

$$i_k = F(M) f(x_k, y_k) \psi(x_l, y_l) dS_{\text{фот}} dS_{\text{уст}}$$

(рис. 1), где $f(x_k, y_k)$ — интенсивность первичного пучка в точке (x_k, y_k) ; $\psi(x_l, y_l)$ — чувствительность элемента щели фотометра в точке (x_l, y_l) ; $F(M)$ — функция, учитывающая изменение интенсивности рассеянного излучения в зависимости от расстояния до элемента диафрагмы установки.

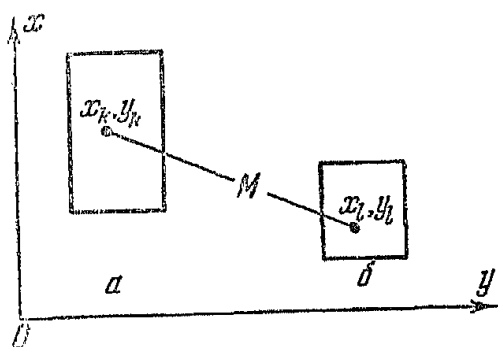


Рис. 1. а — диафрагма установки, б — диафрагма фотометра

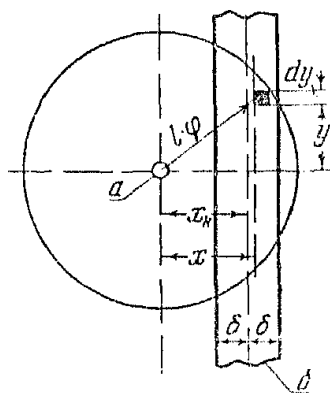


Рис. 2. а — диафрагма установки, б — диафрагма фотометра

Полная интенсивность, которая регистрируется всей диафрагмой фотометра от всей щели установки,

$$I = \int_{S_{\text{уст}}} F(M) f(x, y) dS_{\text{уст}} \int_{S_{\text{фот}}} \psi(x, y) dS_{\text{фот}}. \quad (2)$$

Первый интеграл берется по всей площади щели установки, второй — по всей площади диафрагмы фотометра. Перестановка диафрагм соответствует перестановке пределов интегрирования и подинтегральных функций, в результате чего выражение (2) не изменяется.

Приведем вывод расчетной формулы. Требуется найти аналитическую формулу для кривой, которую регистрирует фотометр при движении диафрагмы фотометра перпендикулярно щели установки (рис. 2). При этом известно, что радиальное распределение интенсивности от каждого элемента щели установки дается формулой (1) и что диафрагма фотометра точечная.

Заменим щелевую диафрагму установки точечной диафрагмой фотометра, а точечную диафрагму фотометра щелевой диафрагмой установки. При этом интенсивность рассеянного излучения в любой точке на пути движения щели фотометра будет известной и определится по формуле (1). Распределение интенсивности в прямом пучке можно выразить через

$$I_{0x} = I_0 e^{-Cx^2},$$

где C — постоянная, определяемая опытным путем; I_{0x} — интенсивность прямого пучка в точке x ; I_0 — интенсивность прямого пучка при $x = 0$.

Интенсивность рассеянного излучения, которая регистрируется элементом щели $dx dy$, дается выражением:

$$i = I_0 E n N^2 \exp \left\{ -\frac{8}{9} \pi^2 \left(\frac{R}{\lambda} \right)^2 \varphi^2 - C (x_h - x)^2 \right\} dx dy,$$

$$(l\varphi)^2 = x^2 + y^2 \text{ (рис. 2)}$$

или

$$i = I_0 E n N^2 \exp \{ -B (x^2 + y^2) - C (x_h - x)^2 \} dx dy,$$

где $B = \frac{8\pi^2}{9l^2} \left(\frac{R}{\lambda} \right)^2$, l — расстояние от образца до фотопленки,

$$E = \frac{I_{\text{эл}}}{I_0} = \frac{1}{l^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2.$$

Здесь e — заряд электрона, m — масса электрона, c — скорость света. Интенсивность, которая регистрируется всей площадью щели, есть

$$I_h = I_0 E n N^2 \int_{x_h+\delta}^{x_h-\delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{ -B (x^2 + y^2) - C (x_h - x)^2 \} dx dy,$$

где δ — полуширина щели фотометра. Интегрируя по y , получаем

$$I_h = I_0 E n N^2 \sqrt{\frac{\pi}{B}} \int_{x_h+\delta}^{x_h-\delta} \exp \{ -B x^2 - C (x_h - x)^2 \} dx. \quad (3)$$

Отношение полной интенсивности рассеяния под малыми углами к интенсивности первичного пучка обозначим через D . Очевидно

$$D = \frac{I_{\text{полн. расс}}}{I_0} = E n N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{ -B (x^2 + y^2) \} dx dy.$$

Интегрируя, получаем

$$D = E n N^2 \frac{\pi}{B},$$

подставляя значение D в (3), получаем

$$I_h = I_0 D \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_{x_h+\delta}^{x_h-\delta} \exp \{ -B x^2 - C (x_h - x)^2 \} dx. \quad (4)$$

Интенсивность в области прямого пучка при рассеянии можно представить как сумму двух интенсивностей — интенсивности рассеянного излучения, выражаемой формулой (4), и интенсивности прямого пучка, ослабленного рассеянием, что может быть записано в виде $I_{0h} (1 - D)$. Полная формула фотометрической кривой рассеянного пучка принимает вид

$$\frac{I_h}{I_0} = \frac{I_{0h}}{I_0} (1 - D) + D \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_{x_h+\delta}^{x_h-\delta} \exp \{ -B x^2 - C (x_h - x)^2 \} dx$$

или

$$\frac{I_h}{I_0} = \frac{I_{0h}}{I_0} (1 - D) + D \sqrt{\frac{B}{\pi B'}} \exp \left\{ -x_h^2 \frac{BC}{B'} \right\} \int_{(x_h+\delta-\alpha)\sqrt{B'}}^{(x_h-\delta-\alpha)\sqrt{B'}} e^{-x^2} dx, \quad (5)$$

где $B' = B + C$; $\alpha = C x_h / (B + C)$.

В том случае, когда измерение интенсивности производится не в области первичного пучка, первый член (5) исчезает, так как $I_{0h} = 0$. В этом случае остается

$$\frac{I_h}{I_0} = D \sqrt{\frac{B}{\pi B'}} \exp\left\{-x_h^2 \frac{BC}{B'}\right\} \int_{(x_h+\delta+a)\sqrt{B'}}^{(x_h-\delta-a)\sqrt{B'}} e^{-x^2} dx. \quad (5')$$

Выразим nN^2 через плотность, атомный номер и атомный вес. Число электронов N в сферической частице радиуса R равно

$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 d L \frac{Z}{A},$$

где d — плотность частицы, Z — число Менделеева, L — число Авогадро, A — атомный вес. Число частиц может быть выражено соотношением:

$$n = \frac{M}{\frac{4}{3} \pi R^3 d} \left[\frac{1}{\text{см}^2} \right],$$

где M — общая масса всех частиц, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения рентгеновского луча, откуда

$$nN^2 = \frac{4}{3} \pi R^3 d \left(L \frac{Z}{A} \right)^2 M.$$

Подставляя в выражения для B и D численные значения постоянных величин, получаем

$$B = \frac{8,7548}{l^2} \left(\frac{R}{\lambda} \right)^2, \quad (6)$$

$$D = 0,1380 \cdot 10^{20} R^3 d (Z/A)^2 M/B \quad (7)$$

или

$$D = 438,2176 \cdot 10^{20} \lambda^2 R d (Z/A)^2 M. \quad (7a)$$

Для определения B необходимо произвести два измерения: в точке x_h и в точке x_l . При подстановке в (5) значений I_h и I_l получаем два уравнения. Разделив первое уравнение на второе, получаем

$$\frac{I_h}{I_l} = \exp\left\{-\Delta x^2 \frac{BC}{B'}\right\} \frac{\int_{(x_h+\delta-a)\sqrt{B'}}^{(x_h-\delta-a)\sqrt{B'}} e^{-x^2} dx}{\int_{(x_l+\delta-a)\sqrt{B'}}^{(x_l-\delta-a)\sqrt{B'}} e^{-x^2} dx},$$

где $\Delta x^2 = x_h^2 - x_l^2$.

Так как значение интеграла мало изменяется с увеличением x , отношение интегралов в первом приближении можно считать равным единице. Тогда

$$I_h/I_l = \exp\left\{-\Delta x^2 \frac{BC}{B'}\right\}.$$

По таблицам натуральных логарифмов определяем значение B .

Для проверки значение B подставляется в пределы интегралов, после чего по таблицам интеграла вероятности ошибок находятся численные значения интегралов. В отношение интегралов, которое было принято за единицу, вводится поправка, затем определяется B во втором приближении. Определив значение B , определяем D .

Подставляя B в (6), находим радиус частицы; подставляя D в (7), определяем общую массу частиц, приходящуюся на 1 см².

г. Горький

Поступила в редакцию
25 декабря 1952 г.

Литература

- [1] Е. А. Порай-Кошиц. Усп. физ. наук, 39, 573, 1949.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА

В. А. Кизель

Для ряда жидкостей произведены измерения эллиптической поляризации света, отраженного от поверхности жидкости при падении под углом Брюстера. Даны кривые зависимости коэффициента эллиптичности и разности фаз между компонентами в отраженном луче в зависимости от угла падения (вблизи угла Брюстера). Проведено сравнение результатов с существующей теорией и указаны возможные причины расхождений.

1. Постановка вопроса

Изучение поверхностных слоев жидкости дает много сведений о ее строении и действующих в ней межмолекулярных силах и поэтому представляет значительный интерес. Свойства поверхностных слоев жидкости в той или иной мере отличаются от ее свойств в толще. Отличия, в общем, настолько заметны, что предлагались специальные термины: «граничное состояние вещества», «граничная фаза», «поверхностная фаза» и т. д. Повидимому, одной из основных причин возникновения указанных отличий является особая структура поверхностных слоев — упорядоченное расположение молекул в них, причем правильность этого расположения несколько более высокого порядка, чем в толще жидкости. К этому выводу приводят как теоретические соображения [1], так и анализ большого экспериментального материала, особенно результатов рентгено- и электронографических исследований [2,3].

Наличие поверхностного слоя с особыми свойствами приводит к возникновению ряда оптических эффектов. В частности, линейно поляризованный свет после отражения от чистой свободной поверхности прозрачной изотропной жидкости под углом Брюстера имеет эллиптическую поляризацию вместо линейной, предсказываемой формулами Френеля.

Теория отражения света от поверхности раздела двух сред при наличии на ней переходного слоя, толщина которого — порядка межмолекулярных расстояний, разработана лишь недавно [4]. Она дает для коэффициента эллиптичности ρ (падающий свет линейно поляризован под углом 45° к плоскости падения, отражение под углом Брюстера) выражение

$$\rho = \pi \lambda^{-1} \sqrt{n^2 + 1} (\gamma_x - \gamma_z), \quad (1)$$

где γ_x и γ_z — некоторые параметры, характеризующие слой (оси x и y лежат на поверхности, а ось z направлена в глубь жидкости; плоскость падения совпадает с плоскостью xz).

Вычисляя параметры $\gamma_{x,z}$ для случая свободной поверхности чистой жидкости, Сивухин [5] исходит из предположения о двух отличительных чертах структуры поверхности: 1) существования особой упоря-

доченной ориентации молекул, если они анизотропны, 2) отличия межмолекулярных расстояний в поверхностных слоях от таковых внутри жидкости.

Первое предположение неоднократно выдвигалось и ранее; оно обосновывается большим числом экспериментальных данных (см., например, [6-8]) и уже упоминавшимися теоретическими соображениями. Второе не имеет столь четких экспериментальных доказательств для гомогенных жидкостей, однако в принципе не встречает и возражений (см. ниже).

Таким образом намечается возможность изучения важнейших микроскопических свойств структуры поверхности жидкости путем измерений эллиптичности отраженного света.

Такие измерения производились уже некоторыми авторами [9,10], однако материал далеко недостаточен, и для получения определенных и законченных выводов и усовершенствования теории необходимо его значительное пополнение. В первую очередь должны быть произведены измерения для жидкостей с известными константами анизотропии молекул, так как именно эти константы определяют в основном параметры γ_x , γ_z .

Ниже излагаются результаты измерений эллиптической поляризации для ряда жидкостей и делаются некоторые замечания в отношении применения и развития теории.

2. Описание эксперимента

Схема установки показана на рис. 1. Пучок света от ртутной лампы СВД-Ш-500 направлялся линзами L_1 и L_2 и призмой полного внутреннего отражения Π на поверхность жидкости (апертура пучка была 12'). Угол падения мог меняться поворотом призмы Π вокруг оси OO ; он отсчитывался с точностью 10". Интерференционный фильтр Φ выделял линию Hg 5461 Å.

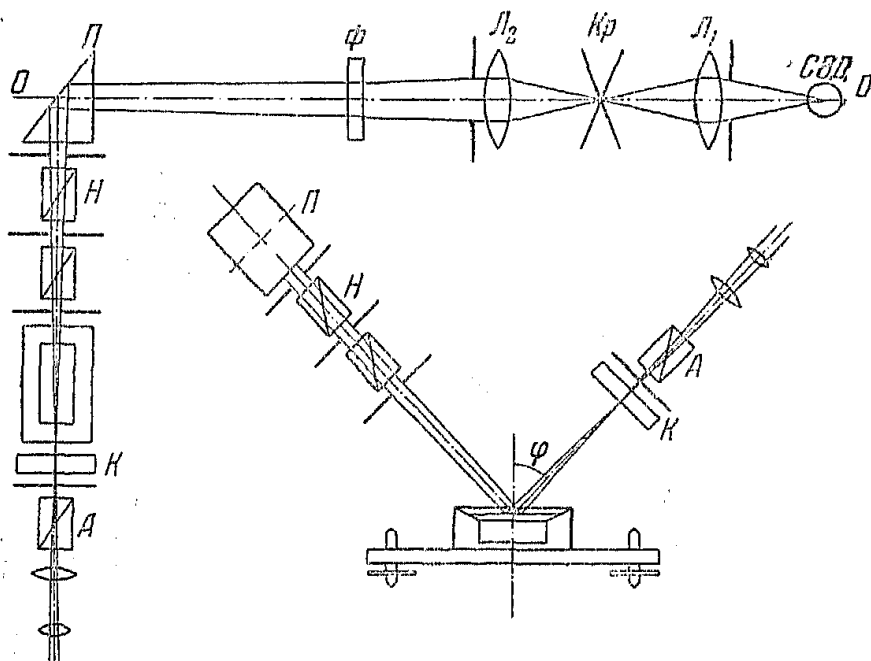


Рис. 1. Оптическая схема установки. СВД — ртутная лампа, L_1 и L_2 — линзы, Кр — крест нитей, Φ — светофильтр, Π — призма полного внутреннего отражения, Н — поляризатор, К — компенсатор, А — анализатор

Свет поляризовался николем Н. Плоскость колебаний составляла с плоскостью падения угол 2° для увеличения нормальной составляющей. Ряд диафрагм и второй николь снижали до минимума рассеян-

ный свет. Поляризатор и добавочный николь были посажены в одной оправе с призмой Π и поворачивались вместе с ней вокруг оси OO .

После отражения свет становится эллиптически поляризованным; его эллиптичность измерялась обычным способом при помощи компенсатора Бабиня K и анализатора A . Компенсатор, анализатор и окуляр находились в одной оправе, которая устанавливалась под любым углом к поверхности жидкости. Для того чтобы понижение уровня жидкости в процессе измерений (из-за испарения, при очистке и т. п.) не меняло угла падения, изображение креста нитей $K\rho$ удерживалось совпадающим с нитями в компенсаторе при помощи установочных винтов, поднимающих кювету с жидкостью. Все углы отсчитывались с точностью $30''$. Для устранения колебаний поверхности жидкости кювета стояла на массивном свинцовом блоке, установленном на резиновых амортизаторах. Установка монтировалась достаточно жестко на каменном фундаменте.

Основную трудность метода составляет очистка поверхности жидкости от малейших следов загрязнений. После испытания многих методов и ряда проб была разработана специальная процедура очистки, описываемая в другом месте.

Кювета для жидкости применялась стеклянная; она очищалась обычными химическими приемами, кипящей щелочью и после промывки водой и сушки прополаскивалась исследуемой жидкостью. Применявшаяся для очистки поверхности бумага обезжиривалась экстрагированием дихлорэтаном в аппарате Сокслета.

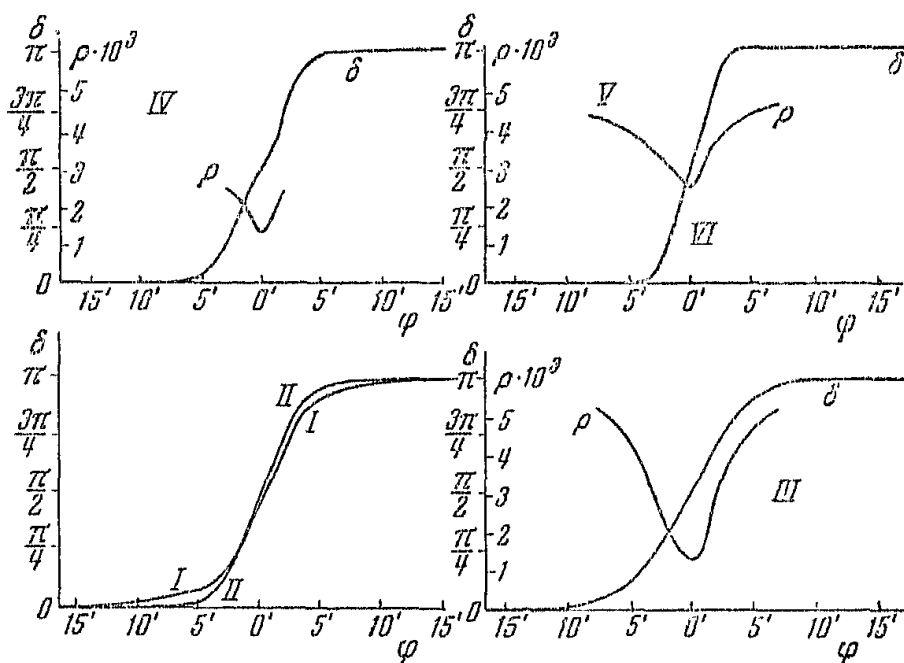


Рис. 2. Зависимости эллиптичности ρ и разности фаз δ в отраженном луче от угла падения φ (угол Брюстера принят за 0). I — CCl_4 , II — бромформ, III — ксилол, IV — хлорбензол, V — бромистоводородная кислота, VI — циклогексанол

Методика работы в общих чертах была следующей. Производилась очистка поверхности и делались пять измерений эллиптичности. Эта процедура повторялась до тех пор, пока (обычно после 2—3 очисток) не устанавливалось постоянное минимальное значение эллиптичности. Тогда производилось 15—20 описанных процедур; затем делалась 1—2 раза смена жидкости (с промывкой и т. п.) с новым повторением всей манипуляции. Жидкости очищались перегонкой.

Средняя ошибка наших измерений равняется 8%. Анализ возможных погрешностей приводит к выводу, что могут играть роль два фактора.

1) Непараллельность лучей в падающем на жидкость пучке, вследствие чего точно под углом Брюстера падает лишь осевой луч. Пренебрегая виньетированием, можно было бы считать, что изображение полос образуется лучами, составляющими с осевым лучом угол в среднем около $6'$ (апертура $12'$). Из рис. 2 видно, что ρ значительно меняется в этом интервале. Однако практически виньетирование велико, и ошибка гораздо меньше. Сравнение с результатами работы [10], где апертура пучка была много меньше, чем в [9] и у нас, показывает, что это действительно так.

2) Представляется возможным, что при сравнительно большой длительности одного измерения ρ у всех исследователей величины немного завышены, так как поверхность «портится» очень быстро.

3. Результаты и обсуждение

Результаты измерений величины коэффициента эллиптичности даны в табл. 1. В столбце «теория» приведены результаты расчетов по формулам Сивухина (формулы (2) и (29) работы [5]). Значения констант анизотропии взяты по данным 1951 г. [11]. Межмолекулярные расстояния у поверхности при расчете приняты такими же, как и внутри жидкости, т. е. из двух возможных факторов, создающих эллиптичность, учтен лишь первый — влияние особой ориентации молекул у поверхности (о втором см. ниже). Для сравнения приведены данные [9, 10] для жидкостей, изучавшихся ранее. Данные для оптической анизотропии ($\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\beta_1 - \beta_2)^2 + (\beta_1 - \beta_3)^2 + (\beta_2 - \beta_3)^2]$) бромформа и бромбензола взяты из [12]).

Таблица 1

Жидкость *	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$	Константы анизотропии			Оптическая анизотропия $\gamma^2 \cdot 10^{26}$	Коэффиц. эллиптичности $\rho \cdot 10^5$			
		$\beta_1 \cdot 10^{25}$	$\beta_2 \cdot 10^{25}$	$\beta_3 \cdot 10^{25}$		Теория [расчет по формуле (1)]	Эксперимент		
							[19]	[9]	Наши данные
Бензол	0	63,5	123,1	123,1	35,5	147	107	132	136
Ортоксилол	0,55	83	161,3	179,6	79,4	222	—	127	137
Хлорбензол	1,70	75,8	132,4	159,3	54,5	234	—	—	138
Бромбензол	1,53	—	—	—	69,4	—	—	—	120
Нитробензол	4,0	77,5	132,5	177,6	75,4	280	131	76	80
Хлороформ	1,57	66,8	90,1	90,1	5,4	77	—	—	129
Бромформ	1,3	—	—	—	31,5	—	—	138	130
Метилэтилкетон	2,79	60,2	85,5	98,3	11,3	151	—	—	130
Диоксан-1,4	0,4	76	103,6	103,6	7,6	82	—	—	107
Диэтиловый эфир	1,14	70,7	78,7	112,6	14,8	208	—	—	108
Метилпропилкетон	2,71	76	101,4	120,6	15,0	165	—	—	122
Пиридин	2,25	57,8	108,8	118,8	32,0	177	—	—	178
Четыреххлористый углерод	0	105	105	105	0	16	84	126	106
Циклогексан	0	92,5	116,8	116,8	5,9	70	—	121	—
Циклогексанол	1,47	—	—	—	—	—	—	—	155
Бромистоводородная кислота (без очистки поверхности)	—	—	—	—	—	—	—	—	249
Хлористый метилен	1,50	50,2	59,6	84,7	9,6	192	—	—	—
Иодистый метилен	1,14	—	—	—	—	—	—	221	—

* Для диэтилового эфира $t = 0^\circ$, для циклогексанола $t = 28^\circ$, а для остальных жидкостей $t = 16-18^\circ \text{C}$.

Для циклогексанола значений β нет; однако его молекулы более анизотропны, чем молекулы циклогексана. Соответственно и значение ρ больше, как и следовало ожидать.

Для бромистоводородной кислоты все методы очистки поверхности оказались неприменимыми; поэтому производились измерения немедленно после заливки свежей жидкости в кювету. У других веществ очистка уменьшала ρ в 1,5—2,5 раза; можно, вероятно, считать, что и здесь приводимое значение завышено во столько же раз. Произвести теоретический расчет для бромистоводородной кислоты — жидкости гетерогенной — затруднительно. Учитывая, что для воды $\gamma^2 = 0,32 \cdot 10^{-48}$ [12], а для HBr $\gamma^2 = 0,83 \cdot 10^{-48}$ [11], можно ожидать для бромистоводородной кислоты ρ равным или большим ρ для воды. Для воды были получены значения ρ от $40 \cdot 10^{-5}$ [9] до $75 \cdot 10^{-5}$ [10]; как видно, значение для бромистоводородной кислоты действительно несколько выше.

Повидимому, можно предположить, что замена в галоидопроизводных одного галоида другим мало меняет значение ρ ; поэтому в виде некоторой иллюстрации приведены значения для хлористого и иодистого метиленов.

Рассмотрим отдельные расхождения теории и опыта. Сравнивая значения ρ для бензола, хлорбензола и нитробензола, видим, что расхождение теории с опытом растет с ростом дипольного момента. Возможно, что причина расхождения лежит в применении для действующего на молекулу внутри жидкости поля выражения

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P;$$

как указывает и сам автор [5], применение этого выражения сомнительно для жидкостей с большим дипольным моментом.

Далее, формулы теории получены при предположении, что ориентация полная и оси наибольшей поляризуемости перпендикулярны к поверхности, поэтому рассчитанное значение ρ является верхним пределом возможных значений, убывающих при наклонном расположении этих осей; такое расположение вполне возможно; оно предполагалось, в частности, для пленок жирных кислот на воде [7]. Это обстоятельство должно сказываться сильнее для сильно анизотропных молекул; данные для ксилола наводят на мысль, что причина отклонений может лежать именно здесь.

Для некоторых жидкостей с малым дипольным моментом и малой анизотропией опытные данные превышают расчетные; впрочем, значительное расхождение имеется лишь для CCl_4 . Здесь, как нам кажется, возможны два предположения. Прежде всего значения констант анизотропии, использованные нами, получены для паров. Повидимому, [12, 13] эллипсоид поляризации не меняется существенно при переходе к жидкости, однако возможные изменения его могут [12] более или менее заметно проявляться для жидкостей, где сама анизотропия мала, и особенно ярко у молекул поверхностного слоя. Так, например, расчет для CCl_4 при предположении, что изменение констант составляет всего 5% ($\beta_1 = \beta_2 = 100$ и $\beta_3 = 110 \cdot 10^{-25}$), дает $\rho = 63 \cdot 10^{-5}$.

С другой стороны, в [5] было показано, что при малой анизотропии может играть заметную роль второй фактор — отличие межмолекулярных расстояний у поверхности от таковых в толще жидкости. В наших вычислениях он не мог быть учтен за отсутствием каких-либо данных для гомогенных жидкостей; однако влияние его возможно.

Для кетонов и пиридина, имеющих большой дипольный момент, перечисленные факторы, видимо, в некоторой мере компенсируют друг друга.

Следует еще отметить, что расчет параметров $\chi_{x,z}$ в [5] основан на предположении о наличии мономолекулярного поверхностного слоя.

Однако ряд исследователей [3, 8] считают, что толщина слоя, в какой-то мере отличного по своим свойствам от жидкости в ее толще, может составлять несколько (в отдельных случаях до 100 и более [8, 14]) молекулярных поперечников, и особая ориентация лишь постепенно сходит на-нет по мере углубления от поверхности [2, 15]. Здесь также возможно усовершенствование теории.

Нами были произведены далее измерения ρ и разности фаз δ между компонентами в отраженном луче в зависимости от угла падения вблизи угла Брюстера. Результаты показаны на рис. 2. Угол Брюстера принят за O оси абсцисс.

Несомненно, что угол Брюстера ($\operatorname{tg} \varphi = n$), главный угол ($\delta = \pi/2$) и угол поляризации (ρ минимальное) не равны точно друг другу, как этого и требует теория; однако это различие имеет порядок $1'$, и при точности нашего компенсатора измерить его количественно было невозможно. Как и предсказывает теория, отступления от формул Френеля, превышающие $\sim 10\%$, наблюдаются лишь в пределах углов падения, отличающихся примерно на $\pm 20' - 30'$ от угла Брюстера.

На основании экспериментальных данных и приведенных соображений можно утверждать, что расчет параметров слоя γ_x, γ_z может быть приведен в лучшее согласие с опытом при сохранении основной идеи об ориентации молекул на поверхности. То обстоятельство, что уже при упрощенных предположениях и приближенных моделях, которые были применены, получена в общем все же удовлетворительная картина, говорит в пользу гипотезы ориентации. Во всяком случае, даже независимо от убедительности высказанных здесь предположений, можно считать несомненным, что изучение поляризации отраженного света может дать некоторые сведения о структуре поверхности и таким образом может стать одним из ценных методов изучения этой структуры.

В наших измерениях принимали участие Е. Л. Еленева и Г. Д. Придатко, которым выражаем здесь свою благодарность.

Узбекский государственный
университет

Поступила в редакцию
5 июля 1953 г.

Литература

- [1] Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.— [2] J. Trillat. ZS. f. Phys., 64, 191, 1930. Ghosh. Curr. Sci. India, 12, 147, 1943.— [3] В. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер. Поверхностные явления, ГТТИ, 1934.— [4] Д. В. Сивухин. ЖЭТФ, 18, 976, 1948.— [5] Д. В. Сивухин. ЖЭТФ, 21, 76, 1951.— [6] A. M. Taylor and A. King. JOSA, 23, 308, 1933.— [7] Н. Адам. Физика и химия поверхностей, ГТТИ, 1947.— [8] J. C. Henniker. Rev. Mod. Phys., 21, 323, 1949.— [9] Ch. Bouhet. Ann. de phys., 15, 5, 1931.— [10] C. Raman and L. Raman. Phil. Mag. 3, 220, 1927.— [11] Landolt-Börnstein. Phys.-chem. Tabellen, 6 Aufl., 1951.— [12] М. Ф. Вукс. ЖЭТФ, 24, 351, 1953.— [13] А. И. Ансельм. ЖЭТФ, 17, 489, 1947.— [14] Б. В. Дерягин. ЖЭТФ, 16, 171, 1946.— [15] Б. В. Дерягин. Журн. физ. химии, 3, 26, 1932.

К ТЕОРИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Л. М. Биберман и И. А. Ковнер

Получено выражение для вероятности образования скрытого изображения в кристалле фотоэмульсии с учетом независимых и коллективных действий электронов, пролетевших сквозь кристалл. Теоретическая зависимость плотности почернения от интенсивности электронного пучка при постоянном числе электронов, падающих на единицу площади фотоэмульсии за время экспозиции, качественно совпадает с результатами опыта.

Ранее [1] было обнаружено отступление от закона взаимозаместимости при фотографическом действии электронов. Это явление подробно исследовалось на фотопластинках, облучавшихся электронами средних энергий (30 — 80 keV) [2]. Интенсивность электронного пучка и чувствительность фотоэмульсий менялись в широких пределах. Во всех случаях было установлено существование двух областей выполнения закона взаимозаместимости (при малых и больших интенсивностях электронного пучка), а также области больших отступлений от этого закона — при промежуточных значениях интенсивности. Таким образом, из опыта следует, что, увеличивая интенсивность электронного пучка в пределах области нарушения закона взаимозаместимости, мы повышаем эффективность использования электронов, поскольку одно и то же число электронов создает большее почернение фотоэмульсии. Следовательно, вероятность образования скрытого изображения в эмульсионном кристалле за время экспозиции зависит не только от числа электронов, пролетевших через кристалл, но и от интервала времени между их попаданиями. Отсюда следует естественный вывод о возможности образования скрытого изображения в результате коллективных действий проходящих сквозь кристалл электронов. Эти соображения послужили основанием для качественного объяснения отступления от закона взаимозаместимости, предложенного в работе [2].

Настоящая статья представляет собой попытку развития соображений, высказанных в работе [2]. Вследствие ряда серьезных упрощающих предположений количественные результаты этой статьи носят лишь оценочный характер.

1. Прохождение электрона сквозь эмульсионный кристалл может вызвать в последнем образование скрытого изображения. Вероятность этого события α меньше единицы. (При $\alpha = 1$ закон взаимозаместимости должен выполняться!) Эффект, вызванный прохождением второго и последующих электронов, определяется интервалами времени между их попаданиями в кристалл. Мы допустим, что если из всех электронов, прошедших сквозь кристалл, хотя бы два прошли с интервалом времени, меньшим некоторого τ , то образуется скрытое изображение. Если же такой пары электронов нет, то вероятность образования скрытого изображения определяется независимыми действиями всех электронов, прошедших сквозь кристалл.

Сложность структуры фотоэмульсии заставила нас сделать ряд упрощающих предположений:

а) не учитывалось распределение эмульсионных кристаллов по размерам;

б) было принято, что все кристаллы обладают некоторой средней чувствительностью, т. е. вводилась некоторая усредненная вероятность $\bar{\alpha}$ образования скрытого изображения в кристалле («очувствление» кристалла) при прохождении сквозь него одного электрона;

в) по мере проникновения электрона в глубь эмульсии и изменения его энергии вероятность очувствления также меняется. Мы предположили, что усредненные значения $\bar{\alpha}$ учитывают и эти изменения.

Следует отметить, что при исследовании треков частиц в фотоэмульсиях обычно подсчитывают отношение числа очувствленных кристаллов к числу кристаллов, задетых частицей. Смысл понятия $\bar{\alpha}$ соответствует этому отношению.

Основная задача состоит в вычислении полной вероятности очувствления кристалла, если заданы длительность экспозиции T , число электронов N , падающих на 1 см^2 эмульсии за время экспозиции, геометрическое сечение эмульсионного кристалла s , вероятность очувствления при прохождении одного электрона α и время τ , о котором говорилось выше.

Обозначим через $\nu = Ns$ среднее число электронов, падающих на кристалл за время T , и через $i = \nu/T$ — среднее число электронов, падающих на кристалл за единицу времени. Разобьем всю шкалу времени на интервалы τ . Пусть выполняется неравенство $2\tau > T > \tau$. Этот случай характерен тем, что при попадании в кристалл трех и более электронов всегда два из них попадут с интервалом времени, равным или меньшим τ , что обеспечивает образование скрытого изображения в результате коллективных действий. Поэтому вероятность коллективного очувствления кристалла P'_2 можно вычислить, вычитая из единицы вероятности всех неблагоприятных для этого события случаев

$$P'_2 = 1 - e^{-\nu} - \nu e^{-\nu} - w_2, \quad (1)$$

где w_2 — вероятность попадания двух электронов с интервалом времени, большим τ .

Вероятность очувствления кристалла в результате независимых действий электронов равна

$$P''_2 = \nu e^{-\nu} \bar{\alpha} + w_2 \bar{\alpha} + w_2 (1 - \bar{\alpha}) \bar{\alpha}, \quad (2)$$

где $\nu e^{-\nu} \bar{\alpha}$ учитывает случай попадания одного электрона, $w_2 \bar{\alpha}$ представляет вероятность очувствления первым электроном из двух попавших с интервалом времени, большим τ , а $w_2 (1 - \bar{\alpha}) \bar{\alpha}$ — вероятность очувствления вторым электроном в случае, если нет очувствления первым. Мы не подсчитываем вероятности независимых действий трех и более электронов, так как в этом случае кристалл заведомо очувствуется в результате коллективных действий, что учитывается выражением (1).

Полная вероятность образования скрытого изображения равна

$$P_2 = P'_2 + P''_2 = 1 - e^{-\nu} - \nu e^{-\nu} (1 - \bar{\alpha}) - w_2 (1 - \bar{\alpha})^2. \quad (3)$$

Величина w_2 может быть вычислена следующим образом. Предположим, что первый электрон попадает на кристалл в интервале времени от t_1 до $t_1 + dt_1$. Вероятность этого события равна $e^{-it_1} i dt_1$. Вероятность того, что второй электрон попал на тот же кристалл через промежуток времени, больший τ , после попадания первого, равна

$$e^{-it_1} i dt_1 e^{-i\tau} i (T - \tau - t_1) e^{-i(T - \tau - t_1)}. \quad (4)$$

Для учета всех возможных комбинаций попадания двух электронов в эмульсионный кристалл с промежутком времени, большим τ , следует проинтегрировать выражение (4) в пределах от нуля до $T - \tau$ (так как, если $t_1 > T - \tau$, то попадание второго электрона произойдет заведомо спустя интервал времени, меньший τ). Таким образом получим

$$w_2 = \frac{\nu^2 e^{-\nu}}{2} \left(1 - \frac{\tau}{T}\right)^2. \quad (5)$$

Первый член этого произведения $\nu^2 e^{-\nu}/2$ представляет собой вероятность прохождения двух электронов за промежуток времени, равный времени экспозиции T . То обстоятельство, что мы рассматриваем не любые пары электронов, а только такие, появление которых разделено промежутком времени, большим τ , приводит к возникновению второго множителя. Итак, теперь

$$P_2 = 1 - e^{-\nu} - \nu e^{-\nu} (1 - \bar{\alpha}) - \frac{\nu^2}{2} e^{-\nu} \left(1 - \frac{\tau}{T}\right)^2 (1 - \bar{\alpha})^2. \quad (6)$$

В общем случае, когда выполняется условие $n\tau > T > (n-1)\tau$, тем же путем легко получить

$$P_n = 1 - e^{-\nu} \sum_{k=0}^n \frac{\nu^k}{k!} \left[1 - \frac{(k-1)\tau}{T}\right]^k (1 - \bar{\alpha})^k. \quad (7)$$

Следует подчеркнуть, что число электронов, попавших в эмульсионный кристалл, может быть и больше, и меньше n . Выражение (7) учитывает все возможные случаи и дает полную вероятность образования скрытого изображения как функции параметров эмульсии, интенсивности электронного потока и времени экспозиции.

Если в выражении (7) положить $\bar{\alpha} = 0$, т. е. считать, что один электрон не может очувствит эмульсионный кристалл, то оно упростится и в этом частном случае станет внешне похожим на выражение, ранее полученное в работе [3], посвященной теории фотографического действия света. Следует, однако, отметить, что в работе [3] величина ν представляет собой среднее число квантов, попадающих за время экспозиции на некое эффективное сечение, лишенное непосредственного физического смысла. В выражении (7) ν дает среднее число электронов, попадающих за время экспозиции на эмульсионный кристалл с учетом его реальных размеров.

2. Для упрощенной модели эмульсии плотность почернения эмульсии D пропорциональна числу очувствленных эмульсионных кристаллов, а следовательно, и полной вероятности очувствления одного кристалла P_n . Величина τ/T пропорциональна интенсивности электронного пучка j , а ν пропорционально числу электронов, падающих на 1 см^2 эмульсии, или плотности заряда q . Поэтому, если мы будем, меняя τ/T , подбирать ν так, чтобы P_n оставалось постоянным, то получим кривую, соответствующую кривой равного почернения. Расчет такой теоретической кривой связан с некоторыми вычислительными трудностями.

Гораздо проще построить кривую зависимости вероятности очувствления эмульсионного кристалла P_n от величины τ/T при постоянном ν . Такой кривой соответствует экспериментальная кривая зависимости плотности почернения D от интенсивности j при постоянной плотности заряда q . Экспериментальная кривая такого типа может быть построена по кривым почернения, если их пересечь вертикальной прямой, соответствующей постоянному значению q . На рис. 1

даны четыре экспериментальные кривые, полученные таким образом для спектральных пластинок НИКФИ № 1784 при энергии электронов 60 keV. Они строились по тем же кривым почернения, что и кривые равного почернения $q = f(j)$ при $D = \text{const}$, приведенные в работе [2]. Вполне естественно, что эти кривые также имеют горизонтальные участки, соответствующие выполнению закона взаимозаместимости при больших и малых интенсивностях электронного пучка.

Зная среднее сечение эмульсионного кристалла $\bar{s}$ и число электронов N , падающих на 1 см² за время экспозиции, можно для каждой из экспериментальных кривых найти соответствующее значение $\nu = N\bar{s}$. Этим определялся выбор значений ν при построении теоретических кривых. Параметр $\bar{\alpha}$ принимался равным 0,1 (см. ниже), величина τ/T менялась в пределах от 0 до 1. Кривые, полученные таким путем, изображены на рис. 2.

Сопоставление рис. 1 и 2 позволяет отметить качественное совпадение хода теоретических и экспериментальных кривых, что является

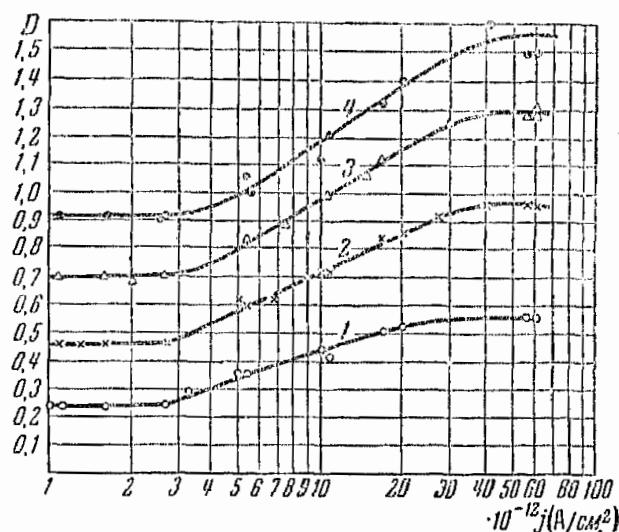


Рис. 1. Спектральные пластины НИКФИ-1784. Экспериментальные кривые $D = f(j)$ при $q = \text{const}$. Энергия электронов 60 keV. 1 — $q = 10 \cdot 10^{-12}$ ($\nu = 0,14$), 2 — $q = 20 \cdot 10^{-12}$ ($\nu = 0,28$), 3 — $q = 30 \cdot 10^{-12}$ ($\nu = 0,42$), 4 — $q = 40 \cdot 10^{-12}$ кулон/см² ($\nu = 0,56$)

естественным следствием наших исходных положений.

Представляло, однако, интерес выяснить, можно ли, исходя из вышеприведенных соображений о роли коллективного воздействия электронов на эмульсию, объяснить наблюдаемый эффект при разумных предположениях о параметрах эмульсии и при тех временах экспозиции и интенсивностях электронного пучка, которые были использованы в работе [2]. В частности, можно ли таким путем объяснить переход

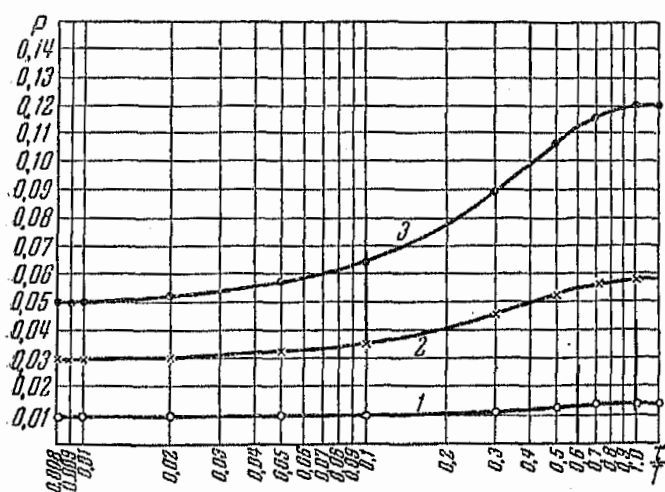


Рис. 2. Теоретические кривые $P_n = f(\tau/T)$ при $\nu = \text{const}$. Энергия электронов 60 keV; $\alpha = 0,1$; 1 — $\nu = 0,1$, 2 — $\nu = 0,3$; 3 — $\nu = 0,5$

от одной области выполнения закона взаимозаместимости к другой при изменении интенсивности менее чем на два порядка, получая при этом почти двукратное увеличение эффективности использования электронов (рис. 1). Из рис. 2 видно, что проведенный выше расчет действительно приводит к требуемым результатам.

Следует остановиться на теоретической кривой при $\nu = 0,1$, которая дает сравнительно слабый рост почернения с изменением интенсивности электронного пучка. Это связано с тем, что мы не учиты-

вали распределения эмульсионных кристаллов по размерам и вели расчет для среднего кристалла. Действительно, рост почернения с интенсивностью определяется коллективным воздействием электронов, которое возможно при попадании в кристалл не менее двух электронов. Вероятность этого события при небольших ν мала. В реальной эмульсии всегда имеется некоторое число кристаллов, размеры которых значительно больше среднего. За счет этих кристаллов и наблюдается больший рост почернения с интенсивностью в экспериментальных кривых при малых ν .

Мы сознательно воздерживаемся от более детального количественного сравнения теоретических и экспериментальных кривых, так как, учитывая сделанные при выводе формулы (7) допущения, количественное совпадение, если бы оно и получилось, могло бы носить только случайный характер.

3. Выражение (7) имеет два предельных случая, соответствующие двум областям выполнения закона взаимозаместимости:

1) при $\tau/T \rightarrow 0$ (малая интенсивность)

$$P_n = P'_n = 1 - e^{-\nu_1 \bar{\alpha}}, \quad (8)$$

2) при $\frac{\tau}{T} \gg 1$ (большая интенсивность)

$$P_n = P''_n = 1 - e^{-\nu_2} - \nu_2 e^{-\nu_2} (1 - \bar{\alpha}), \quad (9)$$

где ν_1 и ν_2 — соответственно среднее число электронов, падающих на эмульсионный кристалл за время T при экспонировании в режиме левого и правого горизонтальных участков кривой равного почернения. Исходя из этих предельных случаев, можно независимым путем оценить $\bar{\alpha}$. Величина $\bar{\alpha}$ представляет интерес для теории фотографического действия электронов, поскольку она характеризует способность электрона данной энергии очувствитель эмульсионный кристалл.

Для оценки $\bar{\alpha}$ будем исходить из следующих соображений. Так как кривая равного почернения строится при постоянной плотности почернения D , то число очувствленных кристаллов в режимах левого и правого горизонтальных участков кривой для нашего упрощенного случая должно быть одинаковым. (Этот способ оценки $\bar{\alpha}$ как бы автоматически устраняет влияние на почернение взаимного экранирования очувствленных эмульсионных кристаллов.) Таким образом, равенство почернений при двух режимах экспонирования одной и той же эмульсии означает равенство вероятностей очувствления кристаллов.

Из (8) и (9) получим

$$e^{-\nu_1 \bar{\alpha}} = e^{-\nu_2} (1 - \nu_2 - \nu_2 \bar{\alpha}). \quad (10)$$

Величины ν_1 и ν_2 легко подсчитываются из условий опыта. По известным ν_1 и ν_2 , пользуясь (10), можно вычислить $\bar{\alpha}$. Для всех исследованных эмульсий $\bar{\alpha}$ получилось порядка десятых. В частности, для спектральных пластинок НИКФИ-1784 при 60 keV $\bar{\alpha} = 0,1$. Этим определился выбор $\bar{\alpha}$ при построении теоретических кривых $P_n = f(\tau/T)$ при $\nu = \text{const}$. Аналогичный расчет для больших значений $\bar{\alpha}$ не привел к существенному изменению характера кривых.

Полученные значения $\bar{\alpha}$ сопоставлялись со значениями, вычисленными нами на основании данных о треках электронов в фотоэмульсии^[4]. Такое сопоставление интересно тем, что расчет $\bar{\alpha}$ по трекам не связан ни с какими предположениями о механизме фотографического действия электронов. На рис. 3 приведены кривые зависимости $\bar{\alpha}$ от энергии электронов, вычисленные для спектральных пластинок НИКФИ

№ 1784 вышеописанным способом и для пластинок Кодак № Т-4 — по трекам. Кривая $\bar{\alpha} = f(U)$, полученная путем обработки треков, идет несколько выше. Это расхождение, естественно, связано с тем, что сравнивались разные эмульсии. Однако оно вызвано и теми допущениями, которые были нами приняты. В частности, в этом случае вновь сказывается то обстоятельство, что расчет производился без учета распределения эмульсионных кристаллов по размерам. Если вести расчет для некоторого эффективного размера кристалла, большего, чем действительный средний размер, то получаемые значения для $\bar{\alpha}$ возрастают.

Следует отметить, что приведенный метод оценки $\bar{\alpha}$ интересен тем, что он применим для электронов таких энергий, которые не образуют различимые треки.

В случае однослойных эмульсий с известным распределением по размерам можно описанным путем получить значительно менее грубые количественные результаты.

Выражение (7) позволяет также воспользоваться экспериментальными кривыми $q = f(j)$ при $D = \text{const}$ или $D = f(j)$ при $q = \text{const}$ для оценки времени τ . Эти кривые имеют две характерные точки: конец левого и начало правого горизонтального участков. Левому горизонтальному участку соответствует предельный случай выражения (7), когда $(\tau/T) \rightarrow 0$. Правый описывается выражением (7) при $\tau/T \geq 1$, причем начало правого горизонтального участка определяется равенством τ и T . Таким образом, по времени экспозиции, которое соответствует началу правого горизонтального участка экспериментальных кривых равного почернения, можно оценить время τ . Оценка времени τ , сделанная на основании кривых равного почернения, приведенных в [2], дает $\tau = 0,5-0,7$ сек. для различных эмульсий. Характерно, что степень почернения, как и следовало ожидать, не влияет на величину τ .

4. Уместно сделать некоторые предположения относительно механизма воздействия электронов на фотоэмульсию. «Первичный» электрон, проходящий сквозь эмульсионный кристалл, переводит в зону проводимости несколько сот вторичных электронов. Столь большое число «вторичных» электронов, образованных практически одновременно в узкой области, соответствующей пути первичного электрона в эмульсионном кристалле, создает благоприятные условия для рекомбинации. В дальнейшем развивается двухступенчатый электронно-ионный процесс, в результате которого в данном кристалле может образоваться скрытое изображение. Возможно, однако, что, вследствие неблагоприятной топографии и структуры центров чувствительности, процесс образования скрытого изображения не будет завершен, и созданное попавшим в кристалл электроном образование начнет регрессировать, аналогично тому, что происходит при облучении эмульсии светом малой интенсивности. Этот процесс, связанный, по всей вероятности, с тепловым движением, длится некоторое время которое уместно назвать временем релаксации. С этой точки зрения попадание в кристалл еще одного «первичного» электрона, спустя время, меньшее вре-

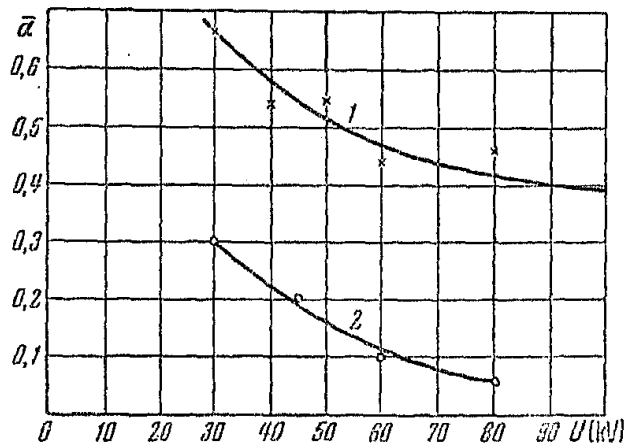


Рис. 3. Зависимость $\bar{\alpha}$ от скорости электронов, полученная: 1 — по трекам [3], 2 — из правого и левого горизонтальных участков кривой $q = f(j)$

мени релаксации, изменяет ход процесса. В результате своевременного поступления дополнительной порции «вторичных» электронов вновь начинается процесс образования скрытого изображения и притом в более благоприятных условиях.

Легко объясняется и факт выполнения закона взаимозаместимости при малых и больших интенсивностях. В области малых интенсивностей среднее время между попаданиями в эмульсионный кристалл двух «первичных» электронов, очевидно, много больше времени релаксации. Увеличение интенсивности не приводит к существенному эффекту. В области больших интенсивностей промежуток времени между попаданиями в один кристалл двух электронов меньше времени релаксации. Дальнейшее увеличение интенсивности также ничего не меняет.

Уместно сопоставить качественный ход кривых равного почернения, получаемых при облучении эмульсии светом и электронами. В первом случае значительные отступления от закона взаимозаместимости наблюдаются при малых и больших интенсивностях и незначительные при средних (мы не рассматриваем сейчас случай предельно больших освещенностей). Как известно, это связано с тем, что доминирующим является либо взаимная конкуренция вторичных электронов, либо регрессия скрытого изображения на начальных стадиях его образования. В случае воздействия на эмульсию электронами наблюдается обратная картина — выполнение закона взаимозаместимости при малых и больших интенсивностях и его нарушение в промежуточной области интенсивностей. Это своеобразие определяется тем, что при облучении эмульсии электронами одновременно действуют два фактора: взаимная конкуренция электронов, переведенных в зону проводимости в результате попадания в кристалл каждого первичного электрона, и регрессии созданного при этом скрытого изображения, а при достаточных интенсивностях и взаимопомощь попадающих в зерно первичных электронов.

Следует подчеркнуть, что самый факт отступлений от закона взаимозаместимости и зависимости плотности почернений от интервала времени между попаданиями электронов в эмульсионный кристалл уже однозначно свидетельствует о том, что никакие стабильные образования не могут сказываться на эффективности действия второго электрона в зависимости от времени его попадания в кристалл. Уже эти соображения позволяют не учитывать случая, когда в эмульсионном кристалле в результате прохождения сквозь него первичного электрона образуются так называемые субцентры — стабильные, но не проявляемые образования.

Существенно также и то, что опытные кривые работы [2] и соответствующие им кривые рис. 2 были получены при полном времени проявления. В литературе же имеются данные, согласно которым в случае воздействия на эмульсию светом при полном времени проявления субцентры не влияют на почернение [3]. Помимо этого, возможно, что роль субцентров при воздействии на эмульсию электронами иная, чем при воздействии светом. Роль субцентров при облучении эмульсии светом можно интерпретировать следующим образом:

а) при повторном облучении субцентры могут дотраиваться до размеров скрытого изображения;

б) появление субцентров может как бы сенсibilизировать эмульсию, увеличить ее поглощательную способность и, таким образом, сделать ее более чувствительной к последующему освещению;

в) повторное освещение может способствовать коагуляции F -центров, образованных при начальном освещении эмульсии.

Если основную роль играют процессы б) и в), то в механизме фотографического действия электронов субцентры вообще не должны

быть существенными, так как число электронов, переводимых в зону проводимости в результате попадания в кристалл «первичной» частицы, не может существенно зависеть от появления дополнительных дефектов решетки. К сожалению, единственная известная нам работа, посвященная выяснению роли субцентров при воздействии на эмульсию электронами [6], не дает определенного ответа на поставленный вопрос, так как в ней осуществлялось последовательное воздействие на эмульсию света и электронов. С этой точки зрения было бы весьма интересным осуществить последовательное облучение эмульсии частицами с заметно отличающейся ионизирующей способностью.

Выше, на основании кривых равного почернения, приведенных в работе [2], было найдено, что время $\tau \sim 0,5$ сек. Рассматривая длительности отдельных этапов образования скрытого изображения, мы пришли к заключению, что время τ почти целиком определяется регрессией нестабильного образования, созданного при прохождении сквозь кристалл первого электрона. Можно полагать, что регрессия такого образования будет протекать медленнее, чем аналогичный процесс при облучении светом малой интенсивности, так как в последнем случае определяющим является время регрессии на самой начальной стадии образования скрытого изображения.

Исходя из времени регрессии, можно оценить энергетическую глубину потенциальной ямы U , пользуясь соотношением

$$\tau = Ae^{U/kT},$$

где A — постоянная, зависящая от структуры ямы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Величину A можно оценить, пользуясь данными по высвечиванию люминофоров, механизм которого имеет много общего с регрессией скрытого изображения. Подобная оценка приводит к значениям U порядка $0,7\text{eV}$, что находится в согласии с данными, полученными из эффекта Гершеля. Существенно, однако, что U весьма мало чувствительна к изменению τ , и поэтому подобная оценка не представляет особого интереса.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность проф. В. А. Фабриканту и К. С. Богомолу за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Московский энергетический
институт

Поступила в редакцию
1 июня 1953 г.

Литература

- [1] Н. Г. Сушкин и И. А. Ковнер. ДАН СССР, 52, 633, 1948. — [2] И. А. Ковнер. ЖЭТФ, 20, 401, 1950. — [3] L. Silberstein. Journ. Opt. Soc. Am., 29, 432, 1939. — [4] B. Sajak, M. Poss. Nature, 164, 311, 1949. — [5] L. Fortmiller, T. James, R. Quirk a. W. Vanselow. Journ. Opt. Soc. Am., 40, 487, 1950. — [6] С. Г. Гренишин. Журн. техн. физ., 22, 33, 1952.

КРАТНЫЕ ЦЕНТРЫ И ИХ РОЛЬ ВО ВТОРИЧНЫХ ЯВЛЕНИЯХ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

Н. П. Калабухов

Рассматриваются спектры поглощения аддитивно окрашенных и рентгенизированных кристаллов KCl. Указано на различие этих спектров в длинноволновой области, состоящее в том, что в первом случае спектры дают R - и R' -полосы, а во втором — эти полосы появляются только после предварительного освещения кристаллов. Описываются опыты, устанавливающие, что так называемые темновые токи в изучаемых кристаллах тесно связаны с полосами поглощения R и R' . Установлено, что R - и R' -центры являются теми центрами, которые обуславливают появление темновых токов.

В ряде работ последних лет [1-3] были подробно исследованы спектры поглощения рентгенизированных и аддитивно окрашенных кристаллов KCl. Оказалось, что эти спектры претерпевают существенные изменения при освещении кристаллов, а также при изменении

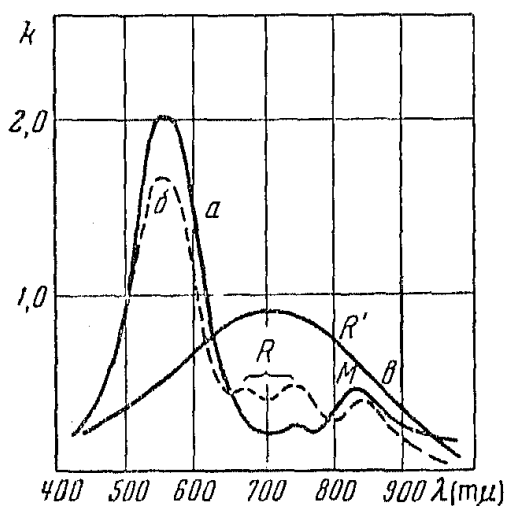


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов KCl. a — начальное состояние; b — после освещения дугой в течение 85 мин. с охлаждением в струе воздуха; c — после дальнейшего освещения в течение 2 мин. без охлаждения

их температуры. На рис. 1 представлена кривая, взятая из работы [2] для аддитивно окрашенных кристаллов, а на рис. 2 — кривая из работы [1] для рентгенизированных кристаллов KCl. Существенным является наличие на кривой аддитивно окрашенных кристаллов KCl в начальном состоянии максимумов при $\lambda = 730$ м μ и $\lambda = 675$ м μ и отсутствие их в рентгенизированных кристаллах, а затем появление этих полос поглощения с максимумами при $\lambda = 675$ м μ и $\lambda = 730$ м μ после освещения кристалла светом, соответствующим F -полосе поглощения, и заметное уменьшение интенсивностей этих полос после выдерживания кристаллов в темноте. Полосу с максимумом при $\lambda = 820$ м μ принято обозначать (см. [4]) буквой M , полосы с максимумами при $\lambda = 675$ м μ и $\lambda = 730$ м μ — буквой R . Существуют определенные модельные представления для новых центров [4], обуславливающих появление этих полос.

Считается, что во всяком кристалле, наряду с отдельными вакансиями и ассоциированными парами вакансий, имеются квартеты, т. е.

комплексы из четырех вакансий. Некоторые из вакантных мест ионов галоида могут быть заняты электронами и тогда будут образовываться

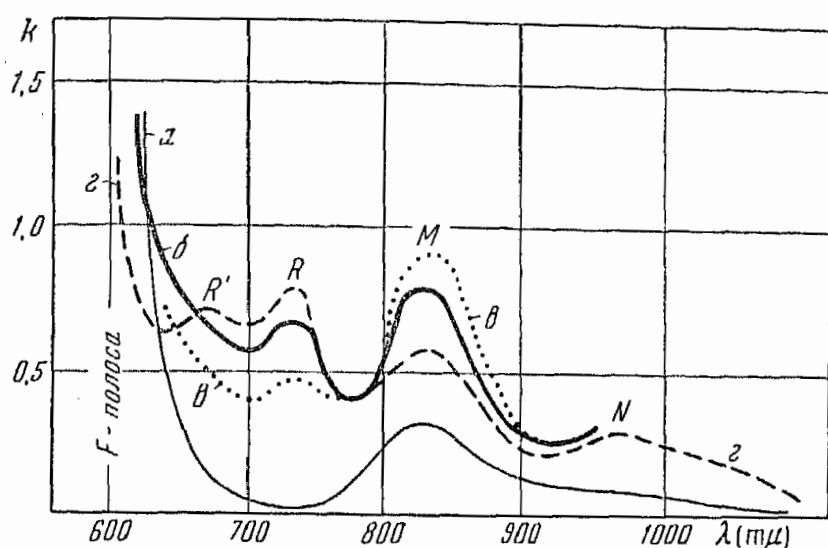


Рис. 2. Спектры поглощения рентгенизированных кристаллов KCl. *a* — после рентгенизации в течение 5 час. при температуре — 195°C; *b* — после освещения зеленым светом в течение 5 мин.; *v* — после выдерживания в темноте в течение 16 час.; *z* — после освещения в течение 22 мин. зеленым светом

различные центры. На рис. 3 представлены подобные модели различных центров.

В окрашенных кристаллах KCl, наряду с особенностями в спектрах поглощения, нами наблюдались темновые токи [5,6], т. е., кроме фото-токов, в них наблюдались токи и в темноте. Следует отметить одну

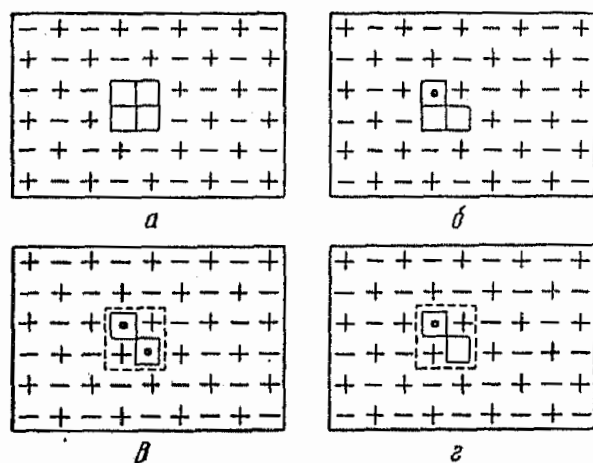


Рис. 3. *a* — квартет; *b* — М-центр (максимум при $\lambda = 820$ мμ), F-центр, около которого находится пара вакансий; *v* — R-центр (максимум при $\lambda = 730$ мμ), два рядом сидящие F-центр и F_2 -центр; *z* — R-центр (максимум при $\lambda = 675$ мμ), F-центр с рядом сидящей вакансией иона галоида (F_2^+ -центр)

особенность, а именно в кристаллах KCl, окрашенных путем рентгенизации, темновые токи не наблюдаются, если кристаллы предварительно не осветить; в аддитивно же окрашенных кристаллах KCl темновые токи наблюдаются и без предварительного освещения; предварительное освещение только усиливает их.

Нами было измерено спектральное распределение темновых токов в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. На рис. 4 представлены результаты измерений. Сравнивая рис. 4 с рис. 1 и 2, нельзя не видеть сходства длинноволновой части кривых, приведенных на рис. 1 и 2, с кривой рис. 4. Положение максимумов на рис. 4 имеет место

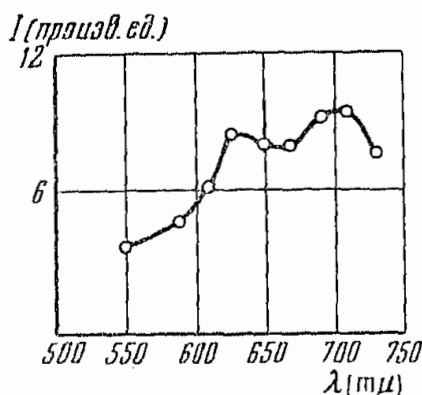


Рис. 4. Спектральное распределение темновых токов в аддитивно окрашенных кристаллах KCl

при $\lambda = 630 \text{ мμ}$ и $\lambda = 710 \text{ мμ}$, на рис. 1 и 2 при $\lambda = 675 \text{ мμ}$ и $\lambda = 730 \text{ мμ}$. Так как точность измерений спектрального распределения темновых токов по техническим причинам не превышала 7%, а точность измерений коэффициентов поглощения, даваемая современными спектрофотометрами, может быть доведена до 0,5%, то нужно считать, что максимумы рис. 4 и рис. 1 и 2 совпадают, т. е. нужно считать, что те центры, которые обуславливают появление полос поглощения R и R' , обуславливают и появление темновых токов. Характерным является то обстоятельство, что рентгенизированные кристаллы KCl, как было указано выше, без предварительного освещения темновых токов не дают.

На рис. 2 кривая a , соответствующая начальному состоянию (сейчас же после рентгенизации), максимумов при $\lambda = 675 \text{ мμ}$ и $\lambda = 730 \text{ мμ}$ не имеет, т. е. в начальном состоянии рентгенизированные кристаллы KCl не имеют центров R и R' . В них не наблюдаются и темновые токи. После освещения кристаллов появляются полосы R и R' (на рис. 2 кривая b) и в них появляются темновые токи. После выдерживания кристаллов в темноте темновые токи исчезают. Как видно из рис. 2 (кривая b), после выдерживания кристаллов в темноте максимумы R и R' сильно уменьшаются, и максимум R' даже совсем исчезает. Что касается аддитивно окрашенных кристаллов, то в них наблюдаются темновые токи и без предварительного освещения. На рис. 1 приведена кривая a , соответствующая начальному состоянию. Как видно из рисунка, здесь имеются оба максимума R и R' сейчас же после окраски кристалла, и они не исчезают при выдерживании их в темноте. Эффект освещения сказывается в том, что вся кривая спектрального распределения коэффициента поглощения изменяется и переходит в кривую b , которая содержит только полосу R' . Темновые токи в этих кристаллах после предварительного освещения также сильно возрастают.

Итак, мы считаем, что R - и R' -центры являются причиной возникновения темновых токов. Согласно Зейтцу R - и R' -центры представляют собой F_2 - и F_2^+ -центры (рис. 3, b и $г$), т. е. это, соответственно, два рядом сидящие F -центра и F -центр с рядом сидящей вакансией отрицательного иона галоида. Образуются эти центры из квартета путем захвата им двух электронов и ухода двух вакансий положительных ионов щелочного металла или через захват одного электрона и ухода двух вакансий положительных ионов щелочного металла. F_2 -центр можно трактовать также как молекулу K_2 , сидящую в решетке, и так как в этом месте решетка будет нарушена, то считать, что указанная молекула расположена в междоузельном пространстве или что два атома молекулы K_2 сидят в узлах кристаллической решетки, не приходится. В одной из своих работ [7] мы независимо от приведенных рассуждений считали, что причиной появления темновых токов является образование в кристаллической решетке молекул K_2 , т. е. считали, что в результате освещения кристаллов в них образуются, кроме коллоидальных частиц, также и промежуточные

комплексы между F -центрами и коллоидальными частицами, в первую очередь двукратные центры. Центры R' более стабильны, чем R -центры (это видно из рис. 1), но при освещении рентгенизованных кристаллов светом, соответствующим максимуму F -полосы, в большом числе появляются R -центры (рис. 2), которые затем переходят в R' -центры, а так как переход этот сопровождается освобождением электронов (что легко понять из рис. 3, в и г, на которых даны модельные представления для R - и R' -центров), то нужно ожидать, что после предварительного освещения рентгенизованных кристаллов KCl в них должны наблюдаться в темноте токи. Эти токи нами и наблюдались. Так как все процессы, связанные с освобождением электронов, в рентгенизованных кристаллах щелочно-галоидных солей ведут к обесцвечиванию кристаллов, т. е. ведут к тому, что электроны возвращаются к атомам галоида, то длительность темновых токов в этих кристаллах незначительна. В аддитивно окрашенных кристаллах явление обесцвечивания под действием света не имеет места, так как

в этих кристаллах нейтральных атомов галоида нет (в процессе окраски отрицательные ионы галоида уходят из кристалла и их место занимают электроны). Кроме того, в этих кристаллах в процессе окраски образуются, наряду с F -центрами, также и R - и R' -центры. Электроны освобождаются с R -центров и захватываются или F -центрами, образуя F' -центры, или R' -центрами, образуя опять R -центры. Поскольку F' -центры не являются стабильными, то они особой роли в процессе образования темновых токов не играют. Стабильность различных центров зависит от температуры кристалла. Пользуясь этим, мы совместно с Политовым [7] и Мумладзе [8] выполнили опыты, результаты которых позволяют определить энергию диссоциации соответствующих центров. На рис. 5 приведен график зависимости $\ln I$ от $1/T$ для температурного интервала 20—120°C [7]. Так как на этом участке кривой имеется излом, отвечающий температуре $\sim 100^\circ C$, то электропроводность кристалла до температуры $100^\circ C$ может быть выражена формулой

$$\sigma_1 = \sigma_0 e^{-B_1/T}, \quad (1)$$

а после $100^\circ C$ формулой]

$$\sigma_2 = \sigma'_0 e^{-B_2/T}. \quad (2)$$

Величины B_1 и B_2 имеют соответственно значения 3600 и 2700, откуда для энергии диссоциации, отвечающей этим значениям B_1 и B_2 , получается 0,31 и 0,23 eV. Эти величины определены с точностью, не превышающей 20%. Ход кривой, представленной на рис. 5, и приведенные значения для B_1 и B_2 требуют подробного рассмотрения. Значение $B_1 = 3600$ и соответствующая энергия активации, равная 0,31 eV, отвечает энергии диссоциации R -центров, а величина $B_2 = 2700$ и соответствующая энергия активации, равная 0,23 eV, отвечает энергии диссоциации R' -центров, т. е. электрические измерения дают для энергий диссоциации R -центров энергию, большую, чем для R' -центров, тогда как оптические данные дают обратное соотношение (максимум полосы поглощения для R -центров лежит при $\lambda = 730 \text{ м}\mu$, чему отвечает энергия, равная 1,69 eV, а максимум

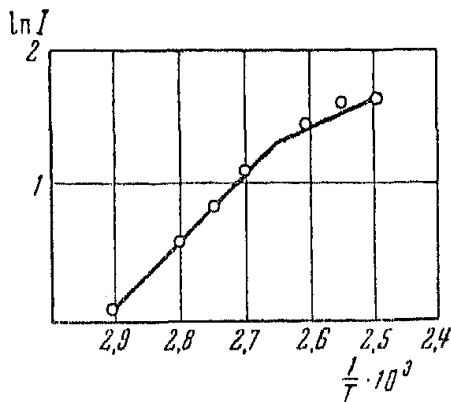


Рис. 5

полосы поглощения для R' -центров лежит при $\lambda = 675 \text{ м}\mu$, чему отвечает энергия, равная $1,83 \text{ eV}$ ¹. Это расхождение может быть объяснено, если рассмотреть несколько детальнее вопрос об изменении величины темнового тока с температурой. Для этого необходимо найти число свободных электронов, как функцию температуры.

Пусть в некотором объеме кристалла V имеется N -центров (R - и R' -центров); пусть далее N_e — общее число электронов, могущих участвовать в проводимости (часть из них свободна, часть захвачена центрами), n — число свободных электронов, E — энергия, требующаяся для освобождения электронов. Равновесное число свободных электронов может быть получено из условия минимума свободной энергии кристалла, вычисленной как функции n [9]. В результате элементарного расчета получается следующее выражение:

$$\frac{n(N - N_e + n)}{N_e - n} = V \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3/2} e^{-E/kT}. \quad (3)$$

Число свободных электронов в явлениях темновых токов всегда мало, т. е. всегда имеет место соотношение $n \ll N_e$. Рассмотрим теперь два случая:

1) $n \ll N - N_e$, т. е. температура не особенно высокая, и число свободных электронов мало по сравнению с начальным числом незанятых центров. Тогда (3) переходит в следующее выражение:

$$n = \frac{N_e}{N - N_e} V \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3/2} e^{-E/kT}, \quad (4)$$

т. е. для этого случая наклон кривой, подобной изображенной на рис. 5, дает значение энергии активации. Разобранный случай можно считать относящимся к R -центрам, так как они диссоциируют при низких температурах.

2) $n \gg N - N_e$, т. е. случай повышенной температуры, когда проводимость сравнительно велика, и начальное число вакантных центров мало. Этот случай, очевидно, относится к R' -центрам, так как R' -центры образуются из R -центров, и вакантный центр может образоваться только в результате ухода электрона с него (рис. 3, в и г). Условие $n \ll N_e$, конечно, остается выполненным. При этих условиях получаем из (3)

$$n = N_e^{1/2} V^{1/2} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3/4} e^{-E/2kT}, \quad (5)$$

т. е. для этого случая наклон кривой дает значение половины величины энергии активации. Исходя из этих соображений, для энергии активации R -центров имеем энергию $0,31 \text{ eV}$, а для R' -центров — энергию $0,23 \cdot 2 = 0,46 \text{ eV}$, т. е. получаем качественное согласие с оптическими данными; что касается количественного согласия, то известно [9,10], что энергия оптической активации не совпадает с энергией тепловой диссоциации. Первая энергия больше второй в 3—4 раза. В нашем случае при оптических переходах затрачивается энергия, равная для R -центров $1,69 \text{ eV}$, для R' -центров $1,83 \text{ eV}$; при тепловом переходе имеем для R -центров $0,31 \text{ eV}$, для R' -центров $0,46 \text{ eV}$.

¹ В работе [7] автор настоящей работы считал, что дефектами в решетке KCl являются междоузельные атомы и молекулы, а поэтому и не предпринял должного анализа полученных им результатов. В настоящее время в результате сопоставления ряда оптических и электрических свойств щелочно-галогидных кристаллов автор считает, что в качестве дефектов, определяющих ряд свойств этих кристаллов, должны быть приняты вакантные места ионов решетки.

Отношение энергий приблизительно равно 4 или 5, что хорошо совпадает с требованиями теории.

Таким образом результаты всех изложенных опытов свидетельствуют, что возникновение в окрашенных кристаллах KCl полос поглощения R и R' является причиной появления в них темновых токов.

Институт физики
Академии наук Грузинской ССР

Поступила в редакцию
3 февраля 1953 г.

Литература

- [1] R. Casler, P. Pringsheim and Ph. Yuster. Journ. Chem. Phys., **18**, 887, 1564, 1950. — [2] A. Scott and L. Bupp. Phys. Rev., **79**, 341, 1950. — [3] A. Scott and W. Smith. Phys. Rev., **83**, 982, 1951. — [4] F. Seitz. Rev. Mod. Phys., **18**, 384 1946. — [5] Н. Калабухов и И. Куршев. ZS. f. Phys., **99**, 254, 1936. — [6] А. Гачечиладзе. Тр. Ин-та физики и геофизики АН Груз. ССР, **9** (2), 49, 1946. — [7] Н. П. Калабухов и Н. Г. Политов. ДАН СССР, **70**, 805, 1950. — [8] Н. П. Калабухов и В. В. Мумладзе. Сообщ. АН Груз. ССР, **12**, 17, 1951. — [9] Н. Мотт и Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ, 1950, Москва, стр. 181—187. — [10] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, М.—Л., 1951, стр. 61.
-

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ МЕДИ

К. В. Шалимова и Н. С. Мендаков

Изучены спектры поглощения и люминесценции галоидных солей меди. Показано, что свечение этих солей связано с избыточной сверх стехиометрического состава медью. Полученные данные о спектрах свидетельствуют в пользу предположения о том, что поглощение и излучение этих солей вызывается переходами электрона между энергетическими уровнями избыточного атома меди, взаимодействующего с полем решетки фосфора.

Фотолюминесценция галоидных солей меди изучена недостаточно. Например, Коханенко в своей работе [1] ограничился исследованием только спектров поглощения. На основании этих опытов нельзя сделать заключения о природе центров свечения галогенидов меди. Для решения этого вопроса мы провели детальное изучение люминесцентных свойств указанных солей. При помощи фотографической методики были исследованы спектры поглощения и излучения сублимированных в вакууме пленок хлористой и иодистой меди. Эти опыты были проведены при различной концентрации активирующего металла.

Для внедрения активирующей примеси в сублимат-фосфор мы использовали частичное термическое разложение соли. Как известно, хлористая медь при нагревании обогащается свободной медью ($2\text{CuCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{Cu}$; $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \text{Cl}$). Поэтому при многократной возгонке соли в вакууме в пленке галоидной меди можно получить разное содержание избыточной меди — от самых малых количеств до чистого металла.

Пленки CuCl . Для изготовления люминесцирующих пленок использовалась хлористая медь, приготовленная в темноте [2]. При однократной возгонке соли образуется пленка, которая как при низкой, так и при высокой температуре обнаруживает только зеленое свечение. Если сублимированная пленка несколько раз при нагревании перегоняется в вакууме, что способствует появлению в ней большего количества избыточной меди, то получают сублимат-фосфоры, у которых при температуре -183°C наблюдаются фиолетовое и красное свечение. С ростом температуры красная и фиолетовая люминесценции затухают и появляется зеленое свечение. Фиолетовая люминесценция исчезает при более низкой температуре, чем красная. С дальнейшим ростом температуры зеленое свечение разгорается, а затем затухает. При комнатной температуре интенсивность зеленого свечения сильно ослаблена. Многократная перегонка соли позволяет приготовить и такие пленки, которые имеют при температуре жидкого воздуха интенсивную, а при комнатной температуре слабую красную люминесценцию. Фосфоресценция наблюдается у пленок с красным свечением. Многократная перегонка соли под вакуумом приводит к обогащению ее таким количеством избыточного металла, при котором наблюдается образование коллоидных частиц меди. Такая пленка теряет способность люминесцировать. Дальнейшая перегонка соли сопровождается полным разложением ее, до образования чистого металла.

Как мы указывали, многократная перегонка соли в вакууме ведет к обогащению ее стехиометрически избыточной медью. С другой

К статье К. В. Шалимовой и Н. С. Мендакова «Фотолюминесценция галогидных солей меди»

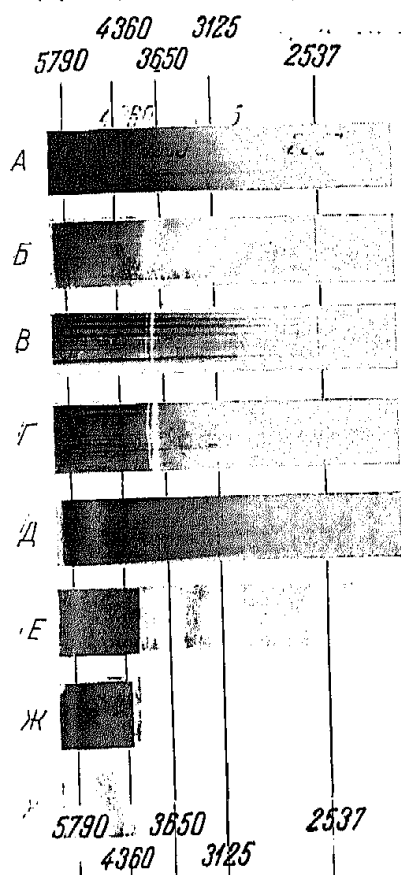


Рис. 4. Спектрограммы поглощения и излучения сублимат-фосфоров хлористой меди: А — поглощение пленки CuCl ; Б — поглощение пленки $\text{CuCl}-\text{Si}$; В — поглощение пленки $\text{CuCl}-\text{Si}$; Г — поглощение пленки $\text{CuCl}-\text{Si}$; Д — поглощение коллоидных частиц меди; Е — излучение $\text{CuCl}-\text{Si}$; Ж — излучение $\text{CuCl}-\text{Si}$ (длины волн указаны в ангстремах)

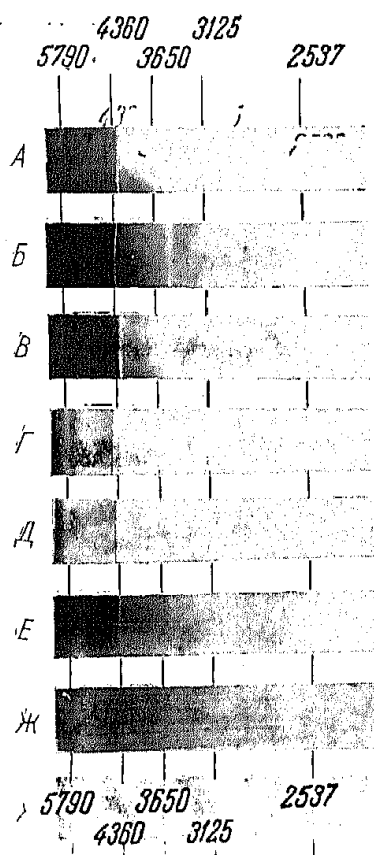


Рис. 6. Спектрограммы поглощения и излучения сублимат-фосфора подистой меди: А — поглощение пленки $\text{CuI}-\text{Si}$, имеющей разную толщину; Б — поглощение пленки $\text{CuI}-\text{Si}$ с зеленым свечением; В — поглощение пленки $\text{CuI}-\text{Si}$ после облучения ее ультрафиолетовым светом; Г — излучение пленки $\text{CuI}-\text{Si}$ с желто-красным свечением; Д — излучение пленки $\text{CuI}-\text{Si}$ с красным свечением; Е — поглощение коллоидных частиц меди; Ж — поглощение коллоидных частиц меди (длины волн указаны в ангстремах)

стороны, этот процесс сопровождается изменением цвета свечения сублимированной пленки. Поэтому изменение цвета свечения хлористой меди естественно связать с изменением концентрации активирующего металла. Пленка, показывающая зеленое свечение, исходя из условия приготовления, должна иметь концентрацию избыточной меди меньшую, чем, допустим, пленка, обладающая красной люминесценцией.

Для того чтобы еще раз убедиться в том, что свечение хлористой меди определяется наличием в ней стехиометрически избыточного металла, мы провели возгонку соли в атмосфере хлора. В этом случае разложения соли до чистого металла не наблюдается. Оказалось, что пленки, изготовленные в атмосфере хлора, не люминесцируют.

Спектр поглощения сублимированной пленки хлористой меди, приготовленной в атмосфере хлора, приведен на рис. 1, А и на рис. 2, кривая 1 (относительный коэффициент поглощения kd на всех рисунках дан в произвольных единицах). Из рисунков видно, что максимум полосы собственного поглощения хлористой меди располагается в области короче $2800 \text{ \AA}$, а длинноволновый край ее простирается до $4000\text{--}4500 \text{ \AA}$.

Если нелюминесцирующую пленку хлористой меди облучить коротковолновым ультрафиолетовым светом, у нее появляется свечение. Интенсивность и окраска свечения зависят от продолжительности облучения. В начальный момент наблюдается зеленая люминесценция, которая по мере облучения ультрафиолетовым светом постепенно переходит в красную. Дальнейшее воздействие ультрафиолетового света сопровождается исчезновением свечения и образованием коллоидных частиц меди. Нами установлено, что разложение соли при облучении ультрафиолетовым светом может проходить до появления металлической пленки меди.

Опыты по получению сублимированных пленок при частичном термическом разложении соли позволяют предполагать, что галогениды меди и под воздействием ультрафиолетового света разлагаются с выделением стехиометрически избыточного металла, который определяет люминесцентные свойства пленок. Как выяснилось из наших опытов (табл. 1), интенсивное фотохимическое разложение соли с выделением избыточного металла происходит при облучении ее коротким ультрафиолетовым светом в области $\lambda < 3000 \text{ \AA}$, т. е. в области собственного поглощения галогидной меди.

На рис. 2, кривая 2 и на рис. 1, Б представлены спектры поглощения сублимат-фосфора хлористой меди, дающего зеленое свечение при -183°C и при 20°C . В спектре поглощения пленки с зеленым свечением наблюдаются две полосы, в каждой из которых имеется по одному максимуму. Коротковолновый максимум находится при $2800 \text{ \AA}$, а длинноволновый при $3760 \text{ \AA}$.

Сфотографировать спектр излучения пленки хлористой меди с зеленым свечением нам не удалось, так как за время фотографирования (экспозиция порядка $45\text{--}60$ мин.) зеленая люминесценция последовательно переходила в желто-зеленую, желто-красную и, наконец, в красно-желтую. Спектры излучения пленок, цвет свечения которых

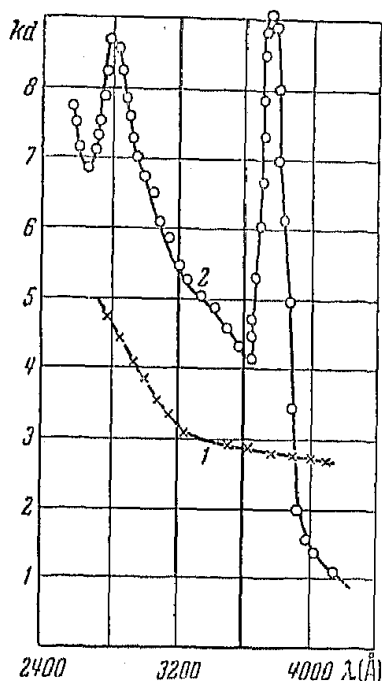


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 — пленки CuCl ; 2 — пленки $\text{CuCl} - \text{Cu}$ с зеленым свечением

менялся в процессе фотографирования, даны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что спектр излучения сублимат-фосфора хлористой меди, подвергнутого действию ультрафиолетового света, сложный; он состоит

Таблица 1

Соль	Область облучения λ , Å	Время облучения соли светом, минуты	Почернение соли
CuCl	3800—7000	30	Нет
CuCl	3100—3900	30	"
CuCl	2000—7000	30	Почернение
CuJ	3800—7000	15	Нет
CuJ	3100—3900	15	"
CuJ	2000—7000	15	Почернение

из трех полос с максимумами при 5000, 5400 и 5950 Å. Относительная интенсивность отдельных полос меняется с изменением температуры и продолжительности облучения: чем больше времени сублимат-фосфор облучается ультрафиолетовым светом, тем заметнее проявляется красная полоса излучения.

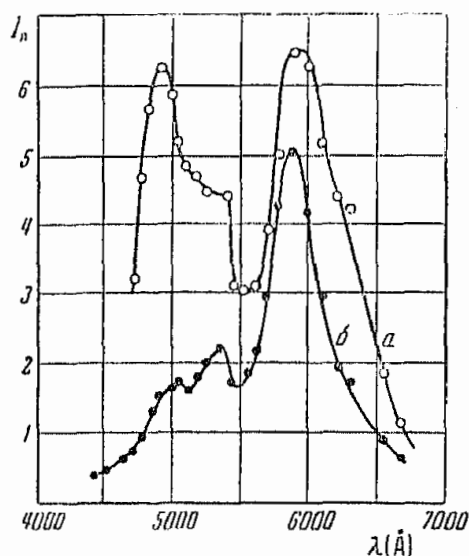


Рис. 3. Спектры излучения пленки CuCl—Cu: *a* — при 20°C; *б* — при -183°C. I_λ — интенсивность свечения в условных единицах

Как мы выше уже указывали, продолжительное облучение пленки ультрафиолетовым светом приводит к исчезновению красно-желтого свечения. Пленка приобретает разную окраску в проходящем и отраженном свете, что указывает на наличие в ней коллоидных частиц металла. Поглощение пленки хлористой меди с коллоидными частицами меди дано на рис. 1, *Д*.

Спектры поглощения и излучения сублимат-фосфора хлористой меди, дающего фиолетовое и красное свечение при -183° С, переходящее с ростом температуры в зеленое, представлены на рис. 1, *В*, *Г*, *Е*, *Ж*. Рис. 1, *Е* представляет спектр излучения при -183° С, а рис. 1, *Ж* — при 20° С. В кри-

вых спектрального распределения излучения наблюдаются те же максимумы при 5000, 5400 и 5950 Å, что и у пленок, спектры которых даны на рис. 3.

Спектр поглощения пленки с фиолетовым и красным свечением сложный. В каждой его полосе имеются три максимума, соответствующие при комнатной температуре в коротковолновой области спектра длинам волн 2700, 2800 и 2950 Å, а в длинноволновой при 3640, 3760 и 3840 Å (рис. 4 и спектрограммы *В* и *Г* рис. 1).

Пленки CuJ. При нагревании в вакууме иодистой меди, изготовленной в темноте, получают пленки, которые при температуре жидкого воздуха и комнатной температуре обнаруживают только зеленую люминесценцию. При многократной перегонке соли в вакууме можно получить сублимат-фосфор с зеленым свечением, переходящим с повышением температуры в красное излучение. С ростом темпера-

туры красное свечение вначале разгорается, а затем затухает. Кроме того, можно приготовить пленки только с одним красным свечением, которое обнаруживается как при низкой, так и при комнатной температуре. Фосфоресценция наблюдается у пленок с зеленым и красным свечением. Свечение у люминесцирующей пленки исчезает, если ее перегнать в атмосфере иода.

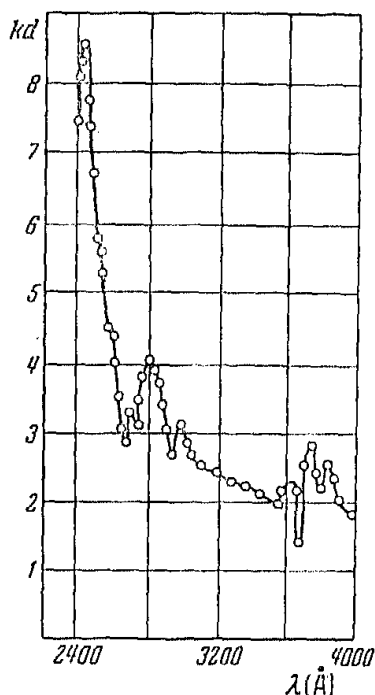


Рис. 4. Спектры поглощения пленки CuCl—Cu с фиолетовым и красным свечением

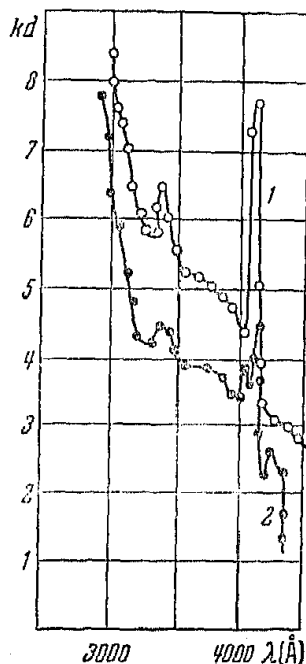


Рис. 5. Спектры поглощения пленки CuI—Cu : 1 — зеленое свечение; 2 — красное свечение

Многократной перегонкой в вакууме иодистая медь может быть разложена до образования чистого металла. Разложение иодистой меди при нагревании происходит быстрее, чем хлористой.

У сублимат-фосфора иодистой меди, так же как и в случае хлористой меди, наблюдается изменение цвета свечения при облучении пленки ультрафиолетовым светом. Зеленая люминесценция постепенно переходит в зелено-желтую, желто-красную и, наконец, в красную. Дальнейшее облучение пленки приводит к уничтожению красного свечения. При этом мы наблюдали изменение цвета пленки с белого на светлорозовый. Продолжительное же воздействие на пленку ультрафиолетового света сопровождается образованием металлического слоя меди.

Рис. 5, кривая 1 и рис. 6, А и Б дают спектры поглощения пленки иодистой меди с зеленым свечением. В спектре имеются два максимума, расположенные при 3400 и 4100 Å. На рис. 6, А представлено поглощение тонкой (нижняя часть спектрограммы) и толстой (верхняя часть спектрограммы) пленки. Кривая 2 рис. 5 и рис. 6, В (вклейка) дают спектр абсорбции той же пленки после облучения ее ультрафиолетовым светом. Цвет свечения пленки в результате облучения изменился с зеленого на красный. Длинноволновая полоса поглощения сублимат-фосфора с красным свечением имеет триплетную структуру с максимумами при 4050, 4130 и 4250 Å.

На рис. 7 изображены кривые спектрального распределения излучения пленки иодистой меди с зелено-желтым свечением (кривая а), переходящим с повышением температуры в желто-красное (кривая б),

которое, в свою очередь, переходит в красное свечение (кривая *в*). Спектры люминесценции пленок с желто-красным и красным излучением представлены на рис. 6, *Г* и *Д*, соответственно. Люминесценция пленки с желто-красным свечением фотографировалась в интервале изменения температуры сублимат-фосфора от -183° до -50°C . Из рисунков видно, что спектр излучения пленки сложный. Он имеет три максимума при 4950, 5300 и 6200 Å, соотношение интенсивностей которых меняется с изменением температуры.

Продолжительное облучение ультрафиолетовым светом люминесцирующей пленки иодистой меди приводит к уменьшению интенсивности ее свечения и к ослаблению полосы поглощения активатора, а также к усилению полосы поглощения коллоидных частиц меди (рис. 6, *Е*, нижняя часть спектрограммы). Дальнейшее облучение ультрафиолетовым светом сопровождается появлением только коллоидных частиц меди (спектрограмма *Ж* рис. 6), и пленка теряет способность к люминесценции.

Появление люминесценции у сублимат-фосфоров галогенидов меди, как следует из наших опытов, связано с появлением на длинноволновом спаде собственной абсорбции двух узких полос поглощения сте-

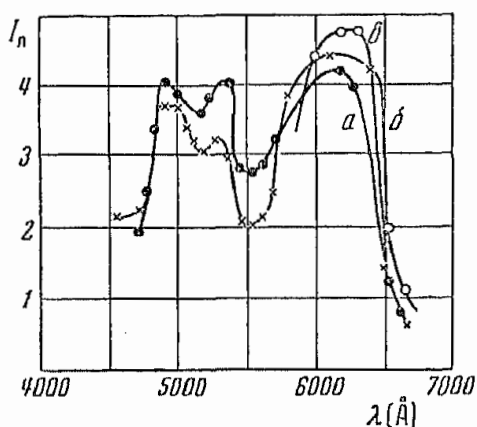


Рис. 7. Спектры излучения пленки $\text{CuI}-\text{Cu}$: *а* — зелено-желтое свечение; *б* — желто-красное свечение; *в* — красное свечение

хиометрически избыточной меди, которая при определенной концентрации выполняет роль активирующей примеси. Резкие полосы поглощения активатора, как правило, возникают при фотовозбуждении центров люминесценции в процессе поглощения ими света.

Опыты с сублимацией соли в атмосфере галоида указывают на то, что активирующей примесью у медно-галогенидных солей, обуславливающей их свечение, являются избыточные атомы меди. На основе этих экспериментальных фактов можно полагать, что центрами поглощения и излучения в рассматриваемом случае являются атомы меди, воздействие

поля кристалла на которые проявляется только в смещении и расширении их электронных уровней [3-5]. С этой точки зрения, интересно сравнить спектры поглощения и излучения газообразных атомов меди с полученными нами.

Из сравнения спектров следует, что полосы поглощения активирующей примеси с максимумами при 2800, 3760 Å у сублимат-фосфора хлористой меди и при 3400, 4100 Å у сублимат-фосфора иодистой меди должны быть отнесены к переходу электрона с нормального уровня избыточного атома меди $1s^2S_{1/2}$ на его верхний $3p^2P_{3/2,1/2}$ и на нижний $2p^2P_{3/2,1/2}$ возбужденные уровни. Эти уровни образовались из соответствующих уровней свободного атома меди при воздействии на них поля решетки фосфора. Из спектров поглощения следует, что уровни $P_{3/2,1/2}$, отличающиеся на 0,03 eV у газообразного атома меди [6], не разрешаются у избыточного атома меди, выполняющего роль активатора. В случае такого поглощения кратковременное свечение медногалогенидных фосфоров должно определяться переходом электрона с нижнего возбужденного уровня избыточного атома меди $2p^2P_{3/2,1/2}$ на его основной уровень $1s^2S_{1/2}$. Такой переход дает полосу излучения, лежащую в зеленой части спектра. Между уровнями возбуждения $3p^2P_{3/2,1/2}$ и $2p^2P_{3/2,1/2}$ электрон совершает неоптический переход. Экспериментально это подтверждается отсутствием

зависимости спектра излучения галогенидов меди от длины волны возбуждающего света.

Наши опыты показывают, что изменение цвета свечения сублимат-фосфоров галоидной меди с зеленого на красный, которое вызывается увеличением концентрации избыточных атомов меди, сопровождается усложнением их спектров поглощения и излучения. При большом содержании активатора спектры избыточной меди имеют триплетную структуру. Триплетная структура уровня ${}^2P_{3/2, 1/2}$ избыточного атома меди, как нам представляется, может появиться в результате дублетного расщепления электронного уровня ${}^2P_{3/2}$, который в нормальном, нерасщепленном состоянии энергетически совпадает с уровнем ${}^2P_{1/2}$. Расщепление уровня ${}^2P_{3/2}$ может быть вызвано полем решетки фосфора при введении в него большого количества примеси.

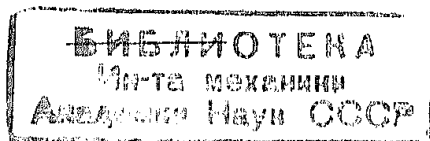
Объяснение явления тушения свечения галоидных солей меди, наблюдающегося при больших концентрациях стехиометрически избыточного металла, может быть дано на основе предположений, высказанных одним из авторов настоящей статьи применительно к сублимат-фосфорам хлористого серебра [3].

Сибирский физико-технический институт
при Томском государственном университете

Поступила в редакцию
28 апреля 1953 г.

Литература

- [1] П. Н. Коханенко. Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 673, 1951.—
[2] Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947.—
[3] К. В. Шалимова и А. В. Белкина. ЖЭТФ, **21**, 326, 1951.— [4] К. В. Шалимова и Н. С. Мендаков. ДАН СССР, **83**, 575, 1951.— [5] К. В. Шалимова. ДАН СССР, **61**, 1031, 1948; **66**, 625, 851, 1949; **70**, 225, 1950; ЖЭТФ, **19**, 753, 1949.— [6] W. Grotrian. Graphische Darstellung d. Spektren von Atomen u. Ionen mit Ein-, Zwei- u. Dreivalenzelektronen, Bd. 2., Berlin, 1928.



ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЯДРА Li^6

И. Ш. Вахакидзе и Г. А. Чилашвили

Недавние опыты [1] по фоторасщеплению Li^6 , в которых наблюдалась реакция $\text{Li}^6 + \hbar\omega = \text{He}^4 + \text{H}^2$, позволяют при теоретическом расчете эффективного сечения этой реакции в некотором приближении рассматривать ядро Li^6 как систему, состоящую из α -частицы и дейтрона. В пользу такой модели говорят следующие данные.

1) Порог исследуемой реакции равен 1,48 MeV, в то время как средняя энергия связи одного нуклона в ядре Li^6 равна 5,4 MeV. Это указывает на то, что энергия связи дейтрона с α -частицей в ядре Li^6 очень мала; иными словами, в ядре Li^6 нейтрон и протон сравнительно длительное время пребывают в связанном состоянии дейтрона, в то время как остальные нейтроны и протоны пребывают в состоянии α -частицы. Это тем более убедительно, что, как известно, ядро Li^6 весьма устойчиво как в отношении распада на ядра H^3 и He^3 , так и в отношении распада на три дейтрона. В обоих случаях энергия связи оказывается порядка 15 MeV.

2) Спин ядра Li^6 равен единице, что совпадает со спином системы $\text{He}^4 + \text{H}^2$, так как спин α -частицы равен нулю.

3) Магнитный момент ядра Li^6 почти равен магнитному моменту дейтрона, что подтверждает предлагаемую модель ядра Li^6 , так как магнитный момент α -частицы равен нулю.

Поскольку, как указывалось выше, спин ядра Li^6 равен спину дейтрона, то орбитальный момент относительного движения в Li^6 должен равняться нулю, т. е. связанное состояние системы $\text{He}^4 + \text{H}^2$ должно описываться s -волной. Таким образом, рассматриваемая нами проблема совпадает с проблемой фотоэлектрического распада дейтрона.

Электрический дипольный момент системы $\text{He}^4 + \text{H}^2$ очень мал и возникает за счет различия в массах α -частицы и двух дейтронов (дипольный момент в системе центра инерции определяется формулой $\mathbf{p} = e\mathbf{r} (M_\alpha - 2M_d) / (M_\alpha + M_d)$, где M_α и M_d соответственно массы α -частицы и дейтрона, e — заряд). Несмотря на это, как легко видеть, учет только дипольного электрического перехода приводит к более или менее удовлетворительному согласию с опытом. Дипольный момент рассматриваемой системы равен

$$P = 0,005 e r, \quad (1)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведенный от α -частицы к дейтрону. Используя известные формулы теории дейтрона, можно сразу написать окончательную формулу для эффективного сечения фоторасщепления ядра Li^6 , которая имеет вид

$$\sigma = 4\pi \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{1}{\alpha^2} \gamma^{-3} (\gamma - 1)^{3/2}, \quad (2)$$

где $\gamma = \hbar\omega/\epsilon_d$ и $\alpha = (8M\epsilon_d/3\hbar^2)^{1/2}$, причем ϵ_d — энергия связи дейтрона с α -частицей в ядре Li^6 и M — масса нуклона. При выводе формулы (2) предполагалось, как и в теории дейтрона, что радиус системы $\text{He}^4 + \text{H}^2$, который равен $1/\alpha = 3,7 \cdot 10^{-13}$ см, значительно превышает радиус действия ядерных сил, и поэтому волновая функция связанного состояния дейтрона вне ямы взаимодействия распространялась и внутрь ямы. Эксперименты по фоторасщеплению ядра Li^6 производились при энергии кванта $\hbar\omega$ в 2,76 MeV, причем эффективное сечение процесса оказалось равным

$(4 \pm 4) \cdot 10^{-30}$ см². Подставляя численные значения в формулу (2), для теоретического значения эффективного сечения при $\gamma = 2$ получим

$$\sigma \approx 0,15 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2.$$

Принимая во внимание приближенный характер сделанных нами предположений, согласие с опытом следует считать удовлетворительным.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность проф. В. И. Мамасахлисову за интерес к работе и ценные указания.

Тбилисский государственный
университет

Поступило в редакцию
23 июля 1953 г.

Литература

[1] Н. В. Glenn. Phys. Rev., 88, 418, 1952.

К ВОПРОСУ ОБ ОСТАНОВКЕ ТЯЖЕЛЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЕЗОНОВ В ФОТОЭМУЛЬСИИ

М. И. Подгорецкий

1. Хорошо известно, что τ -мезон распадается на три π -мезона (см., например [1]). Наиболее характерной чертой распада остановившихся τ -мезонов, положенной даже в основу идентификации таких случаев, является компланарность следов продуктов распада, вытекающая из равенства нулю полного импульса. Точность, с которой практически устанавливается факт компланарности, составляет $1 \div 2^\circ$.

В этой связи следует, по нашему мнению, отметить, что при распаде отрицательных τ -мезонов (если такие случаи имеют место в действительности) компланарность может существенно нарушаться. Суть дела состоит в том, что замедлившиеся отрицательные мезоны захватываются, как известно, кулоновским полем ядер, образуя так называемые мезоатомы (см., например [2]). Непосредственно перед распадом τ -мезон находится на K -оболочке мезоатома, энергия связи которого

$$W = MZ^2e^4 / 2\hbar^2, \quad (1)$$

где M — масса мезона ($\sim 1000 m_e$), Z — порядковый номер ядра. Такова же по порядку величины и кинетическая энергия τ -мезона.

Речь идет, таким образом, о распаде не покоящегося, а движущегося мезона, обладающего импульсом

$$p \sim V \sqrt{2MW}, \quad (2)$$

тем больше, чем больше Z . Отсюда и вытекает рассматриваемая некомпланарность. Средний угол некомпланарности, т. е. угол между траекторией одного из π -мезонов и плоскостью, образованной траекториями двух других π -мезонов, может быть легко оценен сравнением (2) с импульсом продуктов распада (энергия распада ~ 75 MeV, средняя кинетическая энергия каждого из π -мезонов ~ 25 MeV). При этом оказывается, что даже в случае мезоуглерода (ядро $C + \tau$ -мезон) он составляет $3 \div 6^\circ$. Для мезоазота и мезокислорода некомпланарность выражена еще сильнее, а для мезоброма и мезосеребра всякие следы компланарности вообще исчезают.

2. Система термов мезоатома задается, как известно, выражением:

$$W_n = MZ^2e^4 / 2\hbar^2 n^2, \quad (3)$$

где n — главное квантовое число.

Кулоновский захват замедлившихся отрицательных мезонов происходит первоначально главным образом на высшие уровни мезоатома, после чего мезон совершает ряд последовательных переходов, оказываясь, в конце концов, на K -оболочке. Некоторые из этих переходов, особенно при больших n , сопровождаются внутренней конверсией, т. е. излучением одного из планетарных электронов соответствующего атома [3]. Этим процессом объясняется появление медленных электронов ($E \sim 10 \div 100$ keV), сопровождающих остановку отрицательных π - и μ -мезонов в эмульсии (см., например, [4]). Частота образования таких электронов составляет $20 \div 30\%$.

Следует ожидать, что аналогичное явление должно иметь место и при остановке более тяжелых отрицательных мезонов. Можно также ожидать, что вероятность появления медленных электронов должна в этом случае существенно увеличиваться.

Действительно, из (3) следует, что чем больше масса мезона, тем большее число переходов приходится на интересующую нас область энергий, тем больше, следовательно, и вероятность внутренней конверсии. Нам кажется, что указанное обстоятельство может быть в некоторых случаях использовано для определения знака остановившихся тяжелых мезонов и при поисках ядерных расщеплений, вызванных тяжелыми отрицательными мезонами.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
13 июля 1953 г.

Литература

[1] С. С. Батлер. Усп. физ. наук, 48, 389, 1952. — [2] J. A. Wheeler. Rev. Mod. Phys., 21, 133, 1949. — [3] G. R. Burbidge, A. H. de Borde. Phys. Rev., 89, 189, 1953. — [4] W. F. Fry. Nuovo Cimento, 10, 490, 1953.

Редакция ЖЭТФ просит авторов при направлении статей в печать руководствоваться изложенными ниже правилами. СТАТЬИ, ПРИСЛАННЫЕ БЕЗ СОБЛЮДЕНИЯ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ПРАВИЛ, К РАССМОТРЕНИЮ РЕДАКЦИЕЙ ПРИНИМАТЬСЯ НЕ БУДУТ.

1. Статьи, являющиеся результатами работ, проведенных в институтах, должны обязательно иметь направление от соответствующего института.

2. Редакция в особенности обращает внимание авторов на то, что статьи должны быть изложены с предельной краткостью, совместимой с ясностью изложения, и окончательно обработаны. Следует избегать повторения данных таблиц или графиков в тексте статьи, а также представления численных результатов в виде таблиц и графиков одновременно.

Статьи объемом свыше 1 печ. листа (т. е. 21—22 стр. текста на пишущей машинке) вообще не допускаются. Как текст, так и графический материал должны представляться обязательно в двух экземплярах.

3. Статья должна иметь краткую аннотацию, указывающую цель и результаты работы. Аннотация и раздел «Выводы» (если таковой имеется в статье) не должны, однако, дублировать друг друга.

4. Статьи должны быть напечатаны на пишущей машинке с одной стороны листа; рукописные вставки не допускаются. Формулы должны быть вписаны четко чернилами. Все страницы рукописи должны быть пронумерованы. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных от текста страницах.

СТАТЬИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ ОБЯЗАТЕЛЬНО ПОДПИСАНЫ АВТОРОМ, А ПРИ НАЛИЧИИ НЕСКОЛЬКИХ АВТОРОВ ВСЕМИ СОАВТОРАМИ.

5. Во избежание недоразумений и ошибок следует делать ясное различие между заглавными и строчными буквами в формулах. В тех случаях, когда заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию и отличаются только своим размером (*V* и *v*, *U* и *u*, *W* и *w*, *O* и *o*, *K* и *k*, *S* и *s*; *I* и *i*; *C* и *c*; *P* и *p*), — необходимо заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, S), а строчные пометать двумя черточками сверху (например, s). Необходимо делать различие между *O* (большой), *o* (малой) и 0 (нулем) для чего букву *O* и *o* подчеркивать двумя черточками: O и o, а нуль оставлять без подчеркивания. Необходимо также различать буквы *I* и *J*, для чего в рукописи букву *I* писать как римскую единицу с точкой вверху. Греческие буквы должны подчеркиваться красным карандашом. Векторы подчеркивать синим или черным карандашом.

6. Подстрочные примечания должны иметь сплошную нумерацию по всей статье. Цитируемая литература должна даваться не в виде подстрочных примечаний, а общим списком в конце статьи, с указанием в тексте статьи ссылки порядковой цифрой над строкой, в прямых скобках (например, [1]). Цитируемая литература должна быть оформлена в следующем порядке: а) для журнальных статей указываются инициалы и фамилия авторов, название журнала, номер тома (подчеркнуть снизу), страница и год; б) для книг надо указывать инициалы и фамилию авторов, полное название книги, год и место издания (для книг иностранного происхождения — указывать данные русского перевода, если таковой имеется).

7. Все рисунки и чертежи должны быть представлены отдельно от рукописи и ни в коем случае не должны приклеиваться к оригиналу. Рисунки желательно снабжать разъясняющими подписями, которые должны быть собраны на отдельном листе. На обороте рисунков должна быть указана фамилия автора, название статьи и номер рисунка. Надписи на рисунках следует по возможности заменять цифрами или буквенными обозначениями в подписи к рисунку или в тексте.

Редакция просит авторов ограничиваться минимальным числом рисунков к статьям.

8. Редакция просит авторов отмечать на полях рукописи места, которые могут быть набраны петитом.

9. Редакция посылает автору одну корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются. Корректурa с подписью автора должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

10. К рукописи должен быть приложен точный адрес, фамилия, имя и отчество автора, а также номер телефона, служебного или домашнего (для авторов, проживающих в Москве).

11. РУКОПИСИ, НЕ ПРИНЯТЫЕ РЕДАКЦИЕЙ, АВТОРУ НЕ ВОЗВРАЩАЮТСЯ.

Адрес редакции, Москва, Подсосенский пер., 21, Изд-во АН СССР.

Цена 12 руб.

40
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ВОССТ. 9
ИСТ. Т. МЕХАНИКИ
АН СССР
4 2.12 1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

- Вавилов С. И., акад. Собрание сочинений. Том II. Работы по физике (1937—1951). 1952. 547 стр. с илл., 3 вкл. Ц. 27 руб. в пер. (Томы I, III, IV и V готовятся к печати.)
- Веселовский С. Ф. Стеклодувное дело. Руководство по технике лабораторных стеклодувных работ. 1952. 152 стр. с илл. Ц. 14 р. 75 к. в пер.
- Известия Казанского филиала Академии Наук СССР. Серия физико-математических и технических наук. Вып. 3. 1953. 232 стр. Ц. 9 р. 90 к. в пер.*
- Рытов С. М. Теория электрических флуктуаций и теплового излучения. 1953. 232 стр. Ц. 9 р. 90 к. в пер.
- Федоров Е. С. Начала учения о фигурах. Редакция и примечания О. М. Аншелеса, И. И. Шафрановского и В. А. Франк-Каменецкого (Серия «Классики науки»). 1953. 409 стр. с илл. Ц. 16 р. 35 к. в пер.
- Шулейкин В. В. Очерки по физике моря. 1949. 335 стр. с илл., 2 вкл. Ц. 14 р. 40 к. в пер.
- Шулейкин В. В. Физика моря. 3-е изд., перераб. и доп. 1953. 989 стр. с илл. и карт. Ц. 50 руб. в пер.
- Бугер Пьер. Оптический трактат о градации света. Пер. Н. А. Толстого и П. П. Феофилова. Редакция статьи и комментарии проф. А. А. Гершуна (Серия «Классики науки»). 1950. 478 стр. с илл. Ц. 16 р. 80 к. в пер.
- Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. Перевод с английского Е. А. Чернышевой и Я. Р. Шмидт-Чернышевой. Комментарии и редакция чл.-корр. АН СССР Т. П. Кравца (Серия «Классики науки»). 1947. 848 стр. с илл., 2 вкл. Ц. 34 р. 40 к. в пер.
- Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. Том II. Перевод с английского А. В. Яковлевой. Комментарии и редакция чл.-корр. АН СССР Т. П. Кравца (Серия «Классики науки»). 1951. 538 стр. с илл. Ц. 22 р. 40 к. в пер.

Книги продаются в магазинах «Академкнига», а также высылаются по почте наложенным платежом

Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева,
д. 8, Контора «Академкнига»