

692

ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Том 26

Вып. 3

БИБЛИОТЕКА
Ин-та механики
Академии Наук СССР

МАРТ 1954 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Г. М. Гарибян и И. И. Гольдман. Спектры π - и μ -мезонов в космическом излучении	257
С. Г. Рыжанов. Применение метода Томаса — Ферми к внутриядерным колебаниям	264
К. А. Баскова и В. М. Горбачев. Сравнительное исследование поглощения моноэнергетических позитронов и электронов в меди и кадмии	270
А. П. Иванов. Интенсивность люминесценции порошков люминофоров	275
Э. И. Адирович и В. Г. Колотилова. К кинетике образования и релаксации неравновесных носителей тока при освещении полупроводника	281
М. Ф. Дейген. Теория магнитных свойств металл-аммиачных растворов	293
М. Ф. Дейген. Оптические свойства и электропроводность металл-аммиачных растворов	300
И. М. Дыкман. Поляризующие экситоны в кристаллах типа KCl	307
М. А. Ковнер и Ю. П. Ирхин. К теории ультрафиолетовых спектров поглощения галондометанов	317
Н. М. Генкин и Г. П. Припорова. Исследование поперечного термоматнитного эффекта	323
Н. Б. Горный. Исследование распределения вторичных электронов по энергиям с монокристаллов меди, покрытых монокристаллическими пленками закиси меди	327
В. П. Глаголева и Г. С. Жданов. Структура сверхпроводников. VII. Рентгенографическое определение структуры Bi_2Ni	337
К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков и О. В. Каллистов. Исследование растворов линейных полимеров методом рассеяния света. I. Общая часть	345
В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов и О. В. Каллистов. Исследование растворов линейных полимеров методом рассеяния света. II. Молекулярные веса и размеры молекул полиметилметакрилата в ацетоне	351
М. Арденне. Новые измерения продолжительности свечения возбужденных атомов	362
К. Г. Циммер. Экспериментальное определение грамм-рентгена в эргах	367
К. Н. Кармен. О природе сегнетоэлектричества в сегнетовой соли	370

Дискуссии

А. И. Костарев и И. Б. Боровский. К теории рентгеновских спектров поглощения	377
--	-----

Главный редактор *Н. Н. АНДРЕЕВ*

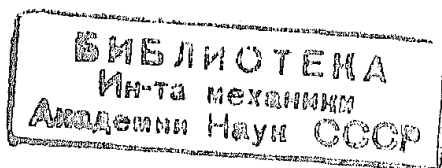
Зам. главного редактора *М. М. СУЩИНСКИЙ*

Редакция

Н. А. КАПЦОВ, В. П. ПЕШКОВ, Д. В. СКОБЕЛЬЦЫН,
Н. Н. СОБОЛЕВ, М. М. СУЩИНСКИЙ, И. В. ТАММ,
Я. П. ТЕРЛЕЦКИЙ, Е. Л. ФЕЙНБЕРГ

Подписано к печати 31/III 1954 г. Т-02727 Формат бум. $70 \times 108^{1/16}$. Бум. л. 4
Печ. лист 10,96 Уч.-издат. л. 11,4 Тираж 3050 экз. Зак. 57

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



СПЕКТРЫ π - И μ -МЕЗОНОВ В КОСМИЧЕСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Г. М. Гарибян и И. И. Гольдман

Произведен анализ спектров μ -мезонов, на основании которого рассчитан спектр генерации и воздушный спектр π -мезонов.

1. Согласно принятым в настоящее время представлениям, первичная компонента космического излучения, в состав которой входят протоны и ядра, в результате взаимодействия с веществом атмосферы генерирует как нуклоны, так и различного рода нестабильные частицы. Эти вторичные частицы либо снова взаимодействуют с веществом атмосферы, либо претерпевают распад. Пока трудно оценить относительную роль различных процессов, однако ясно, что чрезвычайно важную роль в космических лучах играют явления образования и распада π -мезонов. Основным процессом, приводящим к образованию π -мезонов, является столкновение нуклонов с ядрами (звезды), хотя заметная доля π -мезонов может рождаться при распаде более тяжелых частиц (V^0 -частицы и др.).

Заряженные π -мезоны, распадаясь, дают начало μ -мезонной компоненте. μ -мезоны имеют сравнительно большое время полураспада, и μ -мезонная компонента обладает большой интенсивностью. Благодаря этому она сравнительно хорошо изучена экспериментально. Естественно, возникает следующий вопрос: нельзя ли, используя данные о спектре и высотном ходе μ -мезонов, получить сведения о π -мезонах?

В настоящей работе рассмотрен вопрос о связи спектров π - и μ -мезонов. В результате анализа получены интенсивность и энергетический спектр π -мезонов.

2. Естественно, что первым шагом на пути к решению поставленной задачи является определение спектра генерации μ -мезонов, т. е. числа μ -мезонов, образующихся на некоторой высоте x с импульсом p в единице объема и за единицу времени.

Спектр генерации μ -мезонов может быть получен из экспериментально известной интенсивности μ -мезонов следующим образом. Равновесный воздушный спектр μ -мезонов устанавливается в результате процессов генерации и распада. Условие баланса числа μ -мезонов приводит к кинетическому уравнению для функции распределения

$$-\frac{V\sqrt{1-(v^2/c^2)}}{\tau_\mu}f + v\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{нон}}f\right] + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{рас}} = -F(x, p). \quad (1)$$

Здесь $f(x, p)$ — функция распределения μ -мезонов.

Первый член уравнения дает уменьшение числа мезонов в результате распада, второй член обусловлен изменением спектра μ -мезонов с высотой. Третий член в уравнении учитывает зависящие от скорости силы, действующие на μ -мезон со стороны вещества атмосферы и приводящие к ионизационным потерям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{\text{нон}} = \frac{dp}{dx} \frac{dx}{dt} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{нон}}.$$

Член рассеяния, как можно показать, имеет вид

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{расс}} = \frac{1}{4} \frac{E_s^2}{p^2 c^2 \beta^2} \frac{\rho v}{R_0} \left(\frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right),$$

где ϑ — зенитный, а φ — азимутальный угол¹.

Справа в (1) стоит число образующихся μ -мезонов, т. е. спектр генерации. В левой части уравнения стоят известные величины, и это уравнение позволяет определить $F(x, p)$ (спектр генерации μ -мезонов), если известно $f(x, p)$ (воздушный спектр μ -мезонов и его высотный ход). При выводе уравнения (1) предполагается, что можно пренебречь ядерными взаимодействиями μ -мезонов. Это предположение выполняется с большой степенью точности.

Обычно результаты эксперимента приводятся в виде зависимости интенсивности потока μ -мезонов от импульса для разных высот: $i(x, p)$ см⁻² сек.⁻¹ стерад.⁻¹ MeV⁻¹. Функция распределения $f(x, p)$ связана с интенсивностью $i(x, p)$ следующим образом

$$f(x, p) = \frac{i(x, p)}{v} \text{ см}^{-3} \text{ стерад.}^{-1} \text{ MeV}^{-1}.$$

В [1,2] приведена сводка экспериментальных данных по спектру μ -мезонов в интервале импульсов от $1 \cdot 10^8$ до $40 \cdot 10^8$ eV/c, на высотах 0; 1,9; 3,5; 4,3; 5,5; 9,3 км (что соответствует остаточным давлениям: 1033; 830; 670; 600; 520; 300 г/см²). При помощи этих данных (рис. 1)

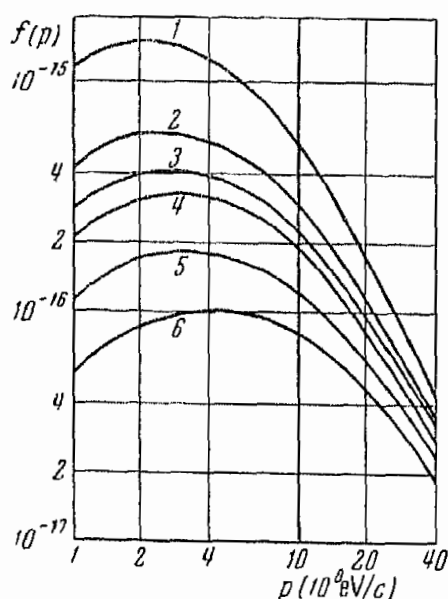


Рис. 1. Функции распределения μ -мезонов. Остаточное давление атмосферы: 1—300, 2—520, 3—600, 4—670, 5—830, 6—1033 г/см². $f(p)$ в см⁻³ стерад⁻¹ (MeV/c)⁻¹

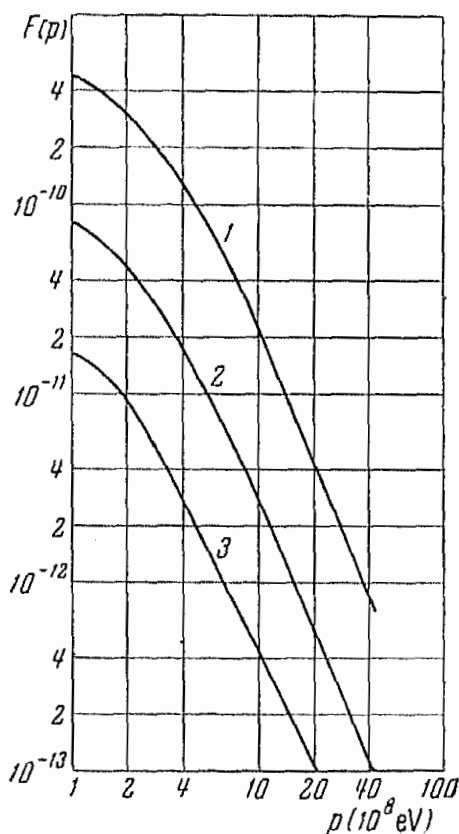


Рис. 2. Спектр генерации μ -мезонов. Остаточное давление атмосферы: 1—300, 2—670, 3—1033 г/см²; x равно: 1—9,3; 2—3,5; 3—0 км. $F(p)$ в см⁻³ сек⁻¹ стерад⁻¹ (MeV/c)⁻¹

и уравнения (1) были вычислены спектры генерации μ -мезонов на разных высотах (рис. 2).

¹ В дальнейшем рассматривается вертикальный поток мезонов ($\vartheta = 0$). В области малых углов зависимость функции распределения от ϑ можно аппроксимировать выражением $f(x, p) \cos^n \vartheta$. В этом случае выражение в скобках в члене рассеяния при $\vartheta = 0$ принимает вид $-2nf(x, p)$.

В работе [3] также рассмотрен вопрос о спектре генерации μ -мезонов (вне связи с π -мезонами). Автор формулирует задачу не в виде кинетического уравнения, а в виде некоторого интегрального уравнения для $F(x, p)$. Это интегральное уравнение эквивалентно кинетическому уравнению (1), если в последнем опустить член $(\partial f / \partial t)_{\text{расс.}}$. Влияние рассеяния, не учитываемое в работе [3], является существенным в области малых импульсов. Помимо этого, с математической точки зрения, определение спектра генерации из интегрального уравнения представляет собой сложную задачу. Для упрощения ее в [3] предполагается, что спектр генерации имеет вид произведения $G(p) e^{-\xi/\lambda}$, где ξ — остаточное давление, а λ эффективный пробег без достаточных оснований полагается равным 125 г/см^2 .

Сравнение результатов работы [3] с нашими показывает, что в [3] функция $G(p)$ завышена приблизительно в 10 раз, а λ зависит от высоты и в действительности порядка 170 для высот 0—3,5 км и порядка 150 для высот 3,5—9 км.

3. Прежде чем перейти к спектрам π -мезонов, рассмотрим вопрос о том, на каких высотах рождаются μ -мезоны, имеющиеся на данной высоте. Между импульсом p_0 μ -мезона в месте генерации и его импульсом p на рассматриваемой высоте имеется связь. Эта связь определяется ионизационными потерями, которые испытывает μ -мезон при прохождении через атмосферу от места генерации x_0 до высоты наблюдения x : $p_0 = p_0(p, x, x_0)$. Высоту генерации будем характеризовать функцией $W(x, p, x_0)$. Эта функция есть вероятность того, что мезон, наблюдаемый на высоте x с импульсом p , родился на высоте x_0 .

При вычислении этой функции надо принимать во внимание два фактора: во-первых, интенсивность генерации, которая задается $F(x_0, p_0)$, во-вторых, распад μ -мезонов. До места наблюдения, не распавшись, дойдет лишь часть мезонов, рожденных на высоте x_0 .

Отношение числа нераспавшихся мезонов к их общему числу равно

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\tau_\mu} \int \sqrt{1 - \beta^2} dt \right\} = \exp \left\{ -\frac{m_\mu}{\tau_\mu} \int \frac{dx}{p} \right\}.$$

Таким образом окончательно имеем

$$W(x, p, x_0) = F(x_0, p_0) \exp \left\{ -\frac{m_\mu}{\tau_\mu} \int \frac{dx}{p} \right\} \frac{dp_0}{dp}. \quad (2)$$

Последний множитель дает отношение интервалов импульсов при генерации и в месте наблюдения. Функция $W(x, p, x_0)$ обладает следующим свойством:

$$\int_x^\infty W(x, p, x_0) dx_0 = i(x, p). \quad (3)$$

Это свойство дает указания о виде функции $W(x, p, x_0)$ в тех областях, где мы не знаем спектра генерации и не можем непосредственно вычислить $W(x, p, x_0)$.

На рис. 3 приведены графики W/i для $x = 0$, $x = 3,5 \text{ км}$ и $p = 2$; 4 и $10 \cdot 10^8 \text{ eV/c}$.

Знание функции W необходимо при анализе восточно-западной асимметрии μ -мезонов.

4. Найдем теперь функцию распределения π -мезонов в атмосфере. Если считать, что μ -мезоны образуются главным образом в результате

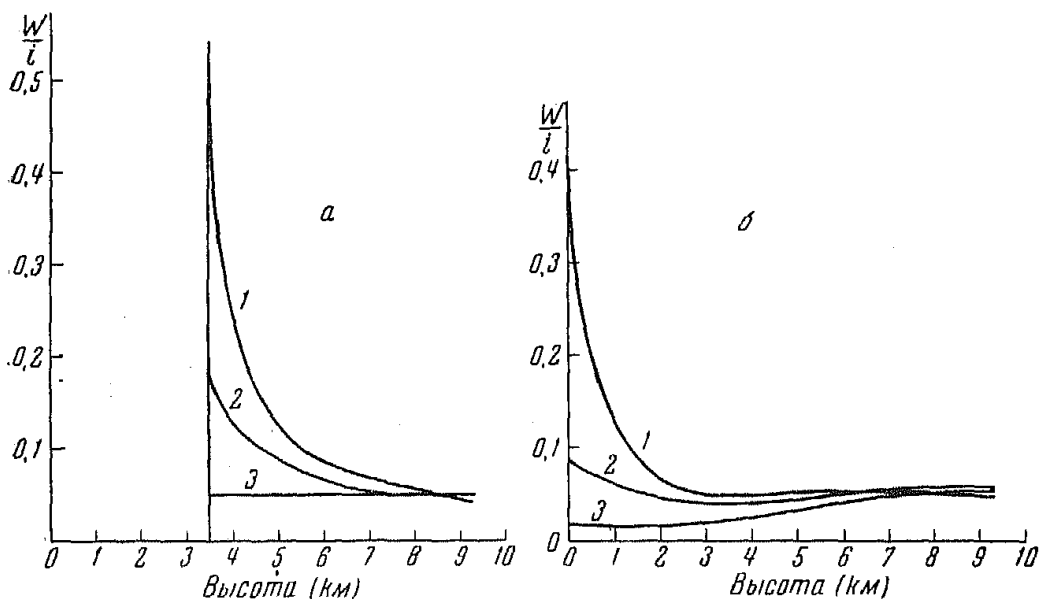


Рис. 3. Высота генерации μ -мезонов. $a - x = 3,5$ км, $b - x = 0$ (на уровне моря); 1 — $p = 2$, 2 — $p = 4$, 3 — $p = 10 \cdot 10^8$ eV/c

распада π -мезонов, то из найденного спектра генерации можно получить воздушный спектр π -мезонов.

В системе покоя π -мезона образующийся μ -мезон вылетает с равной вероятностью в любом направлении с импульсом $P \sim 30$ MeV/c. В релятивистской области в первом приближении можно пренебречь связанным с этим разбросом импульсов μ -мезонов в лабораторной системе, полагая $p_\mu = \frac{m_\mu}{m_\pi} p$. Приравнивая число образующихся μ -мезонов с импульсом p числу распадов тех π -мезонов, которые обладают импульсом $\frac{m_\pi}{m_\mu} p$, получим

$$\frac{V \sqrt{1 - (v^2/c^2)}}{\tau_\pi} f_\pi \left(x, \frac{m_\pi}{m_\mu} p \right) \frac{m_\pi}{m_\mu} F(x, p). \quad (4)$$

Для проведения точных расчетов следует прежде всего воспользоваться малостью угла раствора конуса, внутри которого может вылететь μ -мезон в лабораторной системе. Действительно, максимальный угол вылета μ -мезона $\theta \sim \frac{P}{m_\mu c} \frac{m_\pi c}{p'} \sim \frac{0,3 m_\pi c}{p'}$, где P — импульс μ -мезона в системе покоя π -мезона, а p' — импульс π -мезона в лабораторной системе. При $p' \sim 4 \cdot 10^8$ eV/c, $\theta \sim 5^\circ$ и уменьшается с увеличением p' . Эта оценка показывает достаточность одномерного приближения. Нетрудно убедиться в том, что разброс импульсов по абсолютной величине более существенен. В самом деле, между энергиями и импульсами мезонов имеют место следующие соотношения:

$$m_\pi c^2 E = \mathcal{E} E' + c^2 P p' \cos \vartheta, \quad (5)$$

$$m_\pi c^2 p = \mathcal{E} p' + P E' \cos \vartheta, \quad (6)$$

где p' , E' — импульс и энергия π -мезона в лабораторной системе, а P , $\mathcal{E}$ и ϑ — импульс, энергия и угол вылета μ -мезона в системе

покоя π -мезона. Из (6) видно, что пределы, в которых заключен импульс μ -мезона, равны

$$p = \frac{\mathcal{E}}{m_{\pi}c^2} p' \pm \frac{P}{m_{\pi}c^2} E',$$

откуда следует, что $\Delta p/p \sim P/\mathcal{E} \sim 0,3$. Это отношение остается постоянным и при увеличении p' .

Проведем расчеты, учитывающие этот разброс импульсов. Из (5) для вероятности вылета получаем выражение

$$\frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{m_{\pi}c^2 p dp}{2PEp'}.$$

Число π -мезонов с импульсом p' , распавшихся за единицу времени, равно

$$\Phi(x, p') = \frac{V\sqrt{1-v'^2/c^2}}{\tau_{\pi}} f_{\pi}(x, p'). \quad (8)$$

Приравняем теперь число π -мезонов, генерирующих μ -мезоны в интервале импульсов $p, p + dp$, функции генерации μ -мезонов

$$\int \left\{ \Phi(x, p') \frac{m_{\pi}c^2 p dp}{2PEp'} \right\} dp' = F(x, p) dp, \quad (9)$$

откуда

$$F(x, p) = \frac{pm_{\pi}^2c^4}{2EP\tau_{\pi}} \int_{p'_{\min}}^{p'_{\max}} f_{\pi}(x, p') \frac{dp'}{E'p'}. \quad (10)$$

Интегрирование производится в пределах от

$$p'_{\min} = \frac{m_{\pi}\mathcal{E}}{m_{\mu}^2c^2} \left(p - E \frac{P}{\mathcal{E}} \right) \text{ до } p'_{\max} = \frac{m_{\pi}\mathcal{E}}{m_{\mu}^2c^2} \left(p + E \frac{P}{\mathcal{E}} \right).$$

Интегрированием учитывается то обстоятельство, что μ -мезон данной энергии может образоваться от распада π -мезонов в некотором интервале энергий за счет разных углов вылета μ -мезона в системе покоя π -мезона.

Решение этого уравнения последовательными приближениями показывает, что уже первое приближение (4) дает достаточную точность. Графики воздушного спектра π -мезонов, полученные таким образом, приведены на рис. 4.

Приведенный расчет спектра π -мезонов сделан в предположении, что главным механизмом образования μ -мезонов является распад π -мезонов.

В последнее время получены указания нато, что при ядерных столкновениях нуклонов, имеющих энергию, превышающую $50 \cdot 10^9$ eV, образуются χ -частицы в числе, сравнимом с числом π -мезонов. χ -частицы, являясь нестабильными частицами, имеют в числе продуктов распада μ -мезоны^[4, 5]. Однако преобладающим процессом, приводящим к образованию мезонов в рассматриваемой нами области энергий, являются звезды от нуклонов с энергиями меньшими 10^{10} eV, в которых рождаются преимущественно π -мезоны. Поэтому полученный спектр π -мезонов не может существенно отличаться от истинного за счет

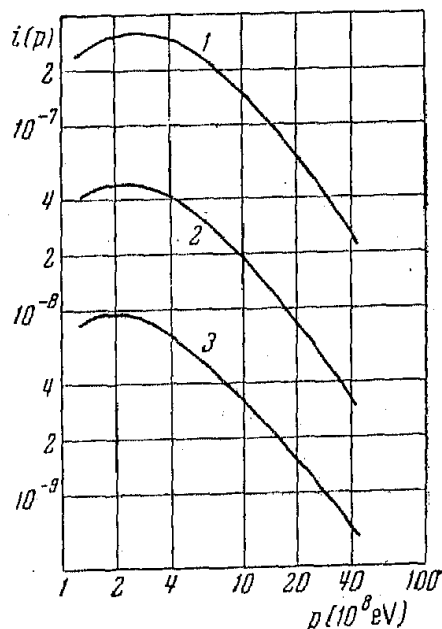


Рис. 4. Спектр π -мезонов в атмосфере. 1 — $x = 9,3$; 2 — $x = 3,5$; 3 — $x = 0$ км. $i(p)$ в $\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1} \text{стерад}^{-1} (\text{MeV}/c)^{-1}$

процесса π — μ -распада. Полученные значения f_π являются во всяком случае, верхней границей числа π -мезонов в атмосфере.

5. Нетрудно видеть, что из данных о воздушном спектре π -мезонов можно получить сведения о генерации π -мезонов космическими лучами в легком конденсированном веществе. Так как π -мезоны обладают малым временем жизни и в рассматриваемом интервале энергий распадаются по прохождении пути в несколько десятков метров, основными процессами, происходящими с ними в атмосфере, будут генерация и распад. Действительно, ядерные взаимодействия могут стать существенными при прохождении толщи атмосферы порядка и

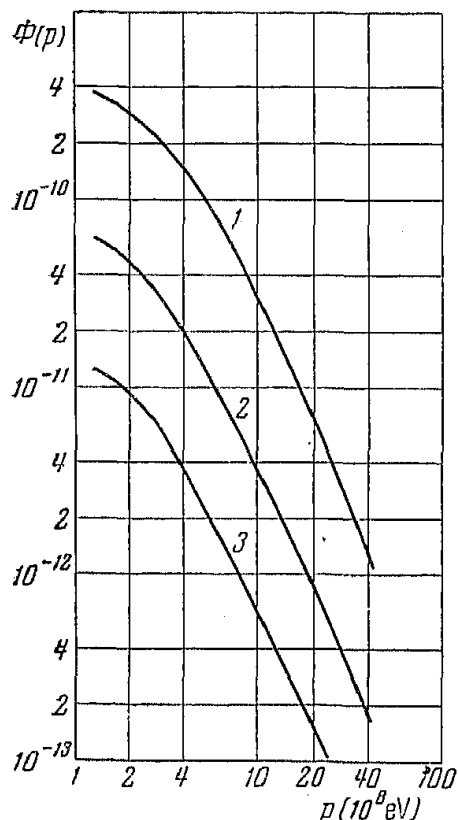


Рис. 5. Спектр генерации π -мезонов. Остаточное давление атмосферы 1—300, 2—670, 3—1033 г/см². 1— $x=9,3$; 2— $x=3,5$; 3— $x=0$ км. $\Phi(p)$ в см⁻³сек⁻¹стерад⁻¹(MeV/c)⁻¹

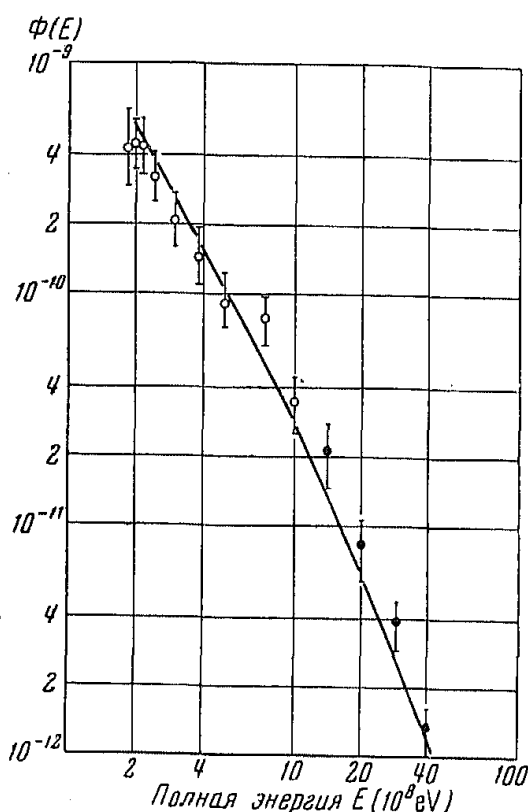


Рис. 6. Сравнение спектра генерации π -мезонов в воздухе с данными, полученными с фотоэмульсиями. $\Phi(E)$ в см⁻³сек⁻¹стерад⁻¹ MeV⁻¹

больше ядерного пробега (60 г/см²), что соответствует $\sim 0,5$ км на уровне моря; с увеличением высоты эта длина возрастает. Столь же малым будет и влияние ионизационных потерь. Поэтому вплоть до энергий $\sim 100 \cdot 10^8$ eV, когда релятивистское удлинение времени делает распадный пробег сравнимым с ядерным пробегом, законно рассматривать только генерацию и распад π -мезонов. Отсюда следует, что спектр генерации и распадный спектр π -мезонов в атмосфере совпадают.

Кинетическое уравнение для π -мезонов будет совпадать с уравнением (8), где под $\Phi(x, p)$ надо теперь понимать число π -мезонов, генерируемых в единицу времени в единице объема атмосферы космическими лучами. На рис. 5 приведены результаты расчетов $\Phi(x, p)$. Разделив спектр генерации π -мезонов Φ на плотность воздуха ρ на соответствующей высоте, мы получим число π -мезонов, генерируемых космическими лучами в 1 г/см² конденсированного вещества типа воздуха. Спектр генерации π -мезонов в воздухе на высоте 9,3 км интересно сравнить (рис. 6) со спектром генерации π -мезонов в фо-

тоэмульсии, полученным в работе Камерини (см. [2], стр 24). На рис. 7 и 8 даны кривые генерации π -мезонов в конденсированном веществе и для сравнения приводятся графики интенсивности μ -мезонов.

6. Резюмируя, можно сказать, что анализ спектров и высотного хода μ -мезонов дает возможность установить: 1) спектр генерации μ -мезонов, 2) высоту генерации μ -мезонов, 3) воздушный спектр π -мезонов, 4) спектр генерации π -мезонов.

Необходимо подчеркнуть, что достоверность результатов определяется точностью исходных экспериментальных данных. Поэтому очень желательно возможно более точное экспериментальное исследование

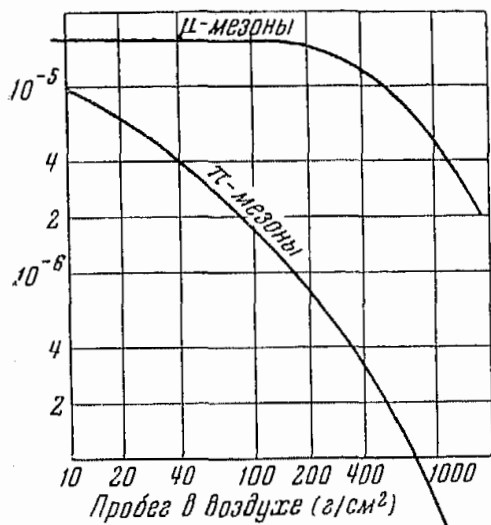


Рис. 7. Кривые интенсивности i μ -мезонов в воздухе и генерации π -мезонов в 30 г/см^2 (высота 3,5 км); i в $\text{г}^{-1} \text{сек}^{-1} \text{стерад}^{-1}$

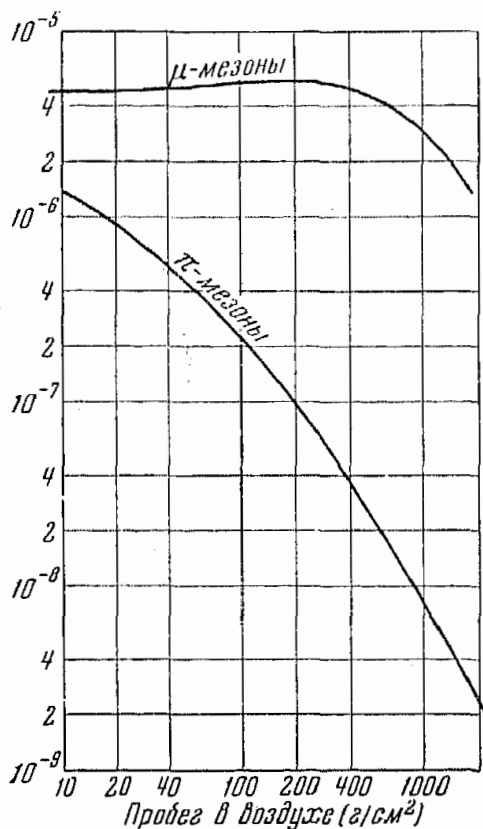


Рис. 8. Сопоставление интенсивности μ -мезонов в воздухе с генерацией π -мезонов в 30 г/см^2 (уровень моря)

дование спектров μ -мезонов на ряде высот в области импульсов от 10^8 до $5 \cdot 10^9 \text{ eV/c}$.

В заключение авторы приносят благодарность проф. А. И. Алиханяну, который обратил их внимание на рассмотренные в статье вопросы, за постоянный интерес и обсуждения работы, а также пользуются случаем принести благодарность акад. А. И. Алиханову и Л. Д. Ландау, проф. А. Б. Мигдалу, И. Я. Померанчуку и Е. Л. Фейнбергу, чьи замечания способствовали выяснению ряда вопросов.

Физический институт
Академии наук Армянской ССР

Поступила в редакцию
24 августа 1953 г.

Литература

- [1] B. Rossi, Rev. Mod. Phys., 20, 537, 1948.—[2] Progress in Cosmic Ray Physics, Amsterdam, 1952.—[3] M. Sands. Phys. Rev., 77, 180, 1950.—[4] R. R. Daniel, J. H. Davies, J. H. Mulvey, D. H. Perkins. Phil. Mag., 43, 753, 1952.—[5] R. Armenteros, K. H. Barker, C. C. Butler, A. Cachon. C. M. Vork. Phil. Mag., 4, 3 597, 1952.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТОМАСА—ФЕРМИ К ВНУТРИЯДЕРНЫМ КОЛЕБАНИЯМ

С. Г. Рыжиков

Произведен расчет собственных колебаний ядра согласно электрокапиллярной модели и вычислены собственные частоты колебаний.

Атомное ядро в настоящей работе рассматривается как совокупность нуклонов, подчиняющихся статистике Ферми—Дирака и удерживаемых в объеме ядра ядерными силами сцепления. Решение задачи производится методами «электронной гидродинамики» [1], применяемой к ядерным частицам.

Как известно, уравнение движения идеальной жидкости записывается в гидродинамике в виде

$$m \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{1}{2} m (\nabla \Phi)^2 + U + \int \frac{dp}{\rho}, \quad (1)$$

где Φ — потенциал потока, связанный со скоростью потока уравнением $v = \nabla \Phi$, U — потенциальная энергия обычного взаимодействия частиц с массой m , образующих поток, и p — давление, выраженное как функция плотности жидкости ρ . Для применения этого уравнения к частицам, подчиняющимся статистике Ферми—Дирака, зависимость давления p от плотности ρ записывается в форме

$$p = \frac{2}{3} \kappa_h \rho^{3/2} - \frac{1}{3} \kappa_a \rho^{1/2}. \quad (2)$$

Коэффициенты κ_h и κ_a равны

$$\kappa_h = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m}; \quad \kappa_a = 2\kappa_h \rho^{1/2}.$$

В формуле (2) второе слагаемое справа обусловлено обменным взаимодействием частиц, а первое — их кинетической энергией.

К уравнению (1) добавляется еще уравнение непрерывности потока

$$\partial \rho / \partial t = \operatorname{div} (\rho \nabla \Phi). \quad (3)$$

Таким образом приходим к следующей системе дифференциальных уравнений:

$$m \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{1}{2} m (\nabla \Phi)^2 + U + \frac{5}{3} \kappa_h \rho^{3/2} - \frac{4}{3} \kappa_a \rho^{1/2}, \quad (4)$$

$$\partial \rho / \partial t = \operatorname{div} (\rho \nabla \Phi). \quad (5)$$

Так как согласно электрокапиллярной модели ядра ядерные нуклоны заключены в объеме, ограниченном некоторой замкнутой поверхностью, то на этой поверхности должно иметь место уравнение

$$m \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (6)$$

где σ — поверхностное натяжение, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности, а Φ — потенциал скорости на этой поверхности. Мы будем рассматривать колебания как малые возмущения плотности ρ_0 . Соответственно этому мы будем считать Φ достаточно малым и предположим, что плотность системы определяется выражением

$$\rho = \rho_0 + \rho_1, \quad (7)$$

где ρ_1 — обозначает возмущение плотности, которое мало в сравнении с невозмущенной плотностью ρ_0 . Так как плотность ρ_0 , соответствующая невозмущенной системе, определена при условии минимума энергии невозмущенной системы, то путем разложения правой части (4) в степенной ряд по возрастающим степеням ρ_1 получаем с точностью до первой степени ρ_1 включительно

$$m \partial \Phi / \partial t = U' + Q(\rho_0) \rho_1; \quad (8)$$

$$\partial \rho_1 / \partial t = \text{div}(\rho_0 \nabla \Phi), \quad (9)$$

где $Q(\rho_0) = \frac{10}{9} \kappa_h \rho_0^{-1/2} - \frac{4}{9} \kappa_a \rho_0^{-2/3}$ и U' — изменение U благодаря наличию ρ_1 .

Для тяжелых ядер можно принять, что плотность постоянна в объеме ядра и равна ρ_0 и что этот объем ограничен сферической поверхностью радиуса $R = r_0 A^{1/3}$ (A — массовое число). Дифференцируя по t уравнение (9), получим

$$\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - \rho_0 \Delta \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0. \quad (10)$$

Применив оператор Лапласа к уравнению (8), можно исключить $\Delta \partial \Phi / \partial t$ из (10). Учитывая уравнение

$$\Delta U' - k^2 U' = 4\pi g \rho_1$$

(где g — константа связи), получим

$$\lambda^2 \omega_0^2 \Delta \rho_1 - \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} = \omega_0^2 \rho_1 - k^2 U', \quad (11)$$

где

$$\omega_0^2 = 4\pi g^2 \rho_0 / m; \quad \lambda^2 = Q(\rho_0) / m \omega_0^2 \quad (12)$$

и

$$U' = g^2 \int \frac{\rho_1(r')}{|r - r'|} e^{-k|r - r'|} (dr'). \quad (13)$$

Полученное уравнение (11) для ρ_1 есть интегро-дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка. При этом мы заранее исключили плотность ρ_e электрического заряда, включив электростатическую энергию в интеграл третьего члена левой части (11).

В дальнейшем нас будут интересовать дипольные и квадрупольные колебания. В обоих случаях положим $\rho_1 = f(r, \theta, \alpha) \sin \omega t$, где ω — собственная частота колебаний; $f(r, \theta, \alpha)$ есть функция пространственных полярных координат (r, θ, α) точек ядра, равная $F_1(r) P_1^m(\theta) e^{im\alpha}$ и $F_2(r) P_2^m(\theta) e^{im\alpha}$ для дипольных и квадрупольных колебаний соответственно. Для определения $f(r, \theta, \alpha)$ получается следующее уравнение

$$\lambda^2 \Delta f - \frac{\omega_0^2 + \omega^2}{\omega_0^2} f = \frac{1}{\omega_0^2} u'(r, \theta, \alpha), \quad (14)$$

где $u'(r, \theta, \phi)$ — коэффициент при $\sin \omega t$ в U' . Можно показать, что правая часть этого уравнения весьма мала по сравнению с другими членами того же уравнения. Действительно, в правую часть (14) входит u' , благодаря чему там появляется интеграл

$$k^2 \int \frac{f(r', \theta', \alpha')}{|r - r'|} e^{-h|r - r'|} (dr'), \quad (15)$$

где k — величина, обратная радиусу действия ядерных сил. Путем элементарной замены переменных $\mathbf{x}' = k\mathbf{r}'$; $\mathbf{x} = k\mathbf{r}$ этот интеграл превращается в

$$\int \frac{f(\mathbf{x}') e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} (d\mathbf{x}'). \quad (16)$$

Для его оценки положим, в случае дипольных колебаний

$$f(x', \theta') = F_1(x') P_1^0(\theta'), \quad (17)$$

а в случае квадрупольных колебаний

$$f(x', \theta') = F_2(x') P_2^0(\theta'). \quad (18)$$

Здесь θ' — угол между $\mathbf{r}'$ и Oz . Введем углы θ и ϑ соответственно между $\mathbf{r}$ и Oz и $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$; тогда, как известно,

$$P_l(\theta') = P_l(\theta) P_l(\vartheta) + \dots$$

Далее воспользуемся разложением $e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ в ряды по $P_l(\theta)$ при $|\mathbf{x}| > |\mathbf{x}'|$ и $|\mathbf{x}| < |\mathbf{x}'|$

$$\frac{e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(x, x') P_l(\theta'), \quad |\mathbf{x}| < |\mathbf{x}'|; \quad (19)$$

$$\frac{e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(x', x) P_l(\theta), \quad |\mathbf{x}| > |\mathbf{x}'|,$$

где

$$\overline{P}_l^2 f_l(x', x) = \int_0^\pi \frac{\exp\{-V\sqrt{x^2 + x'^2 - 2xx' \cos \theta'}\}}{V\sqrt{x^2 + x'^2 - 2xx' \cos \theta'}} P_l(\theta') d \cos \theta'.$$

Положив $V\sqrt{x^2 + x'^2 - 2xx' \cos \theta'} = \rho$ и $d \cos \theta' = \rho d\rho / xx'$, будем иметь

$$\overline{P}_l^2 f_l(x, x') = \frac{1}{xx'} \int_{|x-x'|}^{|x+x'|} e^{-\Lambda \rho} P_l \left[\arccos \frac{x^2 + x'^2 - \rho^2}{2xx'} \right] d\rho$$

при $\Lambda = 1$. В силу ортогональности $P_{l'}(\theta)$ и $P_l(\theta)$ при любых $l \neq l'$ получим

$$\begin{aligned} & \int \frac{f(r') e^{-h|r - r'|}}{|r - r'|} (dr') = \\ & = 2\pi \left[\int_0^x f_l(x, x') f(x') x'^2 dx' + \int_x^{\rho_0} f_l(x', x) f(x') x'^2 dx' \right], \end{aligned} \quad (20)$$

где $\rho_0 = kR$. Здесь $l = 1$ для дипольных колебаний и $l = 2$ для квадрупольных. Для оценки интегралов, стоящих справа в (20), поступим

следующим образом. Решим уравнение (14), отбросив правую часть, т. е. заменив ее нулем. При этом уравнение (14) сведется к уравнению

$$\frac{d^2 s}{du^2} + \frac{2}{u} \frac{ds}{du} - \frac{l(l+1)}{u^2} s = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} s, \quad (21)$$

где $u = \lambda^{-1} r$ и s есть радиальная часть функции f в (14). Зададимся случаем¹ $\omega < \omega_0$ и введем $\alpha = i \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) / \omega_0^2}$; после этого (21) сводится к уравнению Бесселя

$$\frac{d^2 s}{du^2} + \frac{2}{u} \frac{ds}{du} + \left(\alpha^2 - \frac{l(l+1)}{u^2} \right) s = 0$$

с мнимым $\alpha = i\kappa$, где $\kappa^2 = (\omega_0^2 - \omega^2) / \omega_0^2$. Тогда

$$s(u) = C \frac{J_{l+1/2}(\alpha u)}{\sqrt{\alpha u}} \text{ при } l = 1 \text{ или } 2.$$

Функции $f_l(x, x')$ и $f_l(x', x)$ можно вычислить путем элементарных интегрирований, вычисление же интеграла (20) связано с весьма кропотливыми расчетами. Однако, пользуясь известными свойствами интегральных экспонент, можно показать, что правая часть (14) меньше левой в e^{kR} раз, а так как для тяжелых ядер $kR \approx 6$, то, следовательно, можно действительно эту правую часть в (14) считать нулем. Причина этого заключается в том, что в ядре нуклоны находятся на сравнительно малых расстояниях друг от друга ($\approx k^{-1}$) и закон взаимодействия Юкавы приближается к закону Кулона, так как при таких расстояниях фактор e^{-kr} не играет особой роли. Оценим теперь величины λ и ω_0 . Для этого найдем первоначально $Q(\rho_0)$. В силу условия минимума энергии равновесного ядра будем иметь [2]

$$\rho_0 \left(\frac{2}{3} \kappa_h \rho_0^{2/3} - \frac{1}{3} \kappa_a \rho_0^{1/3} \right) = 0.$$

Следовательно, равновесная плотность нуклонов определится из равенства

$$\kappa_a = 2\kappa_h \rho_0^{1/3}.$$

Отсюда вместе с (12) получаем

$$Q(\rho_0) = \frac{2}{9} \kappa_h \rho_0^{-1/3}.$$

Заменив здесь ρ_0 через равновесный радиус нуклона из соотношения $\rho_0^{-1} = 4/3 \pi r_0^3$, будем также иметь по (12)

$$\lambda^2 = \frac{2}{9} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\kappa_h r_0}{4\pi g^2}.$$

Вместе с тем

$$\omega_0^2 = \frac{g^2}{\hbar c} \cdot \frac{3\hbar c}{m r_0^3}.$$

Рассматриваемые колебания совершенно аналогичны колебаниям упругой сферы, причем скорость распространения упругих волн дается соотношением $V = \lambda \omega_0$, а модуль упругости $E = \rho_0 V^2$.

¹ Так как ω_0 соответствует весьма жесткому участку γ -спектра.

Собственные частоты колебаний могут быть найдены из граничного условия на свободной поверхности сферы²

$$(\partial^2 \Phi / \partial r^2)_{r=R} = 0.$$

С учетом (8) оно может быть переписано в виде

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} [Q(\rho_0) \rho_1 - g \varphi_1] = 0 \text{ при } r = R, \quad (22)$$

где

$$\varphi_1 = -g \int \frac{\rho_1(r') e^{-k|r-r'|}}{|r-r'|} dr'.$$

Разложив $e^{-k|r-r'|}/|r-r'|$ по шаровым функциям, получим следующее приближенное выражение для φ_1

$$\varphi_1 = -\frac{4\pi g}{5} \sin \omega t P_2^0(\theta') \left[r^{-3} \int_0^r s r'^4 dr' + r^2 \int_r^R s \frac{dr'}{r'} \right]$$

в случае квадрупольных колебаний и

$$\varphi_1 = -\frac{4\pi g}{3} \sin \omega t P_1^0(\theta') \left[r^{-2} \int_0^r s r'^3 dr' + r \int_r^R s dr' \right]$$

в случае дипольных. Вводя вновь вместо переменной r' переменную $x' = \lambda^{-1} r'$, легко получим из (22)

$$\frac{d^2 s}{du^2} \Big|_{u=u_0} - s + \frac{12}{5u_0^5} \int_0^{u_0} s u^4 du = 0$$

для квадрупольных колебаний и

$$\frac{d^2 s}{du^2} \Big|_{u=u_0} - s + \frac{2}{u_0^4} \int_0^{u_0} s u^3 du = 0 \quad (23)$$

для дипольных. Подставив в эти уравнения

$$s(u) = C \frac{J_{l+1/2}(ixu)}{\sqrt{xu}},$$

$$x^{-1/2} J_{1/2}(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2},$$

$$x^{-1/2} J_{3/2}(x) = \frac{3}{x^2} (e^x - e^{-x}) - \left(\frac{1}{x} + \frac{3}{x^3} \right) (e^x - e^{-x}), \quad x = xu,$$

после элементарных интегрирований получим два трансцендентных уравнения для определения $x^2 = (\omega_0^2 - \omega^2)/\omega_0^2$, а следовательно, и собственных частот колебаний. Можно показать, что λ имеет порядок длины волны де-Бройля нуклонов в ядре, так что у тяжелых ядер отношение $\lambda^{-1} R \approx 6$. Ввиду этого можно пренебречь в трансцендентных уравнениях всеми членами с множителями e^{-x_0} , где $x_0 = xu_0$, и тогда получим, что для дипольных колебаний $x^2 \approx 2/3$, а для квадрупольных $x^2 \approx 3/5$, т. е. в первом случае $\omega = \omega_0/\sqrt{3}$, а во втором

² Это условие соответствует максимуму скорости колебаний на свободной поверхности.

$\omega = \sqrt{2/5} \omega_0$. Оценим теперь величину ω_0 . Поскольку константа связи g вошла ввиду рассмотрения обычных ядерных сил, то приняв, что $g^2 = 1/6 \hbar c$, получим из (23) (при $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-13}$ см и $m = 1,65 \cdot 10^{-24}$ г) $\omega_0 = 3 \cdot 10^{22}$ сек $^{-1}$ или $\hbar \omega_0 = 28 \text{ MeV}$ ³. Таким образом частоты «упругих» колебаний ядра лежат в весьма жестком участке γ -спектра. Частоты этого участка значительно превышают те частоты, которые имеют γ -спектры естественных радиоактивных ядер (2 MeV). Полученный результат качественно совпадает с тем, который был ранее найден весьма грубым путем в [3].

Перейдем теперь к поверхностным колебаниям ядра. Для этого используем граничные условия (6) (при $r = R$), положив

$$\Phi(R) = \Phi(0, a) e^{i\omega t},$$

где

$$\Phi = \Phi_0 P_l^m(0) e^{ima}.$$

Свободная поверхность выражается уравнением:

$$r = R_0 + a_{lm} P_l^m(0) e^{ima}.$$

Далее, в правой части (6) кривизну R^{-1} возмущенной поверхности следует заменить суммой $R_1^{-1} + R_2^{-1}$, где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны. Частоты поверхностных колебаний вычисляются в гидродинамике [4] в связи с капиллярными волнами на поверхности сферической капли жидкости. В результате получается известная формула Релея для собственных частот поверхностных колебаний

$$\omega = \sqrt{(\sigma/\rho_m) l(l-1)(l+2)}, \quad l \geq 2.$$

Эта формула применялась Френкелем [5] к капиллярным колебаниям тяжелых ядер, и было показано качественное согласие расчета с эмпирическими данными о частотах γ -лучей естественных радиоактивных элементов. Таким образом расчет собственных колебаний ядер приводит к наличию «упругих» объемных колебаний и поверхностных капиллярных колебаний. Частоты первых лежат в области 15 MeV, а вторых — в области 1,5 MeV. Найденные нами частоты дипольных колебаний обнаруживаются в явлении селективного поглощения γ -лучей тяжелыми ядрами [6].

В связи с теорией нуклонных оболочек возникает вопрос о правомочности применения капельно-жидкой модели ядер. Однако в том участке γ -спектра, к которому относятся наши расчеты, оболочечная структура ядра не может играть существенную роль [7], так как энергия возбуждения «упругих» колебаний (порядка 15 MeV) лежит значительно выше энергий возбуждения [8] вращательных уровней, обусловливаемых нуклонными оболочками.

Институт физики
Академии наук Латвийской ССР

Поступила в редакцию
4 октября 1952 г.

Литература

- [1] П. Гомбаш. Статистическая теория атома и ее применения, ИИЛ, 1951, стр. 171—178. — [2] П. Гомбаш, там же, стр. 89. — [3] Г. Бете. Физика ядра, ч. II, ГИТТЛ, 1948, 24—26. — [4] A. B. Basset. A Treatise on Hydrodynamics, II, Cambridge 1888, стр. 199—221, а также Г. Лемб. Гидродинамика, ОГИЗ, 1947, стр. 591. — [5] Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 641, 1939. — [6] M. Goldhaber and E. Teller. Phys. Rev, 74, 1046, 1948. — [7] V. Weisskopf. Science, 113, 101, 1951. — [8] С. Г. Рыжанов. ЖЭТФ, 24, 361, 1953.

³ Гармоникам $P_2^1(0)$ и $P_2^2(0)$ отвечают частоты с $\hbar \omega_0 \approx 32 \text{ MeV}$.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЗИТРОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ В МЕДИ И КАДМИИ

К. А. Баскова и В. М. Горбачев

Приводятся результаты сравнительных измерений поглощения моноэнергетических позитронов и электронов равных энергий в меди и кадмии. Показано, что наблюдаемое различие в поглощении позитронов и электронов равных энергий растет с увеличением порядкового номера поглотителя.

В работе Басковой и Джелепова [1] было установлено различие в поглощении моноэнергетических электронов и позитронов равных энергий. Это различие становится заметным при поглощении в тяжелых веществах. Путем сравнения полученных кривых поглощения позитронов и электронов в свинце и алюминии авторами было показано, что в свинце позитроны поглощаются слабее электронов, тогда как в алюминии они поглощаются одинаково. Настоящая работа представляет попытку выяснить зависимость обнаруженного эффекта от порядкового номера поглотителя Z . С этой целью изучены кривые поглощения моноэнергетических позитронов и электронов в кадмии ($Z = 48$) и меди ($Z = 29$). Исследование поглощения позитронов и электронов в меди представляет большой интерес еще и потому, что очень часто граничные энергии позитронов определяются из кривых поглощения электронов в меди (см., например, [2]). Сравнение кривых поглощения моноэнергетических позитронов и электронов в меди позволяет выяснить законность такого определения.

Для получения пучка моноэнергетических позитронов и электронов использовался тот же спектрометр, что и в работе [1]. Вследствие сильной зависимости формы кривых поглощения от условий эксперимента [3] сопоставление кривых возможно лишь в том случае, если они получены в строго одинаковых геометрических условиях. Условия опыта для получения кривых поглощения в данной работе совпали с условиями измерений в работе [1], что позволяет сопоставлять результаты, полученные в этих работах.

В качестве источников позитронов нами были использованы радиоактивные вещества Cu^{64} и P^{30} ; источниками электронов служили $\text{Ra}(\text{B} + \text{C} + \text{C}'')$, Cu^{64} и P^{32} . Результаты измерений поглощения позитронов и электронов различных энергий от 260 до 2440 keV в меди представлены на рис. 1, в кадмии — на рис. 2. Из кривых видно, что поглощение позитронов и электронов в меди одинаково, тогда как в кадмии позитроны поглощаются несколько слабее электронов. На рис. 3 даны кривые отношения прозрачности кадмиевых фильтров $n(\beta^+)/n(\beta^-)$ для позитронов и электронов одинаковых энергий. Как видно из рисунка, это отношение увеличивается по мере увеличения толщины фильтра. На том же рисунке изображены подобные кривые, полученные для свинца в работе [1]. Как видно из рисунка, с увеличением порядкового номера поглотителя Z различие в поглощении позитронов и электронов увеличивается.

Поглощение позитронов и электронов происходит по-разному вследствие неодинаковости процессов взаимодействия этих частиц с веществом. Оценка эффектов рассеяния позитронов и электронов на ядрах и электронах, ионизационных потерь, потерь вследствие радиационного торможения, а также аннигиляции, свойственной только позитронам, позволяет считать основной причиной, приводящей к более сильному поглощению электронов сравнительно с позитронами, большее их рассеяние на ядрах.

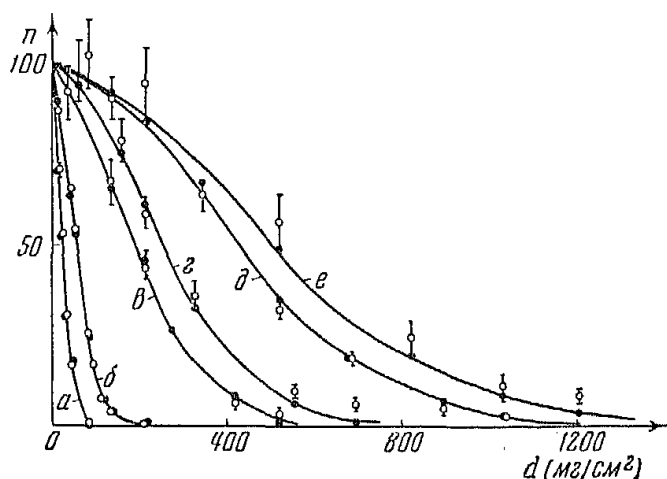


Рис. 1. Кривые поглощения в меди позитронов и электронов с энергиями: *а* — 260, *б* — 470, *в* — 990, *г* — 1460, *д* — 1950, *е* — 2460 keV; $\circ$ — позитроны, $\bullet$ — электроны; *n* — число прошедших частиц (в %); *d* — толщина фильтра

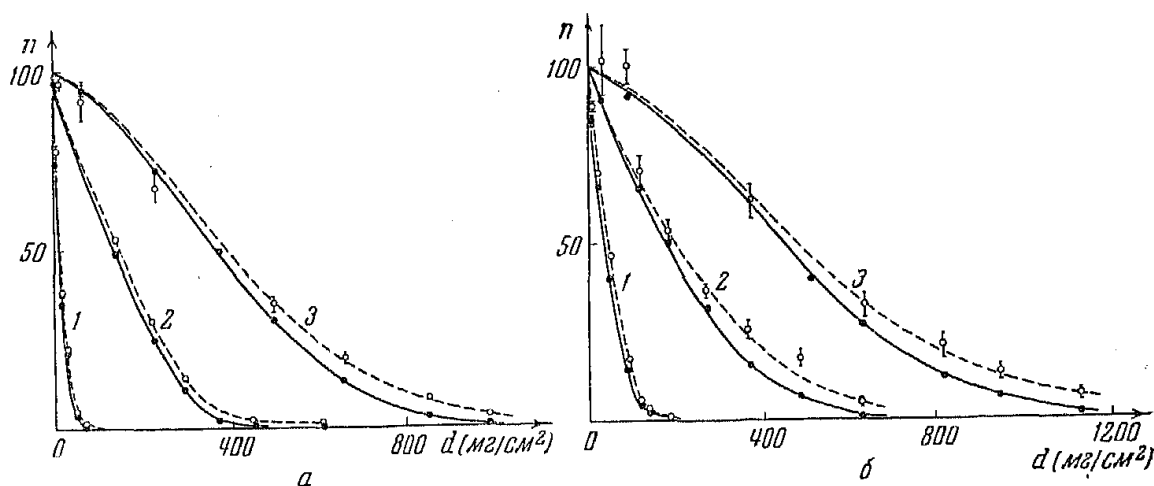


Рис. 2. Кривые поглощения в кадмии электронов (сплошные линии) и позитронов (пунктирные линии) для энергий. *а*: 1 — 260, 2 — 990, 3 — 1950 keV; *б*: 1 — 470, 2 — 1460, 3 — 2440 keV; n — число прошедших частиц (в %); *d* — толщина фильтра

Сечение рассеяния электронов в кулоновском поле ядра, определяемое из формулы Мотта [4] для случая рассеяния на легких ядрах и из точных [5] и приближенных расчетов [6] для случая рассеяния на тяжелых ядрах, оказывается существенно большим, чем для позитронов [4, 7-10]. Электроны, рассеиваясь сильнее позитронов, скорее выпадают из пучка, что приводит к более быстрому ослаблению электронного пучка в сравнении с позитронным. Различие должно увеличиваться по мере прохождения частиц через вещество, что действительно и наблюдается (рис. 3).

Представляется интересным выяснить зависимость различия в поглощении позитронов и электронов от их энергии. Для этого нужно

произвести сравнение пропускных способностей фильтров для этих частиц при какой-либо одной толщине поглотителя. Однако простое сравнение не дает еще правильной зависимости от энергии. Дело в том, что данная толщина поглотителя соответствует началу кривой поглощения частиц больших энергий и концу кривой для частиц

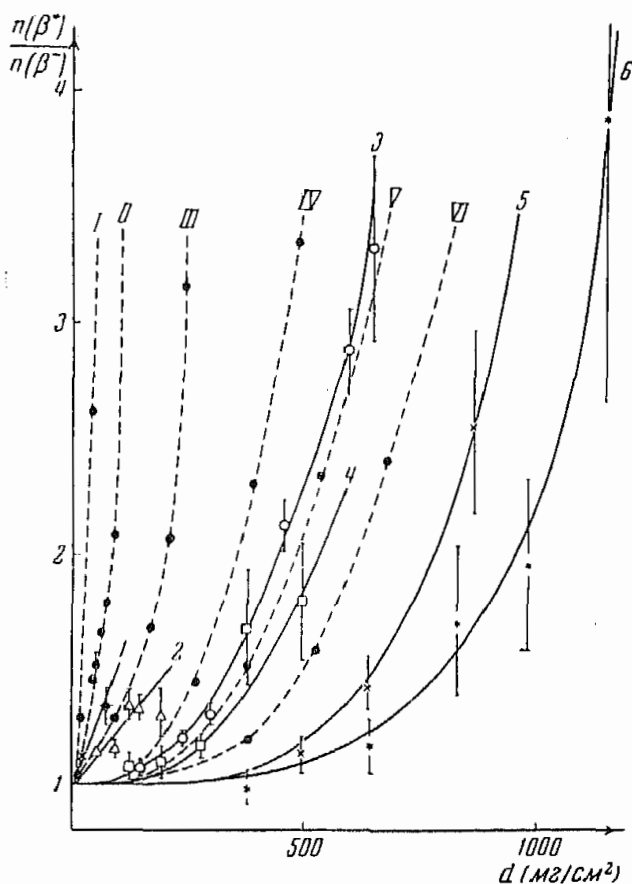


Рис. 3. Отношение пропускных способностей различных кадмиевых (сплошные линии) и свинцовых (пунктирные линии) фильтров для электронов и позитронов. I и 1—260, II и 2—470, III и 3—990, IV и 4—1460, V и 5—1950, VI и 6—2460 keV

меньших энергий, где имеет место наибольшее различие. Поэтому необходимо все кривые привести к одному масштабу. Для этого толщину поглотителя выражают в единицах половинного поглощения (под толщиной половинного поглощения понимают такую толщину поглотителя, при которой пучок ослабляется в два раза).

На рис. 4 представлена зависимость отношения пропускных способностей кадмиевых фильтров от их толщины, выраженной в единицах половинного поглощения. Из рисунка видно, что различие в поглощении позитронов и электронов значительно возрастает с ростом энергии от 200 до 1460 keV. С дальнейшим увеличением энергии вплоть до 2400 keV это различие не изменяется. Различие в поглощении позитронов и электронов в свинце, которое может быть получено из кривых работы [1], практически перестает возрастать, начиная с энергии 990 keV.

Для объяснения полученной зависимости различия поглощения позитронов и электронов от энергии можно попытаться привлечь формулу Мотта. Третий член формулы Мотта, пропорциональный $\beta = v/c$, растет с энергией. В области больших энергий β меняется слабо, приближаясь к единице. Отсюда надо ожидать, что различие в рас-

сеянии позитронов и электронов, обусловленное этим членом, а следовательно, и различие в поглощении также перестает расти, начиная с некоторой энергии. Это действительно наблюдается в случае поглощения в кадмии при энергии 1460 keV, а в свинце при энергии 990 keV. Разницу между значениями энергии, после которых прекращается рост различия при поглощении позитронов и электронов в

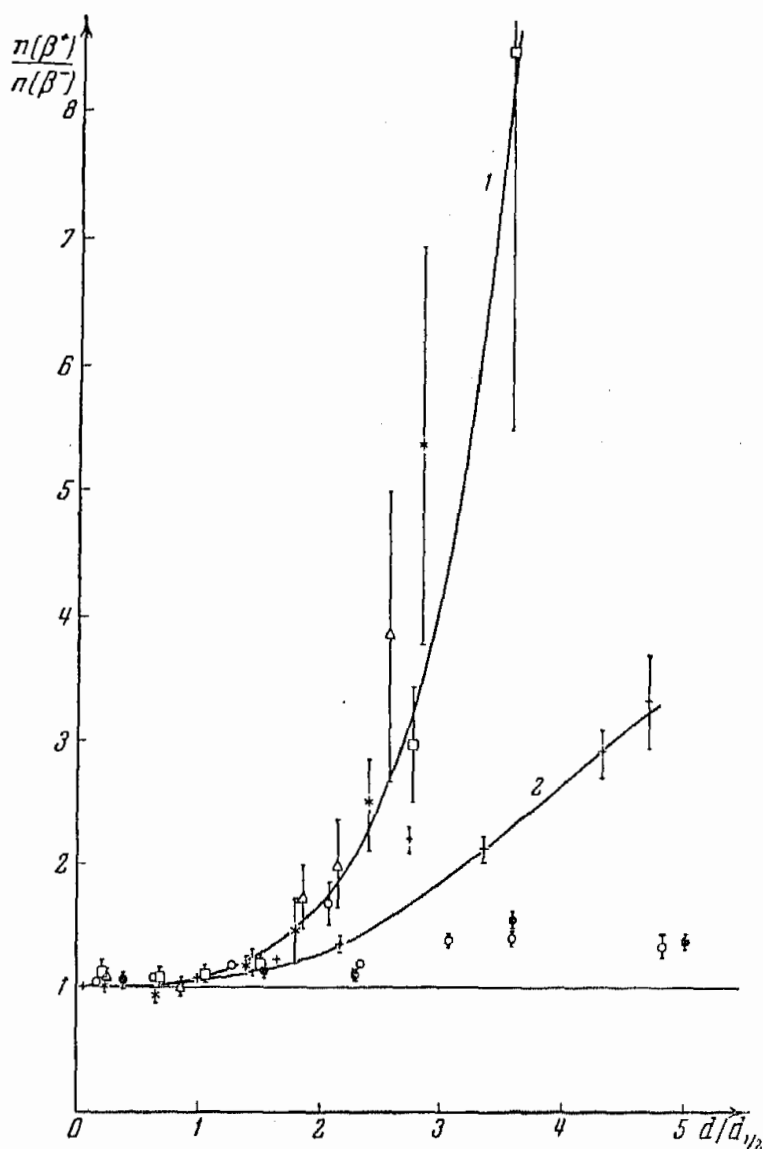


Рис. 4. Зависимость от энергии отношения пропускных способностей различных кадмиевых фильтров для позитронов и электронов. ● — 260, ○ — 470, (около прямой); + — 990, (кривая 1) □ — 1460, * — 1950, Δ — 2440 keV (кривая 2)

свинце и кадмии, объяснить с точки зрения формулы Мотта довольно трудно. Формула Мотта применима лишь к рассеянию на легких ядрах ($Z < 15$) и описывает акты однократного рассеяния, тогда как в рассматриваемом случае наибольшее различие в поглощении позитронов и электронов наблюдается при больших толщинах поглотителя, где многократное рассеяние уже переходит в диффузное. Поэтому, исходя из формулы Мотта, повидимому, можно объяснить лишь общую тенденцию роста различия в поглощении позитронов и электронов с энергией.

В настоящей работе подтверждено, что позитроны в тяжелых веществах поглощаются заметно слабее электронов. Различие в поглощении позитронов и электронов увеличивается с порядковым номером поглотителя Z . В легких веществах (медь) поглощение позитронов и электронов происходит практически одинаково, следовательно, представляется вполне законным пользоваться кривыми поглощения электронов в меди при определении граничных энергий позитронов.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
16 апреля 1953 г.

Литература

- [1] К. А. Баскова, Б. С. Желепов. ДАН СССР, 77, 1001, 1951.—
[2] И. П. Селинов. Атомные ядра и ядерные превращения, ГИТТЛ, М.—Л. 1951.— [3] C. Eddy. Proc. Cambr. Phil. Soc., 25, 50, 1929.— [4] Мотт, Месси, Теория атомных столкновений, ИИЛ, М., 1951.— [5] J. Bartlett a. R. Watson. Proc. Amer. Acad., 59, 281, 1951.— [6] W. McKinley a. H. Feshbach. Phys. Rev., 74, 1759, 1948.— [7] H. Yaday. Proc Phys. Soc., A, 65, 672, 1952.— [8] H. Massey. Proc. Roy. Soc., A, 181, 14, 1942.— [9] E. Gunnensen. Austral. Journ. Sci. Res., A, 5, 258, 1952.— [10] H. Feshbach. Phys. Rev., 88, 295, 1952.
-

ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ

А. П. Иванов

Теоретически рассмотрен вопрос о зависимости интенсивности люминесценции порошкообразных люминофоров от степени дисперсности, связующей среды и толщины люминесцирующего слоя. На основании предположения, что поглощение, рассеяние и излучение суть непрерывные функции толщины слоя, получены выражения для интенсивности люминесценции слоя со стороны возбуждения и с противоположной стороны. Произведен анализ полученных формул и рассмотрен вопрос об оптимальных толщинах люминесцирующего слоя.

Порошки люминофоров, часто используемые для светотехнических целей, представляют собой мелкодисперсные системы. Наличие неоднородностей в таких системах обуславливает рассеяние как светового потока, возбуждающего люминесценцию, так и самого света люминесценции. Характер рассеяния в этих объектах зависит, помимо условий освещения, от свойств самой среды, т. е. от степени дисперсности, связующего вещества, толщины слоя и т. д. Поэтому условия распространения светового потока, возбуждающего люминесценцию, определяются, в основном, этими факторами, и, следовательно, интенсивность люминесценции зависит не только от свойств самого вещества люминофора (например, энергетического выхода), но и от структурных свойств всей среды. Изучение интенсивности люминесценции твердых люминофоров, находящихся в порошкообразном состоянии, представляет поэтому большой теоретический и практический интерес. Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению этой задачи.

Предположим, что люминесцирующий светорассеивающий слой состоит из совокупности большого числа зерен одинаковых размеров, равномерно заполняющих пространство между двумя параллельными бесконечно протяженными плоскостями. Будем рассматривать тот случай, когда связующая среда отсутствует, т. е. зерна находятся в пустоте¹. Примем, что число зерен в единице объема настолько велико, что можно считать рассеяние и поглощение непрерывными функциями толщины слоя². Тогда применимы результаты, полученные методами исчисления бесконечно-малых.

Пусть для возбуждения люминесценции горизонтально расположенный слой равномерно освещен сверху диффузным монохроматическим потоком, создающим на поверхности освещенность, условно равную единице. Рассеиваясь на неоднородностях, свет разбрасывается во все стороны. Поэтому, если мысленно выделить внутри слоя плоскость, парал-

¹ Это условие несколько ограничивает применимость полученных нами формул, ибо в большинстве случаев люминесцирующий порошок находится в связующей среде с показателем преломления, отличным от единицы. Поэтому для точных количественных данных необходимо учитывать отражение и преломление на граничных плоскостях слоя. Но в случае, когда коэффициент отражения от границ раздела для света, падающего изнутри слоя, значительно меньше единицы, можно использовать полученные нами результаты для расчета интенсивности реальных люминесцирующих слоев.

² Несмотря на такое условие, все же число частиц в единице объема много меньше $1/\lambda^3$, где λ — длина волны света.

лельную плоскостям, ограничивающим толщину слоя x_0 , то она будет освещена потоками, падающими на нее сверху и снизу (рис. 1). Пусть освещенность сверху E_1 , освещенность снизу E_2 . Условия изменения E_1 и E_2 с толщиной будут определяться поглотительными и рассеивательными свойствами данной среды. Рассмотрим бесконечно тонкий плоскопараллельный слой толщины dx , расположенный внутри светорассеивающего объекта. Коэффициент отражения $r(dx)$ и коэффициент пропускания $t(dx)$ этого бесконечно тонкого слоя соответственно равны

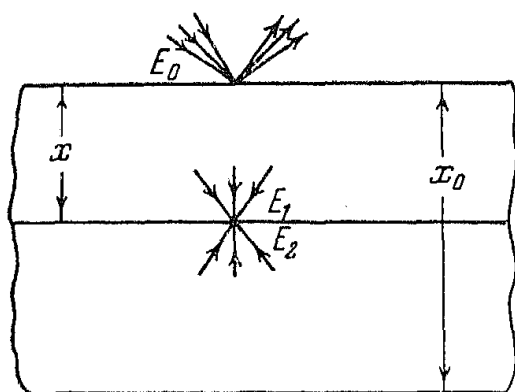


Рис. 1

$r(dx) = sdx$; $t(dx) = 1 - (s + k)dx$.

Здесь s — константа рассеяния, характеризующая поток, отраженный

бесконечно тонким слоем навстречу падающему потоку; k — константа поглощения³.

Вообще говоря, эти две константы зависят как от свойств светорассеивающего вещества, так и от пространственного распределения светового потока, падающего на рассматриваемый тонкий слой. Если принять, что структура данного объекта не изменяется с толщиной и падающий диффузный свет остается вполне диффузным внутри светорассеивающей среды, то константы s и k не зависят ни от того, с какой стороны падает свет, ни от глубины, на которой расположен рассматриваемый слой. Исходя из таких предпосылок, Гершун [2] получил дифференциальные уравнения, решение которых дало следующие значения для E_1 и E_2 :

$$E_1(x) = \frac{\text{sh}[L(x_0 - x) - \ln R]}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}; \quad E_2(x) = \frac{\text{sh} L(x_0 - x)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}. \quad (2)$$

Здесь L — постоянная, связанная с константами рассеяния s и поглощения k элементарного слоя dx соотношением $L = \sqrt{k^2 + 2ks}$; R — коэффициент отражения бесконечно толстого слоя ($x_0 = \infty$) — также является функцией s и k :

$$R = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\frac{k}{s}}. \quad (3)$$

За счет поглощения рассеянного света рассматриваемый нами слой будет люминесцировать. Свет люминесценции, выходящий из слоя вверх и вниз, будет состоять из совокупности потоков, приходящих с разных глубин, в разной степени рассеянных и, следовательно, ослабленных. Наша задача заключается в определении интенсивности люминесценции, выходящей из слоя вверх и вниз.

Для бесконечно тонкого слоя толщины dx , находящегося на глубине x , можно написать

$$dI = Ck_a(E_1 + E_2)dx,$$

где dI — спектральная плотность лучистого потока, излученного слоем dx с единицы поверхности, k_a — константа активного поглощения люминофора, т. е. поглощения, приводящего к свечению вещества,

$$C = I / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I d\lambda.$$

³ Такая характеристика отраженного и пропущенного потоков слоем dx через константу рассеяния s и константу поглощения k впервые введена Шустером [1].

или, выражая dI через энергетический выход B_0 и константу полного поглощения k ,

$$dI = Ck B_0 (E_1 + E_2) dx.$$

Практически в большинстве случаев спектр излучения твердых люминофоров лежит вне полосы поглощения, т. е. в люминофоре свет люминесценции не поглощается, а только рассеивается. Его рассеяние в слое мы будем характеризовать константой s . Для простоты расчета положим, что каждый бесконечно тонкий слой излучает вверх и вниз равные по величине потоки. Пусть $I_1(x)$ и $I_2(x)$ — соответственно спектральные плотности световых потоков, падающих сверху и снизу на горизонтальную плоскость, расположенную на глубине x (рис. 2). Рассмотрим световой баланс бесконечно тонкого слоя толщины dx , ограниченного плоскостями x и $x + dx$. Имеем следующие соотношения (рис. 2):

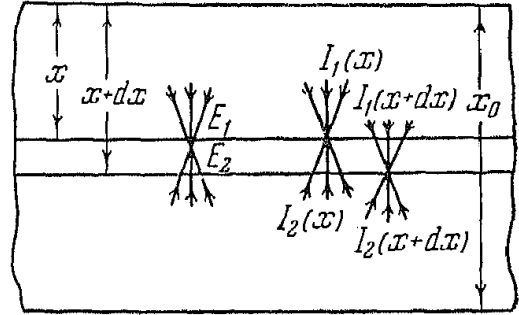


Рис. 2

$$\begin{aligned} I_1(x + dx) &= t(dx) I_1(x) + r(dx) I_2(x + dx) + \frac{1}{2} Ck B_0 (E_1 + E_2) dx, \\ I_2(x) &= t(dx) I_2(x + dx) + r(dx) I_1(x) + \frac{1}{2} Ck B_0 (E_1 + E_2) dx. \end{aligned} \quad (4)$$

Ввиду того что $r(dx) = s'dx$; $t(dx) = 1 - s'dx$, преобразовывая соотношения (4) и подставляя значения коэффициентов отражения и пропускания, получаем

$$\begin{aligned} dI_1/dx &= -s'I_1 + s'I_2 + \frac{1}{2} Ck B_0 (E_1 + E_2), \\ dI_2/dx &= -s'I_1 + s'I_2 - \frac{1}{2} Ck B_0 (E_1 + E_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Дифференцируя (5), имеем

$$\begin{aligned} \frac{d^2 I_1}{dx^2} &= -Cs'k B_0 (E_1 + E_2) + \frac{1}{2} Ck B_0 \left(\frac{dE_1}{dx} + \frac{dE_2}{dx} \right), \\ \frac{d^2 I_2}{dx^2} &= -Cs'k B_0 (E_1 + E_2) - \frac{1}{2} Ck B_0 \left(\frac{dE_1}{dx} + \frac{dE_2}{dx} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Решением полученных уравнений будет

$$\begin{aligned} I_1 &= A_1 x + B_1 - \frac{Ck B_0}{2L} \frac{\text{ch}[L(x_0 - x) - \ln R] + \text{ch} L(x_0 - x)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} - \\ &\quad - \frac{Cs'k B_0}{L^2} \frac{\text{sh}[L(x_0 - x) - \ln R] + \text{sh} L(x_0 - x)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} I_2 &= A_2 x + B_2 + \frac{Ck B_0}{2L} \frac{\text{ch}[L(x_0 - x) - \ln R] + \text{ch} L(x_0 - x)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} - \\ &\quad - \frac{Cs'k B_0}{L^2} \frac{\text{sh}[L(x_0 - x) - \ln R] + \text{sh} L(x_0 - x)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Постоянные A_1, A_2, B_1, B_2 определяются из граничных условий:

$$I_1(0) = 0; \quad I_2(x_0) = 0$$

с использованием уравнений (5).

Полагая $x=0$, получаем из (8) спектральную плотность потока люминесценции, вышедшего навстречу возбуждающему свету; полагая $x=x_0$, получаем из (7) спектральную плотность потока люминесценции, вышедшего в противоположную сторону. Эти спектральные плотности будут

$$I_2(0) = \frac{CkB_9}{L(1+x_0s')} \left[\frac{s'}{L} \frac{\text{sh}(-\ln R) - \text{sh} Lx_0 - \text{sh}(Lx_0 - \ln R)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} - \frac{1}{2} \frac{\text{ch}(-\ln R) + 1}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} \right] + \frac{CkB_9(1+2x_0s')}{2L(1+x_0s')} \frac{\text{ch}(Lx_0 - \ln R) + \text{ch} Lx_0}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}; \quad (9)$$

$$I_1(x_0) = \frac{CkB_9}{L(1+x_0s')} \left[\frac{s'}{L} \frac{\text{sh}(Lx_0 - \ln R) + \text{sh} Lx_0 - \text{sh}(-\ln R)}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} + \frac{1}{2} \frac{\text{ch}(Lx_0 - \ln R) + \text{ch} Lx_0}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)} \right] - \frac{CkB_9(1+2x_0s')}{2L(1+x_0s')} \frac{\text{ch}(-\ln R) + 1}{\text{sh}(Lx_0 - \ln R)}. \quad (10)$$

Как видно из (9) и (10), интенсивность люминесценции определяется параметрами B_9, x_0, s, s', k . Если практическое определение энергетического выхода и толщины люминесцирующего слоя не представляет больших затруднений, то точное изучение констант рассеяния и поглощения сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Поэтому для определения этих констант приходится пользоваться приближенными формулами, которые при определенных условиях хорошо передают рассеивательные и поглощательные свойства вещества.

Как мы уже указывали, коэффициент отражения от бесконечно тонкого слоя может быть представлен в виде $r(dx) = sdx$. С другой стороны, он равен коэффициенту отражения от одного зерна, умноженному на число зерен, приходящихся на толщину слоя dx . Поэтому, если коэффициент отражения от зерна равен ρ , линейный размер зерна l и коэффициент упаковки c , то $r(dx) = cr(dx/l)$. В первом приближении $\rho = 2r$, где r — коэффициент отражения от поверхности зерна. Следовательно

$$s = 2cr/l.$$

Поглощенная слоем dx энергия характеризуется выражением kdx . Гершун [3] показал, что для тонких слоев коэффициент пропускания при диффузном освещении равен $1 - 2k_Bx$, где k_B — показатель поглощения, входящий в формулу Бугера, по которой определяется ослабление света в поглощающей нерассеивающей среде. Таким образом $kdx = 2k_Bcdx$, т. е.

$$k = 2k_Bc.$$

Бодо [4], рассматривая светорассеивающий объект как совокупность бесконечно большого числа слоев, толщины которых определяются размерами зерен, пришел к выводу, что коэффициент отражения такого объекта зависит от коэффициента отражения от поверхности r элементарного слоя и величины $k_B l$ (k_B — показатель поглощения зерна, l характеризует эффективный размер зерна)⁴. В расчете он

⁴ Полученная Бодо формула для коэффициента отражения от стопы плоскопараллельных нерассеивающих пластинок была выведена еще Стоксом [5], правда, в несколько ином виде.

полагал, что $r = ((n-1)/(n+1))^2$, и при таком, казалось бы, грубом приближении получил хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Гуревич [6] в своей теории мутных сред исходил из иных представлений. Считая, что поглощение и рассеяние суть непрерывные функции толщины слоя, он составил дифференциальные уравнения, решение которых давало выражения для коэффициентов отражения и пропускания как функции констант рассеяния и поглощения. Ввиду того что коэффициент отражения бесконечно толстого слоя зависит только от отношения констант поглощения и рассеяния, Гуревич полагал это отношение равным $k_B l / 2r$ и получил полное согласие с данными Бодо.

В нашем случае константы рассеяния и поглощения те же самые, что и у Гуревича. Принимая поэтому s и s' равными $2cr/l$, а константу поглощения равной $2ck_B$, можно определить $I_1(x_0)$ и $I_2(0)$ в зависимости от r, l, k_B, c, B_0 .

Рассмотрим некоторые частные случаи полученных нами формул.

1. Нерассеивающая люминесцирующая среда ($s = s' = 0$). При этих условиях

$$\begin{aligned} I_2(0) &= \frac{CB_0}{2}(1 - e^{-kx_0}), \\ I_1(x_0) &= \frac{CB_0}{2}(1 - e^{-kx_0}). \end{aligned} \quad (11)$$

В данном простейшем случае можно учесть частичное перекрытие полос поглощения и излучения, что имеет место, например, в растворах. Решая такую задачу без учета многократных отражений и полагая $s = s' = 0$, получаем

$$\begin{aligned} I_2(0) &= \frac{Ck_B}{2(k + k_n)} [1 - \exp\{-(k + k_n)x_0\}], \\ I_1(x_0) &= \frac{Ck_B}{2(k + k_n)} [\exp\{-k_n x_0\} - \exp\{-kx_0\}], \end{aligned} \quad (12)$$

где k_n — показатель поглощения излучаемой длины волны.

2. Толщина люминесцирующего светорассеивающего слоя равна бесконечности ($x_0 = \infty$). При этом выражение (9) приобретает вид:

$$I_2(0) = CB_0(1 - R) = CB_0 \left[\sqrt{\left(\frac{k}{s}\right)^2 + 2\frac{k}{s}} - \frac{k}{s} \right]. \quad (13)$$

Как видно из формулы (13), интенсивность люминесценции бесконечно толстого слоя зависит только от коэффициента отражения падающего на люминофор светового потока и энергетического выхода. Поэтому, как и R , она зависит не от k и s в отдельности, а только от отношения k/s .

При больших значениях k/s из (13) получаем

$$I_2(0) = CB_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{s}{k} \right)^2 \right].$$

Отсюда следует, что при подобных условиях интенсивность люминесценции мало зависит от отношения s/k . Этот вывод оказывается правильным и для слоев конечной толщины.

Представляет также интерес по полученным соотношениям (9) и (10) определить толщину слоя, при которой интенсивность люминесценции наибольшая. Для потока, излученного навстречу возбуждаю-

щему свету, эта толщина равна бесконечности; для потока, излученного в противоположную сторону, из-за сложности формулы (10) нам не удалось найти аналитическое выражение оптимальной толщины слоя, но данная задача с успехом решается табличным методом. На рис. 3 приведены кривые для $I_1(x_0)$ (кривая 1) и $I_2(0)$ (кривая 2) в зависимости от толщины люминесцирующего слоя. Эти кривые

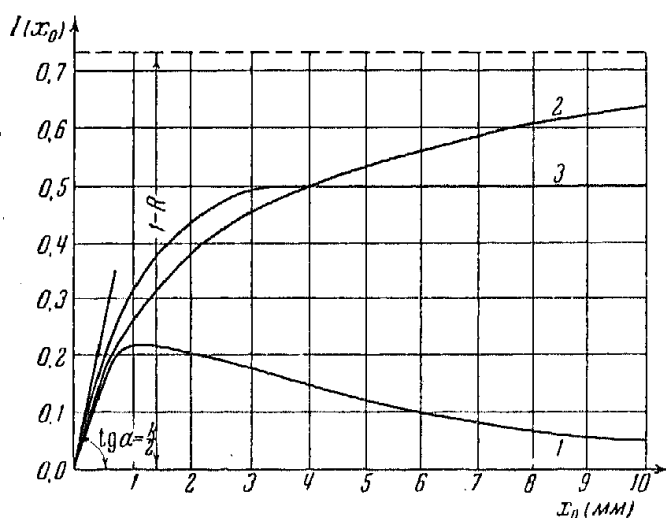


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции от толщины слоя. 1 — $I_1(x_0)$, $s=1$; $k=1$; 2 — $I_2(0)$, $s=1$, $k=1$; 3 — $I_1(x_0) = I_2(0)$, $s=0$, $k=1$

построены для определенных значений констант слоя: $l=0,1$ мм, $k=1$ мм⁻¹, $r=0,05$.

Одновременно с этим рассмотрен случай, когда константа рассеяния равна нулю (кривая 3). Произведение CB_0 условно принято равным единице. Очевидно, с уменьшением s кривые 1 и 2 все меньше и меньше отличаются друг от друга и в пределе ($s=0$) вырождаются в кривую 3. Последняя представляет собой функцию $\frac{1}{2}(1 - e^{-kl})$ с угловым коэффициентом в начале координат, равным $k/2$. Значение углового коэффициента в начале координат для рассеивающих сред всегда меньше.

Из рисунка видно, что при $s \neq 0$, с ростом x_0 , $I_2(0)$ стремится к своему наибольшему значению $1 - R$, а $I_1(x_0)$ достигает максимума при определенном значении x_0 (в данном случае около 1 мм), а затем медленно уменьшается. Это последнее обстоятельство объясняет тот факт, что в люминесцентных лампах толщина люминесцирующего слоя может варьировать в широких пределах, не изменяя существенно образом яркости свечения.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. М. М. Гуревичу, предложившему тему и просмотревшему рукопись, а также А. В. Луизову за обсуждение результатов.

Поступила в редакцию
3 августа 1953 г.

Литература

- [1] A. Schuster, *Astrophys. Journ.*, 21, 1, 1905.— [2] А. А. Гершун, Тр. ГОИ, 11, 99, 43, 1936.— [3] А. А. Гершун, Тр. ГОИ, 4, 38, 1, 1928.— [4] Z. Bodo. *Acta Phys. Acad. Soc. Hungar*, 1, 135, 1950.— [5] G. G. Stokes. *Proc. Roy. Soc.*, 11, 545, 1864.— [6] М. М. Гуревич. Тр. ГОИ, 6, 57, 1, 1931; *Phys., ZS.*, 16, 753, 1930.

К КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ПРИ ОСВЕЩЕНИИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Э. И. Адирович и В. Г. Колотилова

Исследуется кинетика возникновения фотоэлектронов и фотодырок при освещении полупроводника с биполярной проводимостью, а также кинетика их релаксации после прекращения освещения. Для одномерного случая находится решение линеаризованной задачи в общем виде и в асимптотической записи для некоторых предельных условий. Рассматривается также стационарное распределение неравновесных носителей тока. Выясняются условия применимости линеаризованных уравнений и связь их с требованием квазинейтральности.

1. Постановка задачи

Рассмотрим полубесконечный полупроводник ($x \geq 0$), обладающий проводимостью, обусловленной примесями. Последнее означает, что термодинамически равновесные концентрации носителей тока n_{+0} и n_{-0} не равны между собой. Для определенности предполагается, что полупроводник электронный, т. е. что

$$n_{-0} \gg n_{+0}. \quad (1)$$

Рассмотрение задачи о дырочном полупроводнике

$$n_{+0} \gg n_{-0}$$

проводится совершенно аналогично.

Из условия термодинамического равновесия следует, что

$$n_{+0} n_{-0} = \frac{p}{A} = 4 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^3 e^{-\epsilon_0/hT} = 2,3 \cdot 10^{31} T^3 e^{-\epsilon_0/hT}, \quad (2)$$

где p — число пар, термически рождаемых в 1 см^3 за 1 сек., а A — вероятность рекомбинации электрона и дырки.

На полупроводник нормально к его поверхности $x=0$ падает фотоэлектрически активный свет. В том случае, когда атомы примесей можно считать полностью ионизованными ($\epsilon_{\text{прим}} < kT$), уравнения непрерывности для каждого из типов носителей тока имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'_+}{\partial t} + \frac{1}{e_+} \frac{\partial j_+}{\partial x} &= \lambda_1 I_0 e^{-\lambda x} + p - A n_- n_+, \\ \frac{\partial n'_-}{\partial t} + \frac{1}{e_-} \frac{\partial j_-}{\partial x} &= \lambda_1 I_0 e^{-\lambda x} + p - A n_- n_+. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего света, а λ и λ_1 — соответственно коэффициенты полного и фотоактивного поглощения.

Парциальные токи j_+ и j_- равны

$$\begin{aligned} j_- &= \sigma_- E - e_- D_- \frac{\partial n'_-}{\partial x}, \\ j_+ &= \sigma_+ E - e_+ D_+ \frac{\partial n'_+}{\partial x}, \end{aligned} \quad (4)$$

причем проводимости:

$$\sigma_- = e_- \mu_- n_-; \quad \sigma_+ = e_+ \mu_+ n_+. \quad (5)$$

Напряженность поля в (4) определяется из уравнения

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{\epsilon} (e_- n'_- + e_+ n'_+). \quad (6)$$

n'_- и n'_+ — концентрации избыточных (неравновесных) носителей тока

$$n'_- = n_- - n_{-0}; \quad n'_+ = n_+ - n_{+0}. \quad (7)$$

Подставляя значения j_- и j_+ из (4) в (3) и используя (5) и (6), получаем

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n'_+}{\partial t} + D_+ \frac{\partial^2 n'_+}{\partial x^2} - \mu_+ E \frac{\partial n'_+}{\partial x} - A n_- n_+ - \frac{4\pi}{\epsilon} \mu_+ n_+ (e_+ n'_+ + e_- n'_-) &= \\ &= -\lambda_1 I_0 e^{-\lambda x} - p, \\ -\frac{\partial n'_-}{\partial t} + D_- \frac{\partial^2 n'_-}{\partial x^2} - \mu_- E \frac{\partial n'_-}{\partial x} - A n_- n_+ - \frac{4\pi}{\epsilon} \mu_- n_- (e_+ n'_+ + e_- n'_-) &= \\ &= -\lambda_1 I_0 e^{-\lambda x} - p, \\ \frac{dE}{dx} &= \frac{4\pi}{\epsilon} e (n'_+ - n'_-). \end{aligned} \quad (8)$$

Кинетика образования термодинамически неравновесных концентраций $n'_+(x, t)$ и $n'_-(x, t)$ определяется уравнениями (8) при граничных условиях

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial n'_+}{\partial x} \right|_{x=0} &\equiv 0, & n'_+ \Big|_{x \rightarrow \infty} &= 0; \\ \left. \frac{\partial n'_-}{\partial x} \right|_{x=0} &\equiv 0, & n'_- \Big|_{x \rightarrow \infty} &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

выражающих отсутствие тока через границу полупроводника, и при начальных условиях

$$n'_+(x, 0) \equiv 0, \quad n'_-(x, 0) \equiv 0. \quad (10)$$

Кинетика релаксации n'_+ и n'_- определяется уравнениями (8) при $I_0 = 0$, при тех же граничных условиях (9) и при начальных условиях

$$n'_+(x, 0) = n_{+ст}(x), \quad n'_-(x, 0) = n_{-ст}(x). \quad (11)$$

Здесь $n_{+ст}(x)$ и $n_{-ст}(x)$ — стационарные значения неравновесных концентраций дырок и электронов, устанавливающиеся при достаточно длительном облучении полупроводника.

2. Линеаризация уравнений

В том случае, когда

$$n_{+0} \ll n_{-0}, \quad n'_+ \ll n_{-0}, \quad n'_- \ll n_{-0}, \quad (12)$$

в системе уравнений (8) можно выделить линейные и квадратичные

члены относительно малых концентраций n_{+0} , n'_+ и n'_- . Линеаризованные уравнения имеют вид

$$\frac{\partial n'_+}{\partial t} + \frac{n'_+}{\tau} - D_+ \frac{\partial^2 n'_+}{\partial x^2} = \lambda_1 I_0 e^{-\lambda x}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial n'_-}{\partial t} + \frac{n'_-}{\tau_-} - D_- \frac{\partial^2 n'_-}{\partial x^2} = \lambda_1 I_0 e^{-\lambda x} + \left(\frac{1}{\tau_-} - \frac{1}{\tau} \right) n'_+,$$

где

$$\tau = \frac{1}{A n_{-0}} \quad (14)$$

— среднее время жизни дырки, обусловленное процессом релаксации, а

$$\tau_- = \frac{\varepsilon}{4\pi e_- \mu_- n_{-0}} = \frac{\varepsilon}{4\pi \sigma_{-0}} \quad (15)$$

— время релаксации объемного заряда [1], обусловленное основной (т. е. равновесной электронной) проводимостью полупроводника.

Оценка отбрасываемых квадратичных членов¹ показывает, что пренебрежение ими допустимо только при выполнении кроме неравенств (12) еще неравенства

$$\left| \frac{n'_- - n'_+}{n'_+} \right| \ll \frac{\tau_1}{\tau}, \quad (16)$$

где

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon}{4\pi e_+ \mu_+ n_+} = \frac{\varepsilon}{4\pi \sigma_+}. \quad (17)$$

Неравенство (16) показывает, что при $\tau_1 \ll \tau$ линеаризация задачи допустима лишь в области квазинейтральности, т. е. в той части полупроводника, где возникающий при освещении объемный заряд

$$\rho = e(n'_+ - n'_-) \quad (18)$$

достаточно мал.

3. Формулировка задачи в безразмерной форме

Введем безразмерные величины:

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad \eta = \frac{n'_+}{n_0}, \quad \zeta = \frac{n'_-}{n_0}, \quad \xi = \frac{x}{L}, \quad (19)$$

где

$$L = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{D_+ \tau}, \quad n_0 = \lambda_1 I_0 \tau. \quad (20)$$

Здесь $L = \sqrt{D_+ \tau}$ — рекомбинационная длина диффузии дырки. Действительно, в стационарном случае, в области, не подвергаемой

¹ В их число входят и слагаемые, содержащие поле

$$\mu_+ \frac{\partial n'_+}{\partial x} E = \frac{1}{\varepsilon} \mu_+ \frac{dn'_+}{dx} \int_0^x (n'_+ - n'_-) dx \text{ и др.}$$

освещению,

$$\frac{n'_+}{\tau} - D_+ \frac{d^2 n'_+}{dx^2} = 0 \quad (21)$$

[см. (13)], откуда следует $n'_+ = \text{const } e^{-x/L}$. n_0 представляет собой стационарную концентрацию дырок, устанавливающуюся вблизи поверхности полупроводника в том случае, когда эффективная глубина проникновения света гораздо больше рекомбинационной длины диффузии. При $1/\lambda \gg \sqrt{D_+ \tau}$ создаваемая светом концентрация дырок практически постоянна на длине $\sqrt{D_+ \tau}$, и поэтому диффузией можно пренебречь. Пренебрегая диффузионным членом в (13), получаем в стационарном режиме

$$\frac{n'_+}{\tau} = \lambda_1 I_0 e^{-\lambda x}, \quad (22)$$

откуда при $x=0$ следует второе уравнение (20).

После перехода к новым единицам уравнения (13) принимают следующий вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \eta - \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} &= e^{-\gamma \xi}, \\ \alpha \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} + \zeta - \alpha b \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2} &= \alpha e^{-\gamma \xi} + (1 - \alpha) \eta. \end{aligned} \quad (23)$$

Уравнения (23) содержат три параметра:

$$\begin{aligned} b = \frac{D_-}{D_+} = \frac{|\mu_-|}{\mu_+}, \quad \gamma = \frac{\lambda}{x} = \frac{L}{(1/\lambda)} = \lambda \sqrt{D_+ \tau}, \\ \alpha = \frac{\tau_-}{\tau} = \frac{\epsilon A}{4\pi e |\mu_-|}. \end{aligned} \quad (24)$$

Мы видим, что решение поставленной задачи определяется значением трех отношений: 1) коэффициента диффузии электронов к коэффициенту диффузии дырок; 2) рекомбинационной длины диффузии к характеристической длине поглощения света и 3) времени релаксации ко времени рекомбинации.

Краевые и начальные условия записываются в безразмерной форме так

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} &\equiv 0, \quad \eta \Big|_{\xi \rightarrow \infty} = 0, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} &\equiv 0, \quad \zeta \Big|_{\xi \rightarrow \infty} = 0; \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \eta(\xi, 0) &= \begin{cases} 0 & \text{в случае образования } n'_+, \\ \eta_{\text{ст}}(\xi) & \text{в случае релаксации } n'_+; \end{cases} \\ \zeta(\xi, 0) &= \begin{cases} 0 & \text{в случае образования } n'_-, \\ \zeta_{\text{ст}}(\xi) & \text{в случае релаксации } n'_-. \end{cases} \end{aligned} \quad (26)$$

4. Неравновесная концентрация дырок

В релаксационной задаче неравновесная концентрация дырок определяется уравнением

$$\frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \eta - \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} = 0. \quad (27)$$

Подстановкой

$$\eta = ye^{-\theta} \quad (28)$$

преобразуем (27) в диффузионное уравнение для y

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} - \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} = 0, \quad (29)$$

при краевых условиях:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \equiv 0, \quad y|_{\xi+\infty} = 0, \quad (30)$$

и начальном условии

$$y(\xi)|_{\theta=0} = \eta_{\text{ст}}(\xi). \quad (31)$$

Продолжая четным образом начальные условия на полупространство $\xi < 0$, сведем поставленную задачу к задаче Коши [2]. Решая ее, находим, что изменение концентрации дырок после прекращения освещения полупроводника описывается уравнением:

$$\eta = \frac{e^{-\theta}}{2\sqrt{\pi\theta}} \int_0^{\infty} \eta_{\text{ст}}(\xi') [e^{-(\xi-\xi')^2/4\theta} + e^{-(\xi+\xi')^2/4\theta}] d\xi'. \quad (32)$$

Задача о нарастании концентрации неравновесных дырок, создаваемых светом, выражается уравнением

$$\frac{\partial \eta}{\partial \theta} + \eta - \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} = e^{-\gamma\xi}. \quad (33)$$

Выделяя предельное стационарное решение, удовлетворяющее уравнению

$$\eta_{\text{ст}} - \frac{d^2 \eta_{\text{ст}}}{d\xi^2} = e^{-\gamma\xi}, \quad (34)$$

находим, что

$$\eta' = \eta - \eta_{\text{ст}} \quad (35)$$

определяется уравнением (27) и должно удовлетворять краевому условию (30) и начальному условию

$$\eta'|_{\theta=0} \equiv -\eta_{\text{ст}}(\xi). \quad (36)$$

Следовательно, изменение концентрации дырок при освещении полупроводника описывается уравнением

$$\eta = \eta_{\text{ст}}(\xi) - \frac{e^{-\theta}}{2\sqrt{\pi\theta}} \int_0^{\infty} \eta_{\text{ст}}(\xi') [e^{-(\xi-\xi')^2/4\theta} + e^{-(\xi+\xi')^2/4\theta}] d\xi'. \quad (37)$$

Стационарную концентрацию неравновесных дырок определяем из уравнения (34) при условиях (25)

$$\eta_{\text{ст}}(\xi) = \frac{1}{\gamma^2 - 1} [\gamma e^{-\xi} - e^{-\gamma\xi}]. \quad (38)$$

Исследуем это стационарное распределение неравновесных дырок, устанавливающееся при достаточно долгом освещении полупроводника [согласно (37) при $\theta \gg 1$, т. е. при $t \gg \tau$]. График его изображен на рис. 1 (кривая 1). Из уравнения (34) следует, что вторая производ-

ная $d^2\eta_{ст}/d\xi^2$ равна разности между числом рекомбинирующих и числом рождаемых в секунду дырок:

$$\frac{d^2\eta_{ст}}{d\xi^2} = \eta_{ст} - e^{-\gamma\xi}. \quad (39)$$

Вблизи поверхности, где $d^2\eta_{ст}/d\xi^2 < 0$, число рождений превышает число рекомбинаций; в объеме, где $d^2\eta_{ст}/d\xi^2 > 0$, основную роль играет процесс рекомбинации.

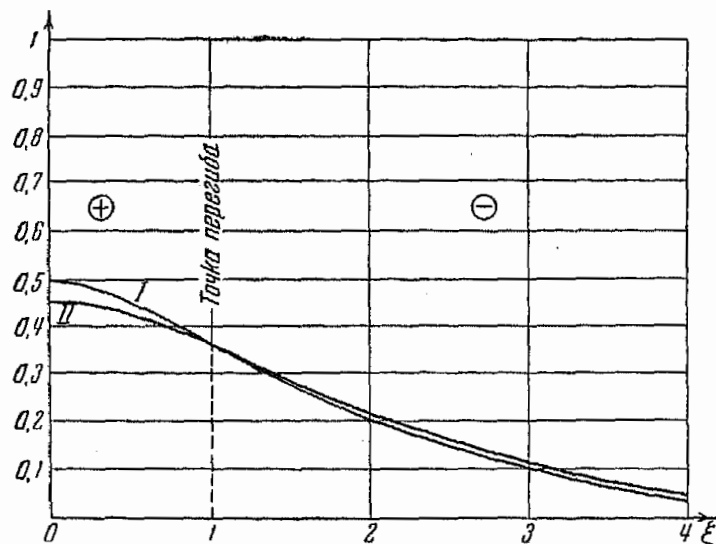


Рис. 1. Стационарное распределение неравновесных: I — фотодырок и II — фотоэлектронов в электронном полупроводнике при $b > 1$

В глубине полупроводника происходит исчезновение дырок, генерируемых в приграничном слое.

Мы видим, что в полупроводнике при стационарном освещении существует определенный приграничный слой, физически выделенный

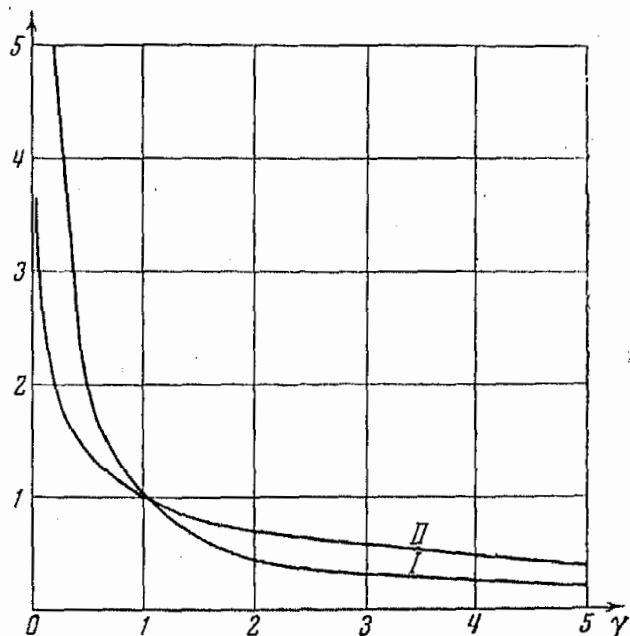


Рис. 2. Зависимость эффективной глубины проникновения света $1/\gamma$ (кривая I) и толщины слоя генерации неравновесных носителей тока $\ln \gamma/(\gamma-1)$ (кривая II) от величины коэффициента поглощения света в полупроводнике

как область генерации неравновесных носителей тока. Толщина этого слоя определяется из (38) и из условия

$$d^2\eta_{ст}/d\xi^2 = 0. \quad (40)$$

Она равна

$$\xi_0 = \ln \gamma/(\gamma - 1). \quad (41)$$

Эта зависимость ξ_0 от коэффициента поглощения возбуждающего света, равного в безразмерных величинах $\gamma = \lambda L$, изображена на рис. 2. На том же графике нанесена кривая $\xi_1 = 1/\gamma$, характеризующая глубину проникновения света в полупроводник. $\xi_1 = \xi_0$ при $\gamma = 1$

т. е. в том случае, когда характеристическая глубина проникновения света $1/\lambda$ равна рекомбинационной длине диффузии дырки L .

При увеличении коэффициента поглощения света ($\gamma \rightarrow \infty$) толщина приграничного слоя убывает медленнее, чем характеристическая глубина проникновения.

5. Неравновесная концентрация электронов

Релаксация неравновесных электронов протекает согласно уравнению

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \theta} + \frac{1}{\alpha} \zeta - b \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \eta_{\text{рел}}. \quad (42)$$

Подстановкой

$$\zeta = z e^{-\theta/\alpha} \quad (43)$$

преобразуем его к виду диффузионного уравнения

$$\frac{\partial z}{\partial \theta} - b \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \eta_{\text{рел}} e^{\theta/\alpha}. \quad (44)$$

Решая (44) при краевых условиях

$$\left. \frac{\partial z}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0, \quad z|_{\xi \rightarrow \infty} = 0 \quad (45)$$

и начальных условиях

$$z(\xi, 0) = \zeta_{\text{ст}}(\xi), \quad (46)$$

находим

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{рел}} = & \frac{e^{-\theta/\alpha}}{2V\pi b\theta} \int_0^\infty \zeta_{\text{ст}}(\xi') [e^{-(\xi'-\xi)^2/4b\theta} + e^{-(\xi'+\xi)^2/4b\theta}] d\xi' + \frac{(1-\alpha)e^{-\theta/\alpha}}{2\alpha V\pi b} \int_0^\theta \frac{e^{\theta'/\alpha}}{V\theta-\theta'} \times \\ & \times \left\{ \int_0^\infty \eta_{\text{рел}}(\xi', \theta') [e^{-(\xi'-\xi)^2/4b(0-\theta')} + e^{-(\xi'+\xi)^2/4b(0-\theta')}] d\xi' \right\} d\theta'. \end{aligned} \quad (47)$$

$\eta_{\text{рел}}(\xi', \theta')$ в (47) — релаксационное решение для дырок, выражаемое формулой (32).

Образование неравновесной концентрации электронов описывается уравнением

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \theta} + \frac{1}{\alpha} \zeta - b \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2} = e^{-\gamma \xi} + \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \eta. \quad (48)$$

Представляя ζ в виде:

$$\zeta = \zeta_{\text{ст}} + \zeta', \quad (49)$$

где $\zeta_{\text{ст}}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\alpha} \zeta_{\text{ст}} - b \frac{d^2 \zeta_{\text{ст}}}{d\xi^2} = e^{-\gamma \xi} + \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \eta_{\text{ст}}, \quad (50)$$

мы приходим к уравнению для ζ'

$$\frac{\partial \zeta'}{\partial \theta} + \frac{1}{\alpha} \zeta' - b \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial \xi^2} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \eta' \quad (51)$$

при краевых условиях (45) и начальном условии²

$$\zeta'(\xi, 0) = z(\xi, 0) = -\zeta_{\text{ст}}(\xi). \quad (52)$$

² (51) следует из требования

$$\zeta|_{\theta=0} = \zeta_{\text{ст}} + \zeta'|_{\theta=0} = 0.$$

Решая (50), находим

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{ст}} = & \frac{\gamma(\alpha-1)}{(\gamma^2-1)(\alpha b-1)} e^{-\xi} + \frac{1-\alpha\gamma^2}{(\gamma^2-1)(\alpha b\gamma^2-1)} e^{-\gamma\xi} + \\ & + \frac{\alpha V\alpha b\gamma(b-1)}{(1-\alpha b)(1-\alpha b\gamma^2)} e^{-\xi/V\alpha b}. \end{aligned} \quad (53)$$

Уравнение (51) отличается от (42) тем, что справа вместо $\eta_{\text{рел}}$ стоит $\eta' = -\eta_{\text{рел}}$ [см. (32), (35) и (37)], а также знаком начального распределения. Следовательно, $\zeta' = -\zeta_{\text{рел}}$ и при освещении

$$\begin{aligned} \zeta = & \zeta_{\text{ст}} - \frac{e^{-\theta/\alpha}}{2V\pi b\theta} \int_0^\infty \zeta_{\text{ст}}(\xi') [e^{-(\xi'-\xi)^2/4b\theta} + e^{-(\xi'+\xi)^2/4b\theta}] d\xi' - \\ & - \frac{(1-\alpha)e^{-\theta/\alpha}}{2\alpha V\pi b} \int_0^\theta \frac{e^{\theta'/\alpha}}{V\theta-\theta'} \left\{ \int_0^\infty \eta_{\text{рел}}(\xi', \theta') [e^{-(\xi'-\xi)^2/4b(\theta-\theta')} + e^{-(\xi'+\xi)^2/4b(\theta-\theta')}] d\xi' \right\} d\theta'. \end{aligned} \quad (54)$$

Рассмотрим особо тот случай, когда

$$\alpha = \tau_-/\tau \ll 1, \quad (55)$$

т. е. когда время релаксации гораздо меньше времени рекомбинации. При $\theta \gg \alpha$, т. е. при $t \gg \tau_-$, первый из интегралов в (47) обращается в нуль. Это значит, что за исключением начального кратковременного интервала порядка нескольких τ_- кинетика релаксации неравновесной концентрации электронов носит чисто вынужденный характер. Запишем уравнение (42) следующим образом:

$$\zeta - \eta = \alpha \left[b \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} - \eta \right], \quad (56)$$

и будем искать вынужденное решение в форме ряда по степеням α

$$\zeta = \zeta_0 + \alpha \zeta_1 + \alpha^2 \zeta_2 + \dots \quad (57)$$

Ограничиваясь первым приближением и используя уравнение (33), получаем

$$\zeta_{\text{рел}} = \eta_{\text{рел}} + \alpha(b-1) \partial^2 \eta_{\text{рел}} / \partial \xi^2. \quad (58)$$

Если подвижности дырок и электронов одинаковы ($b = |\mu_-|/\mu_+ = 1$), то осуществляется точное равенство $\zeta \equiv \eta$ [кроме $\zeta_0 = \eta$ все члены в (57) равны нулю]. При $b \neq 1$ различная скорость диффузии электронов и дырок приводит к возникновению объемного заряда с плотностью

$$\rho = en_0(\eta - \zeta). \quad (59)$$

Всюду, где

$$(b-1) \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \ll \eta, \quad (60)$$

можно считать, что

$$\zeta \approx \eta. \quad (61)$$

Аналогично находим из (50), что

$$\zeta_{\text{ст}} = \alpha V\alpha b\gamma(b-1) e^{-\xi/V\alpha b} + \eta_{\text{ст}} + \alpha(b-1) \frac{d^2 \eta_{\text{ст}}}{d\xi^2}. \quad (62)$$

При $\xi \gg \sqrt{ab}$, т. е. при $x \gg \sqrt{D\tau} = \sqrt{\epsilon kT / 4\pi n_0 e^2}$, первый член обращается в нуль. Если $\gamma \sqrt{ab} \ll 1$ и $\sqrt{ab} \ll 1$, т. е. если длина экранирования для электронов гораздо меньше рекомбинационной длины диффузии и глубины проникновения света, то всюду кроме слоя $\sim \sqrt{ab}$

$$\zeta_{\text{ст}} \approx \eta_{\text{ст}} + a(b-1) \frac{d^2 \eta_{\text{ст}}}{d\xi^2}. \quad (62')$$

Точное равенство концентраций неравновесных дырок и электронов осуществляется в точке ξ_0 , где $d^2 \eta_{\text{ст}} / d\xi^2 = 0$, т. е. там, где кончается приграничный слой кристалла. Графики на рис. 1 соответствуют тому случаю, когда $b > 1$; при $b < 1$ диффузия дырок из приграничного слоя происходила бы быстрее, чем диффузия электронов и относительное расположение кривых $\eta_{\text{ст}}$ и $\zeta_{\text{ст}}$, а также знаки зарядов приграничного слоя и остальной части кристалла были бы обратными. Заметим, что знак заряда приграничного слоя при освещении полупроводника не зависит от типа его основной проводимости (электронной или дырочной), а определяется только относительным значением подвижностей. Знак заряда приграничного слоя совпадает со знаком заряда тех носителей тока, которые обладают меньшей подвижностью.

Электрическое поле объемных зарядов создает ток проводимости основных носителей (в рассматриваемом случае — электронов), уравнивающий разность диффузионных токов (рис. 1). Током проводимости неосновных носителей можно пренебречь, так как

$$\frac{j_{+\text{пров}}}{j_{-\text{пров}}} \sim \frac{n_+}{n_0} \ll 1. \quad (63)$$

Зная выражения $\zeta_{\text{ст}}$ и $\zeta_{\text{рел}}$, через $\eta_{\text{рел}}$ можно сразу написать решение, соответствующее нарастанию неравновесных электронов при освещении, ибо $\zeta_{\text{обр}} = \zeta_{\text{ст}} - \zeta_{\text{рел}}$.

6. Асимптотические выражения решения

Выражение (32) для $\eta_{\text{рел}}$, где $\eta_{\text{ст}}$ определяется формулой (38), можно представить в виде суммы интегралов вида $\int_0^\infty e^{-c_1 \xi' + c_2 \xi'^2} d\xi'$.

Дополняя показатели до полных квадратов, мы можем свести каждый из этих интегралов к интегралу вероятностей ошибок [3]

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz. \quad (64)$$

В результате получаем

$$\eta_{\text{рел}} = \frac{e^{-0}}{2(\gamma^2 - 1)} \left\{ \gamma e^{0-\xi} \left[1 - \Phi\left(\sqrt{\theta} - \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right] + \gamma e^{0+\xi} \left[1 - \Phi\left(\sqrt{\theta} + \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right] - \right. \\ \left. - e^{\gamma^2 0 - \gamma \xi} \left[1 - \Phi\left(\gamma \sqrt{\theta} - \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right] - e^{\gamma^2 0 + \gamma \xi} \left[1 - \Phi\left(\gamma \sqrt{\theta} + \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right] \right\}. \quad (65)$$

При условиях

$$\xi \gg 2(1 + \gamma)\theta, \quad \xi \gg 2\sqrt{\theta} \quad (66)$$

возможна аппроксимация интегралов $\Phi(z)$ в (65) их значениями при $z \rightarrow +\infty$ и $z \rightarrow -\infty$ [3]. В результате получаем асимптотическую запись решения в области I на рис. 3

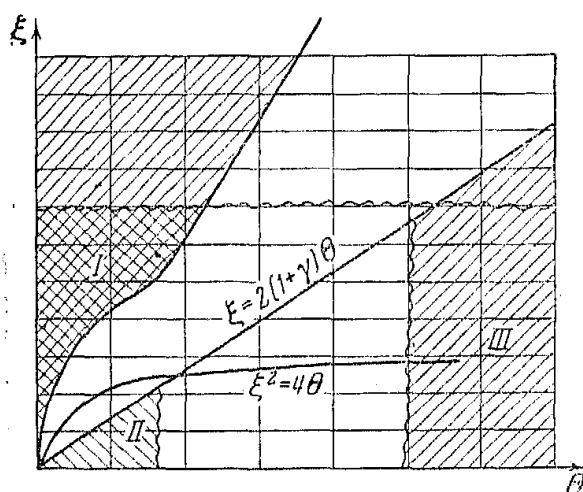


Рис. 3. Области применимости различных асимптотических формул распределения неравновесных электронов и дырок

$$\eta_{\text{рел}} = \frac{2}{\gamma^2 - 1} \sqrt{\frac{\theta}{\pi}} \frac{1}{\xi} e^{-\xi^2/4\theta} (\gamma \operatorname{sh} \xi - \operatorname{sh} \gamma \xi). \quad (67)$$

Вблизи границы полупроводника [$\xi \ll 1$ при выполнении (66)] это асимптотическое решение имеет вид

$$\eta_{\text{рел}} = \frac{1}{\gamma + 1} \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2} \xi^2 \left[1 - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\theta}{\pi}} (\gamma + 1) \right] \right\}. \quad (68)$$

При

$$\theta \ll 1/(\gamma^2 + 1) \quad (69)$$

и при

$$\xi \ll 2(\gamma + 1)\theta \quad (70)$$

(область II на рис. 3) (65) аппроксимируется выражением

$$\eta_{\text{рел}} = 0. \quad (71)$$

В области III, т. е. при больших временах,

$$\theta \gg \frac{1}{\gamma^2} + 1 \quad (72)$$

из (65) получаем

$$\eta_{\text{рел}} = e^{-\theta}/\gamma \sqrt{\pi\theta}. \quad (73)$$

Зная $\eta_{\text{рел}}$, можно найти $\eta_{\text{обр}}$ в тех же областях по формуле $\eta_{\text{обр}} = \eta_{\text{ст}} - \eta_{\text{рел}}$, а также ζ из соотношения (58).

7. Линеаризация задачи и условия квазинейтральности

Найденные решения относятся к постановке задачи в линеаризованном виде. Допустимость линеаризации исходных уравнений (8) определяется неравенствами (12) и (16) или в безразмерной записи

$$\eta \ll \frac{n_{-0}}{n_0} = \frac{n_{-0}}{\lambda_1 I_0 \tau}, \quad \zeta \ll \frac{n_{-0}}{n_0} = \frac{n_{-0}}{\lambda_1 I_0 \tau} \quad (74)$$

и

$$\left| \frac{\zeta - \eta}{\eta} \right| \ll \frac{\tau_1}{\tau}. \quad (75)$$

Равновесное распределение электронов и дырок сильнее всего нарушается вблизи поверхности полупроводника в условиях стационарного освещения. Для того чтобы линеаризованные уравнения были справедливы вплоть до границы полупроводника, интенсивность света должна удовлетворять неравенству

$$I_0 \ll \frac{n_{-0} (\lambda V D_{+} \tau + 1)}{\lambda_1 \tau} \quad (76)$$

[см. (38) и (74)]. Это ограничение, налагаемое на I_0 , — необходимое, но не достаточное условие допустимости линейного приближения. Кроме него должно быть еще выполнено требование (75). Согласно (15), (17), (24), (38) и (53), оно может быть записано так:

$$\frac{\gamma |b-1|}{|1-\alpha b \gamma^2|} \left| \frac{\frac{1-\alpha b \gamma^2}{1-\alpha b} e^{-\xi} - \gamma e^{-\gamma \xi} + \frac{V \alpha b (\gamma^2 - 1)}{1-\alpha b} e^{-\xi/\sqrt{\alpha b}}}{\gamma e^{-\xi} - e^{-\gamma \xi}} \right| \ll \frac{n_{-0}}{n_{+}}. \quad (77)$$

Неравенство (77) связано с условием баланса токов, возникающих при освещении полупроводника, вследствие различия коэффициентов диффузии дырок и электронов. При $b \equiv D_{-}/D_{+} = 1$ оно удовлетворяется тождественно. При $b \neq 1$ оно выражает соотношение между глубиной проникновения света ($1/\gamma$ в безразмерных единицах), длиной экранирования ($\sqrt{\alpha b}$) и длиной диффузии (равной единице), которое налагается требованием квазинейтральности полупроводника. Линеаризация задачи допустима в том случае, когда объемные заряды, поле которых создает электронный ток проводимости в полупроводнике, достаточно малы. Ограничимся рассмотрением полупроводника, в котором подвижности электронов и дырок являются величинами одного порядка ($b-1 \sim 1$), а длина экранирования гораздо меньше длины диффузии ($\sqrt{\alpha b} \ll 1$). Для света, слабо поглощаемого на отрезке, равном длине диффузии ($1/\gamma \gtrsim 1$), формула (77) приводит к условию

$$\gamma \ll n_{-0}/n_{+}, \quad (78)$$

не зависящему от ξ и тривиально выполняющемуся, ибо

$$\gamma \lesssim 1, \text{ а } n_{-0}/n_{+} \gg 1.$$

В том случае, когда свет поглощается сильно на длине диффузии, но незначительно на длине экранирования

$$\sqrt{\alpha b} \ll 1/\gamma \ll 1, \quad (79)$$

(77) приводит к (78) при $\xi \lesssim 1/\gamma$ и к тождественно выполняющемуся неравенству $1 \ll n_{-0}/n_{+}$ при $\xi \gg 1/\gamma$. Следовательно, если коэффициент поглощения света $\lambda \gtrsim n_{-0}/n_{+} \sqrt{D_{+} \tau}$, то в слое $1/\lambda \lesssim (n_{+}/n_{-0}) \sqrt{D_{+} \tau}$ у поверхности полупроводника существенно проявится нелинейность кинетики электронных процессов. Вне этого слоя квазинейтральность сохраняется.

При очень сильном поглощении, когда глубина проникновения света меньше длины экранирования

$$1/\gamma \ll \sqrt{\alpha b}, \quad (80)$$

из (77) следует, при $\xi = 0$, условие $1/\sqrt{ab} \ll n_{-0}/n_{+}$, а при $\xi \gg 1/\sqrt{ab}$ условие $1 \ll n_{-0}/n_{+}$. Это значит, что в полупроводниках, для которых

$$\frac{L_{\text{экр}}}{L_{\text{дифф}}} \gg \frac{n_{+}}{n_{-0}}, \quad (81)$$

квазинейтральность сохраняется вплоть до поверхности, независимо от значения коэффициента поглощения света. Если же (81) нарушается, то кинетика электронных процессов нелинейна в слое $\sim 1/\lambda$, если $1/\lambda > \sqrt{D_{-}\tau_{-}}$, и в слое $\sim \sqrt{D_{-}\tau_{-}} = \sqrt{\varepsilon kT/4\pi n_{-0}e^2}$, если $\sqrt{D_{-}\tau_{-}} > 1/\lambda$. Диффузионные токи обусловлены градиентами малых концентраций n'_{+} и n'_{-} , тогда как компенсирующий их разность ток проводимости пропорционален $n_{-0} \gg n'_{+} \sim n'_{-}$. Квазинейтральность нарушается при возникновении достаточно больших $\text{grad } n'_{+}$ и $\text{grad } n'_{-}$ (соответствующих $\gamma \gg 1$), когда $j_{\text{прот}} \approx e|\mu_{-}|n_{-0}E$ может уравновесить разность диффузионных токов лишь при не очень малых полях объемных зарядов.

Аналогичным образом может быть исследован вопрос о границах допустимости линеаризации задачи при других значениях параметров, в частности при $\tau_1/\tau \gg 1$ и при $b-1 \gg 1$.

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

Поступила в редакцию
29 мая 1953 г.

Литература

- [1] Э. И. Адирович. ДАН СССР, 86, 1085, 1952.— [2] С. Л. Соболев. Уравнения математической физики, Гостехиздат, 1947.— [3] А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Уравнения математической физики, ГИТТЛ, 1951.

ТЕОРИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

М. Ф. Дейген

На основании представлений о локальных центрах электронов в ионном диэлектрике (поляронах, центрах окраски и двойных центрах окраски) развита теория магнитных свойств металл-аммиачных растворов. Определены равновесные концентрации и коэффициенты магнитной восприимчивости локальных центров. Вычислен коэффициент магнитной восприимчивости раствора, как функция температуры и концентрации атомов металла. Результаты теории находятся в согласии с экспериментом.

Введение

Электронные процессы в металл-аммиачных растворах уже в течение многих лет привлекают внимание ряда исследователей. Объясняется это прежде всего тем, что растворы щелочных и щелочно-земельных металлов в аммиаке дают возможность путем постепенного изменения концентрации атомов металла проследить за переходом из диэлектрического состояния (чистый аммиак, малые концентрации примеси) в квазиметаллическое состояние (большие концентрации атомов металла).

Наряду с изучением электропроводности [1] и оптических свойств [2] большой интерес представляют исследования магнитных свойств этих растворов [3]. При больших разведениях (в 1 см³ менее 10¹⁶ атомов металла) раствор парамагнитен. При концентрациях 10¹⁷—10¹⁸ атомов в 1 см³ имеет место резкое уменьшение коэффициента магнитной восприимчивости, а при концентрациях 10²⁰—10²¹ атомов в 1 см³ и при достаточно низкой температуре ($t = -75^\circ \text{C}$) коэффициент магнитной восприимчивости даже меняет свой знак, т. е. раствор приобретает диамагнитные свойства. Наконец, при очень больших концентрациях раствор становится вновь парамагнитным.

Попытки объяснения аномального хода коэффициента магнитной восприимчивости в зависимости от концентрации атомов металла на основании предположения об их полной диссоциации и, таким образом, о существовании свободного электронного газа в растворе успеха не имели. Отметим лишь работу [4], автор которой пытался объяснить появление диамагнетизма «спариванием» электронов, до этого находившихся в пустотных «дырках» диэлектрика. Однако, как показали Пекар и Томасевич [5], существование спаренных электронов в ионном диэлектрике (так называемых биполаронов) энергетически невыгодно. В силу этого, а также ввиду отсутствия объяснения причин «спаривания», попытку, сделанную в [4], нельзя считать обоснованной. Автор работы [3] считал вероятным возникновение в растворе молекул металла, которые могли бы способствовать появлению диамагнетизма. Однако, ввиду противоречивости экспериментальных данных и отсутствия теоретических расчетов, этот вопрос остался открытым.

Давыдов [6] указал на возможность применения теории поляронов для объяснения некоторых свойств металл-аммиачных растворов. Аммиак рассматривался как квазикристаллический диэлектрик с упругой инерционной поляризацией молекул. Предполагая, что центрами поглощения

света в этих растворах являются поляроны, Давыдов отождествил максимум экспериментально обнаруженной полосы поглощения света с теоретически вычисленной частотой перехода электрона в поляроне из состояния $1S$ в состояние $2P$ и определил, таким образом, эффективную массу электрона в растворе.

В настоящей работе мы также рассматриваем металл-аммиачный раствор как ионный квазикристаллический диэлектрик с металлическими примесями и на основании теории поляронов [7], центров окраски [8] и двойных центров окраски [9] даем объяснение аномальным магнитным свойствам этих растворов. Применимость используемой модели и теории локальных состояний электронов к металл-аммиачным растворам обсуждается в нашей работе [10].

Основная часть полученных здесь результатов — выражения для равновесных концентраций локальных центров электронов и значений коэффициентов магнитной восприимчивости применимы к любым ионным кристаллам, для которых справедливы критерии применимости теории.

1. Равновесные концентрации локальных центров электронов в ионном диэлектрике

При введении в ионный диэлектрик металлических примесей часть атомов примеси может диссоциировать на ионы и электроны. В рассматриваемом здесь случае переход электронов в поляронное состояние, сопровождающийся поляризацией окружающего диэлектрика, энергетически выгоден. Ниже будет предполагаться, что подавляющее число «свободных» электронов находится в поляронном состоянии. Электроны недиссоциированных атомов также поляризуют диэлектрическую среду. В результате этого их радиусы состояний увеличиваются [8]. Особенно велик радиус состояния у валентных электронов, в силу чего их взаимодействие с атомным остатком можно рассматривать как взаимодействие с точечным положительным зарядом, помещенным в диэлектрик. В этом случае характер взаимодействия мало зависит от природы металла, и мы приходим к модели центра окраски в ионных кристаллах.

Таким образом наряду с поляронами в растворе возможно существование определенного числа центров окраски. Автором было показано [9], что при больших концентрациях F -центров и низких температурах имеется значительная вероятность ассоциации F -центров и образования двойных центров окраски или F_2 -центров. В силу этого предполагается, что в растворе может присутствовать некоторое число F_2 -центров.

Итак, пусть в некотором объеме основного вещества (например, в 1 см^3), содержащем n атомов, введено n_0 атомов металла. Обозначим число образовавшихся поляронов, F -центров и F_2 -центров соответственно через n_p , n_F и n_{F_2} . Вероятность состояния системы, в которой имеется n_p поляронов, n_F F -центров, n_{F_2} F_2 -центров, причем импульс i -го полярона есть k_i , а квантовые числа α -го нормального колебания ионов n_α , может быть записана следующим образом:

$$P(n_\alpha, k_i, n_p, n_F, n_{F_2}) = A e^{-H/kT}. \quad (1)$$

Здесь A — нормировочная постоянная, H — энергия системы,

$$H = \sum_{\alpha}^{\infty} \hbar \omega_{\alpha} n_{\alpha} + \sum_{i=1}^{n_p} \frac{\hbar^2}{2M} k_i^2 + n_p I_p + n_F I_F + n_{F_2} I_{F_2}, \quad (2)$$

где ω_{α} — частота α -го нормального колебания, M — эффективная масса полярона. Первый член в (2) есть энергия колебания ионов, второй

член — кинетическая энергия поляронов; три последних члена — энергии образования n_p поляронов, n_F F -центров и n_{F_2} F_2 -центров.

Если принять [10], что диэлектрическая постоянная аммиака $\epsilon = 22$, коэффициент преломления света $n_r = 1,325$, предельная частота колебаний ионов $\hbar\omega = 0,095$ eV, эффективная масса электрона $\mu = 1,28m$ (m — масса свободного электрона), то для энергий системы, содержащей полярон (I_p), F -центр (I_F) и F_2 -центр (I_{F_2}), соответственно получаем: $I_p = -0,608$ eV, $I_F = -0,758$ eV, $I_{F_2} = -1,73$ eV. Значение I_{F_2} рассчитано для равновесного расстояния между двумя F -центрами в F_2 -центре. Первая сумма в (2) имеет n_p штрихов, так как с появлением каждого полярона система утрачивает три колебательные степени свободы. За нуль энергии принята энергия системы в состоянии, в котором все атомы диссоциированы, а электроны находятся в зоне проводимости диэлектрика.

Вероятность состояния системы, в котором имеется n_p поляронов, и n_{F_2} F_2 -центров, при произвольном значении других квантовых чисел, можно записать следующим образом:

$$P(n_p, n_{F_2}) = A (g^{n_0 - 2n_{F_2}} q^{n_{F_2}} / n_p!) \frac{n!}{n_p! (n - n_p)!} \frac{(n - n_p)!}{n_F! (n - n_p - n_F)!} \times \\ \times \frac{(n - n_p - n_F)!}{n_{F_2}! (n - n_p - n_F - n_{F_2})!} \sum_{\dots n_k \dots h_i} e^{-H/\hbar T}. \quad (3)$$

Здесь $g^{n_0 - 2n_{F_2}}$ — множитель, появляющийся в результате двух возможных ориентаций электронных спинов, $q^{n_{F_2}}$ — множитель, связанный с пространственно ориентационным вырождением F_2 -центров, $n!/n_p! (n - n_p)!$ — число размещений свободных ионов (число свободных ионов равно числу поляронов n_p) по n местам в решетке, $(n - n_p)!/n_F! (n - n_p - n_F)!$ — число размещений n_F F -центров по $n - n_p$ свободным местам решетки, и $(n - n_p - n_F)!/n_{F_2}! (n - n_p - n_F - n_{F_2})!$ — число размещений n_{F_2} F_2 -центров по $(n - n_p - n_F)$ свободным местам решетки. Множитель $1/n_p!$ появляется в результате того, что в (3) слагаемые, в которых переставлены векторы $\mathbf{k}_i$, соответствуют одному и тому же состоянию системы. Между n_p , n_F и n_{F_2} существует соотношение:

$$n_p + n_F + 2n_{F_2} = n_0. \quad (4)$$

Выполняя суммирование по n_k и h_i , получаем

$$P(n_p, n_{F_2}) = AZ_{\text{ион}}(T) n! g^{n_0} \exp\left\{-\frac{1}{kT} n_0 I_F\right\} Q^{n_p} g^{-2n_{F_2}} q^{n_{F_2}} \times \\ \times \frac{\exp\left\{-\frac{1}{kT} [n_p (I_p - I_F) + n_{F_2} (I_{F_2} - 2I_F)]\right\}}{(n_p!)^2 (n_0 - n_p - 2n_{F_2})! n_{F_2}! (n - n_0 + n_{F_2})!}, \quad (5)$$

где $Z_{\text{ион}}(T)$ — сумма состояний колебаний ионов диэлектрика без дополнительно введенных электронов, а

$$Q = (1 - e^{-\hbar\omega/\hbar T})^3 \left(\frac{M\hbar T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Наиболее вероятное (равновесное) состояние системы определяется в результате отыскания максимума (5) по n_p и n_{F_2} . В результате этого получаются два уравнения для определения n_p и n_{F_2} :

$$\frac{(n_0 - n_p - 2n_{F_2})^2}{n_{F_2}(n - n_0 + n_{F_2})} = \frac{g^2}{q} \exp \left\{ \frac{1}{kT} (I_{F_2} - 2I_F) \right\}, \quad (6)$$

$$\frac{(n_0 - n_p - 2n_{F_2})}{n_p^2} = \frac{1}{Q} \exp \left\{ \frac{1}{kT} (I_p - I_F) \right\}. \quad (7)$$

В табл. 1 приведены значения равновесных концентраций локальных центров, полученные при помощи выражений (4), (6) и (7). Результаты эти не изменяются существенно при достаточно широком варьировании значений параметров, превышающем возможную ошибку их определения. Отметим, что до величин n_0 порядка 10^{19} концентрация поляронов превышает концентрации F - и F_2 -центров.

Таблица 1

Равновесные концентрации локальных центров и значение величины $C_k = \chi_a T$

n_0	$\lg \frac{n}{n_0}$	n_p	n_F	n_{F_2}	C_k
$t = -35^\circ \text{C}$					
$1,01 \cdot 10^{17}$	5,38	$1,0 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,0	0,378
$5,33 \cdot 10^{17}$	4,66	$5,0 \cdot 10^{17}$	$2,70 \cdot 10^{16}$	$3,0 \cdot 10^{15}$	0,373
$9,06 \cdot 10^{17}$	4,43	$8,0 \cdot 10^{17}$	$6,91 \cdot 10^{16}$	$1,85 \cdot 10^{16}$	0,362
$1,04 \cdot 10^{18}$	4,37	$9,0 \cdot 10^{17}$	$8,75 \cdot 10^{16}$	$2,65 \cdot 10^{16}$	0,358
$1,20 \cdot 10^{18}$	4,31	$1,0 \cdot 10^{18}$	$1,08 \cdot 10^{17}$	$4,50 \cdot 10^{16}$	0,348
$2,18 \cdot 10^{18}$	4,05	$1,5 \cdot 10^{18}$	$2,43 \cdot 10^{17}$	$2,20 \cdot 10^{17}$	0,299
$3,83 \cdot 10^{18}$	3,80	$2,0 \cdot 10^{18}$	$4,32 \cdot 10^{17}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	0,236
$1,10 \cdot 10^{19}$	3,34	$3,0 \cdot 10^{18}$	$9,72 \cdot 10^{17}$	$3,50 \cdot 10^{18}$	0,132
$2,63 \cdot 10^{19}$	2,97	$4,0 \cdot 10^{18}$	$1,73 \cdot 10^{18}$	$1,03 \cdot 10^{19}$	0,0741
$6,19 \cdot 10^{19}$	2,59	$5,0 \cdot 10^{18}$	$2,70 \cdot 10^{18}$	$2,71 \cdot 10^{19}$	0,0385
$2,22 \cdot 10^{20}$	2,04	$7,0 \cdot 10^{18}$	$5,29 \cdot 10^{18}$	$1,05 \cdot 10^{20}$	0,0113
$t = -75^\circ \text{C}$					
$1,00 \cdot 10^{16}$	6,41	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,0	0,0	0,378
$5,12 \cdot 10^{16}$	5,71	$5,0 \cdot 10^{16}$	$1,10 \cdot 10^{15}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0,377
$1,06 \cdot 10^{17}$	5,39	$1,0 \cdot 10^{17}$	$4,39 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,370
$4,54 \cdot 10^{17}$	4,76	$3,0 \cdot 10^{17}$	$3,95 \cdot 10^{16}$	$5,75 \cdot 10^{16}$	0,280
$8,31 \cdot 10^{17}$	4,50	$4,0 \cdot 10^{17}$	$7,02 \cdot 10^{16}$	$1,81 \cdot 10^{17}$	0,209
$1,49 \cdot 10^{18}$	4,24	$5,0 \cdot 10^{17}$	$1,10 \cdot 10^{17}$	$4,40 \cdot 10^{17}$	0,150
$2,60 \cdot 10^{18}$	4,00	$6,0 \cdot 10^{17}$	$1,58 \cdot 10^{17}$	$9,20 \cdot 10^{17}$	0,105
$4,31 \cdot 10^{18}$	3,78	$7,0 \cdot 10^{17}$	$2,15 \cdot 10^{17}$	$1,70 \cdot 10^{18}$	0,0733
$6,81 \cdot 10^{18}$	3,58	$8,0 \cdot 10^{17}$	$2,81 \cdot 10^{17}$	$2,90 \cdot 10^{18}$	0,0525
$1,05 \cdot 10^{19}$	3,39	$9,0 \cdot 10^{17}$	$3,55 \cdot 10^{17}$	$4,65 \cdot 10^{18}$	0,0363
$1,56 \cdot 10^{19}$	3,22	$1,0 \cdot 10^{18}$	$4,39 \cdot 10^{17}$	$7,10 \cdot 10^{18}$	0,0272
$7,38 \cdot 10^{19}$	2,55	$1,5 \cdot 10^{18}$	$9,88 \cdot 10^{17}$	$3,57 \cdot 10^{19}$	0,00491
$2,29 \cdot 10^{20}$	2,06	$2,0 \cdot 10^{18}$	$1,76 \cdot 10^{18}$	$1,13 \cdot 10^{20}$	-0,00378

При больших концентрациях ($n_0 > 10^{20}$) полученные выше результаты могут, как заметил Толпыго, количественно несколько измениться в результате взаимодействия поляронов с положительными ионами. Оценка величины энергии этого взаимодействия, проведенная как в приближении Дебая — Гюккеля, так и по способу Маделунга, показывает, что соответствующая поправка в энергии полярона оказывается сравнимой с kT лишь для очень больших концентраций. В результате строгого учета этого эффекта (теория Дебая — Гюккеля содержит слишком много погрешностей) при больших концентрациях атомов металла должно произойти некоторое перераспределение равновесных

концентраций локальных центров за счет увеличения числа поляронов и уменьшения числа центров. Это обстоятельство оказывается особенно существенным при рассмотрении электропроводности металл-аммиачных растворов.

2. Магнитная восприимчивость раствора

Коэффициент магнитной восприимчивости атомов металла в растворе зависит от коэффициентов магнитной восприимчивости упомянутых выше локальных центров. Квазиатомарные образования — поляроны и F -центры — сообщают диэлектрику парамагнитные свойства. В противоположность этому, F_2 -центры сообщают раствору диамагнитные свойства.

Обозначив через χ_p , χ_F и χ_{F_2} коэффициенты магнитной восприимчивости, отнесенные соответственно к поларону, F -центру и F_2 -центру, можно записать коэффициент магнитной восприимчивости единицы объема в виде

$$\chi = \chi_p n_p + \chi_F n_F + \chi_{F_2} n_{F_2}. \quad (8)$$

Наряду с учтенными в (8) компонентами магнитной восприимчивости раствора увеличению диамагнетизма способствует также наличие в растворе «газа свободных поляронов». Однако, как показывает расчет, в силу большой эффективной массы поларона (эффективная масса поларона равна примерно ста массам свободного электрона), диамагнетизм поларонного газа значительно меньше парамагнетизма поляронов, и, сохраняя большую точность, первым можно пренебречь по сравнению со вторым.

Очевидно, что

$$\chi_p = \chi_F = \mu_B^2/kT, \quad (9)$$

где μ_B — обычный магнетон.

Ввиду того что волновая функция F_2 -центра была определена в одной из предыдущих работ [9], расчет коэффициента магнитной восприимчивости F_2 -центра может быть проведен при помощи обычного метода квантовой механики. В результате вычислений получается, что

$$\chi_{F_2} = -\frac{e^2 R^2}{8mc^2} \left[1 + \left(1 + x + \frac{1}{3} x^2 \right) e^{-2x} \right] \times \\ \times \left[\frac{8}{x^2} + x^3 \left(1 + x + \frac{1}{3} x^2 \right) e^{-x} \left(\frac{1}{3} A_4 - \frac{2}{5} A_2 + \frac{1}{15} A_0 \right) \right], \quad (10)$$

где $A_n(x) = \int_1^\infty z^n e^{-xz} dz$, $x = \alpha R$ — безразмерный параметр, R — расстояние между двумя положительными центрами в F -центре, α — параметр волновой функции.

Выражения (4), (6), (7), (8) и (9) позволяют теперь найти зависимость χ от температуры и концентрации введенных в раствор атомов n_0 . Для сопоставления результатов теории с экспериментом удобно вместо (8) ввести произведение атомарной восприимчивости χ_a на абсолютную температуру: $C_h = \chi_a T$. Для C_h получается выражение

$$C_h = (N/k) \mu_B^2 [1 + (\chi_{F_2}/\chi_p - 2) n_{F_2}/n_0]. \quad (11)$$

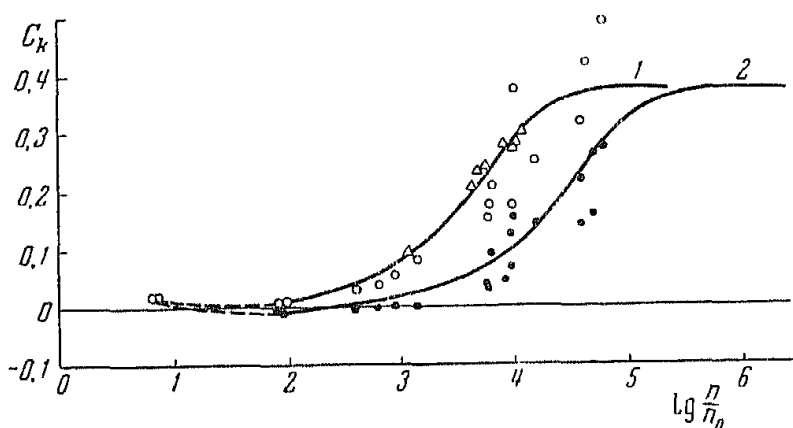
Результаты численных расчетов C_h приведены в табл. 1.

Продолжение расчета до концентраций, больших 10^{21} см^{-3} , является незаконным. Значительные радиусы состояний электрона в F -центре приводят к тому, что при концентрациях порядка 10^{21} и больше имеет место сильное перекрытие волновых функций электронов в соседних центрах окраски. Раствор превращается в диэлектрик с примесной металлической проводимостью. При этом, естественно, теряет смысл применение моделей отдельных локальных центров. Однако для оценки величины C_h в этом случае можно, рассматривая систему металлических атомов с перекрывающимися электронными волновыми функциями как металл с меньшей, чем в обычном металле, плотностью (большей постоянной решетки), применить для вычисления коэффициента магнитной восприимчивости формулы, относящиеся к электронному «газу» в металле [11]. Выражение для C_h в этом случае (щелочные металлы) может быть записано следующим образом:

$$C_h = 8,93 \cdot 10^9 T/n_0^{2/3}. \quad (12)$$

Здесь учтен уже диамагнетизм свободных электронов.

На рисунке приведены полученные теоретически зависимости C_h от $\lg(n/n_0)$ (последняя величина характеризует степень разведения раствора), а также экспериментальные результаты различных авторов [3].



Зависимость величины $C_h = \chi_a T$ от $\lg(n/n_0)$. Теоретические кривые: 1 — $t = -35^\circ$, 2 — $t = -75^\circ \text{C}$; экспериментальные данные 1938 г.: $\circ$ — $t = -35^\circ$, $\bullet$ — $t = -75^\circ \text{C}$; Δ — экспериментальные данные 1943 г.; $t = -35^\circ \text{C}$

Правая ветвь кривых вычислена при помощи формулы (11). Теоретические точки для больших концентраций вычислены по формуле (12). Как видно из рисунка, при больших разведениях (малых концентрациях) C_h приближается к постоянной величине, соответствующей парамагнетизму электронного газа. При больших концентрациях C_h уменьшается, так как начинает сказываться диамагнетизм F_2 -центров, а при достаточно больших концентрациях и низкой температуре ($t = -75^\circ \text{C}$) меняет свой знак. Дальнейший рост величины C_h связан с образованием металлической среды и, вследствие этого, появлением парамагнетизма электронного «газа» в металле. Теоретические кривые достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные результаты.

Литература

- [1] E. Vogt. ZS. f. Elektrochem., 45, 597, 1939. С. А. Краус. Journ. Amer. Chem. Soc., 29, 1557, 1907. — [2] G. E. Gibson a. W. Argo. Phys. Rev., 7, 33, 1916. — [3] E. Huster. Ann. d. Phys., 33, 447, 1938. S. Freed и. N. Sugarman. Journ. Chem. Phys., 11, 354, 1943. — [4] R. A. Ogg. Phys. Rev., 69, 663, 1946. — [5] С. И. Пекар и О. Ф. Томасевич. ЖЭТФ, 21, 1238, 1951. — [6] А. С. Давыдов. ЖЭТФ, 18, 913, 1948. — [7] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, М.—Л., 1951. — [8] С. И. Пекар. ЖЭТФ, 17, 868, 1947; С. И. Пекар и М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 18, 481, 1948. — [9] М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 21, 992, 1951; 24, 631, 1953. — [10] М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 300. — [11] Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов, ГИТТЛ, Л.—М., 1938.
-

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

М. Ф. Дейген

На основании представлений о локальных центрах электронов в ионном диэлектрике (поляронах, центрах окраски и двойных центрах окраски) объяснены особенности спектров поглощения света, а также зависимости электропроводности и температурного коэффициента проводимости от концентрации металла в металл-аммиачных растворах. Проведен расчет положения максимума и полуширины полосы поглощения света поляронами.

Введение

Изучение спектров поглощения света растворами щелочных и щелочно-земельных металлов в аммиаке [1, 2] показало, что, независимо от природы растворенного металла, они непрерывны и обнаруживают максимум в инфракрасной области, соответствующий длине волны $1,8\mu$. Полоса поглощения имеет колоколообразную форму, ее полуширина равна примерно $0,48\text{ eV}$. По мере увеличения концентрации металла цвет раствора изменяется от голубого до темносинего, а при очень больших концентрациях раствор приобретает металлический блеск.

Попытки объяснения этих особенностей, опиравшиеся на представление о существовании электронного «газа» в растворе [1], а также рассмотрение коллоидных частиц металла в качестве центров поглощения [3] оказались неудачными: первая не объясняла формы кривой поглощения, вторая противоречила эксперименту, так как все особенности спектров наблюдались в сильно разведенных растворах, в которых коллоиды отсутствуют. Крайне примитивна и необоснованна также модель, предложенная в работе [4], согласно которой свет поглощается электронами, находящимися в вакуумных «дырках» диэлектрика.

Впервые Давыдов [5] указал на возможность применения теории поляронов для объяснения оптических свойств металл-аммиачных растворов. Предположив, что атомы металла, растворенного в аммиаке, диссоциированы и что появившиеся «свободные» электроны находятся в поляронном состоянии, он отождествил экспериментально обнаруженный максимум полосы поглощения света с теоретически вычисленной частотой перехода электрона в поляроне из состояния $1\ S$ в состояние $2\ P$, определив таким образом эффективную массу электрона в растворе. Естественно, что в рамках работы Давыдова нельзя было проверить правильность выбора полярона в качестве модели центра поглощения света, так как проведенное автором сопоставление теории и эксперимента позволило лишь определить параметр теории — эффективную массу электрона. Поэтому только дальнейшее развитие теории и сопоставление ее результатов с независимой группой экспериментов, а также количественное доказательство того, что для концентраций, при которых проводились оптические измерения, именно поляроны доминируют в растворе, могли бы оправдать модель поляронного поглощения. Последнее особенно существенно, так как наряду с поляронами свет могут поглощать центры окраски [6], причем, если законно макроскопическое приближение в тео-

рии центров окраски, значения параметров соответствующей полосы поглощения не будут зависеть от природы растворенного металла, в согласии с экспериментом.

В настоящей работе поэтому, на основании статистического расчета равновесных концентраций локальных центров [6], показывается, что в разведенных растворах центрами поглощения света действительно являются поляроны. Однако в более концентрированных растворах в поглощении света принимают участие F - и F_2 -центры. Проведен расчет положения максимума и полуширины полосы поглощения света поляронов. Это позволило уточнить значение эффективной массы электрона в растворе, полученное Давыдовым [5] в приближении фиксированной ионной конфигурации.

Наряду с оптическими свойствами, значительный интерес представляет изучение электропроводности этих растворов. Экспериментальные исследования зависимости электропроводности и температурного коэффициента проводимости [7-9] от концентрации металла обнаружили ряд особенностей, не укладывающихся в рамки представлений об обычных электролитах либо о жидких металлах. Так, эквивалентная электропроводность λ при концентрациях атомов металла n_0 порядка 10^{16} см $^{-3}$ практически перестает зависеть от концентрации; по мере увеличения концентрации эквивалентная электропроводность уменьшается, достигая минимума при концентрациях порядка 10^{19} — 10^{20} см $^{-3}$, а затем при больших концентрациях быстро растет. Температурный коэффициент проводимости β при концентрациях атомов металла 10^{20} — $2 \cdot 10^{20}$ не зависит от концентрации (величина его равна примерно $1,6 \cdot 10^{-2}$); при больших концентрациях величина β растет, а при концентрациях $6 \cdot 10^{20}$ резко падает до нуля. Зависимость λ и β от n_0 находит ниже объяснение с точки зрения теории поляронов, F - и F_2 -центров.

1. Поглощение света металл-аммиачными растворами. Критерии применимости теории

Ввиду того что силы осцилляторов оптических переходов электрона в поляроне, F - и F_2 -центрах различаются не слишком сильно [10], существенную роль в выборе модели центра поглощения играют их равновесные концентрации. В работе [9] было показано, что пока число атомов металла в 1 см ^{3} не превышает 10^{18} (именно в этом интервале концентраций проводились оптические измерения), поляронов в растворе значительно больше, чем F - и F_2 -центров. Принимая во внимание это обстоятельство, а также соотношения сил осцилляторов различных локальных центров, можно прийти к выводу, что при малых концентрациях растворенного металла центрами поглощения являются поляроны.

При больших концентрациях значительную роль начинают играть F -центры, а еще при больших концентрациях — F_2 -центры. Расчеты показали, что максимум полосы поглощения света F -центрами расположен в энергетической шкале при 0,83 eV, т. е. также в инфракрасной области. В той же области между полосами поглощения поляронов и F -центров расположена полоса поглощения света F_2 -центрами. Поэтому при больших концентрациях (область поглощения F - и F_2 -центров) окраска раствора несколько сдвигается в сторону коротких волн и изменяет свою интенсивность (становится более «густой»). Можно показать, что при концентрациях порядка 10^{21} см $^{-3}$ волновые функции отдельных центров окраски сильно перекрываются, вследствие чего раствор превращается в жидкий металл, а поляроны — в электроны проводимости металла. Поэтому при таких концентрациях раствор приоб-

ретае характерный металлический блеск и окраску. Таким образом изменение окраски раствора находит здесь естественное истолкование.

Для количественного сравнения теоретических и экспериментальных данных по поглощению света металл-аммиачными растворами необходимо, очевидно, определить положение максимума и полуширину полосы поглощения света поляронами. Частота максимума полосы $\hbar\Omega_{\text{макс}}$ определяется соотношением [11]

$$\hbar\Omega_{\text{макс}} = |I_0 - I_i| + \frac{a\hbar\omega}{2}. \quad (1)$$

Здесь I_0 и I_i — энергии диэлектрика с поляроном в основном и возбужденном состояниях соответственно,

$$a = \frac{C}{4\pi\hbar\omega} \int (D_0 - D_i)^2 d\tau, \quad (2)$$

где D_0 и D_i — электростатические индукции, созданные ψ -облаками электронов в основном и возбужденном состояниях полярона; $\hbar\omega$ — предельная частота колебаний ионов диэлектрика.

Энергия основного состояния полярона I_0 может быть записана следующим образом (аппроксимирующая функция в вариационном методе $\psi = (\alpha^{3/2} / \sqrt{\pi}) e^{-\alpha r}$)

$$I_0 = -0,0488 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} C^2 - \frac{3}{2} \hbar\omega. \quad (3)$$

Здесь μ — эффективная масса электрона в диэлектрике, $C = (1/n^2) - (1/\epsilon)$; n — показатель преломления света диэлектрика, ϵ — его диэлектрическая постоянная.

Расчет энергии возбужденного состояния диэлектрика с поляроном аналогичен расчету энергии возбужденного состояния диэлектрика с F -центром [10]. Использование адиабатического приближения, метода эффективной массы и вариационного принципа (в качестве аппроксимирующей функции выбиралась $\varphi = (\beta^{3/2} / \sqrt{\pi}) r \cos \vartheta e^{-\beta r}$, где β — параметр аппроксимации) приводит к следующему выражению для I_i :

$$I_i = -0,0191 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} C^2 - \frac{3}{2} \hbar\omega', \quad (4)$$

где $\hbar\omega'$ — предельная частота колебаний ионов диэлектрика, когда полярон находится в возбужденном состоянии.

Выражение (2) при помощи теоремы Грина и уравнения Пуассона может быть преобразовано к виду, удобному для вычислений

$$a = \frac{e^2 C}{\hbar\omega} \left\{ \int \frac{\psi^2(r) \psi^2(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' + \right. \\ \left. + \int \frac{\varphi^2(r) \varphi^2(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' - 2 \int \frac{\psi^2(r) \varphi^2(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' \right\}. \quad (5)$$

В результате получаем

$$a\hbar\omega = e^2 C \beta \left[\frac{5}{8} v - 0,609 + \frac{1 + 3v}{(1 + v)^5} \right], \quad (6)$$

где $v = \alpha/\beta = 1,59$.

Выражения (1), (3), (4) и (6) позволяют определить частоту максимума полосы поглощения света поляронами

$$\hbar\Omega_{\text{макс}} = 1,96 (\mu / m) C^2. \quad (7)$$

Зная величину a , можно определить полуширину полосы поглощения света поляронами. Вычисления показывают, что для случая высоких температур ($\hbar\omega/kT < 1$) полуширина полосы δ определяется выражением

$$\delta = 3,55 \sqrt{\mu/m} C \sqrt{kT}. \quad (8)$$

Для низких температур ($\hbar\omega/kT > 1$)

$$\delta = 2,52 C \sqrt{\mu/m} \sqrt{\hbar\omega}. \quad (9)$$

Сопоставление положения теоретически вычисленного максимума полосы поглощения света поляронами (7) с положением максимума полосы поглощения света в металл-аммиачных растворах позволяет определить эффективную массу электрона в растворе. Если принять, что $\epsilon = 22$ и $n = 1,325$, для эффективной массы электрона получаем

$$\mu/m = 1,28. \quad (10)$$

Лучшим методом определения второго параметра теории — предельной частоты колебаний ионов ω — являлся бы метод обработки кривых дисперсии. Однако из-за отсутствия последних для определения ω приходится искать другие методы. Прежде всего отметим, что выражение (9) при сопоставлении его с экспериментально определенной полушириной полосы поглощения света металл-аммиачными растворами позволяет определить ω . Предельную частоту ω можно определить также путем сопоставления экспериментальных и теоретических кривых магнитной восприимчивости металл-аммиачных растворов и по температурному коэффициенту проводимости.

Независимые способы определения ω привели примерно к одной и той же величине $\hbar\omega = 0,095$ eV. Необходимо отметить, что возможная погрешность при определении ω не слишком сильно сказывается на результатах теории. Полученное значение $\hbar\omega$ оправдывает применение формулы (9), справедливой, когда $\hbar\omega > kT$ (kT в рассматриваемом случае равнялось примерно 0,02 eV). Наконец, знание величин μ и ω позволяет проверить критерии применимости теории в целом.

Как показал Пекар [12], критерии применимости теории сводятся в основном к неравенствам

$$\hbar\omega \ll \hbar\omega_{1S} \ll \hbar\omega_e, \quad (11)$$

где ω_{1S} — частота оптического перехода электрона в поляронной потенциальной яме из состояния $1S$ в состояние $2P$, и ω_e — частота света, которую поглощают электроны основного вещества. Выполнение этого условия обеспечивает применимость адиабатического приближения.

В нашем случае неравенство (11) выглядит следующим образом:

$$0,095 < 0,46 < 5.$$

В правой части неравенства стоит величина энергии первого электронного перехода в чистом аммиаке, полученная в экспериментах Прихотько [13]. Условие возможности макроскопического рассмотрения поляризации диэлектрика дает

$$10\hbar^2/C\mu e^2 > d, \quad (12)$$

где d — постоянная решетки. Это неравенство выполняется, если учесть, что в рассматриваемом случае $10\hbar^2/C\mu e^2 = 8\text{Å}$, а $d \approx 3\text{Å}$.

Выполнение условия (12) заведомо обеспечивает законность применения метода эффективной массы. До сих пор мы, пользуясь тео-

риями поляронов, F - и F_2 -центров, не упоминали о некоторых особенностях, связанных с перенесением методов, развитых для этих локальных состояний в ионных кристаллах, на растворы металлов в аммиаке. Как сейчас было показано, подобное перенесение не приводит к внутренним противоречиям в теории и оправдано, с точки зрения применения макроскопического приближения, метода эффективной массы и адиабатического метода. Отметим далее, что все выводы теории поляронов применимы не только для деформационно поляризующихся сред, но также и для диэлектриков с ориентационной инерционной поляризацией, если только имеет место линейная связь между поляризацией и электрическим полем. Для аммиака это условие должно выполняться достаточно хорошо [14].

Необходимо также оговорить смысл введения частоты колебаний ионов ω . В теории поляронов под ω понимается частота колебаний ионов, наиболее сильно взаимодействующих с электроном. В кристаллическом и, особенно, жидком диэлектрике таких частот может быть несколько. Дисперсию можно учесть так, как это сделано в работе [11]. Не рассматривая дисперсии, под ω следует понимать эффективную частоту [13] — параметр теории, который надлежит определять при помощи сравнения теоретических и экспериментальных результатов.

2. Электропроводность и температурный коэффициент проводимости металл-аммиачных растворов

Как показали экспериментальные исследования [15], главную роль в проводимости металл-аммиачных растворов играют отрицательные заряды, подвижность которых на порядок величины больше подвижности положительных зарядов. Отрицательные носители тока здесь могут быть двух типов. При сравнительно небольших концентрациях, когда можно еще говорить об отдельных локальных центрах, основными носителями тока являются поляроны. Однако при больших концентрациях атомов металла волновые функции электронов в отдельных локальных центрах могут перекрываться, и раствор при этом превращается в жидкий металл, а поляроны — в электроны проводимости металла. В промежуточной области концентраций раствор представляет собой полупроводник с обусловленной примесями металлической проводимостью [16].

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений чисел носителей тока в растворе

n_0	n_p теор	n_p эксперим
$1,01 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$9,82 \cdot 10^{16}$
$5,33 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	$4,72 \cdot 10^{17}$
$9,06 \cdot 10^{17}$	$8,0 \cdot 10^{17}$	$7,61 \cdot 10^{17}$
$1,04 \cdot 10^{18}$	$9,0 \cdot 10^{17}$	$8,53 \cdot 10^{17}$
$1,20 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{18}$	$9,60 \cdot 10^{17}$
$2,18 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1,06 \cdot 10^{18}$
$3,83 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	$1,38 \cdot 10^{18}$
$1,10 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{18}$	$2,27 \cdot 10^{18}$
$2,63 \cdot 10^{19}$	$4,0 \cdot 10^{18}$	$3,71 \cdot 10^{18}$
$6,19 \cdot 10^{19}$	$5,0 \cdot 10^{18}$	$6,60 \cdot 10^{18}$

В общем случае эквивалентную электропроводность раствора λ можно записать следующим образом:

$$\lambda = Ne \left(\frac{n_p u_p}{n_0} + \frac{n_m u_m}{n_0} \right), \quad (13)$$

где N — число Авогадро, n_p и u_p — концентрация и подвижность полярона, n_m и u_m — те же величины, но для электрона проводимости жидкого металла, n_0 — концентрация атомов металла в растворе.

Как показали расчеты равновесных концентраций [6], при больших разведениях большинство атомов диссоциировано, а поэтому λ пере-

стает зависеть от n_0 [второе слагаемое в (13) в этой области концентраций роли не играет]. По мере увеличения концентрации λ убывает, так как уменьшается отношение n_p/n_0 (см. табл. 1) из-за образования F - и F_2 -центров. При концентрациях порядка 10^{21} см $^{-3}$ основную роль играет уже второе слагаемое в (13). В самом деле, при таких концентрациях среднее расстояние между атомами металла r_0 равно примерно 10^{-7} см, а радиус состояния электрона в F -центре, как показывают расчеты, равен $2,5 \text{ \AA}$. В силу этого волновые функции отдельных F -центров перекрываются в такой же степени, как в металле, у которого отношение атомного радиуса к постоянной решетке равно $1/4$. Наличие металлической компоненты проводимости приводит к быстрому росту λ , причем с увеличением n_0 эквивалентная электропроводность λ достигает значений, близких к таким, которые наблюдаются в соответствующем металле. Очевидно, что в интервале концентраций $10^{19} - 10^{21}$ $\lambda = \lambda(n_0)$ имеет минимум. Именно такая зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации атомов металла и наблюдалась экспериментально, как это отмечалось выше. Однако здесь можно провести и количественное сравнение теории и эксперимента. Дело в том, что измерения электропроводности и подвижности позволяют определить величины концентрации носителей тока в растворе и сравнить их с теоретически рассчитанными значениями n_p . Естественно, что подобное сопоставление имеет смысл лишь для концентраций, при которых металлическая компонента проводимости еще не играет роли. Табл. 1 иллюстрирует результаты этих вычислений. Наряду с удовлетворительным согласием теоретических и экспериментальных значений чисел носителей тока, интересно обратить внимание и на то, что кривые $\lambda = \lambda(n_0)$, полученные экспериментально и теоретически, достигают «насыщения» при той же концентрации n_0 . Отметим еще, что некоторому смещению минимума экспериментальной кривой $\lambda(n_0)$ по сравнению с теоретической способствует увеличение числа поляронов из-за неучтенного здесь взаимодействия в поляронно-ионной плазме [6].

Температурный коэффициент проводимости, связанный с переносом тока поляронами β_p , равен

$$\beta_p = \frac{1}{n_p} \frac{dn_p}{dT} + \frac{1}{u_p} \frac{du_p}{dT}. \quad (14)$$

Воспользовавшись зависимостью n_p от T [6], можно с большой степенью точности для концентраций n_0 порядка 10^{20} см $^{-3}$ (область экспериментальных измерений) записать выражение для β_p в следующем виде:

$$\beta_p = \frac{1}{4kT^2} (2I_p - I_{F_2}) + \frac{1}{u_p} \frac{du_p}{dT}, \quad (15)$$

где I_p — энергия диэлектрика с поляроном, I_{F_2} — соответствующая величина для F_2 -центра.

Таким образом в этом интервале концентраций β_p не зависит от n_0 [если только $u_p \neq f(n_0)$], в согласии с экспериментом. Ограничиваясь в (15) первым слагаемым, для β_p получаем значение $2,3 \cdot 10^{-2}$. Некоторое отличие от экспериментального значения ($1,6 \cdot 10^{-2}$) вызвано, повидимому, двумя причинами: 1) неучетом второго слагаемого в (15) $\left| \frac{1}{u_p} \frac{du_p}{dT} < 0 \right|$; 2) неучетом энергии поляронно-ионной плазмы. Для грубой оценки β в этом случае воспользуемся приближением Дебая в теории электролитов. Дело при этом сводится [6] к увеличению

энергии полярона I_p на величину

$$U_d \approx - \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{\kappa_0}{1 + \kappa_0 a_0}, \quad (16)$$

где κ_0 — обратный дебаевский радиус экранирования, а a_0 — диаметр иона. Для концентрации $n_0 \approx 10^{20}$, $U_d \approx -3,5 \cdot 10^{-2}$ eV. Воспользовавшись (15), получим $\beta = 1,7 \cdot 10^{-2}$, в согласии с экспериментом.

Появление максимума при концентрациях $6-7 \cdot 10^{20}$ на кривой $\beta = \beta(n_0)$ можно объяснить следующим образом. Непосредственными экспериментами [3] было показано, что при этих концентрациях в растворе появляются многочисленные вкрапления металлической фазы, разделенные диэлектрическими прослойками. В этом интервале концентраций электропроводность осуществляется также путем выхода электрона из металла в диэлектрик. Грубые оценки показывают, что температурный коэффициент проводимости такого процесса примерно в 4—5 раз больше величины β_p , определяемой из (14). Совершенно ясно между тем, что температурный коэффициент проводимости не может достигнуть этого значения, так как при увеличении концентрации совершается переход в область чисто металлической проводимости, где $\beta = 0$. Таким путем можно понять появление максимума на кривой зависимости $\beta = \beta(n_0)$.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
14 июля 1953 г.

Литература

- [1] G. E. Gibson and W. Argo. Phys. Rev., 7, 33, 1916.—[2] E. Vogt. ZS. f. Elektrochem., 45, 597, 1939.—[3] F. Krüger. Ann. d. Phys., 33, 265, 1938.—[4] R. A. Ogg. Phys. Rev., 69, 668, 1946.—[5] А. С. Давыдов. ЖЭТФ, 18, 913, 1948.—[6] М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 293.—[7] С. А. Краус. Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 749, 1921; 43, 2529, 1921.—[8] Н. Jaffe. ZS. f. Phys., 93, 741, 1935.—[9] С. А. Краус. Journ. Frankl. Inst., 212, 537, 1931.—[10] С. И. Пекар и М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 18, 481, 1948.—[11] С. И. Пекар. ЖЭТФ, 20, 510, 1950; М. А. Кривоглаз и С. И. Пекар. Труды Ин-та физики АН УССР, 4, 37, 1953.—[12] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.—[13] А. Ф. Прихотько. Acta Phys.-chim. URSS, 13, 565, 559, 1940.—[14] Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.—[15] С. А. Краус. Journ. Amer. Chem. Soc., 30, 653, 1928; 30, 1323, 1928.—[16] С. И. Пекар и М. А. Кривоглаз. Сб. памяти С. И. Вавилова, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 334.

ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА KCl

И. М. Дыкман

В качестве модели поляризующего экситона в щелочно-галогидных кристаллах предлагается электрический мультиполь, состоящий из положительного заряда $+e$, расположенного в галогидном узле решетки, и шести равных отрицательных зарядов по $-\frac{1}{6}e$, расположенных на ближайших металлических узлах. Определяются смещения и поляризация ионов решетки, вызванные полем экситона, с учетом микроскопической структуры кристалла. На примере кристалла KCl рассматривается экситонное поглощение света, вычисляется полуширина соответствующей полосы поглощения, а также ее температурная зависимость.

1. В работе Пекара и автора [1] было показано, что в ионных кристаллах при облучении их светом вблизи красного края собственной полосы поглощения образуются экситоны двух типов — поляризующие или неполяризующие. При небольшом отношении эффективных масс электрона и дырки ($\frac{1}{8} < \mu_1/\mu_2 < 8$) в наиболее низких энергетических состояниях могут образовываться только неполяризующие экситоны с характерными для них узкими дискретными линиями поглощения. Такого рода линии были обнаружены в кристаллах закиси меди Гроссом и Карриевым [2].

Полосы в спектре поглощения, обусловленные поляризующими экситонами, как следует из теории, должны представлять собою достаточно широкие (порядка десятых электрон-вольта) колоколообразные кривые. Положение отдельных полос и их полуширина зависят от конкретных свойств кристалла и вычисляются в соответствии с формулами, приведенными в [1]. Однако, как указано в [1], приближение, основанное на макроскопическом методе расчета, оказывается неоправданным в случаях, когда эффективный радиус какой-либо частицы (электрона или дырки) становится меньше постоянной решетки. В таких случаях поляризацию кристалла необходимо определять путем более детального расчета, учитывая его микроскопическую структуру.

Образование экситона в щелочно-галогидных кристаллах связано с перемещением электрона галогидного иона на ближайшие ионы щелочного металла. Появляющаяся при этом дырка обладает большой эффективной массой и может считаться покоящейся. Естественно, что при вычислении поляризации, вызванной точечной дыркой, необходимо прибегнуть к микроскопическому расчету. Оказывается, однако, что и для вычисления поляризации, вызванной ψ -облаком электрона, также нельзя ограничиться макроскопическим приближением. Действительно, если отождествить собственную функцию электрона с ψ -функцией F -центра, например, положив

$$\psi(r) = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r},$$

то, по данным Пекара [3], для кристалла KCl $\alpha = 1,54 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, т. е. эффективный радиус ψ -облака электрона оказывается не больше, а значительно меньше постоянной решетки. Аналогичное соотношение

имеет место и для других щелочно-галлоидных кристаллов. Таким образом, применительно к указанным кристаллам, необходимо обобщить теорию поляризующих экситонов малого радиуса, полностью заменив макроскопический метод расчета более сложным микроскопическим расчетом, учитывающим структуру кристалла. Ниже проводится подобного рода расчет.

2. Исходя из приближения сильной связи, будем считать, что при образовании экситона электрон галлоидного иона переходит на шесть ближайших ионов металла. Учет размазанности электрона по ионам следующих координационных сфер для нижайшего экситонного уровня, очевидно, не внесет существенных изменений.

Положительно заряженная дырка, образовавшаяся на месте галлоидного атома, и электрон связаны взаимным притяжением. Указанная система образует экситон, электрическое поле которого вызывает смещение равновесных положений ионов и их поляризацию. Он как целое может перемещаться по кристаллу, подобно тому, как указано в [1].

В качестве модели поляризующего экситона в щелочно-галлоидных кристаллах, находящегося в наиболее низком энергетическом состоянии, мы будем пользоваться далее электрическим мультиполем, состоящим из центрального положительного заряда дырки $+e$ и шести отрицательных зарядов по $-1/6 e$ каждый, расположенных в шести ближайших узлах решетки.

3. Чтобы обосновать подобную модель, воспользуемся для решения задачи адиабатическим приближением, которое в данном случае является законным. Зафиксировав положения ионов в некоторый момент времени, запишем электронную часть уравнения Шредингера в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} + \sum V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) \right] \psi = E\psi. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{r}$ — координата электрона, $\mathbf{r}_h$ — координата k -го иона, а $V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h)$ — потенциальная энергия электрона, обусловленная воздействием k -го иона. Поскольку это воздействие является наибольшим со стороны ближайших шести металлических ионов (и экспоненциально убывает с расстоянием), достаточно в (1) ограничиться суммированием по шести соответствующим узлам. Член $-e^2/r$ представляет собой потенциальную энергию электрона, связанную с появлением центральной положительной дырки.

Решение уравнения (1) будем искать в виде суперпозиции решений, описывающих локализацию электрона вблизи отдельного атома

$$\psi = \sum_{h=1}^6 c_h \psi_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h). \quad (2)$$

Предполагается, что функции $\psi_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h)$ нормированы и удовлетворяют уравнению для изолированного атома металла с некоторым усредненным (по Фоку) потенциалом внутренних электронов и ядра $V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) \right] \psi_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) = E_0 \psi_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h). \quad (3)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \int \psi_l^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\tau &= s_{lm}; \\ -e^2 \int \psi_l^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \frac{d\tau}{r} &= \sigma_{lm}; \\ \int \sum'_{h(\neq m)} \psi_l^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\tau &= \tau_{lm}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из симметрии задачи следует, что отличными друг от друга будут только три значения каждой из величин s_{lm} , σ_{lm} , τ_{lm} , а именно:

$$s_{lm} = s_0, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 0, \quad s_{lm} = s_1, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = a\sqrt{2} \text{ и } s_{lm} = s_2, \\ \text{если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 2a;$$

$$\sigma_{lm} = \sigma_0, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 0, \quad \sigma_{lm} = \sigma_1, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = a\sqrt{2} \text{ и } \sigma_{lm} = \sigma_2, \\ \text{если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 2a; \quad (5)$$

$$\tau_{lm} = \tau_0, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 0, \quad \tau_{lm} = \tau_1, \text{ если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = a\sqrt{2} \text{ и } \tau_{lm} = \tau_2, \\ \text{если } |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = 2a,$$

где a — ближайшее расстояние между ионами. Для кристалла KCl, например, равновесное значение $a = a_0 = 3,135 \text{ \AA}$.

Если обозначить $\varepsilon = E - E_0$, то после подстановки (2) в (1) и учета (3), (4), (5) находим следующие возможные значения энергии:

$$\varepsilon = \frac{\sigma + \tau + 4\sigma_1 + 4\tau_1 + \sigma_2 + \tau_2}{s + 4s_1 + s_2}; \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma + \tau - 2\sigma_1 - 2\tau_1 + \sigma_2 + \tau_2}{s - 2s_1 + s_2}; \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma + \tau - \sigma_2 - \tau_2}{s - s_2}. \quad (8)$$

Уровень (6) является одинарным и соответствует равенству друг другу всех коэффициентов c_k . Уровень (7) — двукратно вырожден и уровень (8) — трехкратно вырожден. Нижайшим энергетическим уровнем является уровень (6).

Для последующих вычислений необходимо задаться потенциалами $V_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ и ψ -функциями, удовлетворяющими уравнению (3). Мы проведем эти вычисления на примере кристалла KCl, выбранного потому, что именно у этого кристалла дисперсия собственных колебаний наиболее ярко выражена и, кроме того, с наибольшей точностью вычислены собственные частоты [4]. Как будет видно ниже, знание последних в случае существенной дисперсии оказывается необходимым для вычисления поляризации кристалла.

Собственные функции валентного $4s$ -электрона K, с учетом обмена были вычислены в [5]. Результаты [5] представлены, однако, не в аналитическом виде, а таблицей. Поскольку в данной части расчета нас интересует, главным образом, только оценка ε , то для удобства вычислений достаточно задаться некоторой аппроксимацией ψ -функции, которую можно выбрать в виде

$$\psi(\rho) = A(b - \rho)e^{-\beta\rho}, \quad (9)$$

где $\rho = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|$, A — константа нормировки, а b и β в атомных единицах соответственно равны: $b = 1,62$; $\beta = 0,5694$. Функция (9) отличается от истинной в области небольших значений ρ , т. е. там, где она вообще имеет малые значения. Однако в области, где функция имеет довольно большие значения, отличие (9) от табличных данных [5] не превышает 10%, а в наиболее важном интервале ρ от 2 до 8 атомных единиц погрешность не превышает 2—3%.

Потенциальная энергия $V_k(\rho)$ аппроксимировалась в виде:

$$V_k(\rho) = -(e^2/\rho)(1 + 18e^{-\gamma\rho}). \quad (10)$$

Сравнение данной аппроксимации с соответствующими табличными значениями [6] показывает, что теоретически вычисленная кривая [6]

полностью охватывается выражением (10) во всем существенном диапазоне изменений ρ , если γ в атомных единицах изменяется от 2 до 3. Согласно расчету изменение γ в указанных пределах практически (с точностью до 1%) не влияет на величину τ_0 ¹.

Множитель $e^{-\gamma\rho}$ влияет на результат только при вычислении интегралов, входящих в τ_1 и τ_2 , типа

$$\int \psi_h^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) V_h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_h) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\tau \quad (k \neq m).$$

Однако и здесь отклонения в ту или другую сторону от значения интеграла при $\gamma = 2,5$ во всяком случае не превышают 10%.

При помощи (9) и (10) можно вычислить все величины, входящие в (6) — (8), и получить в явном виде выражение для энергии ϵ как функцию межатомного расстояния a . Ввиду громоздкости полученных выражений мы их здесь приводить не будем.

Как следует из адиабатического метода, энергия ϵ является добавочной потенциальной энергией шести ионов калия. Вследствие кубической симметрии дополнительная сила, вызванная электронным переходом и действующая на каждый из ионов, может быть определена как

$$F_e = -1/6 (\partial\epsilon/\partial a). \quad (11)$$

Для наиболее низкого энергетического состояния экситона следует подставить в (11) выражение (6). Заметим, что при определении положения и формы длинноволновой полосы экситонного поглощения следует также пользоваться (6). Эта полоса обусловлена переходом p -электрона галоидного иона. Матричный элемент перехода здесь будет наибольшим тогда, когда конечное состояние обладает сферической симметрией или близко к сферически симметричному. В нашем случае таким состоянием является состояние, описываемое равными значениями коэффициентов c_h в (2), т. е. состояние с наиболее низким энергетическим уровнем.

Дальнейшие вычисления при $a = a_0$ дают численное значение:

$$F_e = -0,35e^2/a_0^2. \quad (12)$$

Если учесть еще силу отталкивания иона положительно заряженной дыркой, то полная дополнительная сила окажется равной

$$F = 0,65e^2/a_0^2. \quad (13)$$

Легко видеть, что к такой же величине силы приводит и предложенная выше модель экситона. Действительно, рассмотренный нами мультиполь вызывает на расстоянии a_0 электрическое поле, действующее на заряд ближайшего иона $5/6 e$ с силой, равной

$$F = 0,6022 e^2/a_0^2. \quad (14)$$

Расхождение примерно на 10% между (13) и (14) целиком находится в пределах погрешности вычислений. Таким образом приведенный расчет оправдывает представление об экситоне, как точечном положительном заряде и шести точечных отрицательных зарядах, расположенных на расстоянии a от центра по трем взаимно перпендикулярным направлениям. На больших расстояниях экситон нейтрален.

¹ Это становится ясным, если принять во внимание, что множитель $e^{-\gamma\rho}$ очень мал во всей части пространства, где $|\psi_m|^2$ ($m \neq k$) заметно отличается от нуля.

4. Поляризация кристалла полем экситона определяется смещением равновесных положений ионов и деформацией их электронных оболочек. В литературе имеется метод расчета поляризации, развитый в [7]. Указанный метод, однако, является довольно приближенным, и в нем содержатся существенные недостатки. Кроме того, он принципиально не позволяет учесть влияние дисперсии собственных колебаний кристалла, что, например, для кристалла KCl имеет немаловажное значение. Вследствие этого лучше воспользоваться методом нормальных координат в том виде, как он предложен Толпыго [8].

Состояние каждого иона сорта i ($i = 1$ для щелочного иона и $i = 2$ для галоидного), находящегося в l -й ячейке, будем описывать тремя составляющими вектора смещения u_{ix}^l и тремя составляющими дипольного момента P_{ix}^l . Разложим эти величины в ряд по плоским волнам различных ветвей собственных колебаний:

$$u_{ix}^l = \sum_{\vec{x}} \sum_{\alpha=1}^{3s} q_{\alpha}(\vec{x}, t) u_{ix}^{\alpha} \exp\{i\vec{x}\vec{r}_i^l\};$$

$$P_{ix}^l = \sum_{\vec{x}} \sum_{\alpha=1}^{3s} q_{\alpha}(\vec{x}, t) P_{ix}^{\alpha} \exp\{i\vec{x}\vec{r}_i^l\} + \sum_{\vec{x}} R_{ix}(\vec{x}, t) \exp\{i\vec{x}\vec{r}_i^l\},$$
(15)

где $\vec{x}$ — волновой вектор, s — число ионов в ячейке (в нашем случае $s = 2$), α — номер соответствующей ветви колебаний.

Если обозначить U потенциальную энергию кристалла, обусловленную полем экситона, N — число ячеек и ввести еще силы F_{ix} и G_{ix} , равные

$$F_{ix}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{N} \sum_l \frac{\partial U}{\partial u_{ix}^l} \exp\{-i\vec{x}\vec{r}_i^l\}, \quad G_{ix}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{N} \sum_l \frac{\partial U}{\partial P_{ix}^l} \exp\{-i\vec{x}\vec{r}_i^l\},$$
(16)

то расчет показывает [8], что коэффициенты R_{ix} определяются из соотношения:

$$R_{ix}(\vec{x}, t) = \sum_{j, y} C_{ijxy}^{-1} G_{jy}(\vec{x}, t),$$
(17)

а величины $q_{\alpha}(\vec{x}, t)$ удовлетворяют уравнению

$$\sum_{\alpha} m_i [\ddot{q}_{\alpha}(\vec{x}, t) + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}(\vec{x}, t)] u_{ix}^{\alpha} + \sum_{jy} B_{ijxy} R_{jy}(\vec{x}, t) = F_{ix}(\vec{x}, t).$$
(18)

В (17) и (18) m_i — масса i -го иона, $\omega_{\alpha} = \omega_{\alpha}(\vec{x})$ — собственная частота α -й ветви колебаний, $B_{ijxy}(\vec{x})$ и $C_{ijxy}(\vec{x})$ — матрицы, вычисленные Толпыго и Заславской [4]. Матрица C_{ijxy}^{-1} является обратной матрице C_{ijxy} . Численные ее значения для кристалла KCl представлены в табл. 1. Ради удобства в таблице дана при различных значениях $\vec{x}$ матрица W , связанная с матрицей C^{-1} соотношением $C^{-1} = -a^3 W$. Шестирядная матрица W является симметричной, т. е. $W_{ijxy} = W_{jiyx}$.

Входящие в (18) нормальные колебания u_{ix}^{α} являются ортогональными относительно двух различных ветвей колебаний. Удобно их нормировать следующим образом:

$$\sum_{i, x} m_i u_{ix}^{\beta*} u_{ix}^{\alpha} = \mu a^3 \delta_{\alpha\beta},$$
(19)

Таблица 1

$\frac{\vec{x}}{\pi/a}$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0, 1)$
$W_{11 \ xx}$	-0,02637	-0,02713	-0,02564	-0,02614	-0,02607	-0,02650
$W_{11 \ xy}$	0,001206	0,000494	0	0,001143	0,001168	0
$W_{11 \ xz}$	0,001206	0,000494	0	0	0,001168	0
$W_{11 \ yy}$	-0,02637	-0,02709	-0,02793	-0,02614	-0,02607	-0,02795
$W_{11 \ yz}$	0,001206	0,000541	0	0	0,001168	0
$W_{11 \ zz}$	-0,02637	-0,02709	-0,02793	-0,02790	-0,02607	-0,02795
$W_{12 \ xx}$	-0,001969	0,01426	0,01201	0,004995	0	0
$W_{12 \ xy}$	0,003728	-0,00007	0	0,002269	0	0
$W_{12 \ xz}$	0,003728	-0,00007	0	0	0	0
$W_{12 \ yx}$	0,003728	0,001536	0	0,002269	0	0
$W_{12 \ yy}$	-0,001969	-0,008941	-0,01068	0,004995	0	-0,01596
$W_{12 \ yz}$	0,003728	0,000356	0	0	0	0
$W_{12 \ zx}$	0,003728	0,001536	0	0	0	0
$W_{12 \ zy}$	0,003728	0,000356	0	0	0	0
$W_{12 \ zz}$	-0,001969	-0,008941	-0,01068	-0,01350	0	0,01596
$W_{22 \ xx}$	-0,11824	-0,10461	-0,08604	-0,11128	-0,11584	-0,11852
$W_{22 \ xy}$	0,02040	0,01019	0	0,02364	0,01898	0
$W_{22 \ xz}$	0,02040	0,01019	0	0	0,01898	0
$W_{22 \ yy}$	-0,11824	-0,12143	-0,13531	-0,11128	-0,11584	-0,11308
$W_{22 \ yz}$	0,02040	0,01031	0	0	0,01898	0
$W_{22 \ zz}$	-0,11824	-0,12143	-0,13531	-0,12341	-0,11584	-0,11308

где μ — приведенная масса: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Умножив (18) на u_{ix}^* и просуммировав по i, x , получим уравнение для определения $q_\alpha(\vec{x}, t)$:

$$\mu a^2 [\ddot{q}_\alpha(\vec{x}, t) + \omega_\alpha^2 q_\alpha(\vec{x}, t)] = Q_\alpha(\vec{x}, t), \quad (20)$$

с выражением для обобщенной силы, учитывая (17),

$$Q_\alpha(\vec{x}, t) = \sum_{i, x} u_{ix}^* [F_{ix}(\vec{x}, t) - \sum_{j, j'} \sum_{y, z} B_{ijxy} C_{jj'yz}^{-1} G_{j'z}(\vec{x}, t)]. \quad (21)$$

В нашем случае уравнение (20) можно значительно упростить. Поскольку время жизни экситона намного больше периода колебаний ионов, естественно рассматривать задачу как статическую. При этом можно в (20) положить $\ddot{q}_\alpha(\vec{x}, t) = 0$ и определить равновесные значения нормальных координат в виде

$$[q_\alpha(\vec{x}) = Q_\alpha(\vec{x}) / \mu a^2 \omega_\alpha^2]. \quad (22)$$

5. Для отыскания численных значений величин $q_\alpha(\vec{x})$ запишем в явном виде потенциальную энергию кристалла в поле экситона

$$U = - \sum_i \sum_l (e_l^+ u_l^+ + P_l^+) D(r_l^+). \quad (23)$$

Здесь $D(r)$ — электростатическая индукция мультиполя, равная

$$D(r) = e \frac{r}{r^3} - \frac{1}{6} e \sum_{h=1}^6 \frac{r - r_h}{|r - r_h|^3}. \quad (24)$$

Суммирование производится по шести узлам положительных ионов (r_h).

На больших расстояниях индукция D убывает как r^{-6} и может быть выражена приближенной формулой

$$D_x = 17,5 e \frac{a^4}{r^7} x \left[\frac{1}{4} + \frac{x^2}{3r^2} - \frac{3(x^4 + y^4 + z^4)}{4r^4} \right]. \quad (25)$$

Из (16) и (23) следует:

$$\begin{aligned} F_{ix}(\vec{x}) &= \frac{1}{N} \sum_i e_i D_x(r_i^1) \exp \{ -i \vec{x} \cdot \vec{r}_i^1 \}; \\ G_{ix}(\vec{x}) &= \frac{1}{N} \sum_i D_x(r_i^1) \exp \{ -i \vec{x} \cdot \vec{r}_i^1 \}. \end{aligned} \quad (26)$$

Из (26) видно, что вместо двух величин F_{ix} и G_{ix} достаточно вычислить одну из них, ибо

$$\begin{aligned} F_{2x}(\vec{x}) &= -e G_{2x}(\vec{x}); \\ F_{1x}(\vec{x}) &= e \left[G_{1x} - \frac{1}{6N} \sum_{h=1}^6 D_x(r_h) \exp \{ -i \vec{x} \cdot \vec{r}_h \} \right] \quad (|\vec{r}_h| = a). \end{aligned} \quad (27)$$

Вследствие быстрого убывания с расстоянием электростатической индукции (25) ряд (26) хорошо сходится, и для обеспечения необходимой точности (до четырех знаков) достаточно суммирование оборвать на членах $r_i^1 \approx 10a$.

Указанное суммирование по целочисленному вектору l , учитывая кубическую симметрию щелочно-галогидных кристаллов, проще всего производить, задавшись некоторыми положительными значениями составляющих l_x, l_y, l_z . Поскольку, в соответствии с (24) или (25) D_x не зависит от знаков y, z и их перестановки местами, суммирование при фиксированном значении l_x по всевозможным знакам составляющих $r_y = \pm l_y a, r_z = \pm l_z a; r_y = \pm l_z a, r_z = \pm l_y a$ даст сумму соответствующих косинусов (типа $\cos a(x_y l_y \pm x_z l_z), \cos a(x_y l_z \pm x_z l_y)$). Учет двух возможных знаков l_x приведет к умножению на множитель, пропорциональный $\sin a x_x l_x$. Придавая таким образом величине l^2 различные численные значения, найдем с требуемой точностью F_{ix}, G_{ix} .

Из сказанного следует, что изменение знака у составляющих волнового вектора x_y, x_z (или перестановка этих составляющих), поскольку такая операция эквивалентна соответствующему изменению l_y, l_z также не изменяет значений F_{ix}, G_{ix} . Изменение знака у составляющей x_x приводит к изменению знака у F_{ix}, G_{ix} , не изменяя их численных значений.

Отметим также, что одновременное прибавление ко всем составляющим x величины $\pm \pi/a$ эквивалентно, как это следует из (26), множителю (-1) при F_{ix}, G_{ix} (в силу нечетности $l_x + l_y + l_z$ для $i = 1$) и множителю $+1$ при F_{2x}, G_{2x} . Следовательно, при вычислении (26), (27) можно ограничиться только положительными составляющими волнового вектора $\vec{x}$, не превышающими π/a . Результаты соответствующих вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

$\vec{x}$ π/a	F_{1x} $-(ie^2/Na^2)$	F_{1y} $-(ie^2/Na^2)$	F_{1z} $-(ie^2/Na^2)$	F_{2x} $-(ie^2/Na^2)$	F_{2y} $-(ie^2/Na^2)$	F_{2z} $-(ie^2/Na^2)$
$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	0,9537	0,9537	0,9537	-0,2359	-0,2359	-0,2359
$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	0,9190	0,7598	0,7598	-0,3998	0,1327	0,1327
$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	1,3253	0	0	-0,5676	0	0
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	1,2102	1,2102	0	-0,3278	-0,3278	0
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1,3087	1,3087	1,3087	0	0	0
$(\frac{1}{2}, 0, 1)$	0,8918	0	0	0	0	0

6. Знание F_{ix} и G_{ix} позволяет перейти теперь к непосредственному определению нормальных координат $q_a(\vec{x})$ и обобщенных сил $Q_a(\vec{x})$. В частности, оно дает возможность определить роль поляризуемости ионов и влияние поляризуемости на величины q_a , Q_a . Обозначим член, характеризующий поляризуемость ионов в (21), через $\Phi_{ix}(\vec{x})$:

$$\Phi_{ix}(\vec{x}) = \sum_{j,j'} \sum_{y,z} B_{ijxy} C_{jj'yz}^{-1} G_{j'z}(\vec{x}). \quad (28)$$

Матрица C^{-1} обладает следующими свойствами. Если какая-либо составляющая волнового вектора, например x_x , изменяет знак, то изменяется знак у тех членов матрицы C_{ijxy}^{-1} , у которых индекс x встречается один раз. Перестановка какой-либо пары составляющих волнового вектора приводит к соответствующей перестановке членов матрицы C_{ijxy}^{-1} . Эти свойства матрицы C^{-1} , а также указанные свойства

G_{ix} и матрицы B , отмеченные в [4], приводят к тому, что $\Phi_{ix}(\vec{x})$ изменяется совершенно так же, как и G_{ix} , при всех рассмотренных выше преобразованиях волнового вектора $\vec{x}$. Следовательно, изменение знаков составляющих $\vec{x}$, их перестановка, равно как и одновременное изменение на $\pm \pi/a$, не отражаются на значениях величин q_a , Q_a . Таким образом и при вычислении Q_a достаточно ограничиться положительными значениями составляющих $\vec{x}$, не превышающими π/a . Подобный вывод является следствием кубической симметрии решетки.

Вычисления показывают, что Φ_{ix} всегда заметно меньше F_{1x} и изменяется, в зависимости от $\vec{x}$, примерно в интервале 5—20% от F_{1x} . Φ_{2x} по порядку величины — такое же как и F_{2x} . Поскольку, однако, F_{1x} , как видно из табл. 2, всегда больше F_{2x} , то именно члены с F_{1x} в (21) являются главными. Иными словами, основную роль играют смещения ионов, а не их поляризуемость, хотя влияние на результат последней также оказывается заметным.

Значения $Q_a(\vec{x})$ и $q_a(\vec{x})$ для кристалла KCl приведены в табл. 3. Собственные частоты и смещения взяты из упомянутой работы [4]. В таблице приведены те частоты, принадлежащие данному волновому вектору, которые обуславливают отличные от нуля значения Q_a .

7. Данные табл. 3 позволяют легко найти энергию поляризации кристалла. Вычислим для примера форму полосы поглощения, связанную с образованием экситонов в кристалле.

Таблица 3

$\frac{\vec{x}}{\pi/a}$	$\frac{\omega^2}{(e^2/a^3\mu)}$	$\frac{Q_\alpha(\vec{x})}{(ie^2/aN)}$	$\frac{q_\alpha(\vec{x})}{(i/N)}$	$\frac{Q_\alpha^* q_\alpha \omega_\alpha}{e^2/N^2 a^2 (a\mu)^{1/2}}$
$(1/4, 1/4, 1/4) \left\{ \right.$	5,9059 1,2026	0,8590 0,5842	0,1454 0,4858	0,3040 0,3131
$(3/4, 1/4, 1/4) \left\{ \right.$	3,6804 3,0601 1,4066 1,7958	0,7276 0,3225 0,3060 0,3938	0,1977 0,1054 0,2176 0,2193	0,2640 0,0546 0,0809 0,1273
$(1/2, 0, 0) \left\{ \right.$	4,0981 1,9184	0,6222 0,4867	0,1518 0,2537	0,1944 0,1602
$(1/2, 1/2, 0) \left\{ \right.$	3,9713 2,5182	0,9413 0,6195	0,2370 0,2460	0,4478 0,2318
$(1/2, 1/2, 1/2)$	4,3887	1,5128	0,3447	1,1039
$(1/2, 0, 1)$	2,1764	0,6823	0,3135	0,3025

Согласно теории Пекара [9], полоса поглощения света системой, вызванная переходом слабо связанного электрона, описывается колоколообразной кривой. Последующее обобщение теории на случай учета дисперсии собственных колебаний, проведенное Пекаром и Кривоглазом [10], дает выражение для полуширины полосы поглощения $\Delta\omega$ в следующем виде:

$$\Delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2} \sqrt{g}, \quad (29)$$

где

$$g = \frac{N\mu a^3}{\hbar} \sum_{\vec{x}, \alpha} |q_\alpha(\vec{x})|^2 \omega_\alpha^3(\vec{x}) (\bar{n}_\alpha(\vec{x}) + 1/2). \quad (30)$$

В (30) $\bar{n}_\alpha(\vec{x})$ обозначает среднее планковское значение квантовых чисел, описывающих колебания ядер, а $q_\alpha(\vec{x})$ — изменение равновесных значений нормальных координат, обусловленное электронным переходом².

Воспользовавшись выражением (22), перепишем (30) в следующем более удобном виде:

$$g = \frac{N}{\hbar} \sum_{\vec{x}, \alpha} Q_\alpha^*(\vec{x}) q_\alpha(\vec{x}) \omega_\alpha(\vec{x}) (\bar{n}_\alpha(\vec{x}) + 1/2). \quad (31)$$

Заменим в (31) суммирование по $\vec{x}$ интегрированием по пространству волновых чисел. При этом оказывается целесообразным перейти к косоугольным безразмерным составляющим x , воспользовавшись соотношениями:

$$x_x = \frac{\pi}{a} (x_2 + x_3 - x_1), \quad x_y = \frac{\pi}{a} (x_1 + x_3 - x_2), \quad x_z = \frac{\pi}{a} (x_1 + x_2 - x_3). \quad (32)$$

После необходимых подстановок получим

$$g = \frac{N^2}{2\hbar} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \sum_{\alpha} Q_\alpha^*(\vec{x}) q_\alpha(\vec{x}) \omega_\alpha(\vec{x}) (\bar{n}_\alpha(\vec{x}) + 1/2) dx_1 dx_2 dx_3. \quad (33)$$

² Наше выражение (30) отличается от аналогичного выражения работы [10] вследствие различных условий нормировки нормальных координат.

Интегрирование (33) производилось по методу Симпсона для двух температур: абсолютного нуля и комнатной ($T=300^\circ\text{K}$). Соответствующие значения g равны:

$$g(0) = 0,267 \frac{e^3}{2a^2 \hbar} (a\mu)^{-1/2}; \quad g(300) = 0,845 \frac{e^3}{2a^2 \hbar} (a\mu)^{-1/2}. \quad (34)$$

Подставив (34) в (29), найдем полуширину экситонной полосы поглощения в кристалле $\Delta\omega$. При комнатной температуре она равна

$$\Delta\omega = 5,04 \cdot 10^{14} \text{ сек.}^{-1} \approx 0,33 \text{ eV}. \quad (35)$$

При $T=0$ полуширина $\Delta\omega$, как видно из (34), примерно в $\sqrt{3}$ раз меньше.

Экспериментально спектр собственного поглощения кристалла KCl исследовался в работах [11] и [12]. Вблизи красного края полосы собственного поглощения установлено наличие максимума при $\lambda = 1620 \text{ \AA}$. Этот максимум следует приписать экситонному поглощению. Кривая поглощения вблизи $1620 \text{ \AA}$ напоминает гауссову кривую, что особенно хорошо проявляется в правой ветви кривой [11], где практически нет наложения соседних более коротковолновых полос поглощения. Вид кривой, подобный кривой Гаусса, соответствует результатам теории [9, 10].

Если выразить полуширину экситонной полосы поглощения в ангстремах, то простой пересчет (35) дает при $\lambda = 1620 \text{ \AA}$ величину $\Delta\lambda$, равную $\Delta\lambda = 70,2 \text{ \AA}$. Насколько можно судить (см. график работы [11]), это значение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Автор пользуется случаем выразить благодарность проф. С. И. Пекару и К. Б. Толпыго за интерес к данной работе и весьма ценные дискуссии.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
21 июля 1953 г.

Литература

- [1] И. М. Дыкман и С. И. Пекар. ДАН СССР, 83, 825, 1952; Тр. Ин-та физики АН УССР, 3, 92, 1952. — [2] Е. Ф. Гросс и Н. А. Каррыев. ДАН СССР, 84, 261, 1952; 84, 471, 1952. — [3] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951. — [4] К. Б. Толпыго и И. Г. Заславская. Тр. Ин-та физики АН УССР, 4, 71, 1953. — [5] D. R. Hartree a. W. Hartree. Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 550, 1938. — [6] D. R. Hartree a. W. Hartree. Proc. Roy. Soc., 166, 450, 1938. — [7] N. F. Mott a. M. J. Littleton. Trans. Farad. Soc., 34, 485, 1938. — [8] К. Б. Толпыго. ЖЭТФ, 20, 497, 1950; Математ. сборник КГУ, 5, 99, 1951. — [9] С. И. Пекар. ЖЭТФ, 22, 641, 1952. — [10] С. И. Пекар и М. А. Кривоглаз. Тр. Ин-та физики АН УССР, 4, 37, 1953. — [11] R. Hilsch u. R. W. Pohl. ZS. f. Phys., 59, 812, 1930. — [12] E. G. Schneider a. H. M. O'Bryan. Phys. Rev., 51, 293, 1937.

К ТЕОРИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОИДОМЕТАНОВ

М. А. Ковнер и Ю. П. Ирхин

На основе теории возмущений квантовой механики произведен приближенный расчет электронных уровней молекул иодистого метила, иодоформа и четырехиодистого углерода. Предложена классификация электронных переходов по различным типам симметрии и дана качественная интерпретация ультрафиолетовых спектров поглощения названных веществ.

1. Введение

Большое число теоретических работ посвящено расчету электронных спектров молекул с π -связями при помощи различных квантово-механических методов. Между тем спектры простейших многоатомных молекул с σ -связями до сих пор остаются вне теоретического рассмотрения. В предыдущей работе [1] было показано, что при помощи метода электронных пар квантовой механики можно в общих чертах отобразить главные особенности ультрафиолетового спектра поглощения метана. В настоящей работе этот метод использован для полуэмпирического рассмотрения спектров молекул CH_3I , CHI_3 и CI_4 . Из всех галоидометанов спектры этих веществ наиболее хорошо изучены. Высокая симметрия названных соединений также облегчает расчет. При этом следует отметить, что мы не ставим перед собой целью точный расчет длин волн, а хотим определить лишь числа и порядок электронных уровней, классифицировать их по симметрии и установить спектральную область дискретного и непрерывного поглощения.

2. Спиновые функции и их свойства симметрии

Мы рассматриваем задачу определения уровней энергии молекулы CXU_3 с четырьмя σ -связями как восьмиелектронную задачу квантовой механики (влияние остонов и p -электронов атомов галоида явно в расчет не входит). Этой задаче соответствуют 14 линейно независимых спиновых функций [2]:

$$\begin{array}{ll}
 \varphi_1 = bcdegfah, & \varphi_8 = ahbgcdfe, \\
 \varphi_2 = abcdefgh, & \varphi_9 = abchdefg, \\
 \varphi_3 = ahbgcfde, & \varphi_{10} = bcdeafgh, \\
 \varphi_4 = abchdgfe, & \varphi_{11} = abcdehgf, \\
 \varphi_5 = adbcehfg, & \varphi_{12} = bcadhgef, \\
 \varphi_6 = afbecdhg, & \varphi_{13} = ahbecdfg, \\
 \varphi_7 = ahbcdgef, & \varphi_{14} = abcfdehg,
 \end{array} \tag{1}$$

где $a, c, e, g; b, d, f, h$ — спиновые функции четырехвалентных электронов атома C , валентного электрона атома X и валентных электронов атомов Y соответственно. Функции (1) являются общими функциями

восьмизлектронной проблемы и поэтому не могут являться базисными функциями неприводимых представлений тех или иных групп симметрии. Для определения таких базисных функций необходимо исследовать поведение функций (1) при операциях симметрии группы C_{3v} . При этом возникают новые спиновые функции [2], являющиеся линейными комбинациями функций (1):

$$\begin{aligned}
 \varphi_{15} &= -\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_7 - \varphi_8 + \varphi_{13}, \\
 \varphi_{16} &= -\varphi_1 + \varphi_5 + \varphi_9 - \varphi_{11} + \varphi_{13}, \\
 \varphi_{17} &= -\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_9 + \varphi_{10} - \varphi_{14}, \\
 \varphi_{18} &= -\varphi_1 + \varphi_5 + \varphi_7 + \varphi_{10} - \varphi_{12}, \\
 \varphi_{19} &= -2\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_7 - \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_{10} - \varphi_{11} - \varphi_{12} + \varphi_{13} - \varphi_{14}, \\
 \varphi_{20} &= \varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6 - \varphi_7 + \varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_{10} + \varphi_{11} + \varphi_{12} - \varphi_{13} + \varphi_{14}, \\
 \varphi_{21} &= -\varphi_2 + \varphi_6 - \varphi_{10} + \varphi_{12} + \varphi_{14}, \\
 \varphi_{22} &= -\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{14}, \\
 \varphi_{23} &= -\varphi_2 + \varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{11} - \varphi_{13}, \\
 \varphi_{24} &= -\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_7 + \varphi_8 + \varphi_{12}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Функции (1) образуют некоторое приводимое представление Γ группы C_{3v} , разложение которого на неприводимые представления имеет вид

$$\Gamma = 4A + 2B + 4E. \tag{3}$$

Из (3) следует, что должны быть найдены 14 линейных комбинаций функций (1), являющихся базисными функциями представлений A , B , E^I и E^{II} . Обычные методы [3] в данном случае не приводят к цели, так как они не позволяют отличить функции, принадлежащие к представлениям E^I и E^{II} , и, кроме того, число найденных по этим методам функций превышает 14. Поэтому мы воспользовались здесь формальной, но весьма полной аналогией между спиновыми функциями и колебательными координатами. Эта аналогия вытекает из следующих соображений. Группе матриц, преобразующих естественные колебательные координаты при операциях вращения и отражения C_{3v} , изоморфна некоторая группа подстановок. Группе матриц, преобразующих спиновые функции (1) и (2) при тех же операциях, также изоморфна некоторая группа подстановок, а именно 6 подстановок из элементов a, b, c, d, e, f, g, h . С точки зрения абстрактной теории групп эти группы тождественны.

Таблица 1

Собственная симметрия спиновых функций и коэффициенты симметрии

	C_{3v}	$C_s^{(1)}$	$C_s^{(2)}$	$C_s^{(3)}$	$C_1^{(1)}$	$C_1^{(2)}$	$C_1^{(3)}$	A_1	A_1	A_1	B	E_{1a}	E_{2a}	E_1	E_2
E	φ_2	φ_4	φ_{10}	φ_6	φ_1	φ_7	φ_9	1	1	1	1	0	0	0	1
C_3		φ_{14}	φ_3	φ_8	φ_{16}	φ_{21}	φ_0	1	1	$-1/2$	1	-1	-1	-1	$-1/2$
C_3^{-1}		φ_{11}	φ_5	φ_{13}	φ_{17}	φ_{23}	φ_9	1	1	$-1/2$	-1	1	1	1	$-1/2$
$C_3^{(1)}$					φ_{20}	φ_{24}	φ_{23}	1	-1	-1	0	0	0	0	1
$\sigma_v^{(2)}$					φ_{18}	φ_{10}	φ_{22}	1	-1	$1/2$	-1	-1	-1	-1	$-1/2$
$\sigma_v^{(3)}$					φ_{15}	φ_{23}	φ_{22}	1	-1	$1/2$	1	1	1	1	$-1/2$

Далее, исследуя поведение функций (1) и (2) при всех операциях группы C_{3v} , легко установить, что эти функции подразделяются на совокупности эквивалентных функций, обладающих определенной собственной симметрией и переходящих, следовательно, только друг в друга при операциях группы. Эти свойства видны из табл. 1, в которой помещены также коэффициенты симметрии Ельяшевича [4] для представлений группы. Из табл. 1 видно, что спинные функции распадаются на тройки и шестерки эквивалентных функций и, следовательно, обладают теми же трансформационными свойствами, что и естественные колебательные координаты для молекул с симметрией C_{3v} .

Составляя теперь при помощи табл. 1 линейные комбинации эквивалентных функций, получим 24 таких комбинации, причем, очевидно, в силу (2), между ними имеются 10 линейных зависимостей. Последние вполне аналогичны дополнительным соотношениям между колебательными координатами симметрии и распределяются по неприводимым представлениям так: A — три, B — одна, E^I и E^{II} — по три. Учитывая эти линейные зависимости, мы получили следующие функции:

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} \psi_1 &= \varphi_2, \\ \psi_2 &= \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_{19}, \\ \psi_3 &= \varphi_4 + \varphi_{11} + \varphi_{14}, \\ \psi_4 &= \varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{12}; \end{aligned} \right\} (A) \\
 & \left. \begin{aligned} \psi_5 &= \varphi_9 - \varphi_{22}, \\ \psi_6 &= -\varphi_4 + \varphi_6 + \varphi_7 + \varphi_9 - \varphi_{10} - \varphi_{13}; \end{aligned} \right\} (B) \\
 & \left. \begin{aligned} \psi_7 &= -\varphi_3 + \varphi_5, \\ \psi_8 &= -\varphi_8 + \varphi_{11} + \varphi_{12} - \varphi_{14}, \\ \psi_9 &= -\varphi_8 - \varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{14}, \end{aligned} \right\} (E^I) \\
 & \left. \begin{aligned} \psi_{10} &= 2\varphi_1 + \varphi_{15} - \varphi_{16} - \varphi_{17} + \varphi_{18} - 2\varphi_{20}, \\ \psi_{11} &= -\varphi_3 - \varphi_5 + 2\varphi_{19}, \\ \psi_{12} &= 2\varphi_4 + 2\varphi_6 - \varphi_8 - \varphi_{11} - \varphi_{12} - \varphi_{14}, \\ \psi_{13} &= -2\varphi_4 + 2\varphi_6 - \varphi_8 + \varphi_{11} - \varphi_{12} + \varphi_{14}, \\ \psi_{14} &= \varphi_{15} + \varphi_{16} - \varphi_{17} - \varphi_{18}. \end{aligned} \right\} (E^{II})
 \end{aligned} \tag{4}$$

Можно убедиться непосредственно, что функции (4) являются уже линейно независимыми и действительно преобразуются по указанным в (4) представлениям. Все матричные элементы взаимодействия между функциями E^I и E^I равны нулю в соответствии с теоремой Шура, а вековые уравнения E^I и E^{II} идентичны.

Функции (4) обладают тем важным свойством, что построенные при их использовании вековые уравнения, определяющие уровни энергии молекулы CXU_3 , автоматически переходят в вековые уравнения для молекулы с симметрией T_d при $X \rightarrow Y$ или $Y \rightarrow X$.

3. Составление и упрощение вековых уравнений

Функции (1) являются спинными множителями в 14 антисимметризованных волновых функциях молекулы и соответствуют определенному порядку комбинирования пар спинов. Решая задачу по обычному варианту теории возмущений квантовой механики, мы получим вековое уравнение 14-й степени, распадающееся при использовании (4) на два

уравнения 4-й степени и одно квадратное уравнение. Последнее нас в дальнейшем интересоваться не будет.

Обозначим $x = Q - W$, где Q — кулоновская энергия молекулы, W — ее полная энергия; α , δ и α' , δ' — обменные интегралы парных и непарных электронов атомов С, Н и С, Hal; β и β' — обменные интегралы электронов атомов Н, Н и Н, Hal; γ — внутриатомный обменный интеграл атома С; β'' — обменный интеграл двух электронов Hal и Hal. Тогда упомянутые уравнения 4-й степени имеют вид равных нулю симметричных определителей:

$$|A_{ih}| = 0, \quad |E_{ih}| = 0. \quad (5)$$

Матричные элементы A_{ih} , E_{ih} являются линейными комбинациями величин x , α , α' , β , β' , γ , δ , δ' с численными коэффициентами, которые легко находятся по графическому методу [6]. Если уравнения (5) написаны для молекулы CH_3Hal , то они легко могут быть написаны также для молекулы CHHal_3 путем замены: $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \beta''$, $\delta' \rightarrow \delta$, $\delta \rightarrow \delta'$. Вековые уравнения для CHal_4 вполне аналогичны уравнениям для CH_4 . Для представлений $A(\Gamma_1)$, $T_1(\Gamma_4)$, $T_2(\Gamma_5)$ их можно заимствовать из [1], заменив $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \beta''$, $\delta \rightarrow \delta'$, а для представлений $B(\Gamma_2)$ и $E(\Gamma_3)$ уравнения имеют вид:

$$\frac{x}{2} - \alpha' - 3\delta' = 0 \quad (B)$$

и

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{2}x - 3\alpha' - 3\beta'' - 3\delta' - 3\gamma & \frac{3}{2}x - 3\beta'' - 6\delta' - 3\gamma \\ \frac{3}{2}x - 3\beta'' - 6\delta' - 3\gamma & 3x - 3\beta'' - 18\delta' - 3\gamma \end{vmatrix} = 0. \quad (E)^1$$

В уравнениях (5) x присутствует почти в каждом члене. Записывая уравнения (5) в виде

$$|T_{ij}x - k_{ij}| = 0, \quad (6)$$

преобразуем их к диагональному виду:

$$|D_{ij} - \delta_{ij}x| = 0, \quad (6')$$

где

$$D_{ij} = \sum A_{il}k_{lj}; \quad \|A\| = \|T\|^{-1}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j, \\ 1 & i = j. \end{cases}$$

4. Численные значения интегралов

Очевидно, что интегралы, входящие в уравнения (5), должны рассматриваться как эмпирические параметры, и, таким образом, задача в принципе не отличается от соответствующей задачи расчета частот колебаний. Однако интегралы должны помимо частот давать также разумные значения энергий основного состояния молекул. Эти соображения позволяют произвести оценку интегралов, предшествующую расчету длин волн электронных переходов. Заимствуя данные об энергиях диссоциации молекул CH_4 , CH_3J , CHJ_3 , CJ_4 из работы [6], а значения интегралов α , δ , γ , β из [1] и выражая упомянутые энергии

¹ Соответствующие изменения должны быть внесены в уравнения для Γ_3 и Γ_3 в статье [1]. Эти изменения, однако, не влияют на численные результаты, полученные в [1].

через интересующие нас интегралы по квантовой аддитивной схеме, найдем следующие приближенные значения

$$\alpha' = -1,6 \text{ eV}; \quad \beta' = -1 \text{ eV}; \quad \beta'' = -1,2 \text{ eV}; \quad \delta' \approx 0. \quad (7)$$

5. Правила отбора и расчет длин волн электронных переходов

Образуя матричные элементы дипольного момента, легко найдем, что для молекул CXU_3 в поглощении дозволенными являются электронные переходы $A \rightarrow A$ и $A \rightarrow E$. Переходы $A \rightarrow B$ запрещены. Учитывая эти правила отбора и порядок степени уравнений (5) или (6), теоретически следует ожидать наличие в спектре трех дискретных областей, соответствующих переходам $A \rightarrow A$, и четырех областей непрерывного спектра, возникающих вследствие диссоциации молекулы при переходе на вырожденный электронный уровень E . Правила отбора для CJ_4 те же, что для CH_4 [1].

Подставляя численные значения обменных интегралов $\alpha, \delta, \gamma, \beta$ из [1] и значения (7) в уравнения (6) и решая последние по методу последовательной диагонализации, а также учитывая сказанное о правилах отбора, мы составили табл. 2, в которой сопоставлены вычисленные и наблюдаемые значения длин волн.

Таблица 2

Вычисленные и наблюдаемые длины волн электронных переходов для CH_3J , CHJ_3 , CJ_4

Молекула	Симметрия верхнего уровня	$\lambda_{\text{выч}} (\text{\AA})$	$\lambda_{\text{эксп}} (\text{\AA})$ [6, 7]	$\lambda' = \lambda_{\text{выч}} \frac{1}{1-\eta}$	η
CH_3J	A	$\left\{ \begin{array}{l} 1382 \\ 989 \\ 550 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2011 \\ 1400-1200 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2000 \\ 1431 \\ 796 \end{array} \right.$	0,309
	E	$\left\{ \begin{array}{l} 1255 \\ 950 \\ 785 \\ 549 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2577 \\ 2230 \\ 1600-1400 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2577 \\ 1930 \\ 1612 \\ 1127 \end{array} \right.$	0,513
CHJ_3	A	$\left\{ \begin{array}{l} 1928 \\ 1284 \\ 774 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3029 \\ - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3027 \\ 2016 \\ 1215 \end{array} \right.$	0,364
	E	$\left\{ \begin{array}{l} 1937 \\ 1305 \\ 969 \\ 775 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3430 \\ 2828 \\ - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3434 \\ 2314 \\ 1718 \\ 1374 \end{array} \right.$	0,436
CJ_4	A	$\left\{ \begin{array}{l} 1913 \\ 979 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$
	B	1305	—	—	—
	E	$\left\{ \begin{array}{l} 967 \\ 1974 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 3449 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 3450 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 0,428 \end{array} \right.$
	T_1	1943	3010	3012	0,355
	T_2	1292	2700	2698	0,521

Из сравнения столбцов 3 и 4 табл. 2 видно, что все вычисленные длины волн сдвинуты относительно наблюдаемых в коротковолновую сторону, что указывает на некоторую систематическую ошибку, которая, очевидно, обусловлена неучетом полярных состояний и влияния внутренних электронов. Особенно же большой может быть ошибка, вызываемая тем, что в расчет не включено влияние наружных p -электронов иода. Все эти неучтенные в расчете эффекты могут быть формальным образом учтены путем введения в вычисленные значения длин волн некоторой поправки, подобно введению поправок на ангармоничность в расчетах колебательных спектров. Эти поправки и улучшенные значения вычисленных длин волн указаны в столбцах 6 и 5 табл. 2. Весьма интересно заметить, что поправка η оказывается приблизительно постоянной для всех переходов данного типа симметрии и вообще имеет постоянный порядок величины.

6. Приближенная интерпретация спектров

Как видно из нашего расчета, $\lambda = 2011\text{\AA}$ и $\lambda = 1400\text{--}1200\text{\AA}$ CH_3J относятся к переходам типа симметрии $A \rightarrow A$. В коротковолновой части спектра следует ожидать присутствия еще одной области дискретного поглощения. Из теории следует, что в спектрах CH_3J и CHJ_3 должны наблюдаться четыре области непрерывного поглощения. Мы видим, что три из них действительно наблюдаются в спектре CH_3J , а четвертая находится в неисследованной коротковолновой части спектра. В отношении спектра CHJ_3 картина менее отчетлива, так как следующие из теории линии дискретного спектра в эксперименте не наблюдаются. Известны лишь три близко расположенные друг к другу области непрерывного спектра. Отнесение двух из них к переходам $A \rightarrow E$ следует из нашего расчета. Можно предположить, что максимум при $3029\text{\AA}$ объясняется наложением дискретного спектра $A \rightarrow A$ на непрерывный спектр, возникающий вследствие переходов $A \rightarrow E$.

Спектр CJ_4 имеет три максимума непрерывного поглощения, которые интерпретируются нами как переходы $A \rightarrow E$, $A \rightarrow T_1$, $A \rightarrow T_2$, причем первые два, повидимому, появляются с нарушением правил отбора, возникающим в тяжелой молекуле. Очевидно, что более полная интерпретация спектров рассмотренных здесь молекул может быть достигнута, с одной стороны, при изучении поглощения в области более коротких волн, а с другой стороны, при включении в расчет полярных состояний и волновых функций всех пяти электронов галоида.

В заключение авторы выражают благодарность проф. В. М. Чулановскому за предложение темы.

Саратовский государственный
университет

Поступила в редакцию
10 июля 1953 г.

Литература

- [1] М. А. Ковнер и Ш. Е. Цимринг. ДАН СССР, 78, 235, 1951.—
- [2] Н. Eyring, A. Frost, J. Turkevich. Journ. Chem. Phys., 1, 777, 1933.—
- [3] Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл. Квантовая химия, ИИЛ, 1948, стр. 252.— [4] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. I, ГИТТЛ, 1949, стр. 142.— [5] A. Sklar. Journ. Chem. Phys., 5, 669, 1937.— [6] Y. P. Partia. R. Samuel. Proc. Phys. Soc., London, 49, 568, 1937.— [7] G. Herzberg, G. Scheibe. ZS. phys. Chem., 7, 390, 1930. G. Scheibe, F. Povenz, C. F. Lindström. ZS. phys. Chem., 20, 283, 1933. A. Henrici, H. Grieneisen. ZS. phys. Chem., 30, 1, 1935. H. Sponer, E. Teller. Rev. Mod. Phys., 13, 75, 1941. D. Porret a. G. F. Goodeve. Trans. Farad. Soc., 33, 690, 1937.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО ТЕРМОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА

Н. М. Генкин и Г. П. Припорова

Проведено качественное исследование поперечного термомагнитного эффекта низкоуглеродистой стали. Показано, что поперечный термомагнитный эффект пропорционален намагниченности. В области полей технического насыщения поперечный термомагнитный эффект не меняется с полем. В меньших полях существует гистерезис поперечного термомагнитного эффекта.

1. Введение

Поперечный термомагнитный эффект [1] был открыт вскоре после эффекта, именуемого теперь эффектом Холла — Кикоина [2]. Поперечный термомагнитный эффект аналогичен эффекту Холла — Кикоина с той лишь разницей, что первичный электрический ток эффекта Холла — Кикоина заменяется током тепловым.

Если на концах пластинки P (рис. 1) поддерживать разность температур $t_1 - t_2$, т. е. создавать таким образом тепловой ток слева направо ($t_1 > t_2$), то при помещении этой пластинки в магнитное поле, перпендикулярное к этой пластинке, между точками A, B появляется разность потенциалов E (исчезающая при выключении магнитного поля), которая определяется равенством

$$E = Qb \frac{t_1 - t_2}{l} H, \quad (1)$$

где l и b — соответственно длина и ширина пластинки, H — напряженность магнитного поля, Q — материальная константа.

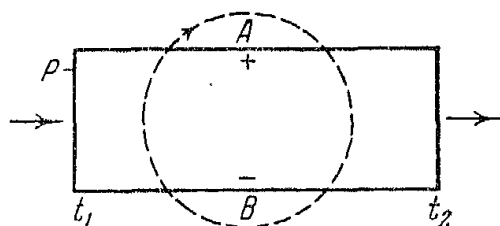
Определение знака этого эффекта аналогично определению знака коэффициента Холла. Эффект будет положительным при расположении, указанном на рис. 1. При изменении знака одной из трех входящих сюда величин эффект будет отрицательным.

Если в уравнение (1) ввести поток тепла W , проходящий через пластинку, то получим

$$Q_H/k = Ed/WH, \quad (2)$$

где W и k — соответственно поток тепла и коэффициент теплопроводности, а d — толщина пластинки. Сравнивая формулу (2) с выражением для коэффициента Холла R_H (как он определялся до работ Кикоина)

$$R_H = Ed/iH, \quad (3)$$

Рис. 1. $t_1 > t_2$

мы видим, что R_H и Q_H/k тождественны по форме, с той только разницей, что R_H определяется количеством прошедшего электричества в секунду i , а Q_H/k — количеством протекшего тепла за секунду W .

Эти коэффициенты и следует сравнивать при изучении указанных двух эффектов в данном материале.

Поперечный термомагнитный эффект в ферромагнетиках исследовался в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля H на тонких пластинках в разомкнутой магнитной цепи, аналогично измерениям эффекта Холла (до работ Кикоина). Так, например, в полях 6290 Ое, во много раз превышающих поле насыщения железа, вычислялась его материальная константа Q_H . Так как в настоящее время твердо установлено, что эффект Холла — Кикоина в ферромагнетиках определяется намагниченностью [3,4], то мы, следуя тождественности

формул (2) и (3), ставили своей целью экспериментальное исследование зависимости поперечного термомагнитного эффекта от намагниченности.

Расчет из экспериментальных данных значения Q_I невозможен, так как остаются неизвестными очень большие размагничивающие коэффициенты тонких пластинок.

Авторы работ [1-3] определяли эффект Холла — Кикоина в ферромагнетиках в зависимости от намагниченности I на установке, принципиальную схему которой мы использовали и для измерений поперечного термомагнитного эффекта (рис. 2). Как видно из рис. 2, магнитная цепь замыкается испытуемым образцом, и, следовательно, можно получить достаточно точно зависимость э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта от намагниченности. При такой установке «пластинка» образует направление теплового потока, идущего от ножей M, M_1 .

Коэффициент Холла — Кикоина R_I определяется из уравнения, предложенного Кикоиным

$$R_I = Eh / iI. \quad (4)$$

Плотность тока дается формулой [5]:

$$j = i / h, \quad (5)$$

где h — расстояние между ножами M, M_1 .

В соответствии с аналогией (в том смысле, как мы указывали) формул (2) и (3), для материальной константы поперечного термомагнитного эффекта, как доказано Патрахиным [6], имеет место следующая закономерность:

$$Q_I/k = Eh/WI. \quad (6)$$

Формулы (4) и (6) тождественны по форме с той только разницей, что R_I определяется количеством прошедшего электричества в секунду i , а Q_I/k — количеством прошедшего тепла за 1 сек., W .

2. Испытуемые образцы и методика измерений

В настоящей работе приводятся результаты предварительных экспериментов.

В качестве испытуемого образца служила полоска низкоуглеродистой стали ($120 \times 75 \times 20$ мм) химического состава: Fe — 99,39%; C — 0,15%; Mn — 0,36%; S — 0,048%; P — 0,05%; Si — следы, которая вместе с полюсами электромагнита образовывала замкнутую магнитную цепь (рис. 2).

Образец подвергался отжигу для снятия внутренних напряжений, и охлаждался медленно с печью ($25^\circ/\text{мин.}$). На образце находилась специальная катушка для измерения индукции. Поле измерялось обычным способом без образца.

Разность температур на ножах M , M_1 мы создавали водяным паром, который подводился к ножу M при помощи медной теплоизолированной трубки, конец которой имел вид ножа. Второй нож M_1 помещался в тающий лед. Таким образом нам удавалось поддерживать постоянную разность температур во время измерений э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта.

Мы не компенсировали разности потенциалов, которая появлялась в результате некоторой асимметрии вторичных электродов (в отсутствие магнитного поля), при этом для каждой серии измерений принимался свой условный нуль. Соответствующей установкой электромагнита мы компенсировали земное магнитное поле. Опыт проводился в следующем порядке. К контакту M подводился пар, а контакт M_1 помещался в лед, измерялась температура контактов, и по истечении небольшого промежутка времени начинались измерения. При этом каждый раз мы убеждались, что имеем дело с вторичной э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта, так как из формулы (6) видно, что при изменении знака намагниченности I или направления потока тепла W вторичная э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта должна менять знак. Это обстоятельство является весьма существенным при экспериментальном исследовании поперечного термомагнитного эффекта, так как позволяет легко отличить истинный эффект от всяких побочных эффектов.

3. Результаты измерений и выводы

На рис. 3 и 4 показана зависимость поперечного термомагнитного эффекта E от намагниченности I . Как видно из этих рисунков, э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта пропорциональна намагниченности. В области полей технического насыщения практически намагниченность не меняется с полем (рис. 5), и э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта также не меняется в этом интервале полей (рис. 4).

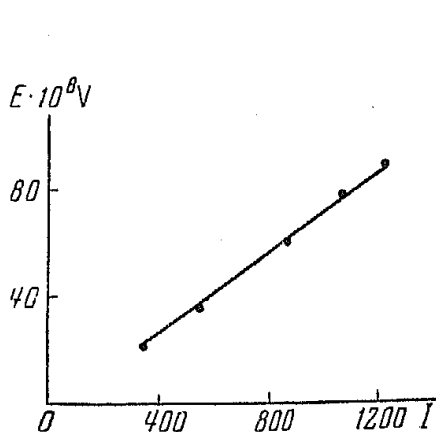


Рис. 3. Зависимость э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта от намагниченности

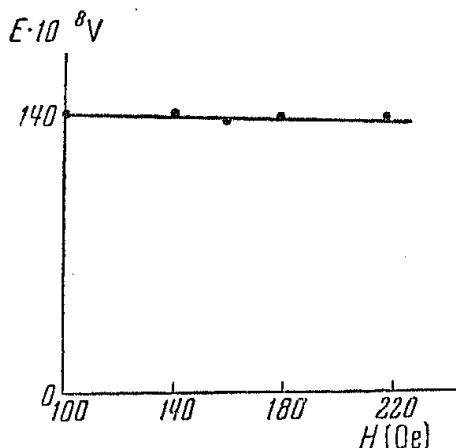


Рис. 4. Изменение э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта при техническом насыщении

Полученные нами кривые зависимости E от H (рис. 6) показывают, что существует гистерезис поперечного термомагнитного эффекта низкоуглеродистой стали в средних полях.

До сих пор исследования поперечного термомагнитного эффекта в зависимости от внешнего магнитного поля проводились в разомкнутой

магнитной цепи, в полях, в несколько тысяч раз превышающих поле насыщения. Исследования, сделанные нами, показывают, что э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта определяется не внешним полем, а намагниченностью. Нахождение из экспериментальных данных материальной константы Q_1 невозможно, так как остаются неизвестными очень большие размагничивающие коэффициенты тонких пластинок.

Таким образом из наших предварительных экспериментов можно сделать следующие выводы.

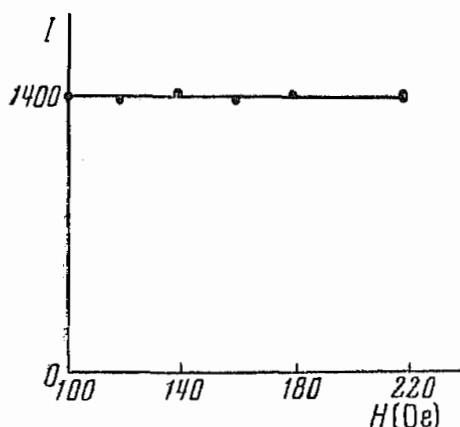


Рис. 5. Изменение намагниченности при техническом насыщении

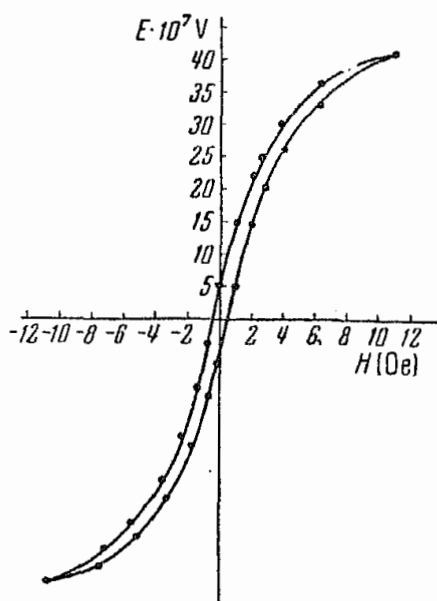


Рис. 6. Гистерезис поперечного термомагнитного эффекта (петля зависимости E от H)

1. Электродвижущая сила поперечного термомагнитного эффекта пропорциональна намагниченности, а не внешнему магнитному полю.

2. Проверена новая формула для определения э. д. с. поперечного термомагнитного эффекта, аналогичная формуле Кикоина для определения эффекта Холла — Кикоина.

Ярославский педагогический институт

Поступила в редакцию
14 июля 1953 г.

Литература

- [1] Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин. Физика металлов, ГТТИ, 1933. — [2] Н. М. Генкин. ЖЭТФ, 20, 941, 1950. — [3] И. К. Кикоин. Sow. Phys., 9, 1, 1936. — [4] К. П. Белов. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах, ГИТТЛ, 1951. — [5] Г. П. Припорова. Диссертация, Уральский университет, 1950. — [6] Н. П. Патрахин. Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 5, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ С МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕДИ, ПОКРЫТЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ ЗАКИСИ МЕДИ

Н. Б. Горный

Методом задерживающего электрического поля исследовано распределение истинно-вторичных электронов по энергиям с граней монокристалла меди (100), (110) и (111), покрытых монокристаллическими пленками окиси меди, и с поликристаллической меди, покрытой поликристаллической пленкой окиси меди. Для поликристаллического образца получены кривые распределения, представляющие собой, в пределах погрешности измерений, плавные кривые с одним обычным максимумом без изгибов. В кривых распределения для монокристаллических образцов, кроме основного максимума, можно усмотреть наличие изгибов, обусловленных дополнительными максимумами. Однако значительные погрешности, свойственные примененному методу, не позволяют считать полностью доказанным существование дополнительных максимумов.

1. Вторичная электронная эмиссия обусловлена передачей энергии первичных электронов при их движении в твердом теле электронам этого тела и, в частности, электронам кристаллической решетки. Согласно современной теории электроны кристаллической решетки могут обладать определенными энергиями, соответствующими дозволенным энергетическим зонам данной решетки. Периодичность кристаллической решетки обуславливает существование между дозволенными зонами запрещенных полос энергий, соответствующих тем электронным импульсам, которые удовлетворяют условиям брегговского отражения вдоль различных кристаллографических направлений. Поэтому электроны кристаллической решетки могут получать от первичных электронов только определенные значения энергии, соответствующие переходам электронов из одной энергетической зоны кристаллической решетки данного твердого тела в другую¹. Значения этих энергий могут быть выражены формулой [1,2]

$$W = (h^2/8m\pi^2)(2\pi n/d)^2, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, m — масса электрона, d — постоянная решетки и $n^2 = h^2 + k^2 + l^2$ (h , k и l — миллеровские индексы соответственных граней). Значения энергий этих электронов, вышедших в качестве вторичных, будут [1]

$$eV_{km} = W - e\varphi, \quad (2)$$

где $e\varphi$ — работа выхода поверхности, из которой выходят вторичные электроны.

Таким образом в функции распределения вторичных электронов по энергиям должны выявиться группы электронов с энергиями, соответствующими определенным значениям энергии eV_{km} , что выразится в виде дополнительных максимумов — тонкой структуры в кривой распределения.

Изучение распределения вторичных электронов по энергиям показало, что большая часть вторичных электронов, вне зависимости от энергии

¹ Может иметь место также внутризональный переход, когда электроны с одного энергетического уровня переходят на другой, свободный в пределах одной зоны.

первичных электронов, имеет энергию в пределах двух-трех десятков вольт — это так называемые истинно-вторичные электроны. Большое число исследователей занималось изучением распределения истинно-вторичных электронов по энергиям (см. [3, 4]). Из всех этих исследований лишь в двух имеются указания на наличие добавочных максимумов. В работе [5] при исследовании молибдена и колумбия в кривой распределения выявляются, кроме основного максимума, еще несколько слабо выраженных максимумов. Эти максимумы автор приписал фотоэффекту рентгеновых лучей, возникавших при вторичной эмиссии. В работе [6] имеются указания на наличие тонкой структуры в кривых распределения для молибдена, вольфрама и тантала, которая выражена еще слабее, чем в [5]. В этой же работе тонкая структура наблюдалась для сплавов NiBe и CuBe.

Все исследования распределения электронов по энергиям производились на поликристаллических объектах. Вследствие хаотической ориентировки кристалликов в поликристаллическом объекте будет иметь место

усреднение энергетических зон кристаллической решетки по данному направлению исследуемого образца. Это должно привести к сглаживанию максимумов тонкой структуры. Следовательно, для более отчетливого выявления тонкой структуры в кривой распределения электронов по энергиям целесообразно произвести исследование на монокристаллах.

2. Мы произвели исследование распределения вторичных электронов по энергиям на четырех образцах, помещенных в одном приборе. Три образца представляли собой монокристаллы меди, а четвертый — поликристаллическую медь. Как известно, медь, кристаллизуясь, образует гранецентрированную кубическую решетку. Мы определили ориентировку медного монокристалла [7] и приготовили образцы монокристаллов в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,6—0,8 мм, причем таким образом, что плоскость одного совпадала с гранью (001), плоскость другого — с гранью (011), а плоскость третьего диска совпадала с гранью (111).

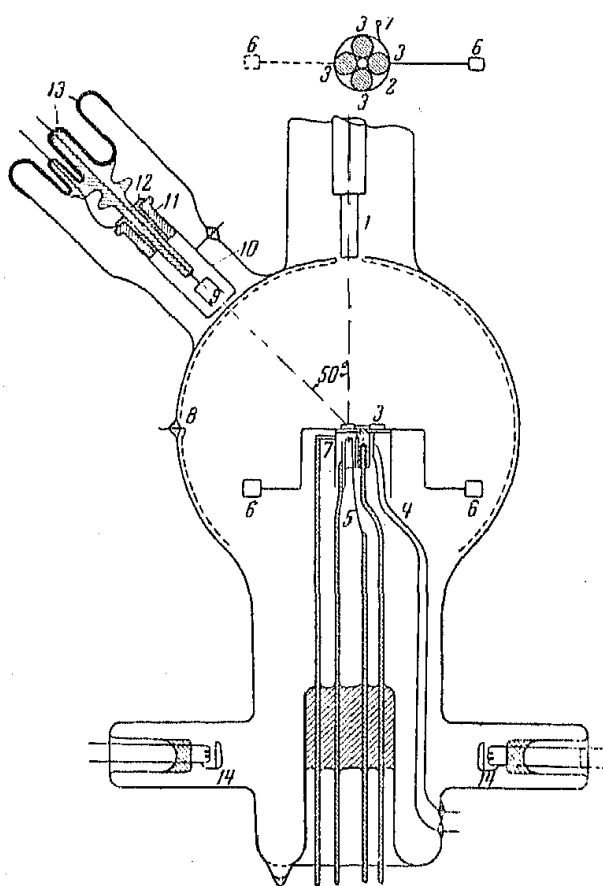


Рис. 1. Вакуумный прибор. 1 — электронная пушка, 2 — стол, 3 — исследуемые образцы, 4 — термопара, 5 — нить для подогрева, 6 — железные стерженьки, заключенные в стекло, 7 — фиксирующая пружина, 8 — коллектор, 14 — геттер (детали 9—13 применялись при исследовании структуры поверхности методом дифракции электронов)

Произведенные нами исследования показали, что все наши монокристаллические образцы меди покрыты монокристаллическими пленками закиси меди. На монокристаллических образцах меди с плоскостями (001) и (111) поверхность монокристаллической закиси меди совпадает с плоскостью (111), а на монокристаллической плоскости меди (011) поверхность закиси меди нарастает параллельно, т. е. ее поверхность также совпадает с плоскостью (011). Поликристаллическая медь покрыта поликристаллической пленкой закиси меди.

Исследование распределения электронов по энергиям мы производили методом задерживающего потенциала в вакуумном приборе, изображен-

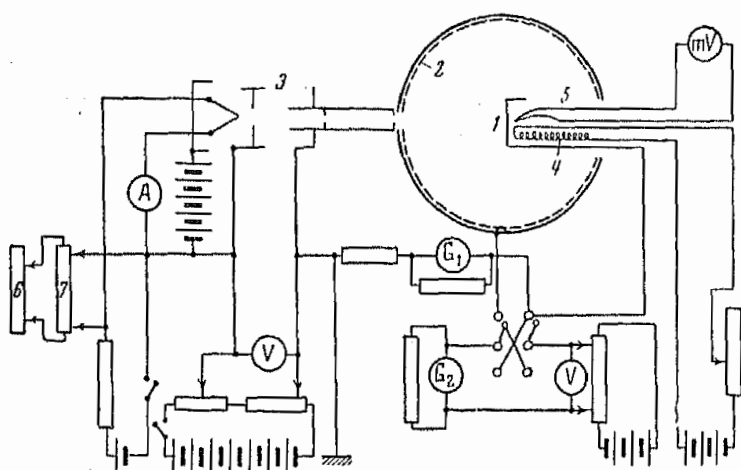


Рис. 2. Схема, применявшаяся для исследования распределения электронов по энергиям. 1 — стол, 2 — коллектор, 3 — электронная пушка, 4 — нить подогрева, 5 — термопара, 6 и 7 — штепсельные магазины сопротивлений.

ном на рис. 1. На рис. 2 изображена схема, служившая для исследования распределения вторичных электронов по энергиям.

Весьма важным условием стабильности измеряемых величин (вторичного тока I_2 , а также отношения вторичного тока к первичному) при задерживающих потенциалах вторичных электронов, вследствие отсутствия тока насыщения I_2 при этих условиях, является постоянство первичного тока I_1 . Неизменность тока I_1 достигалась посредством регулировки сопротивления двух штепсельных магазинов сопротивления (6, 7, рис. 2), включенных потенциометрически в цепь тока накала. Это дало возможность избежать в схеме неустойчивых контактов переменных реостатов.

При помощи подогревной нити стол, а вместе с ним и образцы могли подогреваться до нужной температуры. Для того чтобы избежать искривления траекторий первичных электронов, а также вторичных в магнитном поле Земли, мы компенсировали поле Земли двумя катушками диаметром в 1 м. Ускоряющий и задерживающий потенциалы снимались с сухих батарей. Задерживающий потенциал V_h измерялся вольтметром лабораторного типа со шкалами на 3; 7,5; 15 и 30 В класса 0,5, имеющим поправочную таблицу ВНИИМ. При исследовании тонкой структуры в кривой распределения вторичных электронов по энергиям измерения производились через каждый вольт задерживающего потенциала. Было получено большое число кривых задержки $I_2 = f(V_h)$ для всех исследованных объектов при двух значениях ускоряющего потенциала $V_p = 140$ В и $V_p = 400$ В.

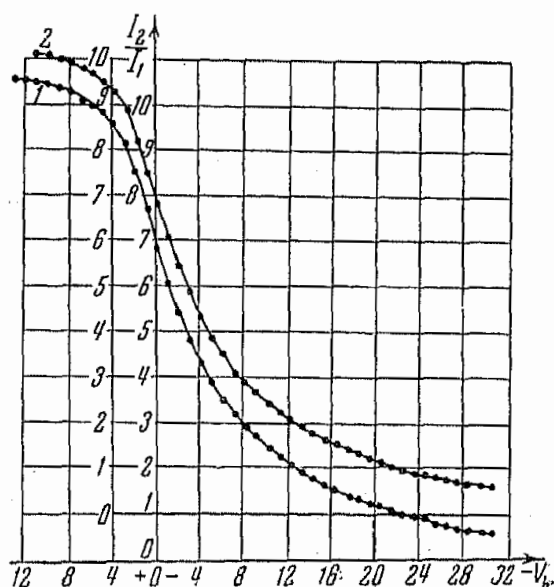


Рис. 3. Кривые задержки: 1 — для поликристаллического образца при $V_p = 140$ В, 2 — для монокристалла (111)/(111) при $V_p = 140$ В

В качестве примера приводим две кривые, снятые при $V_p = 140$ V для поликристаллического образца и для монокристалла с плоскостью (111)/(111)² (рис. 3).

3. Прежде чем перейти к рассмотрению полученных нами экспериментальных кривых распределения вторичных электронов по энергиям, попытаемся определить возможное искажение наших вольтамперных кривых вторичной эмиссией с коллектора.

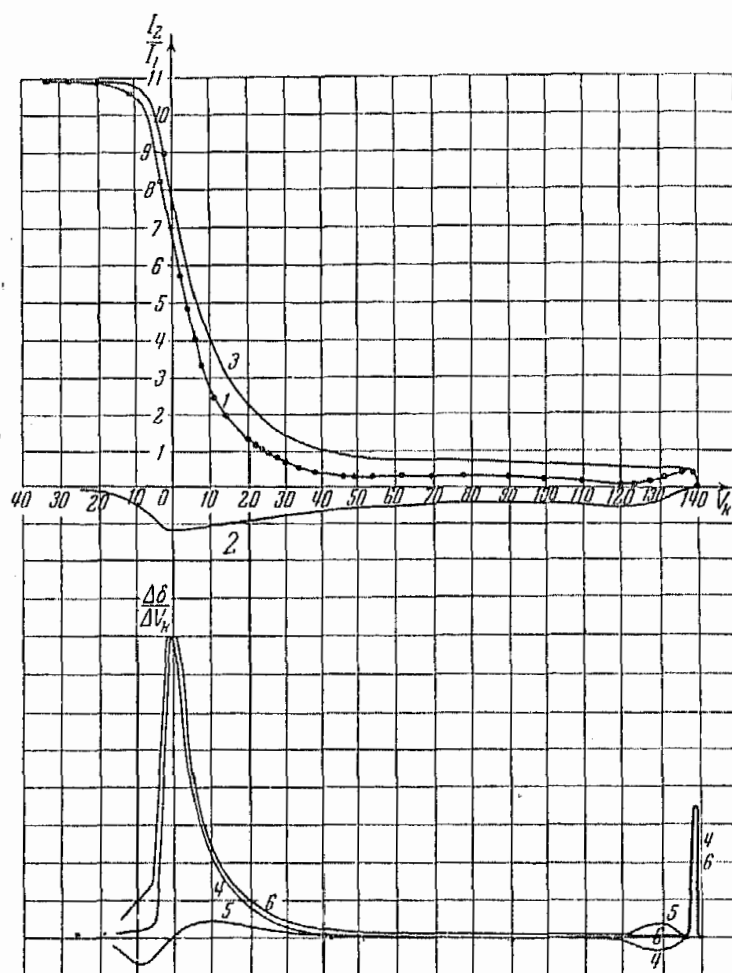


Рис. 4. Кривые задержки и кривые распределения вторичных электронов по энергиям для поликристаллического образца, полученные при $V_p = 140$ V. 1 — кривая задержки, полученная экспериментально, 2 — кривая задержки вторичного тока с образца, 3 — кривая задержки вторичного тока с коллектора, 4 — кривая распределения вторичных электронов по энергиям, полученная численным дифференцированием кривой 1, 5 — кривая распределения вторичных электронов с коллектора, 6 — кривая распределения вторичных электронов с образца

На рис. 4 приведена кривая задержки, полученная экспериментально для поликристаллического образца при $V_p = 140$ V (кривая 1). Сферический коллектор в нашем вакуумном приборе был достаточно большого диаметра (12 см) по сравнению с основанием столика (2 см), на котором расположены образцы, для того чтобы при используемых токах ($10^{-7} - 10^{-8}$ A) потенциал насыщения был мал. Однако экспериментальные данные (рис. 4, кривая 1) показали, что насыщение наступает при сравнительно больших значениях ускоряющего потенциала на коллекторе — порядка 20 V. Это указывает на наличие тока вторичной

² Наше условное обозначение (111) / (111) соответствует монокристаллической пленке закиси меди с плоскостью (111), расположенной на монокристаллической плоскости меди (111).

эмиссии с коллектора, представляющего собой распыленную платину. Для оценки величины тока вторичной эмиссии с коллектора I_2' мы воспользовались вольтамперными кривыми, полученными Фримером [8] для закиси меди с коллектором, покрытым сажей. При этом мы полагаем, что ток вторичной эмиссии с коллектора, покрытого сажей, значительно меньше, чем вторичный ток с коллектора, покрытого платиной. При сравнении наших кривых задержки с кривыми [8] мы учли контактные разности потенциалов. В нашем случае ($V_{\text{Cu}_2\text{O}} - V_{\text{Pt}}$) и в случае [8] ($V_{\text{Cu}_2\text{O}} - V_{\text{C}}$) мы считаем $V_{\text{Cu}_2\text{O}} = 5,4 \text{ V}$ [9], $V_{\text{Pt}} = 6 \text{ V}$ и $V_{\text{C}} = 4,3 \text{ V}$. Учет этих контактных разностей потенциалов привел к смещению нуля в наших кривых задержки на $1,5 \text{ V}$ в сторону положительных потенциалов.

В области положительных значений V_h при сравнении вышеуказанных кривых задержки мы получили значения I_2' , изображенные соответственной частью кривой 2 (рис. 4). Максимальное значение I_2' (при $V_h \sim 0$) составляет $\sim 12\%$ от I_2 . С возрастанием задерживающего потенциала V_h , начиная с $V_h = 0$, ток I_2' будет монотонно уменьшаться вследствие убывания числа вторичных электронов с нашего объекта, достигающих коллектора, и уменьшения их энергий. При $V_h \approx 125 \text{ V}$ вторичный ток I_2 (кривая 1) имеет минимальное значение, а с дальнейшим повышением V_h до 136 V происходит довольно резкое возрастание вторичного тока, а следовательно, убывание I_2' . В области $V_h = 136 - 139 \text{ V}$ вторичный ток I_2 остается постоянным; очевидно, I_2' в этой области равен нулю. Исходя из этих данных, изображен ход второй части кривой $I_2' = f(V_h)$ (кривая 2), расположенной в области отрицательных значений V_h . Сумма абсолютных значений точек экспериментальной кривой 1 и кривой 2 (рис. 4) при соответствующих значениях V_h даст, очевидно, значения точек кривой задержки вторичного тока с исследуемого объекта (кривая 3).

На том же рис. 4 изображены кривая распределения вторичных электронов по энергиям 4, полученная численным дифференцированием кривой задержки 1, кривая распределения вторичных электронов с коллектора 5 и кривая распределения вторичных электронов с образца 6, полученные также дифференцированием соответственных кривых 2 и 3.

Кривые рис. 4 показывают, что лишь в диапазоне положительных значений V_h и при больших отрицательных значениях V_h , близких к энергии первичных электронов, вторичный ток с коллектора I_2' довольно резко изменяется и искажает кривую распределения вторичных электронов по энергиям. В частности, это изменение тока I_2' смещает максимум полученных нами кривых распределения в сторону меньших значений энергий вторичных электронов. В связи с этим следует отметить, что максимумы кривых распределения, полученных в экспериментах, где применялся метод задерживающего электрического поля, получались, как правило, при меньших энергиях, чем в экспериментах, где применялся метод, основанный на анализе скоростей вторичных электронов с магнитным полем. Так, например, при применении метода с задерживающим полем максимум получался для Ag и Pt при $2 - 3 \text{ V}$, а при применении магнитного анализа максимум оказался для Ag при $5,4 \text{ V}$ и для Pt при $5,15 \text{ V}$ (см. [3], табл. 1). Однако в интересующем нас диапазоне небольших отрицательных значений V_h (до 30 V) кривая распределения не искажается током I_2' , а лишь слегка смещается. Таким образом мы приходим к заключению, что в диапазоне не слишком больших отрицательных значений V_h , где в наших кривых распределения вторичных электронов по энергиям можно ожидать появления тонкой структуры, ток вторичной эмиссии с коллектора не искажает эти кривые и не может быть причиной появления тонкой структуры.

4. На рис. 5, 6 приведены кривые распределения вторичных электронов по энергиям, полученные путем численного дифференцирования экспериментальных кривых задержки. Все кривые получены при температуре образца 450°C . Для каждого образца кривые сняты при энергии первичных электронов $V_p = 140\text{ V}$ (рис. 5) и $V_p = 400\text{ V}$ (рис. 6), причем при данном значении V_p проведено несколько серий наблюдений.

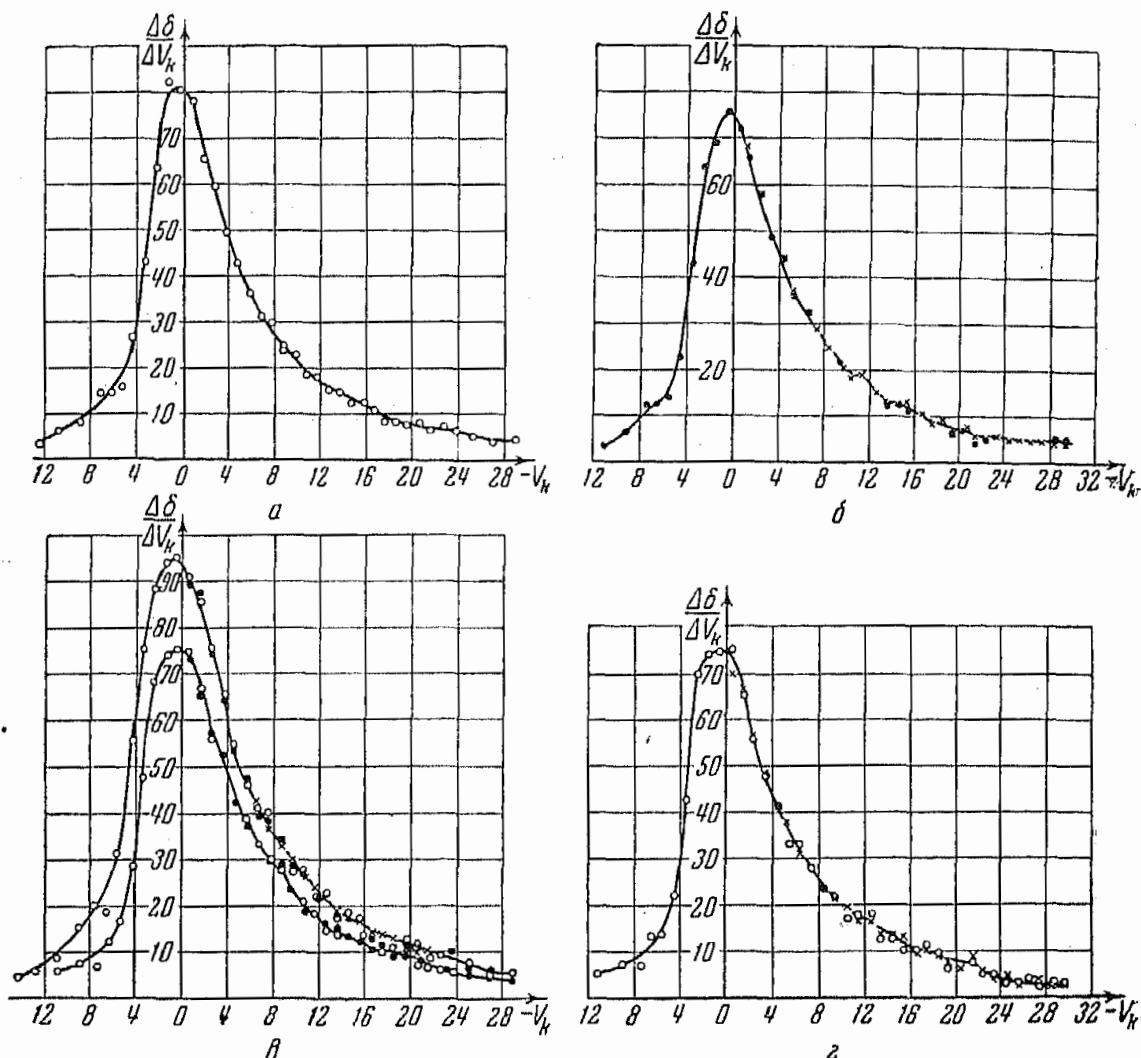


Рис. 5. Кривые распределения вторичных электронов по энергиям, полученные при $V_p = 140\text{ V}$: а — для поликристаллического образца; б — для поверхности монокристалла (111)/(111), в — для поверхности монокристалла (111)/(100), г — для поверхности монокристалла (110)/(110)

Рассматривая найденные кривые распределения (рис. 5, 6), мы можем заметить разброс точек, очевидно, обусловленный допущенными погрешностями. Методу численного дифференцирования кривых задержки для нахождения распределения электронов по энергиям свойственны, как известно, значительные погрешности. Оценим эти погрешности. Принимая погрешность, допускаемую при отсчете по вольтметру (шкала на 150 делений класса 0,5 с поправочной таблицей ВНИИМ; вариация показаний по данным ВНИИМ достигает 0,2%), измеряемому потенциал на коллекторе, равной $\pm 0,3$ делений погрешность при отсчете показаний гальванометра, измеряющего вторичный ток, равной $\pm 0,1$ деления (толщина нити указателя соответствует 0,1 деления), и погрешность при отсчете показаний гальванометра, измерявшего первичный ток, равной ± 1 делению, мы получили значения для максимальной относительной погрешности в диапазоне $V_k 0-75\text{ V}$ —

до 4%, в диапазоне 7,5—15 В — до 8,5% и в диапазоне 15—30 В — до 16%. Эти относительные погрешности соответствуют абсолютной погрешности $\Delta(\Delta\delta/\Delta V_k)$, равной 1,5—2 мм в нашем масштабе, во всем диапазоне отрицательных значений V_k .

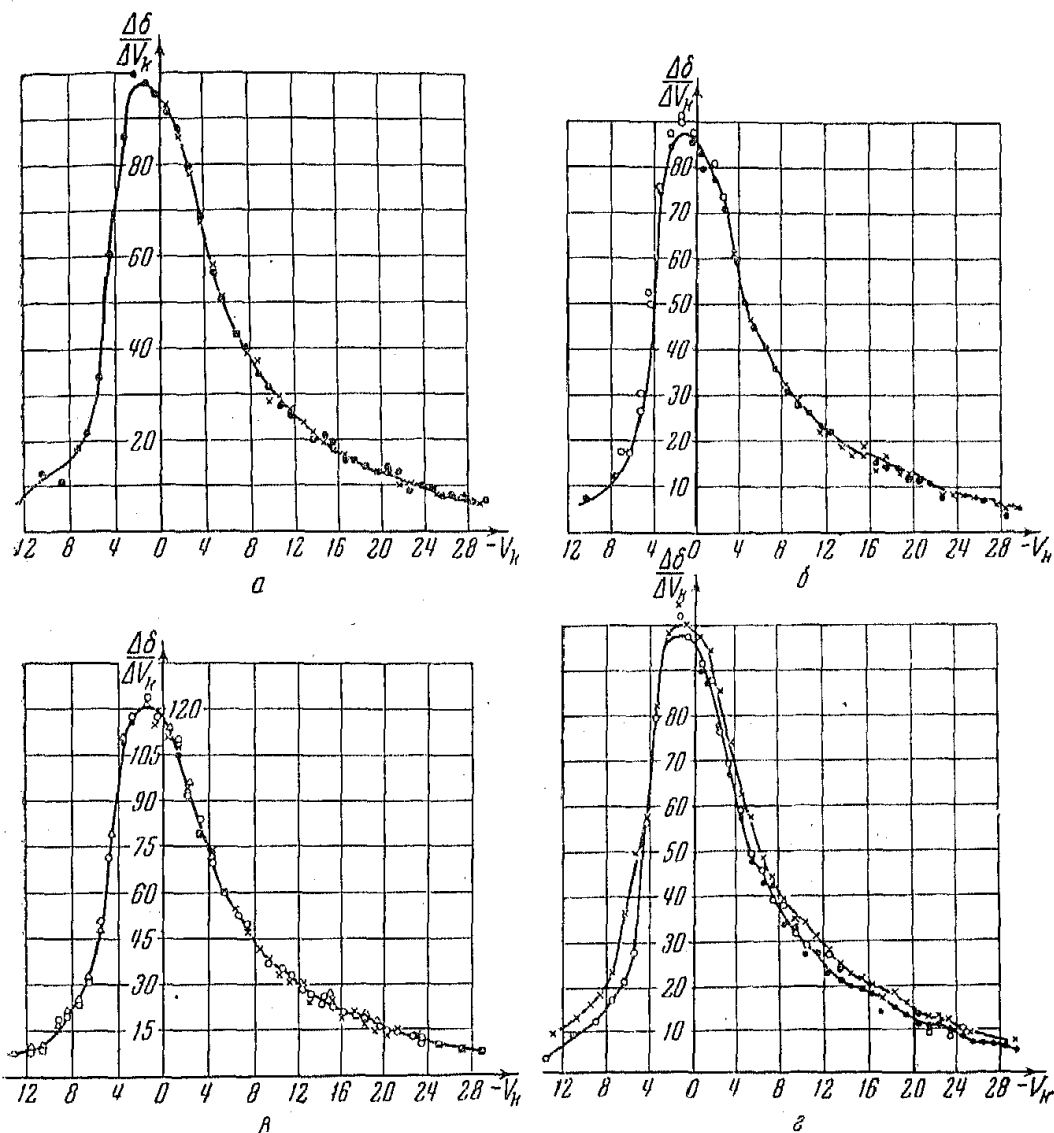


Рис. 6. Кривые распределения вторичных электронов по энергиям, полученные при $V_p = 400$ В; а — для поликристаллической поверхности, б — для поверхности монокристалла (111)/(111), в — для поверхности монокристалла (111)/(100), г — для поверхности монокристалла (110)/(110)

5. Перейдем к рассмотрению полученных нами кривых распределения вторичных электронов по энергиям. Положение максимума в кривых распределения при данной энергии первичных электронов одинаково для всех монокристаллических и поликристаллического образцов. Положение максимума в кривых распределения, полученных при $V_p = 400$ В, смещено в сторону меньших значений энергий вторичных электронов по сравнению с положением максимума кривых распределения, полученных при $V_p = 140$ В, примерно на один вольт. Значительная часть каждой из экспериментальных кривых распределения, включая максимум, расположена в области положительных значений V_k . Однако в действительности максимум и вся кривая в целом должны быть смещены вправо по следующим двум причинам: 1) из-за наличия контактной разности потенциалов между образцами закиси меди и коллектором (платина) максимум должен быть смещен на 0,5 В; 2) в области положительных V_k , близких к нулю, значения

точек кривых распределения преувеличены изменением вторичного тока с коллектора (рис. 4, кривые 2 и 5).

Кривые распределения, полученные для поликристаллического образца (рис. 5, *a* и 6, *a*), представляют собой, в пределах погрешностей, плавные кривые с обычным максимумом, без изгибов или дополнительных максимумов. В кривых распределения для монокристаллических образцов можно видеть, кроме максимума, еще несколько нерегулярностей в виде изгибов кривой (рис. 5, *б* — 2, и 6, *б* — 2). Эти изгибы кривой, надо полагать, вызваны дополнительными максимумами. Мы предположили, что вторичные электроны, обусловившие появление дополнительных максимумов, представляют собой электроны кристаллической решетки, получившие энергию от первичных электронов, достаточную для перехода в разрешенные энергетические зоны, расположенные выше уровня Ферми, и вышедшие наружу. Энергия таких электронов внутри металла может быть определена по формуле (1), где для заиси меди постоянная решетки $d = 4,26 \text{ \AA}$. Придавая $n^2 = h^2 + k^2 + l^2$ значения 1, 2, 3 и т. д., можно найти значения энергий, которые получают электроны при переходе из заполненной зоны в соответственные дозволенные зоны решетки заиси меди. Энергия этих электронов, вышедших наружу, может быть найдена по формуле (2), где V_{hm} — задерживающий потенциал коллектора, при котором должен появиться максимум в кривой распределения вторичных электронов по энергиям, $e\varphi = 5,4 \text{ eV}$ — работа выхода для Cu_2O [9]. Потенциалы V_{hm} , при которых должны наступить максимумы, соответствующие трем значениям (hkl) — (001), (011) и (111), имеют значения 2,7; 11 и 19,3 V, соответственно.

Для более наглядного выявления тонкой структуры можно поступить следующим образом. Как мы уже отмечали, хаотическая ориентировка кристалликов в поликристаллическом образце должна привести к сглаживанию максимумов тонкой структуры. Действительно, для поликристаллического образца в кривых распределения, в пределах погрешностей, отсутствуют дополнительные максимумы или изгибы кривой (рис. 5, *a* и 6, *a*). Поэтому, если вычесть из значений точек кривых распределения, полученных для монокристаллических образцов, значения соответственных точек кривой распределения, полученной для поликристаллического образца, то мы должны получить значения, соответствующие одной лишь тонкой структуре. На рис. 7, *a* приведены эти значения при разных V_h для $V_p = 140 \text{ V}$, а на рис. 7, *б* для $V_p = 400 \text{ V}$. Стрелки *A* указывают местоположение теоретически ожидаемых максимумов (V_{hm}). Максимумы тонкой структуры неплохо совпадают с расчетными для кривых, полученных при $V_p = 140 \text{ V}$ (рис. 7, *a*). Для $V_p = 400 \text{ V}$ получены менее удовлетворительные результаты (рис. 7, *б*). Возможное объяснение этому заключается в следующем. Толщина пленки заиси меди, образовавшейся на меди, в наших условиях — порядка нескольких десятков $\text{\AA}$ [10]. В недавно опубликованной работе [11] было найдено, что толщина закисной пленки, образовавшейся на грани (100) монокристалла меди при комнатной температуре, порядка $15 \text{ \AA}$ [11]. Можно предположить, что первичные электроны при $V_p = 400 \text{ V}$ имеют достаточный пробег, чтобы проникнуть сквозь пленку Cu_2O в решетку меди. При этом могут возникнуть дополнительные максимумы, обусловленные электронами кристаллической решетки меди, получившими энергию от первичных электронов, достаточную для перехода в дозволенные энергетические зоны решетки меди, и вышедшие в виде вторичных электронов после прохождения сквозь пленку заиси меди. Энергии этих электронов, вычисленные по формулам (1) и (2), принимая для работы выхода меди $e\varphi = 5,24 \text{ eV}$ и для постоянной решетки меди $d = 3,6 \text{ \AA}$, указаны на рис. 7, *б* стрелками *B*. Возможно, что эти дополнительные макси-

мумы, указанные стрелками B , и приводят к сглаживанию кривых, характеризующих тонкую структуру при $V_p = 400$ V (например, при $V_h = 6$ V).

Таким образом кривые рис. 7, a , повидимому, указывают на наличие дополнительных максимумов в кривых распределения, полученных для монокристаллических образцов. Теория вторичной эмиссии Вятского [1] учитывает возможность появления максимумов тонкой структуры, возникающих в результате влияния периодического поля кристаллической решетки и квантово-механического правила отбора для импульсов при взаимодействии первичных электронов с электронами кристаллической решетки. Энергии, при которых появляются максимумы, соответствующие изгибам в полученных нами кривых распределения при $V_p = 140$ V, удовлетворительно согласуются с теоретически вычисленными значениями энергий для максимумов тонкой структуры. Однако разброс точек в кривых распределения (рис. 5, 6), обусловленный значительными погрешностями, свойственными примененному методу, не дает нам права считать доказанным существование максимумов тонкой структуры в полученных нами кривых распределения. Для окончательного решения вопроса о наличии максимумов тонкой структуры и их соответствия с теорией необходимо применение более точного метода исследования. В настоящее время в нашей лаборатории спроектирована и собрана схема, дающая возможность электрически дифференцировать вольтамперные кривые, а следовательно, непосредственно получать кривые распределения вторичных электронов по энергиям. Этот метод исследования в значительной степени повысит точность результатов. Предварительные результаты измерений подтверждают наличие максимумов тонкой структуры.

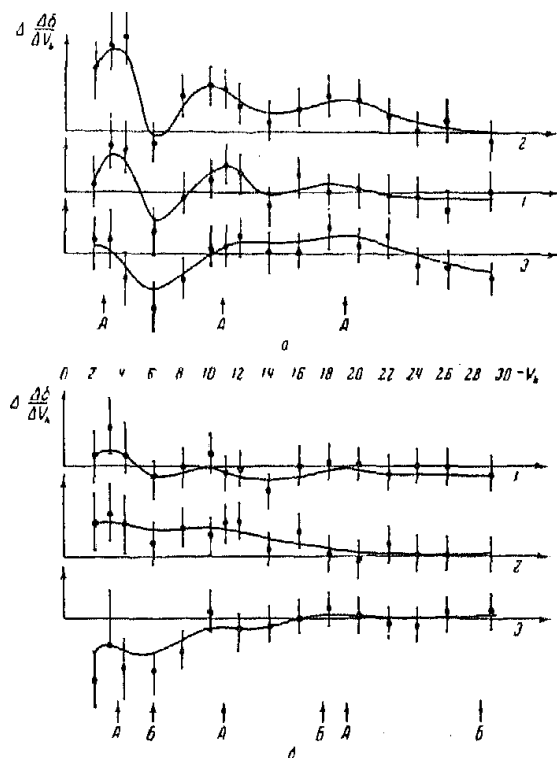


Рис. 7. Разность между ординатами кривых распределения, полученных для монокристаллических образцов, и соответственных ординатами кривой распределения, полученной для поликристаллического образца: a — при $V_p = 140$ V, b — при $V_p = 400$ V, кривые 1, 2, 3 — для монокристаллических образцов (111)/(111), (111)/(100) и (110)/(110), соответственно

Выводы

1. При исследовании распределения вторичных электронов по энергиям методом задерживающего электрического поля вторичный ток с коллектора смещает положение основного максимума кривой распределения в сторону меньших значений энергии.

2. В кривых распределения вторичных электронов по энергиям, полученных с монокристаллических образцов при температуре 450° C, кроме основного максимума можно усмотреть наличие нескольких изгибов, соответствующих дополнительным максимумам. Однако разброс точек в кривых распределения, обусловленный значительными погрешно-

стями, свойственными примененному методу, не позволяет считать полностью доказанным существование дополнительных максимумов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Л. М. Раховичу за эффективную помощь при экспериментах. Я также признателен А. Миттельману за помощь при измерениях.

Ленинградский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
18 декабря 1952 г.

Литература

- [1] А. Я. Вятский. ЖЭТФ, 20, 547, 1950; 21, 851, 1951. — [2] D. E. Wooldridge. Phys. Rev., 56, 562, 1939. — [3] R. Kollath. Ann. d. Phys., 39, 59, 1941. — [4] K. G. McKay. Secondary Electron Emission, в сб. Advances in Electronics, I, под ред. L. Marton, N. Y. Acad. press, 1948. — [5] L. J. Haworth. Phys. Rev., 48, 88, 1935; 50, 216, 1936. — [6] R. Kollath. Ann. d. Phys., 1, 357, 1947. — [7] Н. Б. Горный. Записки Всесоюз. минерал. об-ва, 80, 245, 1951. — [8] А. И. Фример. Журн. техн. физ., 10, 395, 1940. — [9] R. Fleischman. Ann. d. Phys., 5, 73, 1930. — [10] N. Cabrera a. N. F. Mott. Reports on Progress in Physics, 12, 174, 1949. — [11] T. N. Rhodin. Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5102, 1950.
-

СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДНИКОВ. VII

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ Bi_3Ni

В. П. Глаголева и Г. С. Жданов

Определена кристаллическая структура сверхпроводящего соединения Bi_3Ni . Установлено, что Bi_3Ni имеет ромбическую ячейку и относится к пространственной группе $D_{2h}^{16} - Pnma$, $z = 4$. Уточнены периоды решетки, определены координаты атомов и межатомные расстояния, описаны координационные полиэдры в структуре Bi_3Ni .

Как было показано ранее [1], Bi_3Ni кристаллизуется в ромбической системе, в элементарной ячейке содержится $z = 4$ весовых частиц; пикнометрическая плотность $\sigma_{\text{пикн}} = 10,1 \pm 0,8 \text{ г/см}^3$. Задачей данной работы является определение кристаллической структуры Bi_3Ni . Съемкой рентгенограмм колебаний в камере РКУ на излучениях разных анодов (никелевого, кобальтового и железного) были получены отражения от трех пинакоидов в области углов $68-72^\circ$ с целью более точного определения периодов кристалла. Было найдено:

$$a = 8,875 \pm 0,006 \text{ \AA}; b = 4,112 \pm 0,004 \text{ \AA}; c = 11,477 \pm 0,008 \text{ \AA}.$$

Отсюда рентгенографическая плотность $\sigma_x = 10,90 \text{ г/см}^3$.

Для определения пространственной группы и получения набора интенсивностей отражений были сняты в рентгенгониометре на K -излучении меди развертки четырех слоевых линий при вращении около оси $[100]$ и развертки трех слоевых линий при вращении около оси $[010]$. Независимые законы отражений ($0kl$ присутствуют при $k + l = 2n$, $h k 0$ — при $k = 2n$) приводят к рентгеновской группе № 17, содержащей две федоровские группы $D_{2h}^{16} - Pnma$ и $C_{2v}^9 - Pn2a$. Первая из этих групп, обладающая центром симметрии, очень часто встречается среди кристаллов неорганических соединений. Этому способствует то, что в группе D_{2h}^{16} , как показал Белов [2], возможно осуществить плотную шаровую упаковку с небольшим искажением. Расшифровка структуры была начата с пространственной группы D_{2h}^{16} . В плоской элементарной ячейке кристалла Bi_3Ni перпендикулярно к короткой оси b проходят зеркальные плоскости симметрии на расстоянии $b/2^1$, меньшем, чем диаметры атомов никеля и висмута. Поэтому в пространственной группе D_{2h}^{16} атомы висмута и никеля могут занимать только четырехкратное положение $4(c) \pm (x^{1/4}z; 1/2 + x, 1/4, 1/2 - z)$. 12 атомов висмута занимают это положение три раза и 4 атома никеля — один раз; структура в целом описывается шестью параметрами.

Первоначальная модель структуры была определена геометрическим анализом возможных вариантов размещения атомов висмута в пло-

¹ Отметим эмпирическое кристаллохимическое правило, что при плоской форме ячейки с короткой осью $\sim 4 \text{ \AA}$, перпендикулярной к другим осям, вероятно наличие в кристалле зеркальных плоскостей симметрии, перпендикулярных к короткой оси. Справедливость этого правила можно проследить на ряде кристаллов ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$, аносовит, роданид бария и др.).

скостях симметрии и отбором из них тех, которые не противоречили расчету интенсивностей для нескольких сильных и слабых отражений с небольшими индексами. Расчетом некоторых дополнительных отражений были сужены возможные значения параметров. Определенные таким образом параметры атомов висмута приведены в табл. 1.

Для проверки принципиальной правильности определения параметров x и z для атомов висмута были рассчитаны и определены знаки

Таблица 1

Координаты атомов висмута, определенные из геометрического анализа и предварительного анализа интенсивностей

Координаты	А т о м		
	В I	В II	В III
x	0,415	0,380	0,300
y	0,250	0,250	0,250
z	0,180	0,600	0,885

структурных амплитуд зоны $F(h0l)$. При этих расчетах принималось во внимание рассеяние только атомами висмута, так как рассеяние атомами никеля в этой структуре очень мало, и с этим, как показано дальше, связаны трудности с локализацией атомов никеля. Действительно, атом никеля содержит 28 электронов, тогда как три атома висмута — 249 электронов, т. е. почти в 9 раз больше, и, следовательно, рассеяние атомами никеля в Bi_3Ni будет относительно меньше, чем рассеяние атомами углерода в карбидах переходных металлов 4-го и 5-го периодов таблицы Д. И. Менделеева или чем рассеяние атомами водорода в углеводородах. В табл. 2 дано сравнение результатов расчета $F(h0l)$ с экспериментом для первых 30 линий, подтверждающее правильность принципиальной расшифровки структуры.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и вычисленных по данным геометрического анализа структурных амплитуд $F(h0l)$

$h0l$	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{выч}}$	$h0l$	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{выч}}$
002	16	—11	401	56,7	+54,5
102	8,5	—6	402	6,9	+4,6
200	13,6	—11	304	0	+18,4
201	6,0	—11	205	20,3	—4,6
103	26,1	+35	403	30,2	+15,5
202	18,4	—14	006	33,1	—5,5
203	51,3	—71	106	68,3	—30,5
004	71,2	—80	305	0	+0,8
301	10,3	+8	206	42,7	+18,5
104	16,7	+9	404	19,4	+35
302	62,3	—80	501	40,0	—40
204	32,0	+25	502	15,5	+0,4
303	20,6	—20	107	42,5	—15,5
105	71,2	—47	503	0	—2,1
400	64,2	—65	306	6,3	+17

При помощи найденных знаков $F(h0l)$ была вычислена проекция электронной плотности на плоскость (010) , на которой отчетливо выявились максимумы, отвечающие атомам висмута. В табл. 3 приведены параметры атомов висмута, полученные из этой проекции. Помимо главных максимумов на проекции можно заметить ряд более слабых максимумов и областей, которые нельзя связать с атомами никеля и возникновение которых обусловлено волнами обрыва и

другими погрешностями рентгенографического метода Фурье. Попытка повысить разрешающую способность ряда электронной плотности путем включения дополнительных членов встретила затруднение, так как при рентгенообъемках кристалла Bi_3Ni на K -излучении Mo мы столкнулись с возбуждением L -серии висмута.

Для определения положения атомов никеля сначала был использован метод геометрического анализа свободных мест в структуре, образованной атомами висмута.

Этот геометрический анализ привел к трем вариантам размещения никеля, показанным в табл. 4. Наименьшее расстояние $\text{Bi}-\text{Ni}$ мы принимали при этом равным сумме атомных радиусов, т. е. $2,75 \text{ \AA}$.

Таблица 3

Параметры атомов висмута, найденные из первого построения проекции электронной плотности $\rho(x, z)$

Координаты	Атом		
	Bi I	Bi II	Bi III
x	0,412	0,388	0,292
z	0,183	0,590	0,884

Таблица 4

Параметры атомов никеля для трех вариантов размещения, найденных методом геометрического анализа пустот

Координаты	Вариант		
	1	2	3
x	0,10	0,40	0,16
y	0,25	0,25	0,25
z	0,52	0,35	0,24

Варианты 2 и 3 отвечают размещениям атомов никеля внутри искаженных октаэдров, вариант 1 отвечает размещению атомов никеля внутри семивершинников. Хотя варианты 2 и 3 размещения отвечают наиболее простым и привычным координационным полиэдрам, они связаны с весьма существенным сжатием межатомных расстояний. Первый вариант размещения не требует столь больших сжатий расстояний $\text{Bi}-\text{Ni}$, так как наименьшее получаемое расстояние равно $2,6 \text{ \AA}$.

Учитывая трудность рентгенографического метода локализации Ni в структуре Bi_3Ni , мы применили специальный прием, который может быть назван дифференциальным анализом интенсивностей. Этот метод основан на анализе некоторых, специально подбираемых, сравнительно слабых отражений. Идея метода основана на подборе таких пар структурных амплитуд $F = F_{\text{Bi}} + F_{\text{Ni}}$, у которых рассеяние атомами висмута F_{Bi} мало, тогда как рассеяние атомами никеля F_{Ni} достаточно велико, и у обеих интерференций пары действуют в противоположные стороны, т. е. у одной линии пары атомы никеля рассеивают в одинаковой фазе с атомами висмута, у другой — в противоположной фазе.

В табл. 5 приведены результаты описанного выше дифференциального анализа, который однозначно подтверждает правильность первого варианта размещения никеля внутри семивершинников и исключает оба варианта размещения атомов никеля внутри октаэдров. Второй вариант дает совпадение с опытом в 18% случаев, третий вариант — в 35%, а первый вариант — в 83% случаев.

При помощи координат атомов висмута, найденных из первой проекции электронной плотности (табл. 3), и координат атомов никеля для первого варианта размещения (табл. 4) были определены знаки структурных амплитуд $F(h0l)$ и вторично вычислен ряд электронной плотности. Найденная проекция электронной плотности $\rho(x, z)$ пока-

Таблица 5

Сравнение отношений $F^2(h0l)$ различных вариантов расположения никеля с экспериментом

$h_1 0 l_1 / h_2 0 l_2$	Отношение $F^2(h_1 0 l_1) / (F^2(h_2 0 l_2))$			
	Эксперим.	1 вариант	2 вариант	3 вариант
404/108	0,36	0,1	21,8	0,45
507/409	1,6	0,6	16	65,5
1011/805	3,5	9	0,06	100
805/901	1,2	0,35	2,7	0,014
901/902	0,48	0,75	3,95	29,5
404/107	0,15	0,22	2,2	0,00095
602/108	0,15	0,97	61	54,7
608/805	13,8	13,6	0,5	1180
805/902	0,6	0,3	10,6	0,41
204/402	21	50,3	23	6,6
402/006	0,044	0,075	0,23	0,108
405/008	4,2	5	3,4	281
008/602	1,54	2,36	0,14	0,123
108/308	0,67	0,13	0,004	0,0009
409/3010	0,96	0,17	0,0005	0,0008
3010/1011	4	2,12	45	16
204/402	21	50,3	23	5,6

зана на рис. 1. Эта проекция оказалась близкой к первой проекции электронной плотности. Параметры x и z атомов висмута (табл. 6) изменились на несколько тысячных (максимально на 0,006) в сравнении с данными табл. 3.

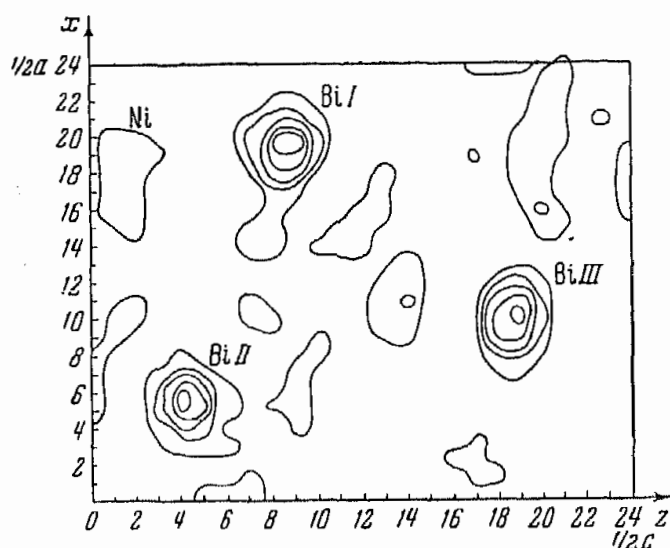


Рис. 1. Проекция электронной плотности на плоскость (010)

В месте нахождения атома никеля выявился слабый максимум, которого не было видно на первой проекции. Однако флуктуационные максимумы по своей величине равны или даже превышают максимум атома никеля, поэтому использовать полученную проекцию электронной плотности для уточнения координат атомов никеля не представилось возможным. Окончательные координаты атомов никеля были взяты из геометрического анализа: $x_{Ni} = 0,08$; $y_{Ni} = 0,25$; $z_{Ni} = 0,52$.

На рис. 2 структурные амплитуды, рассчитанные по полученным координатам атомов висмута и никеля, сопоставлены с экспериментальными; в целом рассчитанные и экспериментальные амплитуды согласуются друг с другом и подтверждают правильность выбора centrosymметричной пространственной группы. Поэтому размещение

атомов в пространственной группе C_{2v}^9 без центра симметрии нами не рассматривалось.

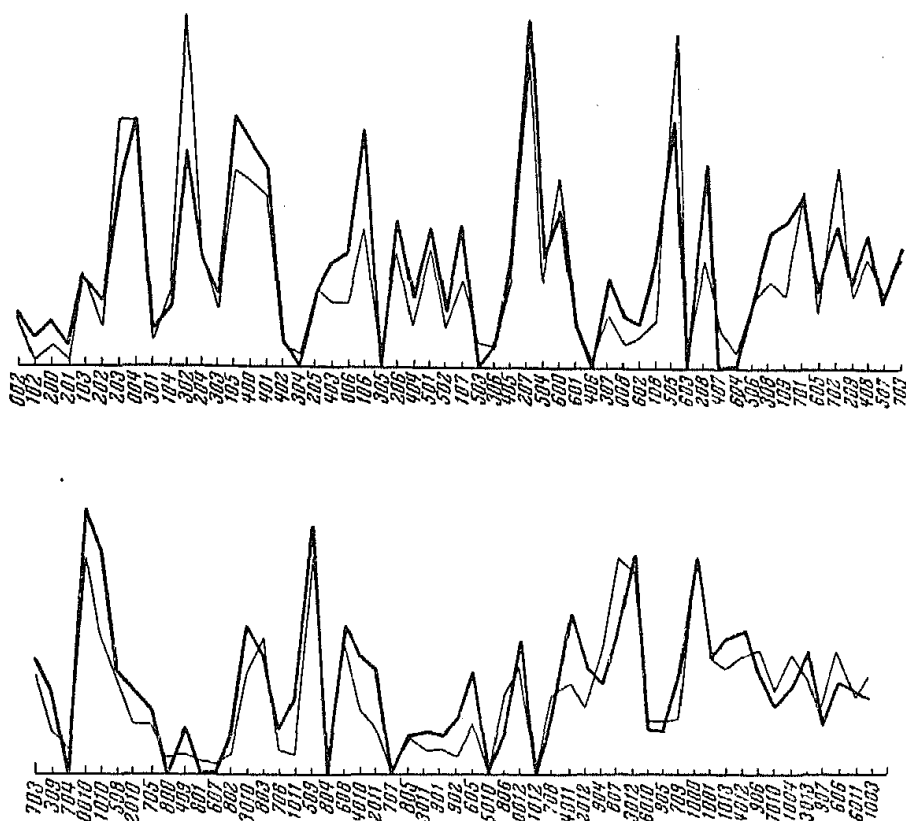


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и вычисленных $F(h0l)$. Жирные кривые — экспериментальные, тонкие — вычисленные

Анализ структуры показывает, что атомы никеля в Bi_3Ni расположены в семивершинниках из атомов висмута, образованных трехгранной призмой и полуюктаэдром (рис. 3). Семивершинники,

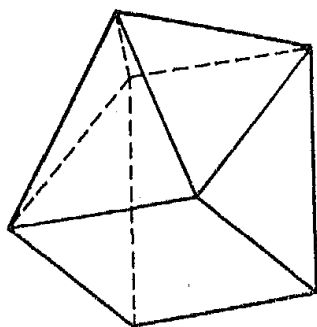


Рис. 3. Семивершинники в структуре Bi_3Ni

Таблица 6

Координаты x и z атомов висмута, найденные из второй проекции электронной плотности

Координаты	Атом		
	В I	В II	В III
x	0,411	0,385	0,294
z	0,179	0,591	0,890

накладываясь друг на друга боковыми гранями призмы, образуют колонки (рис. 4), вытянутые вдоль оси b . Промежутки между колонками семивершинников заполняются «пустыми» октаэдрами и тетраэдрами. Атомы никеля в колонках семивершинников образуют зигзагообразные цепочки. Расстояние между соседними атомами никеля в цепочке составляет 2,53 Å, т. е. всего на 2% больше межатомного

расстояния в чистом никеле. За счет этого координационное число атомов никеля равно девяти. Шесть ближайших к никелю атомов висмута, находящиеся на расстоянии 2,65 Å (на 3,5% меньше суммы атомных радиусов), образуют трехгранную призму, остальные два атома никеля и один атом висмута находятся на расстоянии, несколько большем суммы атомных радиусов, и расположены против боковых граней трехгранной призмы (рис. 5).

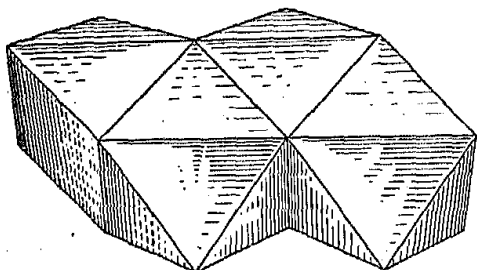


Рис. 4. Укладка семивершинников в Bi_3Ni

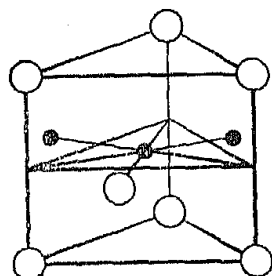


Рис. 5. Координация атомов Ni . $\circ$ — Bi , $\bullet$ — Ni

Координация атомов BiI и BiIII по никелю одинакова: каждый из них имеет ближайшими соседями три атома никеля на расстоянии 2,65 Å (на 3,5% меньше суммы атомных радиусов), образующих основание трехгранной пирамиды, для которой висмут является вершиной.

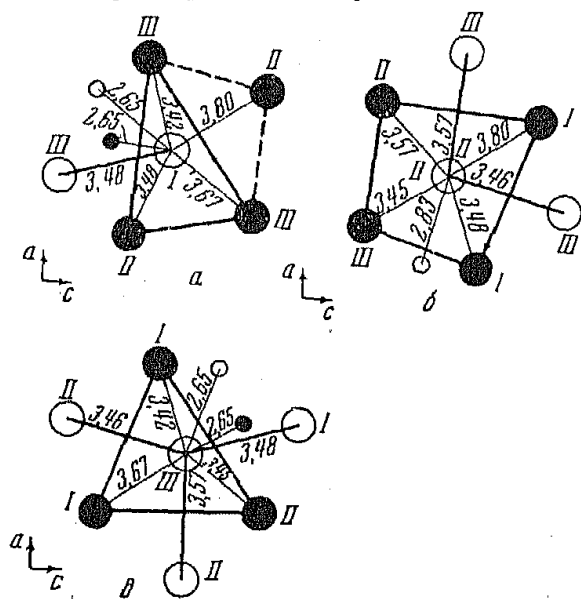


Рис. 6. Координация атомов Bi . $\circ$ — Bi на высоте $1/4$; $\bullet$ — Bi на высоте $-1/4$ и $3/4$; $\circ$ — Ni на высоте $1/4$ и $\bullet$ — Ni на высоте $-1/4$ и $3/4$

Координационное число BiI и BiIII по висмуту равно девяти, но расположение соседних атомов несколько различное. Атом BiIII находится в трехгранной призме, образованной шестью атомами висмута, три остальных атома висмута расположены против середины боковых граней этой призмы (рис. 6, в). Максимальное расстояние $\text{BiIII}-\text{Bi}$, равное 3,67 Å, на 2,8% больше наибольшего расстояния в чистом висмуте. Ближайшие к BiI (на расстоянии 3,45—3,67 Å) шесть атомов висмута также образуют трехгранную призму, против середины одной из сторон которой находится седьмой атом висмута на расстоянии 3,48 Å, но два последних атома висмута (на расстоянии 3,80 Å) превращают трехгранную призму в четырехгранную (рис. 6, а). Атом BiII имеет только один атом никеля на расстоянии 2,83 Å (на 3% больше суммы атомных радиусов) и десять атомов висмута на расстояниях 3,45—3,80 Å, образующих четырехгранную призму, против двух боковых граней которой находится по одному атому висмута (рис. 6, б). В табл. 7 даны межатомные расстояния и координационные числа для всех атомов в Bi_3Ni .

Координационные полиэдры в виде семивершинников, состоящих из трехгранных призм и полуоктаэдров, встречаются и в других соединениях висмута с переходными металлами. В расшифрованных

недавно структурах BiPd [3] и $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$ [4] атомы палладия, несмотря на различные стехиометрические формулы BA , B_2A , так же как и атомы Ni в $\text{Bi}_3\text{Ni}(\text{B}_3\text{A})$, находятся в аналогичных семивершинниках, сложенных в колонки, и также образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль одной из осей кристалла.

Таблица 7

Межатомные расстояния и координационные числа
в Bi_3Ni

Атом	Атом	Расстояние в Å	Координационное число
Bi I	3 Ni	2,65	12 (3 Ni + 9 Bi)
	2 Bi III	3,42	
	2 Bi II	3,48	
	1 Bi III	3,48	
	2 Bi III	3,67	
	2 Bi II	3,80	
Bi II	1 Ni	2,83	11 (1 Ni + 10 Bi)
	3 Bi III	3,45	
	2 Bi I	3,48	
	2 Bi II	3,57	
	1 Bi III	3,57	
	2 Bi I	3,80	
Bi III	3 Ni	2,65	12 (3 Ni + 9 Bi)
	2 Bi I	3,42	
	3 Bi II	3,45	
	1 Bi I	3,48	
	1 Bi II	3,57	
	2 Bi I	3,67	
Ni	3 Bi I	} 2,65	9 (7 Bi + 2 Ni)
	3 Bi III		
	1 Bi II	2,83	
	2 Ni	2,53	

Выводы

1. Кристаллы Bi_3Ni имеют ромбическую ячейку

$$a = 8,875 \pm 0,006 \text{ Å}; b = 4,112 \pm 0,004 \text{ Å};$$

$$c = 11,477 \pm 0,008 \text{ Å}; z = 4; \sigma_x = 10,90 \text{ г/см}^3$$

и относятся к пространственной группе $D_{2h}^{16} - Pnma$. Все атомы лежат в плоскостях симметрии и занимают положения

$$4 (c) \pm (x^{1/4} z; 1/2 + x, 1/4, 1/2 - z);$$

$$\text{BiI} \quad x_1 = 0,411, z_1 = 0,179; \text{BiII} \quad x_2 = 0,385, z_2 = 0,591,$$

$$\text{BiIII} \quad x_3 = 0,294, z_3 = 0,891; \text{Ni} \quad x_{\text{Ni}} = 0,08, z_{\text{Ni}} = 0,52.$$

2. Атомы никеля находятся в семивершинниках из атомов висмута, образованных трехгранной призмой, и полуоктаэдром и образуют зигзагообразные цепочки в колонках из семивершинников. Полное координационное число Ni равно девяти.

Семивершинники атомов висмута, накладываясь друг на друга боковыми гранями призм, образуют колонки, промежутки между колонками наполняются «пустыми» октаэдрами и тетраэдрами. Координация Ni в Bi_3Ni сходна с координацией Pd в BiPd и $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$.

3. Координационные полиэдры всех трех атомов висмута различны. Два атома BiI и BiIII имеют координационное число 12, атом BiII — координационное число 11.

Межатомные расстояния Bi — Bi в Bi_3Ni близки к большему расстоянию в чистом висмуте, расстояния Bi — Ni на 3,5% меньше суммы атомных радиусов и расстояния Ni — Ni на 3% больше межатомного расстояния в чистом никеле.

Московский механический
институт

Поступила в редакцию
10 июля 1953 г.

Литература

- [1] Г. С. Жданов, В. П. Глаголева, Н. Н. Журавлев, Ю. Н. Веневцев. ЖЭТФ, 25, 115, 1953. — [2] Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд-во АН СССР, 1947. — [3] Д. М. Хейкер, Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев. ЖЭТФ, 25, 621, 1953. — [4] Л. С. Зевин, Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев. ЖЭТФ, 25, 751, 1953.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА. I

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков и О. В. Каллистов

Описана методика определения размеров и масс полимерных молекул в растворе по данным изучения асимметрии рассеянного раствором света и его интенсивности под углом 90° к направлению первичного пучка. Приведен способ внесения поправки в измеренную асимметрию на рассеяние растворителя. Показано, что для полидисперсных образцов молекулярный вес, определенный из светорассеяния, является средневесовым, а размер — приблизительно « Z » средним.

1. Введение

Изучение светорассеяния растворов высокомолекулярных веществ является одним из важнейших методов определения размеров и масс растворенных макромолекул. Если размеры молекул растворенного полимера значительно меньше длины волны применяемого света, то при освещении раствора параллельным монохроматическим неполяризованным пучком света интенсивности I_0 угловое распределение интенсивности рассеянного раствором света определяется уравнением

$$I_0 = (I'_0 + I''_0) \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right). \quad (1)$$

Здесь

$$I'_0 = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_0 \lambda^4} RT \beta \left(\rho \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2)$$

представляет интенсивность света, рассеянного растворителем в направлении θ к первичному пучку, а

$$I''_0 = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_0 \lambda^4} \left(\frac{n}{\partial/\partial c} \right)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} / \frac{\partial \pi}{\partial c} / RT \right) c \frac{6 + 6\Delta''}{6 - 7\Delta''} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (3)$$

дает интенсивность избыточного рассеяния раствора над рассеянием растворителя, обусловленного присутствием растворенных молекул. В уравнениях (2) и (3) r означает расстояние от источника рассеяния до точки наблюдения; $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; λ и λ_1 — длина волны первичного пучка в вакууме и в растворе; β и ρ — изотермическая сжимаемость и плотность растворителя; n и $\partial n / \partial c$ — показатель преломления растворителя и его изменение с концентрацией полимера; c — концентрация полимера в граммах на 1 см^3 раствора; π — осмотическое давление раствора.

При изучении рассеянного раствором света с целью определения как размеров, так и масс полимерных молекул, рассеяние растворителя обычно исключается, и имеют дело лишь с избыточным рассеянием, определяемым уравнением (3), которое приводится к простому виду

$$R_0'' = \frac{Hc}{(1/M) + 2A_{2c}} (1 + \cos^2 \theta). \quad (4)$$

Здесь

$$H = \frac{2\pi^2 n^2}{N_0 \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{6 + 6\Delta''}{6 - 7\Delta''}$$

— постоянная, вычисляемая из измерений n , $\partial n/\partial c$ и Δ'' ; A_2 — постоянная, характеризующая отклонение осмотического давления

$$\pi = RT(c/M + A_2 c^2) \quad (5)$$

от закона вант-Гоффа; $R_0'' = I_0'' r^2 / I_0$ — относительная интенсивность избыточного рассеяния.

В рассматриваемом случае малых рассеивающих частиц относительная интенсивность рассеяния раствора под углом 90° к первичному пучку R_{90} связана с его мутностью τ простым соотношением

$$\tau = \frac{1}{I_0} \int_0^\pi I_0 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \frac{16}{3} \pi r^2 \frac{I_{90}}{I_0} = \frac{16}{3} \pi R_{90}. \quad (6)$$

Величина τ характеризует полное рассеяние раствора и экспериментально может быть определена как путем измерения величины R_{90} , так и по ослаблению интенсивности от I_0 до I света, прошедшего через слой раствора толщины l

$$I_0/I = e^{\tau l}. \quad (6')$$

В случае полимерных молекул, размеры которых сравнимы с λ , полное избыточное рассеяние уменьшается вследствие внутренней интерференции. Для растворов таких молекул соотношение (6) не применимо, и мутность их τ является более сложной функцией от R_{90} . Влияние интерференции в пределах отдельной полимерной молекулы (внутренняя интерференция) на угловое распределение интенсивности избыточного рассеяния рассматривалось Дебаем [1]. Эти представления, развитые применительно к растворам таких молекул с конечной концентрацией с учетом их взаимодействия в растворе [2], приводят к выражению для относительной интенсивности избыточного рассеяния, более сложному, чем (4):

$$R_0'' = \frac{Hc}{(1/M) \Phi(\theta; \bar{h}^2/\lambda_1^2) + 2A_2 c} (1 + \cos^2 \theta). \quad (7)$$

Здесь

$$\Phi(\theta; \bar{h}^2/\lambda_1^2) = \frac{2}{y^2} (e^{-y} - 1 + y), \quad (8)$$

$$y = \frac{8\pi^2 \bar{h}^2}{3 \lambda_1^2} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

$\bar{h}^2$ — средний квадрат расстояния между концами линейной полимерной молекулы.

Фактор внутренней интерференции $\Phi(\theta; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$ для молекул с размером $\bar{h}^2 \ll \lambda_1^2$ обращается в единицу, и соответственно уравнение (7) переходит в (4). Для достаточно больших молекул этот фактор, деформируя индикатрису рассеяния, делает ее асимметричной, согласно (7). При любом значении $\bar{h}^2$ фактор $\Phi \rightarrow 1$ для $\theta \rightarrow 0$ и, следовательно, при $\theta = 0$ уравнения (4) и (7) совпадают.

Таким образом, пользуясь уравнением (7) и изучая экспериментально концентрационную зависимость интенсивности рассеяния R_0''

под различными углами, мы можем определить $\bar{h}^2$ и M путем экстраполяции получаемых данных к условиям $c=0$ и $\theta=0$. Такой метод в настоящее время является наиболее распространенным.

В настоящей работе описывается методика определения M и $\bar{h}^2$ путем измерения: а) относительной интенсивности избыточного рассеяния R''_0 в направлении $\theta = \pi/2$; б) асимметрии светорассеяния R''_{45}/R''_{135} , т. е. отношения интенсивности избыточного рассеяния под углами 45° и 135° .

2. Характеристическое значение асимметрии

Характеристическое значение асимметрии индикатрисы избыточного рассеяния $[Z]$, определяемое равенством

$$[Z] = \Phi(45^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)/\Phi(135^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2), \quad (9)$$

экспериментально находится экстраполяцией концентрационной зависимости

$$\frac{1}{Z-1} = \frac{1}{[Z]-1} + \frac{2A_2 M [Z] \Phi(135^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)}{[Z]-1} c \quad (10)$$

к бесконечному разведению. Здесь обозначено $Z = R''_{45}/R''_{135}$. Такая линейная зависимость $1/(Z-1)$ от концентрации является непосредственным следствием выражения (7), и, как показали опыты [3], она имеет место лишь для сильно разбавленных растворов. Следовательно, для надежной экстраполяции $1/(Z-1)$ к нулевой концентрации необходимо, чтобы измерения производились при больших разбавлениях, однако в этом случае R'' становится сравнимым с R' . Это приводит, в свою очередь, к необходимости учета влияния рассеяния растворителя R' на величину непосредственно измеряемой асимметрии

$$Z' = \frac{R_{45}}{R_{135}} = \frac{R'_{45} + R''_{45}}{R'_{135} + R''_{135}}.$$

Из выражений (2) и (7) легко получается формула для вычисления асимметрии Z избыточного рассеяния через измеренную асимметрию Z' полного рассеяния:

$$Z-1 = (Z'-1) \left[1 + \frac{N}{x} - \frac{2A_2 R'_{90} (N-1)}{H} \right], \quad (11)$$

где

$$N = \Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)/\Phi(135^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$$

может быть вычислено, если известна величина $\bar{h}^2/\lambda_1^2$; $x = R''_{90}/R'_{90}$ обозначает отношение интенсивностей избыточного рассеяния и рассеяния растворителя, наблюдаемых под углом 90° к первичному пучку.

Точная, но неудобная для работы формула (11) может быть заменена практически эквивалентным ей простым соотношением

$$Z \approx Z' + (Z'-1) \sqrt{Z'}/x. \quad (12)$$

Ясно, что если зависимость $1/(Z-1)$ от c в соответствии с (10) является линейной, то зависимость $1/(Z'-1)$ от c , имеющая вид

$$\frac{1}{Z'-1} = \frac{1 + \sqrt{Z'}/x}{Z-1},$$

будет все больше отклоняться от линейной зависимости по мере уменьшения концентрации. Например, при $Z = 2$, x , равном 8 и 4, фактор $(1 + \sqrt{Z}/x)$ принимает соответственно значения 1,18 и 1,35. Относительная ошибка в определении Z , обусловленная пренебрежением рассеяния растворителя, при тех же условиях составляет 9 и 18%. Этот пример указывает на невозможность пренебрежения R' при построении графика $1/(Z-1)$ как функции c , если непосредственно измеряемой величиной является Z' .

При помощи $[Z]$, найденного описанным выше способом, путем решения уравнения (9) определяется интересующая нас величина $\bar{h}^2/\lambda_1^2$ и, следовательно, $\bar{h}^2$. По величине $\bar{h}^2$ вычисляются факторы $\Phi(135^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$ и $\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$, необходимые соответственно для нахождения второго вириального коэффициента A_2 из наклона графика зависимости (10) и молекулярного веса.

3. Поправка на асимметрию при определении молекулярных весов

В рассматриваемой методике молекулярные веса фракций исследуемого полимера определяются экстраполяцией концентрационной зависимости

$$\frac{Hc}{R''_{90}} = \frac{1}{M\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)} + 2A_2c \quad (13)$$

к бесконечному разведению. При этом непосредственно из опыта получается характеристическое значение обратной величины приведенной относительной интенсивности

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{Hc}{R''_{90}} \right) = \left[\frac{Hc}{R''_{90}} \right] = \frac{1}{M\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)} = \frac{1}{M'}. \quad (13a)$$

Это значит, что определенный из опыта молекулярный вес M' является в $1/\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$ раз заниженным по сравнению с M . Фактор $1/\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$, определенный из измерений асимметрии светорассеяния, позволяет находить искомую величину

$$M = M' \frac{1}{\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)}. \quad (13b)$$

Для практических целей важно установить область степеней полимеризации образцов, в которой молекулярные веса могут быть определены без внесения поправки на асимметрию. Эта область прежде всего зависит от отношения $\bar{h}^2/\lambda_1^2$ исследуемого полимера в данном растворе, так как каждому значению этого отношения соответствует вполне определенный поправочный множитель $1/\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$. Например, при $\sqrt{\bar{h}^2/\lambda_1^2} = 0,1$ этот поправочный множитель становится меньше чем 1,05.

При работе с $\lambda_1 = 4000\text{\AA}$ (что соответствует длине волны в вакууме $5460\text{\AA}$, если $n = 1,36$) ошибка в определении M , обусловленная пренебрежением асимметрии, становится меньше 5%, если размеры исследуемых молекул не превышают $400\text{\AA}$. Для полимеров производных винила этот размер соответствует степени полимеризации порядка 1380, если предположить, что в растворе молекула по размеру в 3,5 раза больше, чем это вытекает из модели свободного вращения.

4. Влияние полидисперсности

Следует иметь в виду, что уравнения (4), (5) и (7) относятся к монодисперсным образцам, тогда как на опыте приходится иметь дело, даже при работе с фракционированными полимерами, с некоторым распределением молекулярных весов, характеризуемым среднеквадратичным отклонением $\Delta \overline{M^2} = \overline{M^2} - \overline{M}^2$. Вследствие этого избыточное рассеяние в действительности состоит из долей, вносимых каждым i -ым сортом содержащихся в растворе молекул.

По этой же причине определяемые из опыта, согласно (13а) и (9), величины M и $\overline{h^2}$ представляют некоторые средние из совокупности величин M_i и $\overline{h_i^2}$. Для выяснения вопроса об этих средних рассмотрим вначале наиболее простой случай, когда второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$. В этом случае для полидисперсного образца выражение (7) принимает вид

$$R_0'' = (1 + \cos^2 \theta) Hc \sum_i f_i M_i \Phi(0; \overline{h_i^2}/\lambda_1^2), \quad (14)$$

где $f_i = c_i/c$ выражает весовую долю i -го сорта молекул.

В отсутствии осмотического эффекта, как известно [4], средний квадрат расстояния между концами линейной макромолекулы пропорционален M , т. е.

$$\overline{h_i^2} = A_0 M_i. \quad (15)$$

Разложив $\Phi(0; \overline{h_i^2}/\lambda_1^2)$ в ряд по степеням $\overline{h_i^2}/\lambda_1^2$:

$$\Phi(0; \overline{h_i^2}/\lambda_1^2) = 1 - C_0 \overline{h_i^2} + B_0 (\overline{h_i^2})^2 - \dots \quad (16)$$

и подставляя этот ряд в (14), имеем

$$R_0'' = (1 + \cos^2 \theta) Hc \overline{M}_w \overline{\Phi}_z. \quad (14a)$$

Здесь обозначены:

$$\overline{M}_w = \sum_i f_i M_i \quad (17)$$

и

$$\overline{\Phi}_z = 1 - A_0 C_0 \frac{\overline{M}^2}{\overline{M}_w} + A_0^2 B_0 \frac{\overline{M}^3}{\overline{M}_w} - \dots \quad (16a)$$

Это значит, что находимый, согласно выражению (14а), молекулярный вес является средневесовым, а размер $\overline{h^2}$ — более сложным средним из совокупности $\overline{h_i^2}$.

Если в разложении (16) ограничиться первым приближением, то определяемый из (14а) и (16а) размер $\overline{h^2}$ представляет собою величину, полученную усреднением квадратов расстояний между концами цепных молекул по всем возможным конфигурациям каждой из них и по всем молекулам рассматриваемой полидисперсной системы. Эта величина обычно обозначается как « Z » среднее размеров $\overline{h_i^2}$, и дается выражением:

$$\overline{h_z^2} = A_0 \frac{\sum f_i M_i^2}{\sum f_i M_i} = \frac{\sum f_i \{h_i^2\}^2}{\sum f_i h_i^2}. \quad (18)$$

Таким образом « Z »-среднее значение $\overline{h^2}$ со средневесовым $\overline{M}_w$ и среднеквадратичным отклонением $\Delta \overline{M^2}$ связано соотношением:

$$\overline{h_z^2} = A_0 \frac{\overline{M^2}}{\overline{M}_B} = A_0 \overline{M}_B \left(1 + \frac{\overline{\Delta M^2}}{\overline{M^2}} \right). \quad (18a)$$

Следовательно, при сопоставлении размеров и молекулярных весов, полученных методом светорассеяния, нужно принимать во внимание полидисперсность фракций исследуемого полимера.

При $A_2 \neq 0$, как показали наши опыты [3], $\overline{h^2}$ возрастает быстрее, чем M , т. е. вместо (15) имеет место

$$\overline{h_i^2} = A_0 M_i^a, \quad (15a)$$

где $a > 1$. В этом случае, исходя из выражения (7), при помощи рассуждений, аналогичных приведенным выше, приближенно можно получить

$$R_0 = \frac{(1 + \cos^2 \theta) Hc}{(1/\overline{M}_B \overline{\Phi}_z) + 2A_2 c} \left[1 - 2A_2 \overline{M}_B \overline{\Phi}_z \frac{\overline{\Delta M^2}}{\overline{M^2}} c \right] \quad (19)$$

и

$$\frac{Hc}{R_{90}''} = \frac{1}{1 + \cos^2 \theta} \left[\frac{1}{\overline{M}_B \overline{\Phi}_z} + 2A_2 \left(1 + \frac{\overline{\Delta M^2}}{\overline{M^2}} \right) c + 4A_2^2 \overline{M}_B \overline{\Phi}_z \frac{\overline{\Delta M^2}}{\overline{M^2}} c^2 \right]. \quad (19a)$$

Здесь $\overline{\Phi}_z$ отличается от (16a), и определяемая из него величина $\overline{h^2}$ несколько отличается от « Z » среднего совокупности $\overline{h_i^2}$.

Из формулы (19a) также следует, что полидисперсность оказывает некоторое влияние и на величину второго вириального коэффициента, вычисляемого из светорассеяния. Приближенность выражения (19) также обусловлена зависимостью второго вириального коэффициента A_2 от молекулярного веса [3].

В заключение отметим, что изложенная здесь методика определения размеров и масс растворенных молекул нами применялась к исследованию фракций полиметилметакрилата в ацетоне [3].

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 апреля 1955 г.

Литература

- [1] P. Debye. Journ. Phys. a. Coll. Chem., **51**, 18, 1947. — [2] B. Zimm. Journ. Phys. a. Coll. Chem., **52**, 260, 1948. — [3] В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 351. — [4] W. Krigbaum, L. Mandelkern a. P. Flory. Journ. Polymer. Sci., **9**, 4, 381, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА. II МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА И РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В АЦЕТОНЕ

В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов и О. В. Каллистов

Проведены экспериментальные исследования светорассеяния растворов фракций полиметилметакрилата в ацетоне для широкой области молекулярных весов. Для изученных фракций определены молекулярные веса и размеры молекул. Получена формула, связывающая характеристическую вязкость фракций полиметилметакрилата в бензоле с их молекулярным весом.

В предыдущей работе [1] была изложена методика определения размеров и масс полимерных молекул из измерений светорассеяния их растворов. В работе были приведены формулы, по которым вычисляются средние квадраты расстояний между концами линейных макромолекул в растворе при помощи экспериментальных значений характеристической асимметрии и молекулярные веса, исправленные на асимметрию. Здесь мы приводим результаты исследования растворов фракций полиметилметакрилата в ацетоне на основе указанной методики.

1. Образцы и приготовление растворов

Для получения фракций в большом интервале молекулярных весов исходный полиметилметакрилат изготовлялся блочной полимеризацией под вакуумом при различных температурах (от 40 до 100° С) и с различным процентным содержанием катализатора (перекись бензоила).

Фракционирование полученного полиметилметакрилата производилось методом дробного осаждения его бензином из однопроцентного раствора в ацетоне. Исходный продукт фракционировался на 10—16 фракций, которые высушивались под вакуумом до постоянного веса. Для каждой фракции определялось значение характеристической вязкости в бензоле.

Для исследования светорассеяния из полученных фракций готовились растворы в ацетоне. Для очистки от пыли эти исходные растворы фильтровались через стеклянные фильтры № 2 и № 4 последовательно. Как показал эксперимент, такая очистка оказалась удовлетворительной. Концентрация исходного раствора определялась выпариванием. Последующие концентрации каждой фракции получались разбавлением исходной непосредственно в рабочей кювете.

2. Аппаратура

Относительные интенсивности R_{90} и асимметрия светорассеяния измерялись на установках, подобных описанным ранее в работе Фрисман и Киселевой [2]. Ниже приводится изложение примененной в настоящей работе методики измерений относительной интенсивности света, рассеянного раствором, при помощи поляризационного нефелометра и асимметрии светорассеяния при помощи фотометрической схемы.

а) Поляризационный нефелометр

При помощи поляризационного нефелометра сравнивается интенсивность света, рассеиваемого раствором, с интенсивностью света, рас-

сеиваемого эталоном. Схема поляризационного нефелометра приведена на рис. 1.

Методика установки поляризационной оптики заключалась в следующем. Призма Осипова устанавливалась так, чтобы ее плоскости поляризации были симметричны относительно плоскости колебаний электрического вектора поляризованной компоненты рассеянного света. Для этой цели кювета и эталон заменялись одинарной кюветой с раствором полимера, а диафрагма D_2 — диафрагмой с одним отверстием. Вращением

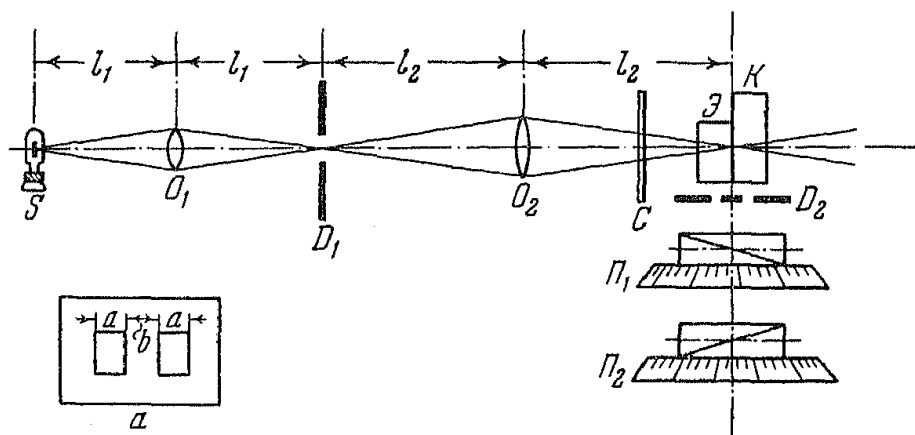


Рис. 1. Схема поляризационного нефелометра. Здесь S — источник света (кинолампа 300 W, 30 V); O_1 и O_2 — ахроматические объективы светосилы $1/2$ с фокусными расстояниями $f_1 = 1/2 l_1 = 14$ см и $f_2 = 1/2 l_2 = 16$ см; D_1 — диафрагма с отверстием квадратной формы размера 8×8 мм; D_2 — диафрагма, одно отверстие которой выделяет свет, рассеянный только раствором, другое — только эталоном; C — светофильтр для линии 5461 Å; $\mathcal{E}$ — эталон (стекло постоянной мутности); K — кювета с исследуемым раствором, приклеенная к эталону при помощи канадского бальзама; Π_1 — двупреломляющая призма типа Осипова с лимбом; Π_2 — анализатор с лимбом

призмы Осипова достигалось такое ее положение, при котором оба видимых через нее изображения отверстия диафрагмы имели одинаковую интенсивность. Это положение соответствовало вышеуказанному условию установки призмы Осипова. При этом направление смещения отверстий диафрагмы было горизонтальным.

Примененная здесь методика установки призмы Осипова исключает возможные ошибки, происходящие в результате того, что угол между направлением смещения изображений и плоскостями поляризации призмы Осипова не всегда в точности равен 45° , а последнее обстоятельство не позволяет установить призму Осипова в указанное положение, пользуясь направлением смещения изображений (по отвесу) и горизонтальностью пучка падающего света. Для обеспечения контакта внутренних граней двух средних изображений отверстий диафрагмы D_2 расстояние призмы Осипова от этой диафрагмы l было взято равным $b/\operatorname{tg} \beta$, где $\beta = 2^\circ 30'$ — угол двоения призмы Осипова. Интенсивности двух средних изображений диафрагмы D_2 , пропорциональные относительным интенсивностям эталона R_{90}^0 и раствора R_{90} , сравнивались при помощи анализатора.

При работе с малыми концентрациями, для которых $R_{90}^0 \gg R_{90}$, установка анализатора в положение одинаковой интенсивности средних изображений влечет за собой большую разность в интенсивностях крайних изображений, что, ввиду контрастности, может привести к неправильному сравнению интенсивностей средних изображений. Чтобы исключить возможность такой ошибки, крайние изображения были удалены от средних выполнением условия $a < b$ для диафрагмы D_2 (рис. 1, а).

Некоторая непараллельность пучка света, проходящего через эталон и раствор, а также возможность различных вторичных отражений от стенок кюветы в общем случае могут привести к неодинаковой освещенности рассеивающих объемов эталона и раствора. Произведенный нами расчет показал, что влияние этих факторов на результат сравнения интенсивностей может быть исключено применением формулы:

$$R_{90} = R_{90}^0 \operatorname{tg}^2(45^\circ \pm \alpha_1), \quad (1)$$

в которой знак $+$ берется в том случае, когда $R_{90} > R_{90}^0$, а угол α_1 определяется по модулю полуразности

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} |\omega_1 - \omega_2|. \quad (1a)$$

Здесь ω_1 — отметка на лимбе анализатора, соответствующая установке его в положение одинаковой интенсивности двух средних изображений отверстий диафрагмы D_2 , при расположении эталона и раствора так, как показано на рис. 1; ω_2 — аналогичная отметка, но при обмене местами эталона и раствора.

Погрешность в определении R_{90} раствора при помощи поляризационного нефелометра, обусловленная неточностью глазомерной установки анализатора в положения ω_1 и ω_2 , зависит от числа измерений.

При получении отметок ω_1 и ω_2 как средних из 15—20 измерений обеспечивается относительная ошибка $\Delta R_{90}/R_{90}$, не превышающая 1,5%.

б) Установка для исследования асимметрии светорассеяния

Схема установки приведена на рис. 2. Здесь T — термостат с помещенной в нем подставкой для восьмигранной кюветы и призм полного внутреннего отражения P_1 и P_2 ; $СК$ — три секции, предназначенные

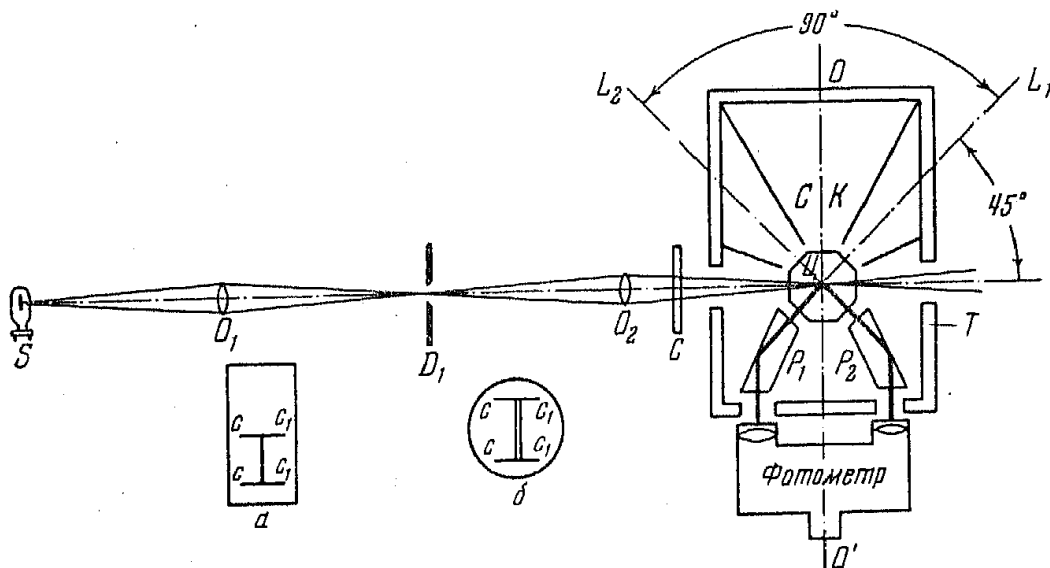


Рис. 2. Схема фотометрической установки для измерения асимметрии светорассеяния

для поглощения рассеянного света. Детали на линии падающего света и их взаимное расположение такие же, как и в установке поляризационного нефелометра. Призмы P_1 и P_2 располагались на подставке так, что пучки света, рассеянного из точки $Ц$ (центр кюветы) под углами 45° и 135° к направлению падающего света, попадали по линиям, параллельным OO' , в объективы фотометра, при помощи которого сравнивались их интенсивности.

Методика юстирования установки заключалась в следующем. Призмы полного внутреннего отражения P_1 и P_2 закреплялись на эбонитовой подставке в таком положении, при котором изображение тонкого стержня, установленного в точке $Ц$, при наблюдении его через торцы призм со стороны фотометра совпадало соответственно с изображениями стержней, расположенных на линиях $ЦL_1$ и $ЦL_2$. Для совмещения центра кюветы с точкой $Ц$ применялась картонная полоска, вставленная вертикально в кювету через середины граней, расположенных на пути первичного пучка света. На картонной полоске были проведены линии, из которых вертикальная (рис. 2, а) проходила через центр кюветы. Перемещением держателя кюветы достигалось соприкосновение двух изображений этой вертикальной линии, видимых в поле зрения фотометра (рис. 2, б), сфокусированного в точку $Ц$. Совпадение по высоте изображений проходящего через кювету пучка света, видимых в обеих половинах поля зрения фотометра, достигалось поворотом фотометра вокруг горизонтальной оси.

Установка считалась окончательно съюстированной, когда для тщательно очищенных от пыли жидкостей измеренная асимметрия светорассеяния с точностью 1—2% равнялась единице.

3. Экспериментальные результаты

Молекулярные веса исследованных фракций полиметилметакрилата в ацетоне определялись экстраполяцией концентрационной зависимости

$$\frac{Hc}{R_{90}} = \frac{1}{M'} + 2A_2 \left(1 + \frac{\overline{\Delta M^2}}{M_B^2}\right) c + 4A_2^2 \overline{M}_B \overline{\Phi}_z(90^\circ) \frac{\overline{\Delta M^2}}{M_B^2} c^2 \quad (2)$$

к бесконечному разведению. Здесь

$$H = \frac{2\pi^2 n^2 (\Delta n / \Delta c)^2}{N_0 \lambda^4} \frac{6 + 6\Delta''}{6 - 7\Delta''} \quad (2a)$$

$$M' \equiv \overline{M}_B \overline{\Phi}_z(90^\circ) \equiv \overline{M}_B \Phi(90^\circ; \overline{h}_z^2 / \lambda_1^2). \quad (26)$$

При вычислении H фактор деполяризации $(6 + 6\Delta'') / (6 - 7\Delta'')$ мы приняли равным единице, ибо, как показали измерения степени деполяризации [3] растворов полистирола в четыреххлористом углероде, а также других систем полимер — растворитель величина Δ'' для клубкообразных полимерных молекул весьма мала.

Величина Δn (при 5461 Å) для растворов полиметилметакрилата в ацетоне измерялась при различных концентрациях дифференциальным методом при помощи рефрактометра типа Пульфриха. Зависимость этой величины от концентрации оказалась прямолинейной (рис. 3) и из наклона этой прямой было получено для $\Delta n / \Delta c$ значение, равное 0,125. Величина H , вычисленная в соответствии с этими данными ($\lambda = 5461$ Å, $n = 1,36$, $\Delta n / \Delta c = 0,125$), оказалась равной $1,065 \cdot 10^{-7}$ см²/г·г-моль.

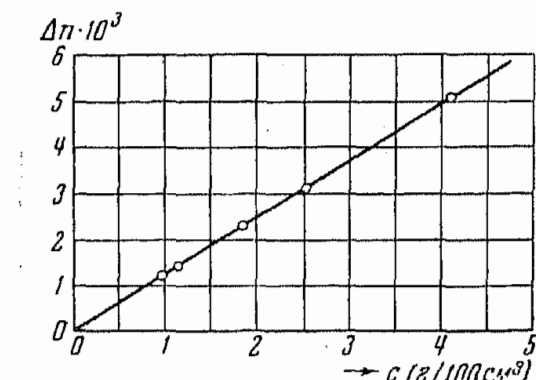


Рис. 3. Зависимость Δn от c для полиметилметакрилата в ацетоне

Абсолютное значение R_{90} эталона, равное $(53,7 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ см⁻¹, было получено как среднее из сравнений его с сероуглеродом ($R_{90} = 44 \cdot 10^{-6}$), бензолом ($R_{90} = 14,1 \cdot 10^{-6}$) и толуолом ($R_{90} = 15,5 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹) [4].

Для расчета характеристических значений Hc/R_{90}'' при помощи поляризационного нефелометра была изучена зависимость R_{90} от концентрации для 13 фракций полиметилметакрилата в ацетоне. Часть этих результатов иллюстрируется рис. 4 и 5. Нумерация кривых на рис. 4 и 5 соответствует нумерации фракций в табл. 1, где приводятся характеристики фракций.

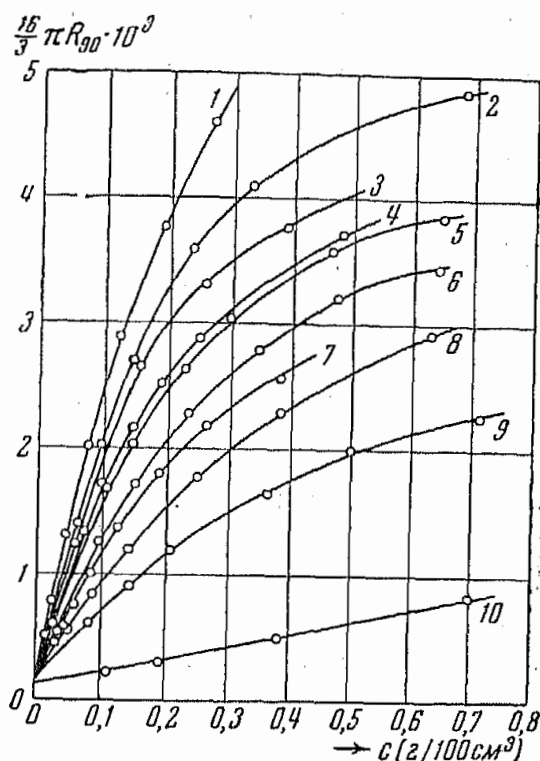


Рис. 4. Графики зависимости R_{90} от концентрации для фракций полиметилметакрилата в ацетоне

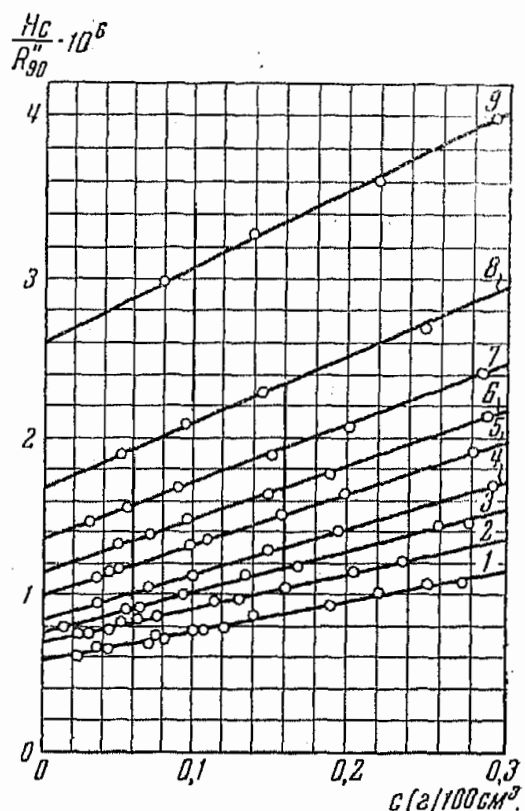


Рис. 5. Графики зависимости Hc/R_{90}'' от c для фракций полиметилметакрилата в ацетоне

Величина R_{90}'' избыточного рассеяния, входящая в выражение (2), может быть определена вычитанием непосредственно измеренного значения R_{90}' растворителя из R_{90} раствора. Однако, как показали опытные данные, при R_{90}'' , сравнимом с R_{90}' , такой путь определения R_{90}'' приводит иногда к резкому отклонению от линейности зависимости Hc/R_{90}'' от c в области концентраций до $\sim 0,1$ г/100 см³, не меняя линейности этой зависимости в области концентраций от 0,1 до 0,3 г/100 см³. Так как отклонение Hc/R_{90}'' как функции c от линейности в области малых концентраций происходит за счет большой чувствительности R_{90}'' к малым ошибкам в определении R_{90}' , то за уточненное значение R_{90}' мы принимали такое его значение, которое обеспечивало линейность зависимости Hc/R_{90}'' от c в области концентраций до $\sim 0,1$ г/100 см³. Наибольшее отклонение R_{90}' , найденного этим путем, от непосредственно измеренного не превышало 15–20%.

Указанным способом из экспериментальных зависимостей R_{90} от c были получены зависимости Hc/R_{90}'' от c , представленные на рис. 5. Величины M' , вычисленные из характеристических значений $[Hc/R_{90}'']$, поправочные факторы на асимметрию $1/\Phi_z(90^\circ)$ и исправленные на эти факторы значения средневесовых молекулярных весов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ фракций	$M' \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{\Phi_z (90^\circ)}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$ в бензоле
1	1,67	3,80	6,35	0,96	7,85
1a	1,59	3,26	5,19	1,00	6,85
2	1,43	2,63	3,76	1,10	5,70
3	1,34	2,38	3,19	1,38	4,85
3a	1,26	2,08	2,62	1,35	4,25
4	1,10	1,69	1,86	1,48	3,20
5	1,00	1,56	1,56	1,50	2,69
5a	0,96	1,44	1,38	1,68	2,50
6	0,87	1,32	1,15	1,73	2,30
7	0,73	1,25	0,92	1,83	1,85
8	0,61	1,23	0,75	2,09	1,50
9	0,39	1,08*	0,42	2,37	0,98
10	0,07	1,00	0,07	2,67	0,25

* Поправка 1,08 определена из графика зависимости $1/\Phi_z (90^\circ)$ от M' .

В табл. 1 приведены также вторые вириальные коэффициенты A_2 в $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{г-моль}$, определенные из наклона кривых, выражающих зависимость Hc/R_{90} от c . Как и следовало ожидать, величины их оказались зависящими от молекулярного веса исследованных фракций (рис. 6).

Вискозиметрические измерения, проведенные с растворами фракций полиметилметакрилата в бензо-

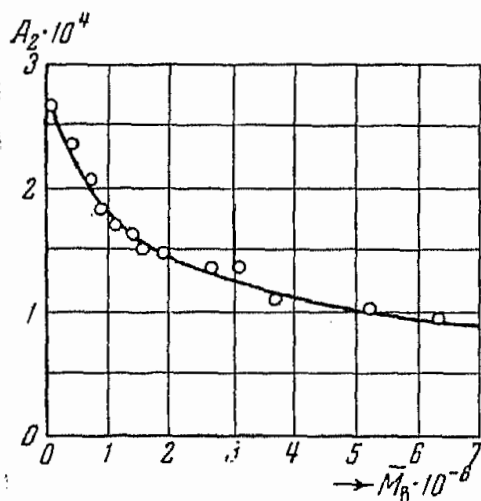


Рис. 6. График изменения второго вириального коэффициента с молекулярным весом для фракций полиметилметакрилата в ацетоне

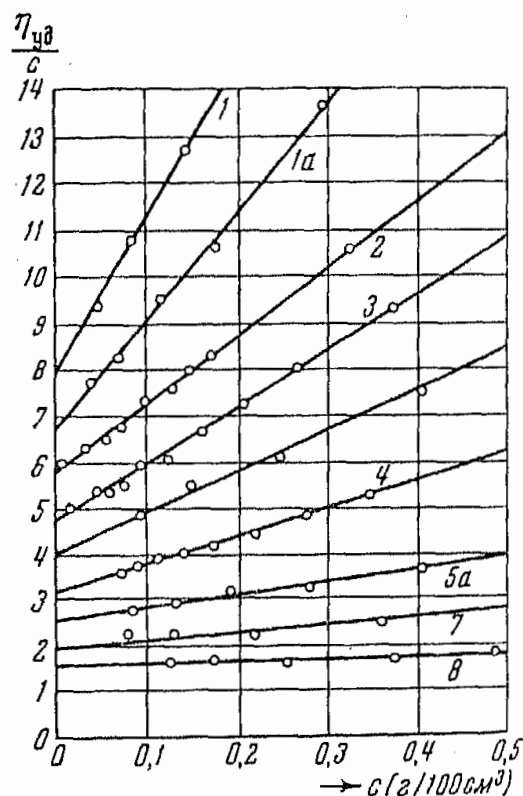


Рис. 7. Зависимость приведенных удельных вязкостей от концентрации для фракций полиметилметакрилата в бензоле (нумерация кривых соответствует нумерации фракций в табл. 1)

ле, показали линейность зависимости $\eta_{уд}/c$ от c (рис. 7). Из этих данных были определены значения характеристических вязкостей $[\eta]$, приведенные в последнем столбце табл. 1.

Величины k' для ряда фракций полиметилметакрилата в бензоле и в ацетоне, определенные из наклона этих графиков согласно формуле

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \quad (3)$$

обнаружили плавное возрастание с молекулярным весом (рис. 8).

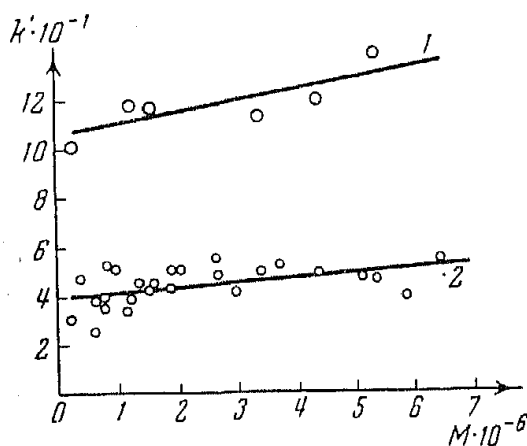


Рис. 8. Графики зависимости коэффициента k' от молекулярного веса фракций полиметилметакрилата. 1 — ацетон, 2 — бензол

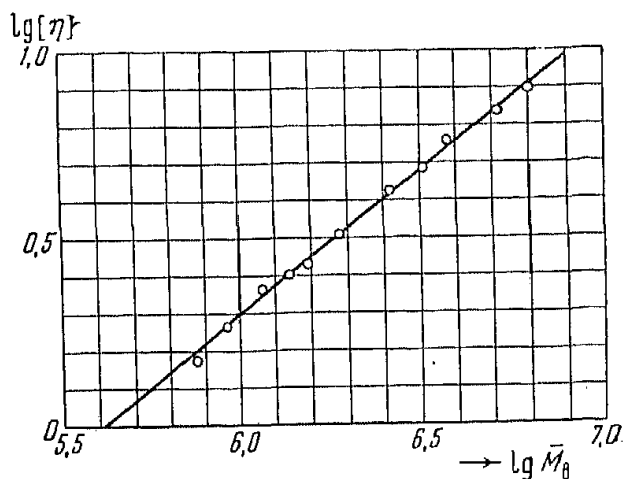


Рис. 9. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg \bar{M}_B$ для фракций полиметилметакрилата в бензоле

Сопоставление значений $\bar{M}_B$ фракций полиметилметакрилата, определенных по светорассеянию, с соответствующими значениями $[\eta]$ в бензоле показало, что в области молекулярных весов от $7 \cdot 10^4$ до $6,3 \cdot 10^6$ зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg \bar{M}_B$ практически представляет прямую линию (рис. 9), которая может быть описана уравнением:

$$[\eta] = 0,468 \cdot 10^{-4} \bar{M}_B^{0,77}. \quad (4)$$

Характеристические значения асимметрии $[Z]$ были получены из концентрационной зависимости

$$\frac{1}{Z-1} = \frac{1}{[Z]-1} + \frac{2A_2 \bar{M}_B [Z] \Phi(135^\circ; \bar{h}_2^2/\lambda_1^2)}{[Z]-1} c \quad (5)$$

при условии бесконечного разведения. Величины Z были определены из измеренных значений Z' путем введения поправки на рассеяние растворителя согласно формуле (см. [1])

$$Z = Z' + \frac{(Z'-1) V \bar{Z}'}{x}, \quad (6)$$

где x обозначает отношение интенсивностей избыточного рассеяния и рассеяния растворителя.

Для некоторых из исследованных фракций полиметилметакрилата в ацетоне эти зависимости представлены на рис. 10. Эти графики в области концентраций до $\sim 0,15$ г/100 см³ оказались прямолинейными. Путем экстраполяции их к нулевой концентрации находились характеристические величины $1/([Z]-1)$ и $[Z]$.

Из экспериментальных значений $[Z]$ согласно уравнению [1]

$$[Z] = \frac{\Phi(45^\circ; \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)}{\Phi(135^\circ; \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)}$$

(7)

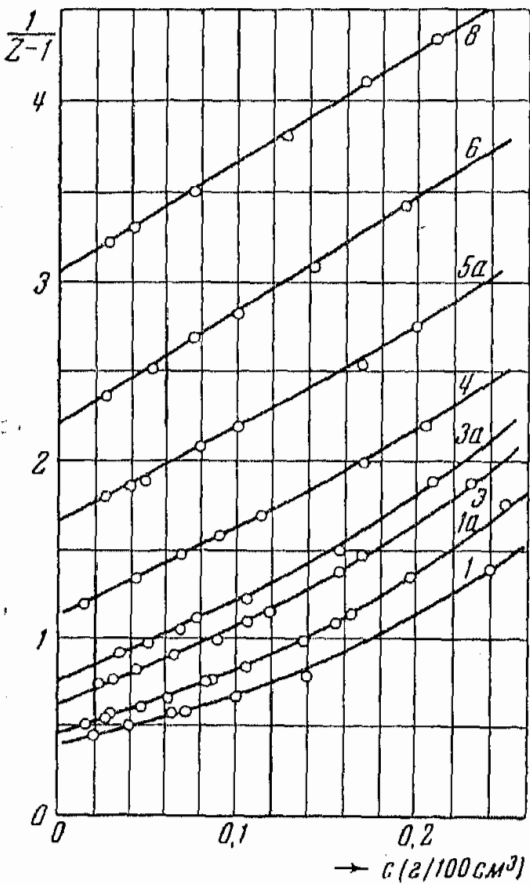


Рис. 10. Зависимость $1/(Z-1)$ от концентрации для фракций полиметилметакрилата в ацетоне (нумерация кривых соответствует нумерации фракций в табл. 1)

вычислялись « Z » — средние значения средних квадратов расстояний $\overline{h_z^2}$ между концами молекул фракций полиметилметакрилата в ацетоне (табл. 2) и поправочные факторы $1/\Phi(90^\circ; \overline{h_z^2}/\lambda_1^2)$ на молекулярные веса (табл. 1).

Для контроля правильности полученных результатов по $[Z]$ каждая фракция подвергалась повторным измерениям. Повторные опыты производились с растворами различных исходных концентраций, очищенными от пыли разными способами (фильтрация через стеклянные, биологические фильтры, отстаивание и т. д.). Такие контрольные измерения приводили к характеристическим значениям $[Z]$, совпадающим между собой в пределах 3%. Следовательно, относительная ошибка в определении $\sqrt{\overline{h_z^2}}$, равная

$$\left| \frac{d \sqrt{\overline{h_z^2}}}{\sqrt{\overline{h_z^2}}} \right| \approx 0,5 \frac{[Z]}{[Z]-1} \left| \frac{d[Z]}{[Z]} \right|$$

не превышала 4%.

В табл. 2 приведены также среднеквадратичные расстояния $\sqrt{\overline{h_{св}^2}}$, вычисленные по формуле для модели свободного вращения около ва-

Таблица 2

№ фракций	$[Z]$	$\sqrt{\overline{h_z^2}}$ в Å	$\sqrt{\overline{h_{св}^2}} = 0,308 \sqrt{\overline{M_n}}$	Вс
1	3,50	2790	775	3,60
1а	3,22	2550	702	3,64
2	2,77	2190	597	3,67
3	2,56	2030	550	3,69
3а	2,30	1830	498	3,68
4	1,88	1485	420	3,54
5	1,73	1367	384	3,55
5а	1,60	1227	362	3,39
6	1,45	1063	330	3,23
7	1,35	945	296	3,19
8	1,33	900	267	3,37

лентных связей, и отношения величин $\sqrt{h_z^2}$ и $\sqrt{h_{сн}^2}$, обозначенные через $B\alpha$. Эти отношения, как видно из таблицы 2, с молекулярным весом фракций несколько возрастают в пределах от $\sim 3,3$ до $\sim 3,6$. Это обстоятельство указывает на более быстрый рост $\sqrt{h_z^2}$, чем рост $M^{1/2}$. Действительно, из сопоставления $\sqrt{h_z^2}$ с молекулярными весами $\bar{M}_n$ в логарифмическом масштабе (рис. 11) следует, что зависимость между ними может быть представлена в виде

$$\sqrt{h_z^2} = A \bar{M}_n^{0,56}. \quad (8)$$

Если для исследованных фракций полиметилметакрилата предположить $\Delta \bar{M}^2 / \bar{M}^2$ равным 10—15%, то средневесовые размеры будут примерно на 7 процентов меньше «Z» — средних $\sqrt{h_z^2}$. Однако характер зависимости между $\sqrt{h_z^2}$ и M , воспроизведенный формулой (8), при этом практически не меняется.

Следует отметить, что вычисленные из наклона графиков зависимости $1/(Z-1)$ от c значения вторых вириальных коэффициентов оказались в пределах ошибок опыта совпадающими с соответствующими коэффициентами, приведенными в табл. 1, определенными из наклонов зависимости Hc/R_{90}'' от c .

4. Обсуждение результатов и выводы

Изучение светорассеяния растворов фракций полиметилметакрилата в ацетоне показало, что определенные из наклона графиков зависимости Hc/R_{90}'' от c значения вторых вириальных коэффициентов достаточно заметно зависят от молекулярного веса. В области молекулярных весов от 70 000 до $6,3 \cdot 10^6$ наблюдалось плавное уменьшение A_2 от $2,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,9 \cdot 10^{-4}$ см³/г·г-моль. Это обстоятельство указывает на худшую растворимость высоких фракций и связано с уменьшением парциальной молярной энтропии смешения растворителя при возрастании массы линейных макромолекул.

Количественное объяснение такой зависимости второго вириального коэффициента от молекулярного веса требует более детального статистического рассмотрения энтропии смешения полимера и растворителя с учетом гибкости макромолекул, а также возможного изменения взаимодействия между молекулами растворителя в растворах, в которых имеет место изменение теплосодержания. Попытка объяснения экспериментальных данных по A_2 будет приведена в другой работе.

Определенные из светорассеяния среднеквадратичные расстояния между концами молекул полиметилметакрилата в ацетоне, как видно из формулы (8), возрастают быстрее чем $M^{1/2}$. Этот факт, а также известная зависимость размеров макромолекул в растворах от свойств растворителя не могут быть объяснены статистическими теориями изолированных линейных цепочек, так как согласно этим теориям [5] сред-

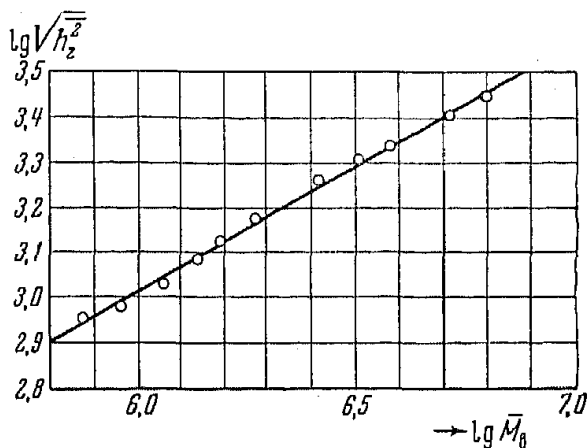


Рис. 11. Зависимость $\lg \sqrt{h_z^2}$ от $\lg \bar{M}_n$ для фракций полиметилметакрилата в ацетоне

ний квадрат расстояния между концами изолированных макромолекул $\bar{h}_0^2$, определяемый равенством

$$\bar{h}_0^2 = \nu l_0^2 \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} B, \quad (9)$$

не содержит величин, зависящих от среды, и является пропорциональным молекулярному весу. Здесь ν — число валентных связей в макромолекуле, пропорциональное M ; l_0 — длина валентной связи; φ — угол, дополнительный валентному ($70,5^\circ$) и B — фактор торможения, зависящий, в общем случае, от среднего косинуса и синуса азимута вращения вокруг связей.

Первая попытка [6] связать размеры макромолекул в растворе с термодинамическими свойствами системы полимер—растворитель, а также дать объяснение зависимости $\bar{h}^2$ от молекулярного веса типа (8) исходит из представления, что равновесные конфигурации макромолекулы в растворе устанавливаются при равенстве силы набухания (осмотической силы), действующей на макромолекулу, и силы конфигурационно-энтропийной (высокоэластической). В хороших растворителях, в которых смешение полимерных молекул с растворителем сопровождается значительным уменьшением парциальной свободной энергии смешения растворителя, развиваются осмотические силы, действующие в сторону увеличения размеров макромолекул. По мере ухудшения растворителя эти силы ослабевают, и соответственно размеры макромолекул приближаются к невозмущенным осмотическими силами размерам $\bar{h}_0^2$. Вблизи точки высаживания указанные осмотические силы, действующие на отдельные макромолекулы, практически исчезают, и они принимают размеры $\bar{h}_0^2$, свойственные их строению, определяемые равенством (9).

Эти представления приводят к следующим соотношениям для размеров полимерных молекул в растворе:

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 \alpha^2, \quad (10)$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_0 A_2 \bar{V}_1 d_2^2 M^{1/2}, \quad (10a)$$

$$C_0 = 1,4 \cdot 10^{-24} \frac{1}{\bar{V}_1 d_2^2} \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)^{3/2}. \quad (10b)$$

Здесь $\bar{V}_1, d_2$ — соответственно молярный объем растворителя и плотность полимера. Фактор α показывает, во сколько раз размер $\sqrt{\bar{h}^2}$ линейной полимерной молекулы в растворе превышает ее размер $\sqrt{\bar{h}_0^2}$ в изолированном состоянии.

При больших значениях A_2 (в хороших растворителях) из уравнения (10a) следует, что α возрастает приблизительно пропорционально $M^{0,4}$; соответственно этому среднеквадратичное расстояние между концами полимерной молекулы в растворе изменяется по закону $M^{0,6}$. В общем случае переход от плохих растворителей к хорошим, помимо увеличения размеров, сопровождается изменением ϵ в выражении $\sqrt{\bar{h}^2} = AM^\epsilon$ от 0,5 до 0,6.

Таким образом, согласно [6], для получения невозмущенного осмотическими силами размера молекул эксперимент необходимо производить при температуре высаживания фракции полимера с бесконечно большим молекулярным весом, при которой второй вириальный коэф-

коэффициент A_2 обращается в нуль. Наши опыты по изучению светорассеяния растворов полиметилметакрилата в ацетоне производились в условиях $A_2 \neq 0$. Величины α приближенно были оценены по A_2 (табл. 1) и согласно выражениям (10а) и (10б). Из экспериментальных значений $B\alpha$, приведенных в табл. 2, и из значений α , вычисленных вышеуказанным способом, следует, что фактор торможения B для молекул полиметилметакрилата приблизительно равен 2,5.

Следует отметить, что размеры макромолекул в растворе могут быть охарактеризованы и другими методами. В частности, радиусы гидродинамически эквивалентных молекулярным клубкам сфер могут быть определены из характеристической вязкости и коэффициента поступательной диффузии. Однако теории этих явлений наиболее строго разработаны лишь для предельных случаев совершенно протекаемых и непротекаемых клубков. В предположении полной непротекаемости молекулярных клубков диаметры гидродинамически эквивалентных сфер $2R_h$ могут быть вычислены по формуле Эйнштейна:

$$[\eta] = 7,9 \cdot 10^{21} (2R_h)^3 / M, \quad (11)$$

где характеристическая вязкость $[\eta]$ выражена в $(\text{г}/100 \text{ см}^3)^{-1}$. Такой расчет, выполненный для полиметилметакрилата в ацетоне, приводит к значениям $2R_h$, приблизительно в 1,7 раз меньшим, чем $\sqrt{\bar{h}^2}$ (табл. 2).

Вместе с тем приблизительное постоянство отношения $\sqrt{\bar{h}^2}/2R_h$ указывает на пропорциональность между этими величинами и на одинаковую зависимость $[\eta]$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от молекулярного веса. Это значит, что если различие между $\sqrt{\bar{h}^2}$ и $2R_h$ считать обусловленным частичной протекаемостью молекулярных клубков, то эта частичная протекаемость в области больших молекулярных весов практически не должна зависеть от M .

Любопытно отметить, что при исследовании других систем (полистирол — дихлорэтан, полиизобутилен-н.гептан и др.) в работе [7] было найдено, что геометрические размеры клубков в растворах, полученные из светорассеяния ($\sqrt{\bar{h}^2}$), превосходят диаметры эквивалентных им гидродинамических сфер, причем отношение этих величин также оказалось близким к 1,7. Это обстоятельство показывает, что теория гидродинамических свойств макромолекул в растворах требует дальнейшей разработки.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Э. С. Писаренко за выполненную ею большую работу по фракционированию и вискозиметрическим измерениям.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 апреля 1953 г.

Литература

- [1] К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 345.— [2] Э. Фрисман и К. Киселева. ДАН СССР, 74, 221, 1950.— [3] Э. Фрисман и В. Цветков. ЖЭТФ, 18, 126, 1948.— [4] J. Hengstenberg. Makromol. Chem., 6, 127, 1951.— [5] М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын. ДАН СССР, 78, 657, 1951.— [6] P. Flory and T. Fox. Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.— [7] T. Fox, P. Flory. Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.

НОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СВЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

М. Арденне

Описана экспериментальная установка для измерения продолжительности жизни возбужденных состояний атомов. Найденная продолжительность жизни в возбужденном состоянии для линии H_β гораздо лучше согласуется с данными расчета по классической электродинамике, чем с данными квантово-механического расчета.

1. Введение

После того как стало известно, что источником световой эмиссии в каналových лучах являются возбужденные атомы (Штарк), Вин [1] примерно в 1920 г. вплотную подошел к вопросу о продолжительности процесса свечения. При постановке своих опытов Вин пытался выяснить, существует ли постоянная затухания τ , зависящая от частоты излучаемой спектральной линии?

Основная идея эксперимента Вина заключалась в следующем: быстро движущиеся атомы (каналовой луч) возбуждаются при столкновении с газом в момент времени $t = 0$ и попадают в область с достаточно хорошим вакуумом, где не могут происходить ни возбуждение, ни помехи процессу свечения. Опыты Вина показали, что в серии Бальмера только для H_α постоянная затухания τ совпадает с данными, полученными на основании классической электродинамики, и что для H_β и H_γ τ имеет примерно такие же значения, как и для H_α . Повторение опытов на различных установках не дало хорошего совпадения результатов измерений для одних и тех же линий.

С возникновением квантовой механики опыты Вина были повторены [2] при несколько измененных условиях. Однако о достоверном ответе на поставленный Вином вопрос нельзя говорить и на сегодняшний день, так как опыты эти с современной точки зрения являются неудовлетворительными ввиду того, что уровень развития ионной физики, вакуумной техники и ионной оптики был тогда очень низок.

В частности, отметим следующие основные недостатки.

1) Единственный имевшийся тогда источник ионов — трубка каналových лучей — испускал ионы с большим разбросом по скоростям.

2) Уменьшение разброса по скоростям обеспечивалось сложными методами, приводившими в большинстве случаев к большой потере интенсивности.

3) Не был известен состав ионного пучка (H_1^+ , H_2^+ , H_3^+ -ионы). Отмеченные выше обстоятельства приводили к необходимости определять скорость частиц по эффекту Доплера, т. е. довольно сложно и с умеренной точностью.

Плотность ионного пучка, создаваемая в трубке каналových лучей, была относительно мала по сравнению с плотностью тока, достигаемой сейчас. Коэффициент использования вещества источника каналových лучей составлял несколько тысячных. Это, вместе с незначительной

мощностью откачки имевшихся тогда высоковакуумных насосов, приводило к невозможности достаточно хорошо выполнить требование скачкообразного перехода в высокий вакуум.

Наконец, в опытах Вина атомы водорода возбуждались на участке в несколько сантиметров, так что время начала свечения не было в этих опытах точно определенным. Отмечался только момент самого позднего возбуждения, т. е. при входе в высокий вакуум, и притом приближенно, ввиду не резкого падения плотности нейтрального газа перед отверстием канала. Позднее Аткинсон [2] реализовал мысль Вина о возбуждении атомов водорода на очень коротком отрезке повышенного давления. (Этот метод автор применил на описываемой ниже установке.) Однако работа Аткинсона не выдерживает критики, если ее рассматривать с современной точки зрения, так как в ней измерялась не абсолютная, а относительная скорость возбужденных атомов и, кроме того, ей присущи все указанные выше недостатки, связанные с применением трубки каналовых лучей в качестве источника ионов.

Вопрос Вина о зависимости постоянной затухания от частоты остается до сих пор открытым. Этот вопрос является актуальным и в данный момент, поскольку согласно квантовой механике, как это видно из приведенной ниже таблицы результатов Бете, продолжительность жизни в возбужденном состоянии для различных линий одной и той же серии, например, линий спектра Бальмера, существенно увеличивается с возрастанием главного квантового числа исходного состояния. В отличие от этого, исходя из лучистого трения классической электродинамики, с увеличением главного квантового числа начального состояния, т. е. с уменьшением длины волны, следует ожидать значительного уменьшения продолжительности жизни. В таком противоположном ходе зависимости τ от длины волны отчетливо проявляется различие между квантово-механическим и классическим методами рассмотрения.

2. Новая экспериментальная установка

Источником ионов служит газовый ионный источник с очень высоким коэффициентом полезного действия, разработанный автором в 1948 г. В этой установке высокий процент H_3^+ -ионов достигается созданием относительно высокого давления водорода в разрядной камере источника ($p=8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. чистого газа H_2 , стенки металлические) [3]. Откачка ионов осуществляется через выходное отверстие диаметром 1 мм ускоряющим напряжением $U_b = -35$ kV при расстоянии между ускоряющими электродами 3,5 мм. Приблизительно в плоскости входного отверстия отсасывающего электрода ионный пучок имеет наименьший диаметр ~ 1 мм. Дальше ионы летят почти прямолинейно. Угол раствора пучка составляет при этом $\operatorname{tg} \alpha = 0,1$. Сила разрядного тока в источнике устанавливается такая, при которой из указанного выходного отверстия отсасывается полный ионный ток 40 мА. Благодаря такому принципу действия источника отсасываемые ионы имеют начальный разброс по скоростям всего лишь $\sim 0,8$ V.

Примерно на расстоянии 18 см за входным отверстием отсасывающего электрода слабо расходящийся ионный пучок попадает на диафрагму 1 (рис. 1), накаляющуюся при работе докрасна. Эта диафрагма пропускает часть ионов в виде почти параллельного пучка, который, пройдя расстояние 1 см, достигает области возбуждения 2. Несмотря на большое расстояние между выходной щелью источника и диафрагмой, обеспечивающее параллельность пучка, плотность тока у поверхности диафрагмы еще достаточно велика и составляет 8 мА/см². Скорость частиц H^+ при 35 kV равна $v = 1,48 \cdot 10^8$ см/сек.

Область возбуждения 2 ограничена двумя горизонтальными щелями высотой 0,3 мм и длиной 5 мм, расположенными одна от другой на расстоянии 1,5 мм. Малая площадь щелей при большой скорости откачки современных насосов (см. ниже) позволяет поддерживать в области возбуждения давление H_2 равным $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при очень хорошем вакууме в прочих областях на пути пучка.

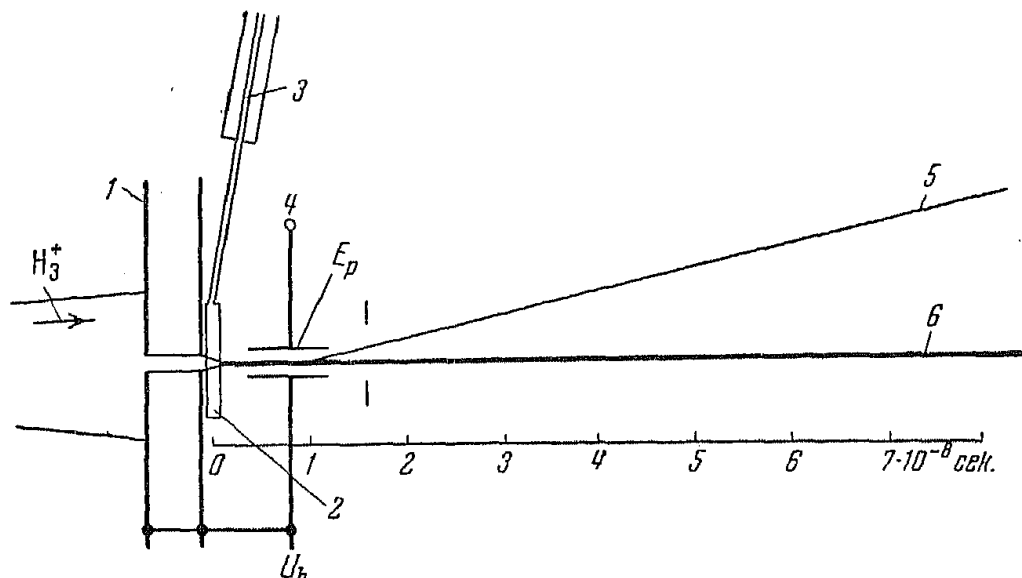


Рис. 1. Схема установки. 1 — экран, на который падает основная часть ионов H_3^+ ; 2 — возбуждающая область с малым осевым размером, в которой ионы H_3^+ частично распадаются на возбужденные атомы водорода; 3 — стеклянные капилляры, подводящие водород в возбуждающую область; 4 — отклоняющие пластины, заряженные отрицательно по отношению к пучку, создающие отклоняющее поле с напряженностью E_p , отделяющее ионный пучок от нейтрального ($\tan \beta = 0,25$, где β — угол отклонения); 5 — след слабо светящегося ионного пучка; 6 — сильно светящийся след нейтрального пучка

Ионы H_3^+ не стабильны, поэтому они распадаются при столкновениях с молекулами газа в области возбуждения. В результате распада возникают атомы водорода. Несмотря на малую длину области возбуждения, равную всего лишь 1,5 мм, в ней после подвода туда газа при указанном давлении наблюдается распад неожиданно большого процента молекулярных ионов. Это вытекает из указанных ниже наблюдений (высокая интенсивность нейтрального пучка по сравнению с ионным пучком). Образующиеся атомы водорода возбуждены и интенсивно светятся. При указанных размерах время движения частиц в области возбуждения составляет всего лишь 10^{-9} сек., т. е. мало по сравнению с ожидаемой продолжительностью жизни возбужденного состояния для линий серии Бальмера. При данных размерах щелей уже на расстоянии 1 мм за выходным отверстием давление газа практически понижается до остаточного давления. Принимая во внимание изложенное выше, можно сказать, что для всех возбужденных атомов, выходящих из области возбуждения, достаточно точно известны момент возбуждения и скорость, с которой они выходят.

На расстоянии 5 мм от выходной щели области возбуждения расположены, как указано на рис. 1, две отклоняющие пластины длиной 15 мм и шириной 40 мм. Между этими пластинами, удаленными друг от друга на 5 мм, проходит тонкий ленточный пучок. При подаче на верхнюю отклоняющую пластину примерно — 4400 В ионная составляющая пучка отклоняется вверх на угол $\tan \beta = 0,25$ и таким образом отделяется от атомарного пучка. Наблюдение свечения в неотклоненном ленточном атомарном пучке осуществляется в затем-

ненном помещении, при давлении в области, где проходит пучок, $p \approx 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Такое давление обеспечивается насосом со скоростью откачки 1000 л/сек, несмотря на приток газа через обе щели — области возбуждения и из источника. Наблюдения и измерения свечения производятся в плоскости пучка в направлении, перпендикулярном к направлению полета. Проведение экспериментов с ленточным пучком дает преимущество значительно большей интенсивности свечения (свыше чем на порядок) при хорошем электростатическом разделении ионного пучка от нейтрального.

3. Результаты экспериментов

Без введения газа H_2 в область возбуждения след отклоненного ионного пучка виден очень хорошо, несмотря на низкое давление остаточного газа, тогда как след нейтрального пучка виден очень слабо.

В этом случае на расстоянии 15 см за отклоняющими пластинами еще не наблюдается заметного снижения интенсивности свечения, а также расширения обоих пучков.

При введении газа H_2 в область возбуждения интенсивность свечения нейтрального пучка сильно возрастает, в то время как след отклоненного ионного пучка светится слабее. (Этому случаю соответствует рис. 1.) Одновременно непосредственно за выходной щелью области возбуждения наблюдается характерное голубовато-фиолетовое свечение (в основном свечение линии H_β ¹). Это свечение заметно отличается своим цветом от более беловатого свечения остаточного газа упомянутых ранее пучков. Его можно хорошо наблюдать при умеренном затемнении. В нейтральном пучке это свечение ослабляется примерно в e раз на пути 1,7 см. Физиологическое действие в основном оказывает свет линии H_β , в чем можно легко убедиться при наблюдении через соответственно подобранный голубой фильтр. Отсюда вытекает, что средняя продолжительность жизни в возбужденном состоянии для линии H_β составляет $\tau = 1,1 \cdot 10^{-8}$ сек. Такой же результат дали измерения с отключенным электростатическим отклоняющим полем.

Для сопоставления в табл. 1 приводятся результаты измерений Вина ($\tau = 1,85 \cdot 10^{-8}$ сек.), данные Бете, полученные при помощи квантовомеханического расчета (значение $\tau = 3,65 \cdot 10^{-8}$ сек., соответствующее максимальной интенсивности, в таблице дано жирным шрифтом), а также значение, вычисленное по теории лучистого трения классической электродинамики ($\tau = 1,04 \cdot 10^{-8}$ сек.).

Учитывая хорошее совпадение нашего результата со значением, полученным из классической электродинамики, рассмотрим известное выражение для продолжительности жизни, следующее из теории лучистого трения:

$$\tau_1 = \frac{3 \cdot 8,86 \cdot 10^{-21} m_e c \lambda^2}{2 \pi e^2} = 4,35 \lambda^2, \quad (1)$$

где m_e — масса электрона (в граммах), c — скорость света (в см/сек), λ — длина волны спектральной линии (в сантиметрах), e — элементарный заряд (в кулонах).

¹ Если к газу H_2 в источнике прибавить 40% H_2O так, чтобы испускались не молекулярные ионы, а почти исключительно ионы H^+ , то не возникает никакого заметного свечения, и след нейтрального пучка остается слабым по сравнению со следом ионного пучка.

Отсюда видно, что продолжительность жизни в возбужденном состоянии, вычисленная по классической теории, возрастает пропорционально квадрату длины волны (см. столбец τ_1 в табл. 1). В противоположность этому квантово-механические вычисления, произведенные Бете, дают обратную зависимость от длины волны испускаемого света (см. столбец τ_2 в табл. 1).

Таблица 1

Продолжительность жизни возбужденных состояний для линий серии Бальмера по нашим измерениям и измерениям Вина в сопоставлении с данными классического и квантово-механического расчетов

Линии	Переход	λ , Å	$\tau_1 \cdot 10^8$ сек. (классическое) ф-ла (1)	$\tau_2 \cdot 10^8$ сек. (по квантовой механике) [5]	$\tau_3 \cdot 10^8$ сек. (Вин)	$\tau_4 \cdot 10^8$ сек. (наши изме- рения)
H_α	$3s \rightarrow 2p$	6562,8	1,90	16	—	—
	$3d \rightarrow 2p$			1,56	1,85 [5]	
	$3p \rightarrow 2s$			0,54	—	
H_β	$4s \rightarrow 2p$	4861,3	1,04	23	—	1,1
	$4d \rightarrow 2p$			3,65	1,85 [5]	
	$4p \rightarrow 2s$			1,24	—	
H_γ	$5s \rightarrow 2p$	4340,5	0,84	36	1,50 [6]	—
	$5d \rightarrow 2p$			7,0	1,82 [6]	
	$5d \rightarrow 2s$			—	2,30 [7]	
H_δ	$6s \rightarrow 2p$	4101,7	0,73	57	—	—
	$6d \rightarrow 2p$			12	—	
	$6d \rightarrow 2s$			—	—	

Учитывая расхождение результатов, приведенных в столбце 4 табл. 1, необходимо повторить и расширить исследование вопроса, поставленного Вином, с применением описанного метода и новых средств. Для этого необходимо было бы произвести точные измерения затухания свечения различных линий спектра водорода² и других атомов с применением спектрографов для различных диапазонов длин волн и с прецизионной фотометрической аппаратурой.

За указания литературы и ценные советы автор очень благодарит д-ра Г. Вестмайера.

Поступила в редакцию
14 сентября 1953 г.

Литература

[1] W. Wien, Kanalstrahlen, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1927 (здесь приведена и более старая литература). — [2] См., в особенности, R. Atkinson. Proc. Roy. Soc., London, 66, 81, 1927. — [3] G. P. Harnwell. Phys. Rev., 29, 830, 1927. — [4] H. Bethe. Quantenmechanik d. Ein- u. Zweielektronenprobleme, Handb. d. Phys., Springer, Berlin 1933, стр. 444, табл. 17. — [5] W. Wien, Ann. d. Phys., 73, 483, 1924. — [6] W. Wien, Handb. d. experim. Phys. Kanalstrahlen, 14, 745, 1927. — [7] W. Wien. Ann. d. Phys., 66, 229, 1921.

² При помощи простого вакуумного спектрографа при уменьшении ширины выходной щели области возбуждения до 0,05 мм и при увеличении напряжения пучка будет возможно измерить почти на порядок более малые значения τ для линий серии Лаймана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАММ-РЕНТГЕНА В ЭРГАХ

К. Г. Циммер

Описан метод экспериментального определения грамм-рентгена в эргах. Для γ -излучения Co^{60} грамм-рентген в воде оказался равным 84 эргам.

Широкое применение проникающих излучений в медицине, а также дальнейшее развитие радиобиологии требуют существенного улучшения дозиметрии. В связи с этим увеличилось и значение вопроса о соотношении единицы дозы «рентген» (r), обычно применяющейся для рентгеновского и γ -излучения, и физической единицы энергии «эрг» [1].

Вопрос этот проще всего формулируется следующим образом: какое количество энергии сообщается 1 г какого-либо вещества при облучении его дозой 1 r определенного излучения. Задача поддается теоретической обработке путем применения известных законов поглощения излучений.

В литературе имеются многочисленные дискуссии и расчеты в этом направлении [2], однако экспериментальных исследований недостаточно. Особенно желательно провести непосредственные определения отношения эрг/г без привлечения посторонних данных (коэффициент поглощения и т. п.). Простой способ проведения подобных измерений заключается в том, чтобы поглотить всю энергию γ -лучей источника, помещая его в практически бесконечное, однородное тело, и измерить отдаваемую этому телу интегральную мощность дозы.

Если на расстоянии r см от точечного источника мощность дозы в веществе равна D , рентгенов/секунду, то интегральная мощность дозы во всем теле будет, очевидно,

$$D = 4\pi \int_0^{\infty} D_r r^2 dr \quad \text{г} \cdot \text{см}^3/\text{сек.} \quad (1)$$

С другой стороны, энергия, поглощаемая в теле, равна

$$Q = AE \cdot 3,7 \cdot 10^7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{эрг/сек.}, \quad (2)$$

где A — активность источника в милликюри, E — энергия фотонов (на один распад) в MeV.

Искомое выражение рентгена в энергетических единицах определяется равенством

$$X = Q/Dd \quad \text{эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}, \quad (3)$$

где d — плотность поглощающего вещества в $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Если в качестве поглощающего вещества взять воду, а в качестве измерительного приспособления — конденсаторные ионизационные камеры [3], градуированные в г, для которых градуировка не зависит от жесткости излучения, то проведение опыта оказывается очень простым. Применение конденсаторных камер дает то преимущество, что путем варьирования времени облучения можно одной и той же камерой и с одинаковой точностью производить измерения при больших и малых рас-

стояниях от источника. Кроме того, применение этих камер позволяет избежать трудностей, связанных с плохой изоляцией и нежелательной ионизацией в подводящем устройстве [4]. Конструкция самой аппаратуры также очень проста. Препарат и камера находятся в отдельных капсюлях из органического стекла, поглощение и рассеивание излучения в которых благодаря малой толщине стенок не отличаются от поглощения и рассеивания в воде. Держателями служат две коаксиальные тонкостенные трубки из органического стекла, которые имеют щели для быстрого заполнения водой. Препарат находится на дне внешней трубки, а камера на дне внутренней трубки, которая может перемещаться внутри внешней трубки. Расстояние между препаратом и камерой определяется по шкале, нанесенной на внутренней трубке. При помощи этой же шкалы устанавливается каждый раз и стопорное приспособление.

В нашем случае в качестве источника излучения служил препарат Co^{60} в виде небольшого цилиндра активностью 100 mCi. Препарат был герметично закупорен на дне внешней трубки и затем помещен в центре железного бака объемом 5 м³, наполненного водой. Камера заряжалась до определенного потенциала и помещалась в капсюль внутренней трубки, которая быстро вдвигалась во внешнюю трубку до заранее установленного стопора. После облучения в течение заданного времени камера быстро извлекалась вместе с трубкой. Измерение потенциала камеры при зарядке ее и после облучения производилось при помощи двухнитного электрометра [5].

Мощность дозы на данном расстоянии определяется отношением уменьшения потенциала камеры ко времени облучения. Наша аппаратура позволяла производить измерения при расстояниях от 5 до 60 см. Результаты измерений на различных расстояниях имеют ход, подобный результатам прежних измерений [6]; последние, однако, не применимы для наших целей, так как они производились при помощи камер, градуировка которых зависит от жесткости излучения. Для расстояний, превышающих 60 см, дающих лишь малую долю в интегральной мощности дозы, можно воспользоваться измерениями, произведенными для других целей в значительно большем баке и не включающими малые расстояния [7].

Для вычисления интегральной мощности дозы, измеренная мощность дозы на расстоянии r см умножалась на $4\pi r^2$ и по полученным значениям была построена плавная кривая (см. рисунок).

Согласно уравнению (1), искомая величина интегральной мощности дозы равна площади под этой кривой, что в нашем случае составляет:

$$D = 177 \text{ г} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Так как каждый распадающийся атом Co^{60} испускает два фотона с энергиями 1,17 и 1,33 MeV, то согласно (2) энергия, поглощенная в воде,

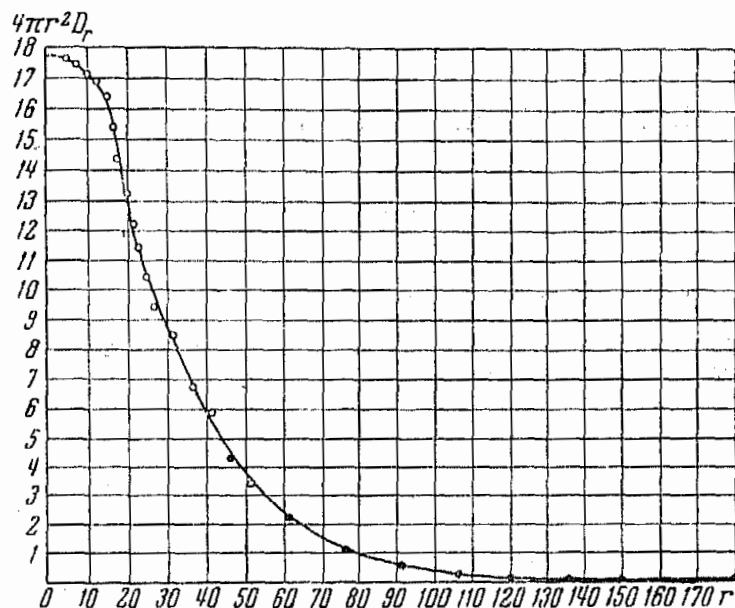
$$Q = 2,5 \cdot 100 \cdot 3,7 \cdot 10^7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} = 14,8 \cdot 10^8 \text{ эрг} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

При плотности воды $d = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ это дает

$$X = Q/Dd = 84 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Этот результат полностью соответствует ожидавшемуся и подтверждает теоретически рассчитанные значения. Величина X не зависит от точности определения активности препарата, если только градуировка камеры в рентгенах (как это имело место в наших экспериментах) производилась этим же препаратом. Таким образом точность определения величины X зависит только от точности относительных измерений.

Полученная величина X , естественно, меньше, чем величина 93 эрг. $\text{г}^{-1} \text{г}^{-1}$, вычисленная для тонких поглощающих слоев [2]. В нашем случае протяженного поглотителя само собой понятно, что из-за рассеяния большую долю дозы дают фотоны пониженной энергии^{8, 9}. Следовательно



но, мы должны ожидать значение X меньшее, чем вычисленное для тонких слоев, так как наше измерение дает некоторую среднюю величину для первичных и вторичных фотонов.

В заключение следует заметить, что примененный здесь метод измерения может быть использован также и для других γ -излучателей и для других поглощающих веществ.

Поступила в редакцию
14 сентября 1953 г.

Литература

- [1] К. Аглинцев. Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, 1950. — [2] D. E. Lea. Action of radiations on living cells, Cambridge, 1946. — [3] K. G. Zimmer. Radiumdosimetrie, Leipzig, 1936. — [4] L. H. Gray. Proc. Roy. Soc., A 159, 263, 1937. — [5] R. M. Sievert. Acta radiologica, Supplementum, Stockholm, 1932. — [6] M. A. Dillia a. G. J. Hine. Nucleonics, 10, 54, 1952. — [7] G. R. White. Phys. Rev., 80, 154, 1950. — [8] L. V. Spencer a. U. Fano. Phys. Rev., 81, 464, 1951. — [9] E. Hayward. Phys. Rev., 86, 493, 1952.

1954

О ПРИРОДЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

К. Н. Кармен

Разработана методика исследования аномальных свойств сегнетовой соли баллистическим методом. Показано, что явление запаздывания не может быть отнесено за счет прослоек между электродами и поверхностью кристалла, и что большая продолжительность процессов, протекающих в сегнетовой соли при наложении поля не укладывается в рамки существующих теорий сегнетоэлектричества.

Введение

Отсутствие до настоящего времени исчерпывающей теории сегнетоэлектричества несомненно связано с неполнотой и противоречивостью экспериментальных данных об аномальных электрических и пьезоэлектрических свойствах сегнетовой соли. Поэтому такие явления, как запаздывание, усталость, их связь с униполярностью, теоретически освещены крайне неудовлетворительно. В ряде работ [1-3], опубликованных за последнее время, Косман и сотрудники показали на основе полученного ими экспериментального материала, что некоторые укоренившиеся представления и количественные данные об аномальных свойствах сегнетовой соли совершенно неверны. На основе новых данных Косман показал непригодность классической теории поляризации для истолкования аномальных свойств сегнетовой соли.

Повидимому, наиболее достоверные данные относительно аномальных свойств сегнетовой соли в статическом режиме могут быть получены баллистическим методом, который благодаря его простоте обеспечивает снижение возможных ошибок до минимума; кроме того, этот метод позволяет непосредственно измерить величину электрического заряда Q , протекшего в цепи в момент наложения (снятия) электрического или механического напряжения на образец. Необходимо, однако, отметить, что по баллистическому отбросу можно измерить полную величину протекшего заряда Q только в том случае, если продолжительность установления поляризации (деполяризации) или продолжительность накладываемого импульса значительно меньше периода колебаний рамки гальванометра. Игнорирование этого факта недопустимо, и это обстоятельство значительно снижает ценность баллистического метода. Различие продолжительности импульсов и некоторые другие детали эксперимента, которые, на первый взгляд, кажутся совершенно второстепенными, неизбежно приводят к путанице и принципиально исключают возможность сопоставить результаты, полученные различными авторами.

Методы измерения

В настоящей работе приведены результаты, полученные автором баллистическим методом с образцами сегнетовой соли толщиной от 1 до 2 см. В качестве электродов применялся тонкий слой графита, нанесенный непосредственно на всю боковую поверхность с размерами 2×2 см, перпендикулярную к кристаллографической оси a .

В процессе измерений все образцы находились в герметически закрытых тонкостенных стеклянных сосудах емкостью около 100 см³ без осушителя. Относительная влажность воздуха внутри сосудов не превышала 30—40%. Было установлено, что при температурах до 35—40°С и указанной влажности можно пренебречь током проводимости ввиду его малости по сравнению с током в момент наложения (снятия) напряжения.

Использованная нами схема, показанная на рис. 1, давала возможность определить:

1) величину заряда Q_1 , протекшего в цепи в момент наложения напряжения на конденсатор; для этого переключатель Π_2 устанавливается в положение 4, переключатель Π_1 перебрасывается из положения 1 в положение 2 и фиксируется отброс гальванометра. Зная цену деления гальванометра, предварительно проградуированного при помощи воздушного конденсатора, можно найти Q_1 ;

2) величину заряда Q_2 , протекшего в цепи в момент закорачивания конденсатора, т. е. при перебрасывании переключателя Π_1 из положения 2 в положение 1;

3) величину зарядно-разрядных количеств электричества Q_3 , Q_4 при обратном знаке напряжения, накладываемого на конденсатор, для чего переключатель Π_2 устанавливается в положение 3;

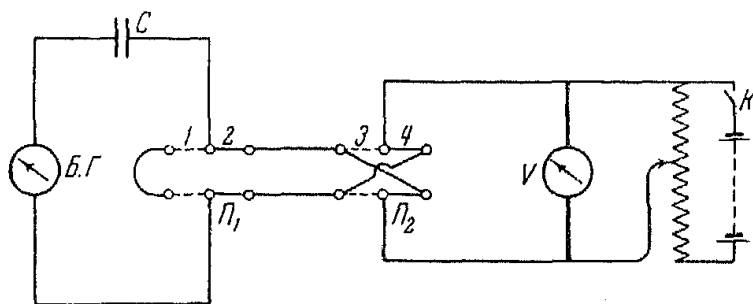


Рис. 1. Схема установки

4) величину зарядов Q' и Q'' , протекших в цепи при перезарядке конденсатора. При определении Q' переключатель Π_1 находится в положении 2, отброс гальванометра фиксируется при перебрасывании Π_2 из положения 3 в положение 4. Для определения Q'' , при прежнем положении Π_1 , переключатель Π_2 перебрасывается из положения 4 в положение 3.

Исследование различных слюдяных конденсаторов показало, что в пределах погрешности измерений, не превышавшей 5%, при неизменном напряжении и заданной емкости имеют место следующие равенства:

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4; \quad (1a)$$

$$2Q_1 = Q' = Q''. \quad (16)$$

Результаты эксперимента

При замене слюдяных конденсаторов образцами сегнетовой соли равенства (1), вообще говоря, не имеют места

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3 \neq Q_4; \quad (2a)$$

$$2Q_1 \neq Q' \neq Q''. \quad (26)$$

Типичные результаты, полученные с одним из образцов при $t = 0^\circ \text{C}$, приведены в табл. 1—3, где t_+ и t_- — продолжительности положительных и отрицательных импульсов в секундах, а t — время, в течение которого образец оставался закороченным.

Таблица 1

t	$\frac{Q_1}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t_+	$\frac{Q_2}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t	$\frac{Q_3}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t_-	$\frac{Q_4}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$
30	$38 \cdot 10^{-8}$	30	$17 \cdot 10^{-8}$	30	$11 \cdot 10^{-8}$	30	$4,2 \cdot 10^{-8}$

Как видно из табл. 1, значение Q_1/S значительно превышает Q_3/S , т. е. имеет место униполярность. Наличие униполярности, аналогичной приведенной в табл. 1, было обнаружено у большинства исследованных образцов. В указанном факте мы видим подтверждение тому, что явление абсорбции электрических зарядов не может существенно повлиять на величину измеряемых Q . Как известно [4], величина абсорбированного заряда Q_a не зависит ни от температуры, ни от поля, приложенного к образцу, ни от кристаллографического направления. Если даже предположить, что исследованные нами образцы состояли из единственной области спонтанной поляризации, что при $S = 4 \text{ см}^2$ является маловероятным, Q_a не могло превышать Q_3 .

Различие между значениями Q_1/S и Q_2/S (Q_3/S и Q_4/S) обусловлено неодинаковой продолжительностью установления процессов поляризации и деполяризации. В первом приближении отношение Q_2/Q_1 (или Q_4/Q_3) можно принять равным отношению i_d/i_n , где i_n и i_d — средние скорости поляризации и деполяризации. Несколько изменяя существующую терминологию (по причинам, которые будут выяснены позже), мы будем называть положительной усталостью такое состояние образца, при котором $Q_2/Q_1 < 1$. Изменение продолжительности t_+ вызывает изменение усталости. Установлено, что усталость снимается полем обратного знака. Этим легко объяснить причину кажущегося исчезновения униполярности, которое показано в табл. 2.

Таблица 2

t	$\frac{Q_1}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t_+	$\frac{Q_2}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t	$\frac{Q_3}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$	t_-	$\frac{Q_4}{S} \frac{\text{кулон}}{\text{см}^2}$
10	$38 \cdot 10^{-8}$	300	$9,6 \cdot 10^{-8}$	10	$37 \cdot 10^{-8}$	10	$3,9 \cdot 10^{-8}$

Действительно, по данным табл. 2 величина остаточного заряда, отнесенная к единице поверхности, составляет $28,4 \cdot 10^{-8} \text{ кулон/см}^2$. В течение десятисекундного закорачивания величина остаточного заряда уменьшается примерно на 10%. Полагая, что при наложении импульса обратного знака образец полностью разряжается, получаем, что истинное значение Q_3/S составляет $(37 - 25,6) \cdot 10^{-8} \text{ кулон/см}^2 = 11,4 \cdot 10^{-8} \text{ кулон/см}^2$; это значение хорошо согласуется с величиной Q_3/S из табл. 1. Завышенное значение Q_3/S может быть получено путем значительного уменьшения t без увеличения t_+ . Предельный случай будет иметь место при $t = 0$. Так как из элементарных соображений

$$Q' = Q_4 + Q_1, \quad (3a)$$

$$Q'' = Q_2 + Q_3, \quad (3б)$$

то, учитывая сказанное о снятии усталости полем обратного знака, Q_4 и Q_2 в уравнении (3) можно соответственно заменить через Q_3 и Q_1 , откуда

$$Q' = Q'' = Q_1 + Q_3. \quad (4)$$

Справедливость равенства (4) подтверждается близким совпадением значения суммы $(Q_1/S) + (Q_3/S)$, рассчитанной по данным табл. 1, и $Q'/S \approx Q''/S$ из табл. 3.

Исследование зависимости Q_1 , Q_2 , Q_3 и Q_4 от напряженности поля и температуры производилось при $t_+ = t_- = t = 30$ сек. Оказалось, что коэффициент униполярности $k = Q_1/Q_3$ и отношения Q_2/Q_1 , Q_4/Q_3 являются функциями напряженности поля и температуры. Установлено, что в сравнительно слабых полях $Q_2/Q_1 > 1$. Состояние образца, удовлетворяющее последнему неравенству, было названо отрицательной усталостью. Как видно из рис. 2, наиболее резкое изменение k и максимумы отношений Q_2/Q_1 и Q_4/Q_3 приходятся приблизительно на одну и ту же величину напряженности E . Хотя обсуждаемые кривые рис. 2 по существу относятся лишь к одному из исследованных

Таблица 3

t_-	$\frac{Q'}{S}$	кулон см ²	t_+	$\frac{Q''}{S}$	кулон см ²
30	53	$\cdot 10^{-8}$	30	47	$\cdot 10^{-8}$

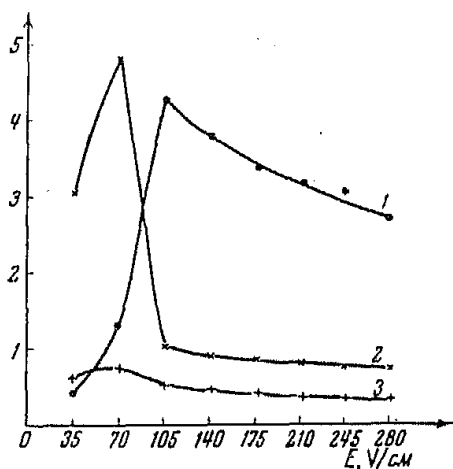


Рис. 2. Зависимость коэффициента униполярности k (кривая 1) и отношений Q_2/Q_1 (кривая 2) и Q_4/Q_3 (кривая 3) от напряженности поля при $t = -4^\circ\text{C}$

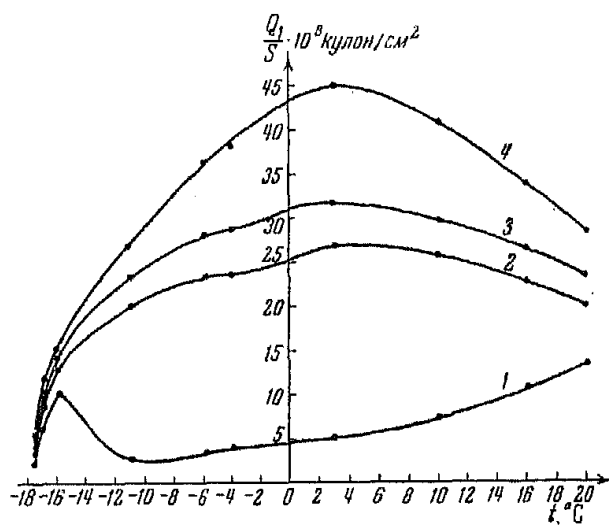


Рис. 3. Зависимость Q_1/S от напряженности поля и температуры. 1—70, 2—105, 3—140, 4—280 В/см

образцов, качественно аналогичные кривые были получены и для большинства других образцов.

Температурный ход для каждого из Q/S при различных напряженностях поля представлен на рис. 3—6. Температурный ход Q_1/S резко зависит от напряженности поля. Максимумы вблизи точек Кюри выражены отчетливо только при небольших значениях E . Наблюдения показали, что значения точек Кюри для различных образцов далеко не совпадают. Отклонение от среднего значения может достигать нескольких градусов. Гораздо более постоянным является единственный максимум кривых температурного хода Q_1/S , получаемый в сравнительно сильных полях.

Никаких максимумов вблизи нижней точки Кюри на кривой температурной зависимости Q_2/S обнаружено не было. В этом случае максимумы, расположенные в области отрицательных температур,

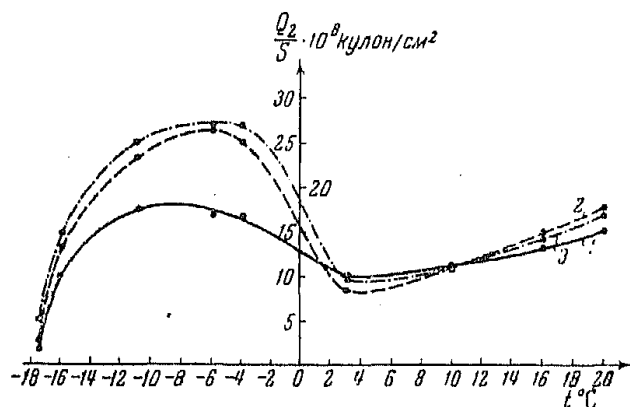


Рис. 4. Зависимость Q_2/S от напряженности поля и температуры. 1 — 70, 2 — 140, 3 — 280 В/см

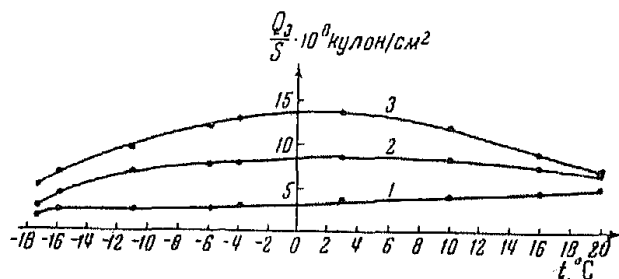


Рис. 5. Зависимость Q_3/S от напряженности поля и температуры. 1 — 70, 2 — 140, 3 — 280 В/см

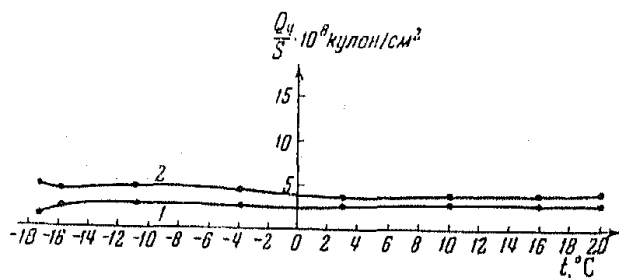


Рис. 6. Зависимость Q_4/S от напряженности поля и температуры. 1 — 70, 2 — 280 В/см

находятся гораздо правее точки Кюри, т. е. смещены в сторону нуля. Наибольшая положительная усталость имеет место при температурах на несколько градусов выше 0°C , тогда как максимум отрицательной усталости совпадает с максимумом Q_2/S .

Температурный ход Q_3/S во многом напоминает температурный ход Q_1/S при больших напряженностях поля. Как в том, так и в другом случае единственный максимум приходится на одну и ту же температуру, совпадающую с температурой, при которой наблюдается наибольшая положительная усталость.

Чрезвычайно характерные особенности температурного хода Q_4/S наблюдались у образцов значительной униполярности. В этом случае Q_4/S мало зависит от температуры.

Влияние «закалки» на аномальные свойства сегнетовой соли

«Закалка» исследуемых образцов сегнетовой соли проводилась путем помещения их в термостат, температура которого поддерживалась около 50°C . Продолжительность нагревания образца не превышала 2—3 час., после чего образец, удаленный из термостата, охлаждался при комнатной температуре. Установлено, что в течение часа температура образца, заключенного, как было описано выше, в герметически закрытый стеклянный сосуд, опускалась до температуры окружающего воздуха; тем не менее образец не возвращался в первоначальное состояние. Отклонение от первоначального состояния, в котором находился образец до «закалки», наблюдалось спустя 4—6 и даже 48 час. после часового охлаждения. Указанное изменение состояния сводится к следующему.

1) Максимальное значение диэлектрической проницаемости, рассчитанное по соответствующему значению Q_1/S , через 1—2 часа после начала охлаждения увеличивается в 1,5—2, а в некоторых случаях и более раз по сравнению с максимальным значением диэлектрической проницаемости этого образца при той же температуре до закалки. Это повышенное значение диэлектрической проницаемости в дальнейшем медленно убывает и возвращается к первоначальному значению через 1—2 суток.

2) Сумма $Q_1 + Q_3$ при насыщении для одних образцов вначале убывает на 10—20%, но затем в течение 1—2 суток нарастает и может превысить даже начальное значение (иногда на 30%); для других образцов вначале наблюдается увеличение указанной суммы, с последующим медленным нарастанием ее в течение нескольких суток.

3) Вследствие закалки униполярность, наблюдаемая при напряженности поля 50—100 В/см, в большинстве случаев увеличивается; исключение составляют те образцы, униполярность которых до закалки была невелика, т. е. коэффициент k был близок к единице. В этом случае образец, подвергнутый закалке, становится менее униполярным. Аналогичные изменения униполярности вызывает закалка и при более сильных полях — порядка нескольких сот В/см. И в том, и в другом случаях изменение униполярности, обусловленное закалкой, не сохраняется длительное время, и спустя несколько суток униполярность образца может достигнуть первоначального значения.

4) Отношение Q_2/Q_1 (или Q_4/Q_3) увеличивается как непосредственно после закалки, так и в течение последующих 24 час., после чего наблюдается постепенное уменьшение этой величины до ее первоначального значения.

Указанные изменения сопровождаются изменениями проводимости образца. В большинстве случаев через 30—40 мин. после помещения образца в термостат проводимость его резко увеличивается, в дальнейшем же проводимость не увеличивается, а в некоторых случаях даже уменьшается. Следующий резкий скачок проводимости происходит в начальный момент охлаждения, после чего проводимость снова убывает, стремясь к первоначальному значению. Эта последняя стадия изменения проводимости длится около двух и более суток.

Обсуждение полученных результатов

Далеко идущая аналогия между пьезоэлектрическими и электрическими свойствами сегнетовой соли [5] позволяет допустить, что при наложении слабых электрических полей установление поляризации длится, по крайней мере, в течение нескольких минут, вследствие чего Q_1 , рассчитанное по баллистическому отбросу, значительно меньше

его истинного значения. По мере увеличения напряженности поля до нескольких сот V/cm продолжительность установления поляризации уменьшается до $1-0,1$ сек., поэтому расчет Q_1 по баллистическому отбросу в последнем случае дает результат, близкий к его истинному значению. В отношении деполяризации должна иметь место обратная закономерность: деполяризация происходит быстрее при слабых напряженностях и продолжительность ее установления растет с увеличением напряженности поля. Таким образом, неравенства (2а) и (2б), выражающие наиболее общую закономерность, установленную для всех без исключения исследуемых образцов на всем температурном интервале между точками Кюри, являются следствием неодинаковой скорости поляризации — деполяризации.

Таким образом любая теория сегнетоэлектриков, построенная без учета фактора времени, не позволяет истолковать указанные явления, если только не отнести их за счет прослоек, обусловленных либо потерей кристаллизационной воды с поверхности образца, либо недостатками монтажа электродов. Очевидно, что образец с предполагаемой прослойкой должен быть аналогичен емкости, соединенной последовательно с большим сопротивлением. При помощи такой модели вполне можно объяснить большую длительность процесса зарядки — разрядки. Однако эта модель совершенно непригодна для истолкования различия между продолжительностью зарядки и разрядки.

Установленные закономерности в отношении температурного хода Q_1 , Q_2 , Q_3 и Q_4 говорят также в пользу того, что обсуждаемые временные зависимости нельзя отнести за счет прослоек. Действительно, какова бы ни была прослойка, температурный ход Q_1 и Q_3 (Q_3 и Q_4) должен был бы быть одинаковым, что в действительности никогда не наблюдалось. Привлечение фактора времени при обсуждении природы сегнетоэлектричества диктуется также и тем, что скорость установления деполяризации зависит не только от приложенного поля, но и от продолжительности его действия, как это показано в нашей работе.

Благовещенский педагогический
институт

Поступила в редакцию
24 сентября 1952 г.

Литература

- [1] М. С. Косман. ЖЭТФ, 19, 10, 1949. — [2] М. С. Косман и А. Н. Соанна. ЖЭТФ, 20, 39, 1950. — [3] М. С. Косман и К. Н. Кармен. ЖЭТФ, 21, 4, 1951. — [4] К. Д. Синельников. ЖРФ-ХО, 58, 105, 1926. — [5] К. Н. Кармен. Диссертация, Ленинградский гос. пединститут им. Герцена, 1950.

ДИСКУССИИ

К ТЕОРИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

А. И. Костарев и И. Б. Боровский

В последнее время появилось несколько работ Вайнштейна, Нарбутта и Баринского [1-3], посвященных теории тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения различных веществ. В указанных работах их авторам удалось получить некоторые интересные результаты. К числу основных из них можно отнести, во-первых, уточнение (в отношении интенсивностей) известного ранее [4] разложения на селективные максимумы тонкой структуры главного K -края рентгеновского поглощения Ag [1], во-вторых, обобщение этого результата на случай рентгеновского поглощения «атомоподобных» [1] молекул (например, HCl ; H_2S) в газах [2] и ионов (Cu^{++} ; Zn^{++}) в растворах [3].

Однако наряду с этими положительными результатами в указанных выше работах имеется ряд неправильных или, по меньшей мере, сомнительных положений, что заставляет критически рассмотреть основные из них.

1. О применимости сериальной формулы Ридберга

Авторы стремятся во что бы то ни стало, во всех случаях рентгеновского поглощения использовать на главном крае сериальную формулу атомных спектров Ридберга

$$\nu_n/R = (\nu_\infty/R) - (\eta^2/n^{*2}), \quad (1)$$

где ν_n — частота линии поглощения, соответствующей переходу на n -й квантовый уровень; ν_∞ — частота предела спектральной серии; $n^* = n - \Delta$ — эффективное квантовое число конечного (n -го) уровня абсорбционного перехода электрона; R — константа и Δ — поправка Ридберга; наконец, η — эффективный заряд атомного (а по данным [1-3] и молекулярного) остатка. Авторы применяют формулу (1) не только к случаю рентгеновского поглощения атомов или «атомоподобных» молекул, где она еще более или менее имеет силу, но даже и для случая, например, таких молекул, как CS_2 ; GeCl_4 ; GeBr_4 и т. п., или, например, целых кристаллов (KCl и т. п.), где (1) явно выходит за границы возможного применения.

Таким образом для оценки большинства теоретических построений трех авторов определяющее значение приобретает вопрос о пределах применимости сериального закона (1). Хорошо известно, что (1) оправдывается, строго говоря, лишь для атомов щелочных металлов или ионов с аналогичной электронной оболочкой, да и то, скорее, в обобщенной форме Ритца, где $\Delta = \Delta(n)$. Для других атомов или «атомопо-

добных»¹ молекул (1) оправдывается уже значительно грубее, практически только качественно, и то при достаточно сильном возбуждении. Так как в своем анализе главных K -краев рентгеновского поглощения таких неатомоподобных молекул, как CS_2 , GeCl_4 и т. п., авторы имеют дело лишь с первыми возбужденными электронными уровнями, то становится совершенно очевидным, что для последних (1) не имеет места. Авторы не смогут привести никаких аргументов, оправдывающих справедливость (1) в данном случае. «Согласие» же результатов их расчетов с опытом здесь иллюзорно, так как спектральные серии устанавливаются каждый раз лишь по 2—3 максимумам поглощения, путем подбора эмпирических констант ν_∞ , η , Δ . Однако, если не постулировать заранее (1), т. е. вид сериальной формулы, то «установление» серии, выявление ее основной закономерности становится совершенно неоднозначным.

Столь же серьезные возражения вызывает использование авторами (1) для истолкования рентгеновского поглощения в ионных кристаллах [7–8], в частности в KCl [10]. В своей первой работе [7] по данному вопросу авторы пишут: «Полярный кристалл рассматривается как гигантская молекула с определенной системой уровней возбуждения, образующих серию и сходящихся к пределу, отвечающему непрерывному распределению уровней».

Это утверждение неверно по двум причинам. Во-первых, энергетический спектр электрона в решетке имеет зонный характер, с дополнительными экситонными и дефектными уровнями, а из текста следует, что авторы не имели в виду ни того, ни другого, ни третьего. Во-вторых, указанный энергетический спектр никак нельзя рассматривать как некую единую серию уровней.

Во второй работе [8], исправляя вышеуказанную ошибку, авторы отождествляют свою «серию уровней» кристалла с экситонной системой уровней и связывают уже тонкую структуру главных краев рентгеновского поглощения ионов, а следовательно, и (1) с экситонными переходами². Они полагают, что «это обстоятельство получило независимое экспериментальное подтверждение [12, 13] и теоретическое обоснование [14]». К сожалению, однако, дело обстоит далеко не так. Правда, известно [15], что экситонные переходы в ионных кристаллах действительно подчиняются сериальному закону вида (1). Однако вплоть до недавнего времени не удавалось непосредственно наблюдать экситонные линии поглощения в оптических спектрах ионных кристаллов. Причину этого вскрыла интересная работа Гросса и Каррье-ва [12], которым удалось наблюдать данный эффект в Si_2O при температурах $\sim -200^\circ\text{C}$. Это показывает, что возбужденные уровни экситонов в ионных кристаллах чрезвычайно сильно возмущаются и маскируются тепловым движением ионов решетки. Поэтому невозможно проявление их при комнатных температурах и в тонкой структуре главного края рентгеновского поглощения, например, щелочно-галогидных кристаллов, так как их характеристические температуры еще ниже, чем у Si_2O .

Далее, что самое главное, теоретическое исследование Пекара и Дыкмана [14, 16], на которое ссылаются три автора, не только не подтверждает их идеи, а, наоборот, прямо опровергает ее. Действительно, как показали Пекар и Дыкман, экситон рассматриваемого типа вполне аналогичен F -центру ([16], стр. 109), но при этом прямо обнаруживает-

¹ «Атомоподобной» молекулой можно назвать такую молекулу, которая содержит в себе кроме одного тяжелого (поглощающего) атома еще один или несколько легких, причём периферия электронной оболочки молекулы оказывается схожей с таковой у некоторого атома и почти центральносимметричной.

² Идея эта не нова, так как уже (бесплодно) выдвигалась Моттом [11].

ся ([17], § 25), что в данном случае невозможно появление линейчатой структуры поглощения.

Даже если бы линейчатая структура поглощения оказалась возможной, то энергия диссоциации экситона ([17], формулы (25,2) и (24,10))

$$h\nu_{\infty} = \frac{\mu c^4}{2\hbar^2} \left(\frac{Z^2}{\epsilon^2} + \frac{4ZC}{3\epsilon} + \frac{C^2}{3} \right), \quad (2)$$

определяющая спектральную протяженность серии экситонных переходов, оказывается слишком малой по сравнению с протяженностью главного K -края рентгеновского поглощения. Действительно, если принять хорошо согласующиеся с опытом для KCl значения: эффективной массы электрона $\mu = 1,85 m$ (m — истинная масса электрона), валентности ионов K^+ и Cl^- $Z = 1$, диэлектрической проницаемости $\epsilon = 4,78$ и коэффициента $C = 0,251$, то получаем $h\nu_{\infty} = 3,4$ eV, в то время как протяженность главных K -краев K^+ и $Cl^- \sim 10$ eV. Поэтому одна или даже две серии экситонных линий поглощения не в состоянии имитировать тонкую структуру главного края. Желание же трех авторов непременно истолковать эти главные K -края при помощи (1) и в то же время согласовать результаты расчета с опытом, например, с данными об ультрафиолетовом поглощении ионных кристаллов, приводит их к построению весьма искусственной схемы энергетического спектра электронов ([7], рис. 1) и, в частности, к необоснованному выводу о «дублетном» расщеплении энергетической зоны $3p$ Cl^- для кристалла KCl . Вывод этот противоречит всей совокупности наших экспериментальных и теоретических данных об энергетическом спектре ионных кристаллов (и, в частности, KCl).

Обоснованием последнего предположения авторы считают, повидимому, экспериментальную работу [18], в которой исследовались эмиссионные L -спектры Cl^- в KCl , а также в $RbCl$; $CsCl$; $BaCl_2$. В этой работе было установлено аномальное «дублетное расщепление» линий $L_{\gamma}(3s - 2p_{1/2})$; $L_i(3s - 2p_{3/2})$, которое до сих пор пытались объяснить «дублетным» расщеплением ($\sim 0,9$ eV) терма $3s$ Cl^- в связи с сильной поляризуемостью иона Cl^- . Однако такое объяснение, с нашей точки зрения, не выдерживает критики. Действительно, известно [19], что, ввиду невырожденности, s -зоны в кубических кристаллах не должны расщепляться даже при наличии сильной поляризуемости атомов или ионов. Поэтому ни о каком «расщеплении» $3s$ Cl^- -зоны говорить нельзя. К этому не могут привести и все виды вырождения и для зоны $3p$ Cl^- . Можно показать, что появление сложного мультиплета связано с относительным расположением термов $3s$ Cl^- и $3p$ K^+ в решетке KCl .

2. О соотношении теорий главного края и гребня полосы рентгеновского поглощения

Явно неудачной является и попытка [5] Э. Е. Вайнштейна, К. И. Нарбутта и Р. Л. Баринского разрешить вопрос о соотношении теорий тонкой структуры главного края и гребня полосы рентгеновского поглощения, например, для случая газообразного $GeCl_4$. Они, в основном, правильно критикуют авторов работы [20] за их ошибочную попытку истолкования всей тонкой структуры K -рентгеновского поглощения Ge в $GeCl_4$ как результата рассеяния волны рентгеноэлектрона Ge на атомах Cl той же молекулы³. Однако и сами они не находят правильного пути решения данного вопроса, допуская ряд ошибок. Необоснованно применяя сериальную формулу (1) к первым двум максимумам тонкой структуры

³ Неверно только утверждение авторов, что в рассеянии играют роль лишь электронные оболочки (а не ядра) соседних атомов в молекуле.

рентгеновского поглощения атома Ge (истолковывая их как соответствующие $1s \rightarrow 5p$, $6p$ переходы в нем), они тем самым довольно произвольно устанавливают «границу раздела между дискретным и непрерывным энергетическим спектром». Это приводит не только к заниженному значению ионизационного потенциала K -возбужденной молекулы GeCl_4 (~ 10 eV, вместо $\sim 13\text{--}15$ eV), но и вообще к неправильному истолкованию общей картины тонкой структуры (рис. 1).

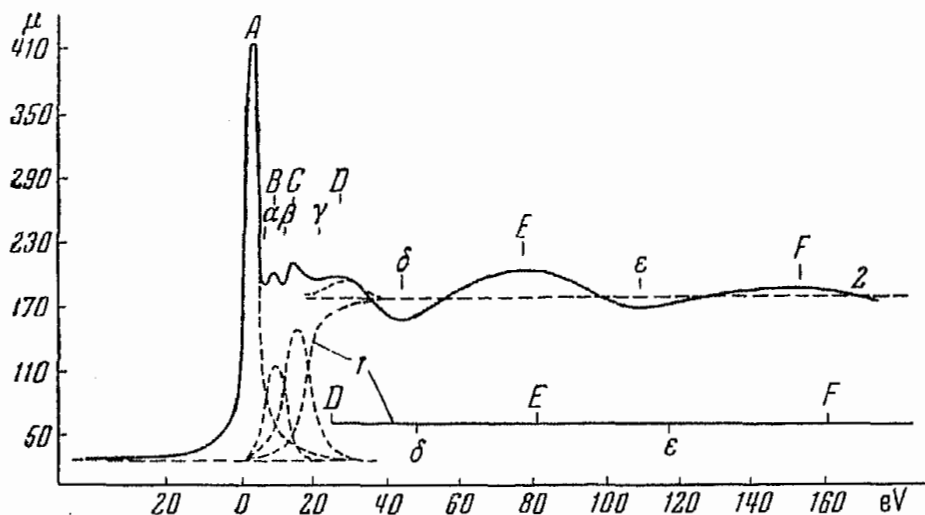


Рис. 1. Истолкование тонкой структуры K -рентгеновского поглощения Ge в газообразном GeCl_4 . 1 — теоретические данные Костарева [21], 2 — опытная кривая по данным [21]

Уже с первого взгляда на наиболее достоверную экспериментальную кривую (рис. 1 [21]) рентгеновского поглощения Ge в газообразном GeCl_4 видно, что тонкая структура ее отчетливо делится на две части $A - \gamma$ и $D - F$, обладающие совершенно различной формой экстремумов. Наиболее естественно считать, что первая из них представляет собою тонкую структуру главного края, а вторая — тонкую структуру гребня полосы поглощения. Наоборот, совершенно неестественной является попытка трех авторов дробить первую из них, относя к тонкой структуре главного края лишь максимумы A и B . Однако они вынуждены это сделать ввиду того, что связали себя постулатом справедливости (1).

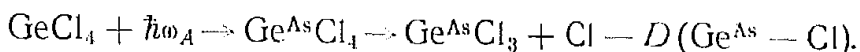
Для истолкования остальной части ($C - F$) тонкой структуры авторы чисто механически начинают отсчитывать от своего «истинного» края поглощения положения теоретических экстремумов тонкой структуры по данным работы [20]. Для подкрепления своей интерпретации авторы ссылаются на экспериментальные данные [22]. Однако приводимые ими теоретические (по [20]) и экспериментальные (по [22]) данные вызывают полное недоумение. Они не имеют ничего общего с теми данными, которые действительно приводятся в указанных работах. Более того, они не совпадают вообще ни с какими теоретическими [20, 23, 24] и опытными [21, 22, 25–27] данными, опубликованными до сих пор. Однако и это не спасает трех авторов. Их теория согласуется с опытом даже хуже, чем критикуемая ими первоначальная теория [20]. Она, например, предсказывает существование двух лишних экстремумов (C и γ [5]) тонкой структуры на гребне полосы поглощения, что прямо опровергается опытом.

С нашей точки зрения, наиболее естественным и правильным путем к истолкованию полной картины тонкой структуры K -рентгеновского поглощения, например, Ge в газообразном GeCl_4 , будет следующий⁴.

⁴ Здесь мы не претендуем пока на окончательное решение вопроса.

Тонкая структура ($A - B - C$) главного края может быть довольно естественно разложена на три (по меньшей мере) селективных максимума поглощения (рис. 1), отображающих, с нашей точки зрения, следующие процессы.

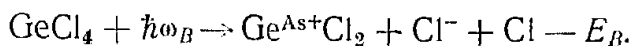
Максимум A соответствует поглощению кванта $\hbar\omega_A$ атомом Ge ($1s \rightarrow 4p$) в молекуле GeCl_4 . При этом происходит превращение поглощающего атома в As-подобный на периферии атом Ge^{As} , с депротонированием в нем $4s^2$ -электронов и отщеплением в связи с этим одного атома Cl:



Здесь энергия разрыва одной связи $\text{Ge}^{\text{As}} - \text{Cl}$

$D(\text{Ge}^{\text{As}} - \text{Cl}) \approx \frac{1}{2} [D(\text{Ge} - \text{Cl}) + D(\text{As} - \text{Cl})] \approx 3,75 \text{ eV}$ (см. [28]), опыт же, как известно [21], дает 3,85 eV.

Максимум B , соответствующий поглощению кванта $\hbar\omega_B$, отображает, повидимому, аналогичный процесс, с той разницей, что отщепляющийся атом Cl захватывает с собою вырванный рентгеноэлектрон, что ведет к отщеплению второго атома Cl:

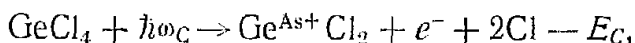


Здесь

$$E_B \approx E_{\text{иониз}}(\text{Ge}) + D(\text{Ge}^{\text{As}} - \text{Cl}) + D(\text{As} - \text{Cl}) - E^{\text{cp}}(\text{Cl}) \leq 10,5 \text{ eV},$$

в то время как опыт дает 9,6 eV (см. соответствующий селективный максимум на рис. 1).

Максимум C , соответствующий поглощению кванта $\hbar\omega_C$, отображает, повидимому, порог внешнего фотоэффекта $1s$ -электрона Ge в молекуле GeCl_4 с одновременным отщеплением двух атомов Cl:



где $E_C \approx E_{\text{иониз}}(\text{Ge}) + 2D(\text{Ge}^{\text{As}} - \text{Cl}) \approx 15,35 \text{ eV}$, опыт же дает (см. рис. 1) значение $\sim 16 \text{ eV}$.

Приведенные здесь качественные оценки довольно хорошо согласуются с опытом.

Что же касается границы между дискретной и сплошной частями энергетического спектра электрона, то и здесь, как нам кажется, три автора ошибаются, принимая за таковую «истинный» край поглощения. Ввиду малой длительности жизни K -возбужденных состояний атома эти состояния, строго говоря, с самого начала следует рассматривать как квазистационарные. В соответствующей квазидискретной части энергетического спектра электрона получаются настолько широкие и перекрывающиеся «уровни» энергии, что и эта часть спектра практически становится непрерывной. Поэтому и отсчет спектральных положений экстремумов тонкой структуры гребня поглощения следует вести, вопреки трем авторам, не от «истинного», а от главного края поглощения, как это делалось и ранее (Крониг и Петерсен [20], Костарев [24]). Однако наряду с этим необходимо помнить, что в области первых $\sim 20 \text{ eV}$, т. е. как раз в области тонкой структуры главного края, последние теории выходят за пределы своей применимости. Они определяют, в согласии с опытом, спектральные положения экстремумов тонкой структуры лишь при энергиях $\geq 20 \text{ eV}$.

Изложенное истолкование тонкой структуры K -рентгеновского поглощения Ge в газообразном GeCl_4 иллюстрирует рис. 1.

3. О рентгеновских спектрах ионных кристаллов

В § 1 уже была показана несостоятельность попытки Э. Е. Вайнштейна, К. И. Нарбутта и Р. Л. Баринского использовать серийный закон Ридберга для истолкования рентгеновских спектров ионных кристаллов.

Оставаясь на своих ошибочных позициях, авторы [8] резко критикуют работу одного из нас [29], в которой высказывается иная точка зрения, допуская при этом искажения ряда положений, высказанных в [29].

Три автора, например, пишут, что в [29] «было высказано предположение, что тонкая структура рентгеновских краев поглощения атомов может возникнуть лишь в дефектных ионных кристаллах и связана с перебросом K -электрона на локальные F -, L - и I -уровни». Здесь явная неточность, так как ничего подобного в [29] не утверждалось. Прежде всего, поглощают не атомы, а ионы. Не имеет смысла говорить о каких-то особых «дефектных» кристаллах, ибо «недефектных» кристаллов вообще не существует. Тем более нельзя говорить о «бездефектности» поликристаллических образцов KCl [10], кривые поглощения которых рассматривались теоретически в [7, 8, 29]. Эти образцы представляли собою тонкие ($3,5 \mu$) напыленные слои KCl , подвергавшиеся длительное время весьма сильной рентгенизации в процессе исследования. Эта рентгенизация не только непосредственно вызывала интенсивное дефектообразование (например, в виде F -, F' - и т. п. центров), но и обуславливала весьма многочисленные оже- и комптон-переходы для электронов, $3p$ Cl^- -зоны. Последнее, в свою очередь, приводило к заметному освобождению этой зоны и создавало несомненные условия к возникновению многочисленных переходов $1sK^+$, $1sCl^- \rightarrow 3pCl^-$, т. е. к возникновению резких максимумов A рентгеновского поглощения K^+ и Cl^- .

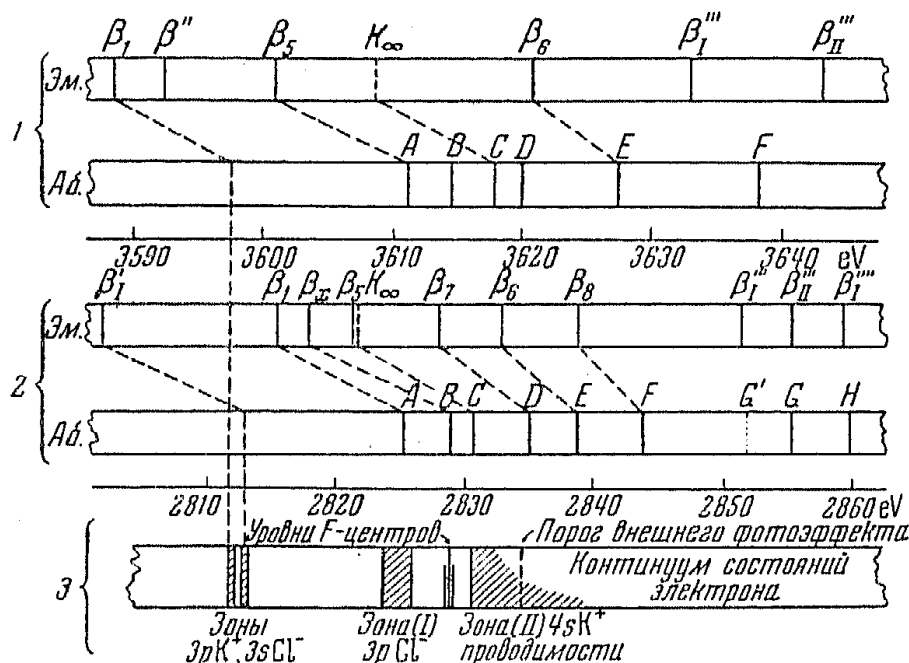


Рис. 2. Сопоставление рентгеновских K -спектров испускания и поглощения K^+ и Cl^- в кристалле KCl , со схемой энергетических зон (K_∞ — край поглощения, рассматриваемые как пределы эмиссионных K -серий). 1 — рентгеновские спектры K в KCl , 2 — рентгеновские спектры Cl в KCl , 3 — энергетический спектр электронов в кристалле KCl

Все эти очевидные и неоспоримые соображения, которые можно проверить несложными расчетами, совершенно выпали из поля зрения

трех авторов. Поэтому их критика работы [29] в этой части несостоятельна.

Наконец, не соответствующим фактам и расчетам, приведенным в [29], является и утверждение трех авторов, приписывающее автору [29] истолкование максимумов поглощения К и Сl на главных краях как результат переходов 1s-электрона лишь на локальные уровни F , L , I .

Схематическое сопоставление эмиссионных и абсорбционных рентгеновских спектров К и Сl в КСl дано на рис. 2. Сдвиг эмиссионных линий по отношению к соответствующим максимумам поглощения для К и для Сl оказывается примерно одинаковым и равным $\sim 10\text{eV}$ для максимумов А, убывающим с повышением энергии до 4eV ⁵.

Вопреки мнению Вайнштейна, Нарбутта и Баринского, мы считаем возможным сохранить объяснение этого сдвига, лишь несколько уточнив его. Основная часть сдвига ($6\text{--}7\text{eV}$) объясняется, согласно [20], возникновением в акте поглощения запаздывающей локальной деформации решетки вблизи поглощающего иона и уменьшением в связи с этим расстояния между начальным (K) и конечным (P^*) уровнями энергии возбуждения электрона (рис. 3).

На рис. 3 показано смещение δ равновесных положений, например, ионов K^+ , окружающих поглощающий энергию $\hbar\omega_a$ ион Cl^- , в решетке КСl. После запаздывающего поляризационного смещения вниз (на $\Delta\epsilon$) энергетических зон происходит излучательный переход (с энергией $\hbar\omega_e$) между сплошными (а не пунктирными) энергетическими кривыми (уровнями) P^* и K . Разность энергий $\hbar(\omega_a - \omega_e)$, обусловленная двумя вышеуказанными причинами, и дает сдвиг эмиссионных линий относительно максимумов поглощения в рентгеновских спектрах Cl^- в КСl.

Смещение, например, ближайших ионов достигает по [18] величины $\delta \sim 4\text{--}5\%$ межионного расстояния, что делает указанную величину основной части сдвига вполне вероятной. Остальная же часть сдвига ($\sim 3\text{--}4\text{eV}$), не учитывавшаяся в [29], повидимому, может быть отнесена за счет запаздывающего поляризационного смещения „вниз“ возбужденных энергетических зон данного кристалла [32].

Следует, однако, отметить, что для окончательного решения последних вопросов необходимы дальнейшие как теоретические, так и экспериментальные исследования.

Одесский государственный университет
Институт металлургии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 августа 1953 г.

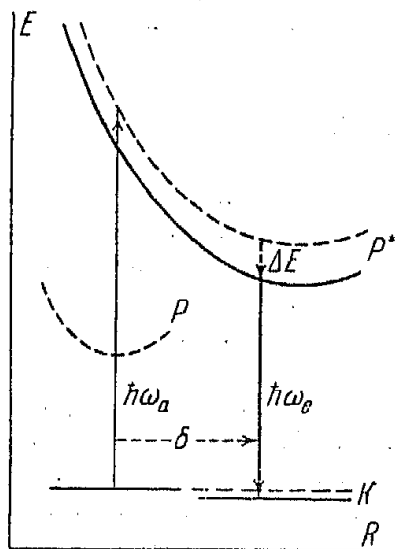


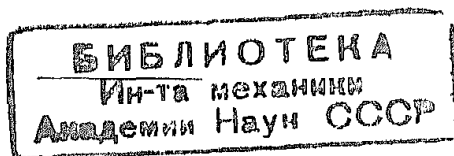
Рис. 3

⁵ Возможно, однако, что эти данные неточны ввиду недостаточной изученности эмиссионных рентгеновских спектров КСl. Возможно, что некоторые слабые K_β -линии, особенно в спектре K^+ , до сих пор не обнаружены.

В [29] была допущена вычислительная ошибка, заключающаяся в том, что длины волн эмиссионных линий K_β групп К и Сl в КСl, взятые из [30] и выраженные там в зигбановских ХЕ, не были пересчитаны в кХ [31], умножением их на 1,002034. Исправление этой ошибки приводит к понижению энергий, соответствующих указанным эмиссионным линиям, у K^+ на 7,4 eV, а у Cl^- на 5,7 eV.

Литература

- [1] Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт. ДАН СССР, 77, 1003, 1951. — [2] Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт. ДАН СССР, 78, 39, 1951. — [3] Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт. ДАН СССР, 79, 225, 1951. — [4] Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт. ДАН СССР, 82, 355, 1952. — [5] Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт и Э. Е. Вайнштейн. ДАН СССР, 79, 49, 1951. — [6] К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский и Э. Е. Вайнштейн. ДАН СССР, 82, 567, 1952. — [7] Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт и Р. Л. Баринский. ДАН СССР, 82, 701, 1952. — [8] К. И. Нарбутт, Э. Е. Вайнштейн и Р. Л. Баринский. ДАН СССР, 87, 381, 1952. — [9] L. G. Parratt. Phys. Rev., 56, 295, 1939. — [10] J. W. Trischka. Phys. Rev., 67, 318, 1945. — [11] Y. Sachoisa, N. F. Mott. Phil. Mag., 40, 1260, 1949. — [12] Е. Ф. Гросс и Н. А. Карпов. ДАН СССР, 84, 471, 1952. — [13] В. П. Жузе и С. М. Рывкин. ДАН СССР, 77, 241, 1951. — [14] Н. М. Дыкман и С. И. Пекар. ДАН СССР, 83, 825, 1952. — [15] Н. Мотт и Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах, ГИИЛ, 1950. — [16] Н. М. Дыкман и С. И. Пекар. Тр. Ин-та физики АН УССР, 3, 92, 1952. — [17] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, ГТТИ, 1951. — [18] M. Siegbahn и T. Magnusson. ZS. f. Phys., 95, 133, 1935. — [19] G. Bethe. Ann. d. Phys., 3, 133, 1929. См. также Л. Ландау и Е. Лифшиц. Квантовая механика, ч. 1, гл. 12, 1948 г. — [20] D. R. Hartree, R. L. Kronig и H. Petersen. Physica, 1, 895, 1934. — [21] H. Glaser. Phys. Rev., 82, 616, 1951. — [22] C. H. Shaw. Phys. Rev., 70, 643, 1946. — [23] E. Corson. Phys. Rev., 70, 645, 1946. — [24] А. И. Костарев. Журн. физ. химии, 20, 1, 1946. — [25] D. Coster и G. H. Klatner. Physica, 1, 145, 1934. — [26] T. Dryniski и R. Smoluchowski. Physica, 6, 929, 1939. — [27] S. T. Stephenson. Phys. Rev., 71, 84, 1947. — [28] Я. К. Сыркин и М. Е. Вяткина. Химическая связь и строение молекул, 1946 г., стр. 309. — [29] А. И. Костарев. ЖЭТФ, 22, 628, 1952. — [30] J. Valasek. Phys. Rev., 53, 274, 1938. — [31] Р. Т. Бэрдж. Усп. физ. наук, 26, 74, 1944. — [32] С. В. Тябликов. ЖЭТФ, 23, 381, 1952.



К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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 помечать двумя черточками сверху (например, *s*). Необходимо делать различие между буквой *O* (большой), *o* (малой) и 0 (нулем), для чего букву *O* и *o* подчеркивать двумя черточками: *O* и *o*, а ноль оставлять без подчеркивания. Необходимо также различать буквы *I* и *J*, для чего в рукописи букву *I* писать как римскую единицу с точкой вверх. 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 фамилии 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. Корректура 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., д. 21. Изд-во АН СССР.

Цена 12 руб.

40
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ
УЧЕБНО-НАУЧНОЕ ЦЕНТРАЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
АН СССР
9 2112 3 21117

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1954 г.

на

«РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ»

подготавливаемый Институтом научной
информации Академии наук СССР

В журнале освещается мировая научная литература по естественным и техническим наукам, вышедшая в свет после января 1953 г. Помещаются рефераты на все оригинальные научные работы, аннотации или библиографические описания книг и статей обзорного и компилятивного характера.

Годовые комплекты «Реферативного журнала» будут содержать различные указатели, облегчающие пользование этим журналом.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ВЫХОДИТ ПО СЛЕДУЮЩИМ РАЗДЕЛАМ НАУКИ:

	Кол-во номеров в год	Годовая цена
АСТРОНОМИЯ	12	91 р. 20 к.
МАТЕМАТИКА	12	91 р. 20 к.
МЕХАНИКА	12	91 р. 20 к.
ФИЗИКА	12	240 р.
ХИМИЯ	24	360 р.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ
«СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ
«АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ:
МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., 23.