

ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Том 28

Вып. 2

ФЕВРАЛЬ 1955 г.

Академия наук СССР
Физический Инст.
Библиотечный

СОДЕРЖАНИЕ

Н. Н. Боголюбов и Д. Н. Зубарев. Волновая функция нижнего состояния системы взаимодействующих бозе-частиц	129
Ю. А. Гольфанд. Построение функции распространения методом квазиполей	140
А. И. Ансельм и Ю. А. Фирсов. Длина свободного пробега нелокализованного экситона в атомном кристалле	151
Н. М. Кочарян. Протонная компонента космического излучения на высоте 3200 м над уровнем моря	160
Н. З. Фишер. Об устойчивости однородной фазы. I. Общая теория	171
Я. Н. Першиц. Об условиях образования и устойчивости приэлектродных слоев в диэлектриках	181
В. В. Бондаренко, И. Ф. Кварихава, А. А. Плюто и А. А. Чернов. Сопротивление металлов при больших плотностях тока	191
А. И. Дрокин. Новый способ контроля компенсации земного магнитного поля при исследованиях на вертикальном астатическом магнитометре	199
Л. В. Лениши. Влияние концентрации на оптические свойства растворов 3,6-диаминоакридина	201
Л. В. Лениши. Влияние концентрации на оптические свойства растворов акридиновых соединений	213
С. Ф. Родионов, М. С. Хайкин и А. И. Шальников. Самогасящиеся счетчики света	223
Н. И. Журавлев и Г. С. Жданов. Структура сверхпроводников. VIII. Рентгенографическое и металлографическое исследование системы висмут — рений	228
Н. Е. Алексеевский, Г. С. Жданов и Н. И. Журавлев. К вопросу о сверхпроводимости соединений Bi_4Rh и Bi_2Rh	237

Письма в редакцию

Е. Л. Фейнберг. О соударении быстрых нуклонов с ядрами	241
Н. Г. Басов, В. Г. Веселого и М. Е. Жаботинский. Увеличение добротности объемного резонатора при помощи регенерации	242
С. И. Ларин и Н. Н. Колесников. Нейтронная подболочка в области трансуроновых элементов	243
Н. Н. Колесников и С. И. Ларин. Вероятность спонтанного деления и β -стабильность	244
И. М. Цидильковский и Ф. Г. Басс. О работах Г. М. Авакьянца «К теории уравнений переноса в сильных электрических полях»	245
Л. Г. Яковлев. Скорость фронта волны в нелинейной электродинамике	246
Н. Г. Басов и А. М. Прохоров. О возможных методах получения активных молекул для молекулярного генератора	249
Э. И. Абаулина и Н. В. Заварицкий. К вопросу о получении метастабильной модификации таллия	250
И. М. Розман. Относительно выхода люминесценции органических сцинтилляторов	251
П. В. Мейкляр. Об F-центрах в кристаллах галонидного серебра	252
М. Н. Аленцев, В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов и М. В. Фок. О выходе резонансной флуоресценции атомов	253
М. С. Хайкин и Э. И. Абаулина. Самогасящийся счетчик света с регулируемой красной границей	254

Главный редактор *Н. Н. АНДРЕЕВ*

Зам. главного редактора *М. М. СУШИНСКИЙ*

Редколлегия

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

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ НИЖНЕГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ БОЗЕ-ЧАСТИЦ

Н. Н. Боголюбов и Д. Н. Зубарев

При помощи метода «дополнительных переменных» определяются волновая функция и энергия нижнего состояния слабо-неидеального бозе-газа с точностью до членов второго порядка относительно параметра малости энергии взаимодействия.

1. Введение

Задача об исследовании волновых функций системы из большого числа взаимодействующих бозе-частиц возникла в связи с попытками создания микроскопической теории сверхтекучести He II. Несмотря на ряд успехов, достигнутых в этом направлении [1,2], мы в настоящее время еще далеки от построения последовательной микроскопической теории сверхтекучести.

Если в качестве модели для жидкого гелия выбрать слабо-неидеальный вырожденный бозе-газ, то оказывается возможным, как это показано одним из авторов [2], объяснить явление сверхтекучести He II особенностями энергетического спектра такой системы. Поскольку, однако, слабо-неидеальный бозе-газ нельзя считать вполне удовлетворительной моделью жидкого гелия, возникает необходимость усовершенствования теории неидеального бозе-газа, которое дало бы возможность учитывать не малые взаимодействия. До настоящего времени теоретически изучены лишь системы со слабым взаимодействием между частицами.

В работе [3] были определены волновые функции нижнего состояния системы из большого числа слабо взаимодействующих бозе-частиц. Однако результаты этой работы ошибочны вследствие незаконности сделанных пренебрежений (отброшены члены не малые по величине).

В настоящей работе при помощи метода «дополнительных переменных» [4] определяются правильные волновые функции нижнего состояния бозе-систем со слабым взаимодействием с точностью до членов второго порядка малости.

2. Применение метода «дополнительных переменных» к бозе-системам

Рассмотрим систему N взаимодействующих бесспиновых частиц, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна. Введем в качестве переменных, описывающих систему, переменные ρ_k — коэффициенты Фурье оператора плотности, определяемые формулой:

$$\rho_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i(kr_j)} \quad (k \neq 0). \quad (2.1)$$

Величины $\rho_0 = \sqrt{N} = \text{const}$ и поэтому не могут быть использованы в качестве переменных, $1/\sqrt{N}$ — нормировочный множитель. Перемен-

ные ρ_k являются естественными «коллективными» переменными для описания колебательных процессов в системах, состоящих из большого числа взаимодействующих частиц, и применялись ранее к системам из ферми-частиц в работах [4-6].

Будем искать волновую функцию системы в виде

$$\varphi(t, \rho_{k_1} \dots \rho_{k_l} \dots), \quad (2.2)$$

не содержащем явно координат частиц, а только дополнительные переменные ρ_k . Это представление волновой функции в дальнейшем мы будем называть ρ_k -представлением. Оно действительно осуществимо, так как волновая функция системы симметрична относительно координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ и ρ_k есть также симметричная функция координат частиц.

В волновой функции (2.2) число переменных бесконечно, и они не являются независимыми. Для того чтобы перейти к обычному представлению волновой функции, нужно подставить в (2.2) выражения (2.1) для ρ_k ; полученная функция будет симметричной относительно $\mathbf{r}_j$.

Уравнение Шредингера системы N взаимодействующих частиц имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_j} \varphi + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j_1 \neq j_2}} \Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|) \varphi. \quad (2.3)$$

Требуется привести его к ρ_k -представлению для системы бозе-частиц.

Оператор взаимодействия между частицами выразим через переменные ρ_k :

$$\frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq j_2} \Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{N}{2V} v(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \frac{N^2}{2V} v(0) - \sum_{\mathbf{k}} \frac{N}{2V} v(\mathbf{k}), \quad (2.4)$$

где $v(\mathbf{k}) = \int \Phi(r) e^{-i(\mathbf{k}r)} d\mathbf{r}$ — коэффициент Фурье энергии взаимодействия. Оператор кинетической энергии бозе-частиц приведем к ρ_k -представлению, выполнив дифференцирование функции (2.2), как неявной функции от $\mathbf{r}_j$,

$$T = \frac{1}{V N} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2) \rho_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}_1} \partial \rho_{\mathbf{k}_2}} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} + \rho_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right). \quad (2.5)$$

При помощи выражений (2.4), (2.5) для потенциальной и кинетической энергии запишем уравнение Шредингера в ρ_k -представлении в виде:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} + \rho_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varphi}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{1}{2} \frac{N}{V} v(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \varphi \right\} + \\ + \frac{1}{V N} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2) \rho_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho_{\mathbf{k}_1} \partial \rho_{\mathbf{k}_2}} + \left\{ \frac{N^2}{2V} v(0) - \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k}} v(\mathbf{k}) \right\} \varphi. \quad (2.6)$$

Таким образом мы показали, что если функция (2.2) является решением уравнения (2.6), в котором ρ_k рассматриваются как независимые переменные, то функция $\varphi(t, \dots \frac{1}{V N} \sum_{j=1}^N \exp \{-i(\mathbf{k} \mathbf{r}_j)\}, \dots)$ является решением уравнения Шредингера, симметричным относительно $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Следовательно, мы можем в дальнейшем оперировать с уравнением (2.6), считая ρ_{k_i} за независимые переменные.

Оператор Гамильтона в уравнении (2.6) неэрмитов, поскольку переход к переменным ρ_k не является каноническим преобразованием. Основную часть гамильтониана можно сделать эрмитовой, если перейти к новой волновой функции Φ при помощи преобразования

$$\Phi = \exp \left\{ -\frac{1}{4} \sum_k \rho_k \rho_{-k} \right\} \varphi. \quad (2.7)$$

Тогда уравнение (2.6) принимает вид:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = & \left\{ \sum_{k \neq 0} \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \rho_k \partial \rho_{-k}} + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} v(k) + \frac{\hbar^2 k^2}{4m} \right) \rho_k \rho_{-k} \right] + \right. \\ & + \frac{1}{V N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{2m} (k_1 k_2) \rho_{k_1 + k_2} \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{k_1}} + \frac{\rho_{-k_1}}{2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \rho_{k_2}} + \frac{\rho_{-k_2}}{2} \right) - \\ & \left. - \sum_k \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N v(k)}{2V} \right) + \frac{N^2}{2V} v(0) \right\} \Phi. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Переходя к переменным q_k ,

$$\rho_k = \sqrt{2} \lambda_k q_k, \quad (2.9)$$

$$\lambda_k \left(\frac{N}{V} v(k) + \frac{\hbar^2 k^2}{4m} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{4m}, \quad (2.10)$$

приведем уравнение (2.8) к виду:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = & \left\{ \frac{1}{2} \sum_k E(k) \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_k \partial q_{-k}} + q_k q_{-k} \right) + \right. \\ & + \frac{1}{V N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{2m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1 + k_2}}{V^2 \lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} q_{k_1 + k_2} \left(\frac{\partial}{\partial q_{k_1}} + \lambda_{k_1}^2 q_{-k_1} \right) \left(\frac{\partial}{\partial q_{k_2}} + \lambda_{k_2}^2 q_{-k_2} \right) + \\ & \left. + \frac{N^2}{2V} v(0) - \sum_k \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V} v(k) \right) \right\} \Phi, \end{aligned} \quad (2.11)$$

где

$$E(k) = \sqrt{\frac{N}{V} v(k) \frac{\hbar^2 k^2}{m} + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)^2}. \quad (2.12)$$

Введем бозе-операторы

$$\begin{aligned} b_k &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial q_k} + q_k \right), \\ b_k^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial q_k} + q_{-k} \right), \end{aligned} \quad (2.13)$$

при помощи которых уравнение Шредингера для системы взаимодействующих бозе-частиц запишем в виде:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = & \left\{ \sum_k E(k) b_k^+ b_k + \frac{1}{V N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1 + k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (b_{k_1 + k_2} + b_{-k_1 - k_2}^+) \times \right. \\ & \left. \times [(1 + \lambda_{k_1}^2) b_{-k_1}^+ + (\lambda_{k_1}^2 - 1) b_{k_1}^+] [(1 + \lambda_{k_2}^2) b_{-k_2} + (\lambda_{k_2}^2 - 1) b_{k_2}^+] \right\} \Phi, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где константа E_0

$$E_0 = \frac{N^2}{2V} v(0) + \frac{1}{2} \sum_k \left(E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{N}{V} v(k) \right) \quad (2.15)$$

исключена при помощи преобразования

$$\Phi \rightarrow \Phi \exp \{E_0 t / i\hbar\}.$$

Таким образом мы видим, что гамильтониан системы взаимодействующих бозе-частиц состоит из двух частей: диагональной части, представляющей сумму операторов бозевских колебаний плотности (или фоновых элементарных возбуждений) с энергией $E(k)$, и недиагональной части, описывающей взаимодействия между фононами. Энергия элементарных возбуждений в бозе-газе совпадает с полученной в работе [2].

Первая сумма в уравнениях (2.6), (2.8), (2.11), (2.14) представляет собой основную, главную часть гамильтониана, вторая сумма — дополнительную, вообще говоря, малую часть гамильтониана. Если взаимодействие между частицами стремится к нулю, то $\lambda_k^2 \rightarrow 1$. При этом во второй сумме уравнения (2.14) остается не малый член, содержащий операторы $(b_{k_1+k_2} + b_{-k_1-k_2}^\dagger) b_{-k_1} b_{-k_2}$. Однако, поскольку мы интересуемся лишь волновой функцией нижнего состояния, этот член в нулевом приближении можно опустить, так как он дает нуль при действии на волновую функцию вакуума.

3. Связь метода «дополнительных переменных» с методом Бийла

Метод Бийла [3] состоит в следующем. Требуется определить приближенную волновую функцию нижнего состояния системы N бозе-частиц, описываемых уравнением Шредингера (2.3). Энергия взаимодействия между частицами предполагается малой, пропорциональной параметру ϵ . В качестве нулевого приближения выбирается равномерное распределение плотности частиц. Обычный метод теории возмущений, при котором определяется разложение искомой волновой функции в ряд по степеням ϵ , не пригоден, так как поправки к волновой функции нулевого приближения оказываются не малыми, а пропорциональными положительным степеням полного числа частиц N и при достаточно большом N могут быть сколь угодно велики. Бийл показал, что можно избежать эту трудность, если разлагать в ряд по степеням ϵ не самую волновую функцию, а ее логарифм.

Положив

$$\varphi = e^S, \quad (3.1)$$

Бийл ищет новую неизвестную функцию S в виде ряда по ϵ . Мы попытаемся определить S , не пользуясь этим разложением. Эта предосторожность необходима потому, что коэффициенты при отбрасываемых членах, пропорциональных ϵ^2 , не малы, и пренебрежение ими незаконно.

Подставляя (3.1) в уравнение Шредингера, получим следующее уравнение для логарифма волновой функции:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_j S - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j S)^2 + \frac{1}{2} \sum_{j_1+j_2} \Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|) = E. \quad (3.2)$$

В этом уравнении Бийл пренебрегает вторым членом, пропорциональным ϵ^2 ; мы, однако, сохраним этот член.

Ищем S в виде суммы бинарных функций

$$S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{j, j_1} S(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_j|). \quad (3.3)$$

Разложив функцию $S(r)$ в ряд Фурье

$$S(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}r)}, \quad (3.4)$$

запишем (3.3) при помощи (2.1) в виде:

$$S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}. \quad (3.5)$$

С учетом (2.4) и (3.5) уравнение (3.2) будет

$$\begin{aligned} & \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{m} \sigma(\mathbf{k}) + \frac{v(\mathbf{k})}{2} \right) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + \\ & + \frac{2}{N} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sigma(\mathbf{k}_1) \sigma(\mathbf{k}_2) \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2)}{m} \exp \{ -i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{r}_j \} \rho_{-\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_2} = E - E_0, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} v(0) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{N}{V} v(\mathbf{k}) + \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \frac{\hbar^2 k^2}{m}. \quad (3.7)$$

Точное решение уравнения (3.6) затруднительно, однако его можно упростить, если оставить во второй сумме лишь главную часть, соответствующую $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0$, что соответствует пренебрежению корреляцией между частицами. Пока мы ограничимся этим грубым приближением, поскольку оно позволяет установить простую связь между методом «дополнительных переменных» и методом Бийла. Ниже, в разделе 4, будет изложен более строгий метод получения волновых функций нижнего состояния системы бозе-частиц.

После упрощения уравнение (3.6) принимает вид:

$$\frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ -2 \frac{N}{V} \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sigma^2(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sigma(\mathbf{k}) + \frac{v(\mathbf{k})}{2} \right\} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = E - E_0, \quad (3.8)$$

которому можно удовлетворить, положив

$$- \frac{2N}{V} \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sigma^2(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sigma(\mathbf{k}) + \frac{v(\mathbf{k})}{2} = 0, \quad (3.9)$$

откуда

$$\sigma(\mathbf{k}) = \frac{1}{4n} - \frac{1}{4n} \frac{V n v(\mathbf{k}) (\hbar^2 k^2 / m) + (\hbar^2 k^2 / 2m)^2}{\hbar^2 k^2 / 2m}, \quad n = \frac{N}{V}. \quad (3.10)$$

Перед корнем в (3.10) выбран знак минус, так как мы интересуемся минимальным значением энергии.

Логарифм волновой функции нижнего состояния будет

$$S = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{V n v(\mathbf{k}) (\hbar^2 k^2 / m) + (\hbar^2 k^2 / 2m)^2}{\hbar^2 k^2 / 2m} \right\} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \quad (3.11)$$

и соответствующая волновая функция

$$\Psi_0 = \exp \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\} \exp \left\{ - \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E(\mathbf{k})}{\hbar^2 k^2 / 2m} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\}, \quad (3.12)$$

где $E(k)$ — энергия элементарных возбуждений в слабо-неидеальном бозе-газе (2.12).

Первый множитель в волновой функции (3.12) совпадает с множителем, который мы вводили в волновую функцию нижнего состояния, для того чтобы сделать главную часть гамильтониана (2.6) эрмитовой. Непосредственной проверкой можно убедиться, что функция (3.12) удовлетворяет главной части уравнения (2.6).

Если в уравнении (3.9) пренебречь членом, квадратичным по $\sigma(k)$, то получим результат Бйла:

$$\sigma(k) = -m\nu(k) / 2\hbar^2 k^2. \quad (3.13)$$

Логарифм волновой функции нижнего состояния при этом будет

$$S = \sum_k -\frac{m\nu(k)n}{2\hbar^2 k^2} \rho_k \rho_{-k} \quad (3.14)$$

и соответствующая волновая функция

$$\varphi_0 = \exp \left\{ -\frac{n}{4} \sum_k \frac{\nu(k)}{\hbar^2 k^2 / 2m} \rho_k \rho_{-k} \right\}, \quad (3.15)$$

Функция (3.15) удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\sum_k \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rho_k \frac{\partial \varphi}{\partial \rho_k} + \frac{1}{2} n\nu(k) \rho_k \rho_{-k} \varphi \right\} = (E - E'_0) \varphi, \quad (3.16)$$

где

$$E'_0 = \frac{N^2}{2V} \nu(0) - \frac{1}{2} \sum_k n\nu(k).$$

Уравнение (3.16) отличается от главной части уравнения (2.8) тем, что в нем опущена часть оператора кинетической энергии фононов

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \rho_k \partial \rho_{-k}},$$

что ничем не оправдано. Следовательно, метод Бйла дает весьма грубое приближение для волновой функции нижнего состояния системы бозе-частиц. Таким образом, сомнение в справедливости результатов работы [2], высказанное в [7] из-за несоответствия их с результатами работы [3], не имеет под собой основания.

Воспользовавшись (2.4), (2.1) и выполнив интегрирование по переменной k , запишем логарифм волновой функции (3.14) в виде

$$S = -\frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \sum_{i,j} \int \frac{\Phi(r) dr}{|r_i - r_j - r|}, \quad (3.17)$$

или после интегрирования по угловой переменной получим

$$S = -\frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\{ \int_{r_{ij}}^{\infty} \Phi(r) r dr + \frac{1}{r_{ij}} \int_0^{r_{ij}} \Phi(r) r^2 dr \right\}, \quad (3.18)$$

$$r_{ij} = |r_i - r_j|.$$

Эта форма волновой функции совпадает с приведенной в работе [3].

Для получения (3.18) из (3.14) удалось выполнить пятикратное интегрирование по трем переменным k и двум угловым переменным

радиуса-вектора $\mathbf{r}$. Разумеется, это не случайно, и формулу (3.18) можно было бы получить непосредственно, решая уравнение Шредингера в переменных $\mathbf{r}_j$, пренебрегая квадратичными по S членами, как это сделано в [3].

Формулу (3.11) для логарифма волновой функции можно записать также в виде:

$$S = -\frac{1}{4\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 n} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \int_0^\infty \left\{ E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\} \frac{\sin k r_{ij}}{k} dk, \quad (3.19)$$

где выполнено интегрирование по угловым переменным.

4. Волновые функции нижнего состояния системы взаимодействующих бозе-частиц

В предыдущем разделе мы определили в нулевом приближении волновую функцию нижнего состояния системы взаимодействующих бозе-частиц, уточнив метод Бийла. Обратимся теперь к изложению более последовательного метода вычисления волновых функций бозе-систем, который даст возможность определить волновые функции нижнего состояния в виде разложения по степеням параметра малости взаимодействия.

В качестве вспомогательной задачи определим собственные функции оператора

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} E(k) \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_{\mathbf{k}} \partial q_{-\mathbf{k}}} + q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} \right), \quad (4.1)$$

представляющего собой главную часть гамильтониана (2.11). Уравнение для собственных функций (4.1) запишем в виде:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} E(k) \left\{ -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{(\partial q_{\mathbf{k}}^c)^2} + \frac{\partial^2}{(\partial q_{\mathbf{k}}^s)^2} \right) + (q_{\mathbf{k}}^c)^2 + (q_{\mathbf{k}}^s)^2 \right\} \Phi = \mathcal{E} \Phi, \quad (4.2)$$

где $q_{\mathbf{k}}^c$ и $q_{\mathbf{k}}^s$ — действительная и мнимая части $q_{\mathbf{k}}$. Собственные функции уравнения (4.2) имеют вид

$$\Phi_{n_1, n_2} = \prod'_{(\mathbf{k})} \exp \{ -q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} \} H_{n_1}(\sqrt{2} q_{\mathbf{k}}^c) H_{n_2}(\sqrt{2} q_{\mathbf{k}}^s). \quad (4.3)$$

Здесь n_1, n_2 — целые положительные числа; H_n — полиномы Эрмита, $\prod'_{(\mathbf{k})}$ означает, что произведение берется по $\mathbf{k}$, лежащим в полусфере (например, $k_z > 0$), так как $q_{\mathbf{k}}^c$ и $q_{\mathbf{k}}^s$ связаны соотношениями $q_{\mathbf{k}}^c = q_{-\mathbf{k}}^c$ и $q_{\mathbf{k}}^s = -q_{-\mathbf{k}}^s$.

Функции (4.3) соответствуют энергии

$$\mathcal{E} = \sum \frac{E(k)}{2} (1 + n_1 + n_2). \quad (4.4)$$

В нижнем энергетическом состоянии $n_1 = n_2 = 0$ и собственная функция (4.3) будет

$$\Phi_0 = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} \right\} = \exp \left\{ -\sum_{\mathbf{k}} \frac{p_{\mathbf{k}} p_{-\mathbf{k}}}{4\lambda_{\mathbf{k}}^2} \right\}. \quad (4.5)$$

С учетом (2.7) для волновой функции нижнего состояния будем иметь

$$\varphi_0 = \exp \left\{ \frac{1}{4} \sum_k \left(1 - \frac{1}{\lambda_k^2} \right) \rho_k \rho_{-k} \right\}, \quad (4.6)$$

что совпадает с полученной ранее функцией (3.12), так как из (2.10) (2.12) имеем

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / \lambda_k^2 2m. \quad (4.7)$$

Можно непосредственно убедиться в том, что волновая функция (4.5) соответствует нижнему энергетическому состоянию, проверив, что b_k — операторы «уничтожения» фононов — при действии на (4.5) дают нуль.

Волновая функция состояния, в котором имеется один фотон с волновым вектором k , есть

$$\Phi_k = b_k^+ \Phi_0 = \sqrt{2} q_{-k} \Phi_0 = \frac{1}{\lambda_k} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp \{ i(kr_j) \} \Phi_0. \quad (4.8)$$

Аналогичным способом можно получить волновую функцию состояния, в котором присутствует n фононов. Заметим, что ρ_k являются собственными функциями идеального бозе-газа, соответствующими энергии $\hbar^2 k^2 / 2m$.

Найденные выше волновые функции (4.5), (4.6), (4.8) низшего и возбужденного состояний бозе-газа являются волновыми функциями лишь нулевого приближения и нуждаются в уточнении, которое позволило бы находить волновые функции любого приближения. Изложим метод построения таких функций для нижнего энергетического состояния системы.

Уравнение Шредингера для системы взаимодействующих бозе-частиц в ρ_k -представлении (2.14) можно записать в виде:

$$\{H_0 + H_1 + H_2\} \Phi = \mathcal{E} \Phi, \quad (4.9)$$

где

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_k E(k) b_k^+ b_k + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (b_{k_1+k_2} + b_{-k_1-k_2}^+) (1 + \lambda_{k_1}^2) (1 + \lambda_{k_2}^2) b_{-k_1} b_{-k_2}; \\ H_1 &= -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (b_{k_1+k_2} + b_{-k_1-k_2}^+) \times \\ &\times [(1 + \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2) b_{k_2}^+ b_{-k_1} + (1 + \lambda_{k_2}^2) (1 - \lambda_{k_1}^2) b_{k_1}^+ b_{-k_2}], \\ H_2 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (b_{k_1+k_2} + b_{-k_1-k_2}^+) (1 - \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2) b_{k_1}^+ b_{k_2}^+; \\ \mathcal{E} &= E - E_0. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь оператор Гамильтона разбит на три части: H_0 , H_1 и H_2 соответственно нулевого, первого и второго порядка относительно малого параметра

$$1 - \lambda_k^2 = 1 - \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2 / 4m}{nv(k) + (\hbar^2 k^2 / 4m)}}. \quad (4.11)$$

В нулевом приближении получим уравнение

$$H_0\Phi = \mathcal{E}\Phi, \quad (4.12)$$

которое имеет «вакуумное» решение, рассмотренное выше (4.5), $\Phi = \Phi_0$, $\mathcal{E}_0 = 0$.

Вторая, недиагональная часть оператора H_0 при действии на функцию Φ_0 дает нуль и в нулевом приближении не меняет волновой функции.

Попытаемся решить уравнение (4.9) при помощи теории возмущений. Ищем решение (4.9) в виде

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots; \\ \mathcal{E} &= \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots, \end{aligned} \quad (4.13)$$

где $\Phi_1, \Phi_2, \dots$; $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ — поправки первого и второго порядка к волновой функции и энергии нижнего состояния. Подставляя разложения (4.13) в (4.9) и приравнивая члены одинакового порядка малости, получим следующие уравнения для определения функций Φ_1, Φ_2 :

$$\begin{aligned} (H_0 - \mathcal{E}_0)\Phi_1 &= (\mathcal{E}_1 - H_1)\Phi_0, \\ (H_0 - \mathcal{E}_0)\Phi_2 &= (\mathcal{E}_1 - H_1)\Phi_1 + (\mathcal{E}_2 - H_2)\Phi_0, \end{aligned} \quad (4.14)$$

Поскольку имеем

$$H_1\Phi_0 = 0,$$

первое уравнение системы (4.14) удовлетворяется при $\Phi_1 = 0$, $\mathcal{E}_1 = 0$, т. е. поправки первого приближения обращаются в нуль. Второе уравнение системы (4.14), дающее поправки второго приближения к волновой функции и энергии нижнего состояния, запишем в виде

$$\begin{aligned} (H_0 - \mathcal{E}_0)\Phi_2 &= \\ &= \mathcal{E}_2\Phi_0 - \frac{1}{V^N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (1 - \lambda_{k_1}^2)(1 - \lambda_{k_2}^2) b_{-k_1-k_2}^+ b_{k_1}^+ b_{k_2}^+ \Phi_0. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Ищем решение этого уравнения в форме разложения по степеням оператора b_k^+

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \sum_k L(k) b_k^+ \Phi_0 + \sum_{k_1, k_2} M(k_1, k_2) b_{k_1}^+ b_{k_2}^+ \Phi_0 + \\ &+ \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1 + k_2 \neq 0}} N(k_1, k_2) b_{-k_1-k_2}^+ b_{k_1}^+ b_{k_2}^+ \Phi_0, \end{aligned} \quad (4.16)$$

где $L(k)$, $M(k_1, k_2)$, $N(k_1, k_2)$ — искомые функции.

Подставляя (4.16) в уравнение (4.15) и приравнивая коэффициенты при членах, содержащих одинаковые операторы, получим следующую систему уравнений для определения неизвестных функций L , M , N и $\mathcal{E}_2$:

$$E(k) L(k) = \frac{1}{V N} \sum_{k'} \frac{\hbar^2}{4m} (k', k+k') \frac{\lambda_k}{\lambda_{k'+k} \lambda_{k'}} (1 + \lambda_{k+k'}^2) (1 + \lambda_{k'}^2) \times \\ \times M(k+k', -k'),$$

$$\{E(k_1) + E(k_2)\} M(k_1, k_2) = \delta_{k_1}^{-k_2} \frac{1}{V N} \sum_{k'_2} \frac{\hbar^2}{4m} (k'_2, k_1 + k'_2) \frac{\lambda_{k_1}}{\lambda_{k_1+k'_2} \lambda_{k'_2}} \times \\ \times (1 + \lambda_{k_1+k'_2}^2) (1 + \lambda_{k'_2}^2) \{N(-k_1 - k'_2, -k'_2) + N(k_1, k'_2) + N(k'_2, k_1)\}, \quad (4.17)$$

$$\{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\} N(k_1, k_2) = \\ = -\frac{1}{V N} \frac{\hbar^2}{8m} (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} (1 - \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2);$$

$$\mathcal{G}_2 = \frac{1}{V N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1+k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{4m} (k_1 k_2) (1 + \lambda_{k_1}^2) (1 + \lambda_{k_2}^2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} \{N(-k_1, -k_2) + \\ + N(k_1 + k_2, -k_2) + N(-k_1, k_1 + k_2)\}. \quad (4.18)$$

Из второго уравнения системы (4.17) видим, что функция $M(k+k', -k')$ отлична от нуля лишь при $k=0$, что невозможно, так как по условию $k \neq 0$; следовательно, $L(k) = 0$.

Из уравнения (4.18) найдем величину $\mathcal{G}_2$:

$$\mathcal{G}_2 = -\frac{2}{N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1+k_2 \neq 0}} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right)^2 \frac{(k_1 k_2) (1 + \lambda_{k_1}^2) (1 + \lambda_{k_2}^2) \lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}} \left\{ (k_1 k_2) \frac{\lambda_{k_1+k_2}}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2}} \times \right. \\ \times (1 - \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2) - (k_2, k_1 + k_2) \frac{\lambda_{k_1}}{\lambda_{k_1+k_2} \lambda_{k_2}} (1 - \lambda_{k_1+k_2}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2) - \\ \left. - (k_1, k_1 + k_2) \frac{\lambda_{k_2}}{\lambda_{k_1+k_2} \lambda_{k_1}} (1 - \lambda_{k_1+k_2}^2) (1 - \lambda_{k_1}^2) \right\}. \quad (4.19)$$

Вследствие практической непрерывности спектра можно в формуле (4.19) перейти от суммирования к интегрированию и получить для $\mathcal{G}_2$ выражение в виде:

$$\mathcal{G}_2 = -\frac{2N}{(2\pi)^6 n^2} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right)^2 \iint \frac{(k_1 k_2) \lambda_{k_1+k_2}^2 (1 - \lambda_{k_1}^4) (1 - \lambda_{k_2}^4) dk_1 dk_2}{\lambda_{k_1}^2 \lambda_{k_2}^2 \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}} + \\ + \frac{4N}{(2\pi)^6 n^2} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right)^2 \iint \frac{(k_1, k_1 + k_2) (k_1 k_2) (1 - \lambda_{k_1}^4) (1 - \lambda_{k_1+k_2}^2) (1 + \lambda_{k_2}^2) dk_1 dk_2}{\lambda_{k_1}^2 \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}}. \quad (4.20)$$

Для поправки второго порядка к волновой функции нижнего состояния получим

$$\Phi_2 = \frac{-2}{N} \sum_{k_1, k_2} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right)^2 \frac{(k_1 k_2) (k_2, k_1 + k_2) (1 + \lambda_{k_1+k_2}^2) (1 - \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^4) b_{k_1}^+ b_{-k_1}^+ \Phi_0}{\lambda_{k_2}^2 E(k_1) \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}} - \\ - \frac{1}{V N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_1+k_2 \neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} \frac{(k_1 k_2) \lambda_{k_1+k_2} (1 - \lambda_{k_1}^2) (1 - \lambda_{k_2}^2) b_{-k_1-k_2}^+ b_{k_1}^+ b_{k_2}^+ \Phi_0}{\lambda_{k_1} \lambda_{k_2} \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}} + \quad (4.21) \\ + \frac{1}{N} \sum_{k_1, k_2} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right)^2 \frac{(k_2, k_1 + k_2)^2 \lambda_{k_1}^2 (1 - \lambda_{k_1+k_2}^4) (1 - \lambda_{k_2}^4) b_{k_1}^+ b_{-k_2}^+ \Phi_0}{\lambda_{k_1+k_2}^2 \lambda_{k_2}^2 E(k_1) \{E(k_1 + k_2) + E(k_1) + E(k_2)\}}.$$

Выражение (4.21) можно представить при помощи (4.5), (2.13), (2.9), (2.1) в виде явной функции от координат частиц.

Подобным же методом можно определить Φ_3 и высшие члены разложения волновой функции нижнего состояния бозе-газа по степеням параметра малости взаимодействия.

Изложенный выше в применении к бозе-газу метод «дополнительных переменных» находится в простом соответствии с методом приближенного вторичного квантования слабо-неидеального бозе-газа [2].

Выразим ρ_k (2.1) в представлении вторичного квантования в импульсном пространстве:

$$\rho_k = \frac{1}{V^N} \sum_f a_{f-k}^+ a_f \quad (k \neq 0), \quad (4.22)$$

где a_f^+ , a_f — бозе-операторы. Выделяя в (4.22) члены, содержащие бозе-операторы с нулевым импульсом, запишем ρ_k в виде:

$$\rho_k = \frac{a_{-k}^+ a_0}{V^N} + \frac{a_0^+ a_k}{V^N} + \frac{1}{V^N} \sum_{\substack{f \neq 0, f \neq k}} a_{f-k}^+ a_f. \quad (4.23)$$

Два первых члена в (4.23) представляют собой бозевские операторы b_k и b_k^+ , которые были использованы в [2].

Заметим, что волновая функция элементарных возбуждений нулевого приближения (4.8) совпадает по форме с функцией, постулированной Фейнманом в работе по теории сверхтекучести He II [8]. Корреляционная функция нулевого приближения, которую можно вычислить при помощи вариационной производной от энергии нижнего состояния (2.15) по функции взаимодействия, согласно соотношению

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \frac{\delta E_0}{\delta \Phi(r)}, \quad (4.24)$$

также совпадает с корреляционной функцией, вычисленной в работе [8]. Таким образом мы видим, что результаты Фейнмана совпадают с нулевым приближением нашего метода. Дальнейшее развитие методов настоящей работы может послужить основой для усовершенствования теории сверхтекучести He II.

Математический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 июля 1954 г.

Литература

- [1] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 11, 592, 1941. — [2] Н. Н. Боголюбов. Изв. АН СССР, серия физич., 11, 77, 1947. — [3] А. Би́л. Physica, 7, 869, 1940. — [4] Д. Н. Зубарев. ЖЭТФ, 25, 548, 1953. — [5] S. Tomonaga. Progr. Theor. Phys., 5, 544, 1950. — [6] D. Pines and D. Bohm. Phys. Rev., 82, 625, 1951; 85, 338, 1952; 92, 609, 1952. — [7] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, изд. 2-е, ГТТИ, М.—Л., 1951, стр. 258. — [8] R. P. Feynman. Phys. Rev., 94, 262, 1954.

1955

ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕТОДОМ КВАЗИПОЛЕЙ

Ю. А. Гольфанд

Развивается аппарат квазиполей, при помощи которого строится выражение для функций распространения. Доказывается, что полученные таким способом функции распространения тождественны функциям распространения обычной теории. Для функций распространения дается замкнутое выражение в виде бесконечно-кратного интеграла.

Введение

Одной из наиболее ярких особенностей современного состояния квантовой теории волновых полей является очень хорошее согласие результатов квантовой электродинамики с данными опыта, в то время как результаты мезонной теории (под мезонной теорией мы будем понимать существующую теорию взаимодействия π -мезонного и нуклонного полей) носят лишь общий, качественный характер и не могут быть приведены в сколько-нибудь удовлетворительное количественное согласие с опытными данными. Относительно причин такой неудачи мезонной теории существуют две основные точки зрения. Первая из них заключается в том, что мезонная теория, основанная на формальной аналогии с электродинамикой, не адекватна физической реальности, и простое перенесение электродинамических представлений в область мезонных явлений не правомерно, а стало быть, для построения правильной мезонной теории необходимы новые пути, основанные на коренной перестройке наших представлений о природе взаимодействия мезонов с нуклонами.

Такая точка зрения представляется нам весьма правдоподобной, однако существует и вторая возможность. Все математические методы современной электродинамики в той или иной степени используют разложение физических величин в ряды по степеням заряда e . Делается ли это непосредственно в форме теории возмущений [1-3], либо путем суммирования некоторых частей ряда теории возмущений при помощи решения интегральных уравнений [4, 5], во всех случаях пренебрегают величинами порядка некоторой степени e . Успех электродинамики существенным образом основан на малости константы e и, следовательно, на возможности ограничиться небольшим числом приближений для получения весьма хорошего количественного согласия с опытом. В мезонной теории, ввиду большой величины константы связи, подобные методы либо совсем не применимы, либо область их применимости чрезвычайно ограничена (например, весьма малыми энергиями мезонов). Поэтому для мезонной теории задачей первостепенной важности являются поиски «точных» решений, т. е. решений, не основанных на допущении малости константы связи. В этом направлении сосредоточены усилия большого числа теоретиков, однако решение задачи наталкивается на огромные математические трудности

и в настоящее время еще далеко от завершения. Таким образом вторая точка зрения на причину неудачи мезонной теории заключается в том, что основы теории в общем правильны, а ответственность за расхождение результатов теории с опытом падает на несовершенство математических методов.

До тех пор пока не будет найден правильный подход к задаче о «точных» решениях, и таким образом не будет получена возможность отделить следствия, вытекающие из основ теории, от следствий, привнесенных благодаря приближенности математических методов, представляется весьма затруднительным вынести окончательное суждение о степени справедливости мезонной теории.

В предлагаемой работе сделана попытка построения нового аппарата квантовой теории поля. Физическая идея, лежащая в основе построения этого аппарата, состоит в некотором обобщении понятия состояния свободной частицы. Подобно тому как это делается в методе Фейнмана [2] для «виртуальных» частиц, мы будем описывать состояние свободной частицы 4-вектором энергии — импульса p_μ , компоненты которого не связаны соотношением типа $p^2 = m^2$. Метод Фейнмана привел к значительному упрощению результатов по сравнению с нековариантной теорией возмущений. Однако теория Фейнмана обладает тем существенным недостатком, что она строится по образцу «одночастичной», а не вторично-квантованной теории, и поэтому приводит к сложным выражениям для процессов с большим числом реальных или виртуальных частиц. В отличие от метода Фейнмана мы строим вторично-квантованную схему, преимуществом которой является возможность простого и единообразного рассмотрения свойств систем с произвольным числом частиц. Построенный аппарат является вполне релятивистски-инвариантным и по своей форме весьма прост.

Теория строится по следующей схеме. Развивается формальный аппарат теории (аппарат квазиполей). Затем, минуя метод Гамильтона, строится выражение для фундаментального оператора S , при помощи которого определяются функции распространения систем взаимодействующих частиц. Доказывается, что полученные таким методом функции распространения тождественно совпадают с функциями распространения обычной теории. Таким образом развиваемая теория по содержанию вполне эквивалентна существующей теории поля.

Благодаря простоте аппарата теории удастся достаточно далеко продвинуться в вычислении функций распространения и в итоге дать для них выражения в виде бесконечно-кратных интегралов. Аналогичные выражения, содержащие бесконечно-кратные интегралы, были получены при решении уравнений Швингера [6] в работах Гельфанда и Минлоса [7] и Фрадкина [8].

Появление в теории бесконечно-кратных интегралов, повидимому, естественно вытекает из существа задач теории поля. Поэтому одной из центральных задач дальнейшего развития теории является изучение свойств таких интегралов и приближенных методов их вычисления.

На этом пути пока еще не получено сколько-нибудь существенных результатов. Бесконечно-кратные интегралы представляют собой новое математическое понятие и возможность эффективного их применения неизбежно связана с серьезным сдвигом в математике. Таким образом для решения задач квантовой теории поля необходимо сделать новый, возможно весьма трудный, шаг.

1. Понятие состояния частицы

Для определенности мы будем ниже говорить о псевдоскалярной мезонной теории с псевдоскалярным симметричным вариантом взаимодействия. Однако, как будет видно из дальнейшего, развиваемый

метод совершенно не специфичен для данного варианта мезонной теории и очевидным образом распространяется на всякий другой вариант взаимодействия как ферми-полей, так и бозе-полей, а также и на случай взаимодействия нескольких полей.

Будем всюду пользоваться системой единиц, в которой $\hbar = c = 1$. Для матриц Дирака примем форму Фейнмана [2]. 4-вектор a_μ будем определять четырьмя действительными компонентами, а скалярное произведение двух векторов записывать в виде:

$$ab = a_\mu b_\mu = a_4 b_4 - a_1 b_1 - a_2 b_2 - a_3 b_3.$$

Скалярное произведение вектора a_μ на матричный вектор γ_μ обозначаем символом

$$\hat{a} = \gamma_\mu a_\mu.$$

Исходным пунктом развиваемого метода является обобщение понятия состояния свободной частицы. Состояние нуклона задается следующими физическими величинами: 4-вектором энергии — импульса p_μ , спиновой переменной α и переменной изотопического спина r . При этом компоненты вектора p_μ не связаны соотношением $p^2 = m^2$, а могут независимо друг от друга принимать произвольные значения. Переменная α принимает четыре независимых значения, а не два, как в обычной теории. Переменная r принимает два значения, соответствующие протонному и нейтронному состояниям. Состояние антинуклона определяется точно так же, как и состояние нуклона. Состояние мезона определяется 4-вектором энергии — импульса k_μ и переменной изотопического спина r . Компоненты вектора k_μ не связаны соотношением $k^2 = \mu^2$ и могут независимо принимать произвольные значения. Переменная r пробегает три значения, соответствующие зарядовым состояниям π -мезона.

Для построения вторично-квантованной схемы вводятся операторы рождения и уничтожения частиц. Для нуклонов необходимо ввести два сорта операторов рождения $a_{\alpha r}^+(p)$, $b_{\alpha r}^+(p)$ и соответствующие им операторы уничтожения $a_{\alpha r}(p)$, $b_{\alpha r}(p)$. Операторы рождения и уничтожения мезонов обозначим $c_r^+(k)$ и $c_r(k)$. Заметим, что операторы a^+ и a и т. д. не предполагаются эрмитовски сопряженными. Более того, в дальнейшем мы не будем опираться на свойство эрмитовости операторов и поэтому можем не вводить понятие эрмитовского сопряжения. Относительно преобразований Лоренца операторы a и b^+ ведут себя подобно биспинору Дирака ψ , а операторы a^+ и b подобно биспинору $\bar{\psi}$. Операторы c^+ и c являются псевдоскалярами. При вращениях изотопического пространства a^+ , a , b^+ , b преобразуются как спиноры, а c^+ и c — как векторы. Операторы рождения и уничтожения подчиняются следующим условиям коммутации:

$$\begin{aligned} [a_{\alpha r}(p), a_{\beta \sigma}^+(q)]_+ &= i\delta_{\alpha\beta}\delta_{r\sigma}\delta(p-q), \\ [b_{\alpha r}(p), b_{\beta \sigma}^+(q)]_+ &= i\delta_{\alpha\beta}\delta_{r\sigma}\delta(p-q), \\ [c_r(k), c_s^+(l)] &= i\delta_{rs}\delta(k-l). \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь выписаны только отличные от нуля коммутационные скобки. В остальных случаях нуклонные операторы антикоммутируют между собой и коммутируют с мезонными операторами, а мезонные операторы коммутируют друг с другом.

После того как определены операторы рождения и уничтожения, мы можем определить состояние вакуума Φ_0 как состояние, в котором

нет частиц. Математически это свойство вакуума определяется равенствами

$$a\Phi_0 = b\Phi_0 = c\Phi_0 = 0. \quad (1.2)$$

Различные произведения операторов рождения, действуя на вакуум, порождают состояния с определенным числом частиц. Как это обычно делается, мы можем принять полученную таким способом систему состояний за базис в пространстве всех состояний системы нуклонного и мезонного полей.

Естественным образом определяется среднее по вакууму от некоторого оператора A , выраженного через операторы рождения и уничтожения. Это среднее мы будем обозначать символом $\langle A \rangle_0$. При вычислении среднего по вакууму нужно пользоваться условием нормировки

$$(\Phi_0, \Phi_0) = \langle 1 \rangle_0 = 1.$$

2. Аппарат квазиполей

Определим теперь операторы, играющие в нашей схеме роль операторов поля обычной теории. Эти операторы мы будем называть операторами квазиполей. Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело только с квазиполями, мы сохраним для них обозначения, принятые в обычном формализме для операторов поля. Операторы квазиполей определяются следующими интегралами Фурье¹.

Операторы нуклонного квазиполя

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int \{(\hat{p} - m)^{-1/2} a_p(p) e^{-ipx} + (\hat{p} + m)^{-1/2} b_p^+(p) e^{ipx}\} dp, \\ \bar{\psi}_p(x) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int \{a_p^+(p) (\hat{p} - m)^{-1/2} e^{ipx} + b_p(p) (\hat{p} + m)^{-1/2} e^{-ipx}\} dp. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Оператор мезонного квазиполя

$$\varphi_r(x) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int (k^2 - \mu^2)^{-1/2} \{c_r(k) e^{-ikh} + c_r^+(k) e^{ikh}\} dk. \quad (2.2)$$

В выражениях (2.1) и (2.2) интегрирование ведется по всему 4-мерному пространству импульсов. Поскольку подинтегральные выражения имеют особенности в точках, лежащих на поверхностях $p^2 = m^2$ и $k^2 = \mu^2$ (m и μ — масса нуклона и мезона), для устранения неоднозначности предполагаем наличие у масс бесконечно малых отрицательных мнимых частей.

Квадратные корни из матриц Дирака, стоящие в (2.1), определяются равенствами:

$$\begin{aligned} (\hat{p} - m)^{-1/2} &= \frac{\hat{p} + m - iV\sqrt{p^2 - m^2}}{V2(m - iV\sqrt{p^2 - m^2})(p^2 - m^2)}, \\ (\hat{p} + m)^{-1/2} &= i \frac{\hat{p} - m + iV\sqrt{p^2 - m^2}}{V2(m - iV\sqrt{p^2 - m^2})(p^2 - m^2)}. \end{aligned}$$

Неоднозначность в определении квадратных корней в дальнейшем не играет никакой роли.

Заметим, что операторы квазиполей (2.1) и (2.2) не удовлетворяют каким-либо дифференциальным уравнениям, и, вообще, уравнения движения для операторов нигде не используются в развиваемой схеме.

¹ *Примечание при корректуре.* После сдачи статьи в печать автору стали известны работы [15, 16], в которых рассматривались аналогичные операторы.

В дальнейшем мы опираемся на следующие свойства коммутации операторов квазиполей (выписываются лишь нетривиальные коммутационные скобки):

$$\begin{aligned} [\psi_{\alpha\sigma}(x), \bar{\psi}_{\beta\sigma}(y)]_+ &= 0, \\ [\varphi_r(x), \varphi_s(y)] &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Остальные коммутационные скобки обращаются в нуль тривиальным образом. Таким образом все операторы квазиполей в двух произвольных 4-мерных точках x и y либо коммутируют, либо антикоммутируют между собой.

Смысл операторов квазиполей обнаруживается при вычислении вакуумных средних от произведений двух операторов (выписываются только величины, отличные от нуля):

$$\begin{aligned} \langle \bar{\psi}_{\alpha\sigma}(x) \psi_{\beta\sigma}(y) \rangle_0 &= -\langle \psi_{\beta\sigma}(y) \bar{\psi}_{\alpha\sigma}(x) \rangle_0 = \frac{1}{2} \delta_{\sigma\sigma} S^F(y-x), \\ \langle \varphi_r(x) \varphi_s(y) \rangle_0 &= \frac{1}{2} \delta_{rs} D^F(x-y). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь S^F и D^F — известные функции Фейнмана (см., например, [9]). Равенства (2.3) и (2.4) легко следуют из (2.1), (2.2) и (1.1).

Соотношения (2.4) служат связующим звеном между формализмом квазиполей и обычным формализмом. Действительно, (2.4) переходит в известные соотношения теории поля, если под символом ψ и φ понимать обычные операторы поля в представлении взаимодействия, а вместо произведения брать T -произведение операторов.

В силу равенств (2.3) T -произведение для квазиполей совпадает с обычным произведением. Возможность исключить из теории понятие T -произведения приводит к существенному упрощению.

3. Фундаментальный оператор

Сформулируем в терминах квазиполей аналог S -матрицы, записанной в форме Дайсона [3]. Для этого мы определим оператор взаимодействия полей, который для симметричной псевдоскалярной мезонной теории имеет вид

$$K(x) = ig \bar{\psi}(x) \gamma_5 \tau_\psi \psi(x) \varphi_r(x). \quad (3.1)$$

Фундаментальный оператор S определяется равенством

$$S = \exp \left\{ -i \int K(x) dx \right\}. \quad (3.2)$$

Отметим некоторые особенности выражения (3.2). Во-первых, в силу (2.3) значения $K(x)$ в различных точках пространства между собой коммутируют. Поэтому в выражение (3.2) входят только коммутирующие между собой величины, что дает возможность рассматривать показательную функцию в обычном алгебраическом смысле, а не в символическом смысле, как это делается в работах [11] или [11]. Во-вторых, интеграл в показателе (3.2) распространен на все 4-мерное пространство. Этим обеспечено выполнение закона сохранения 4-импульса в каждом акте элементарного взаимодействия. Если вместо квазиполей подставить обычные операторы поля, то подобный интеграл обратится в нуль ввиду наличия связей типа $p^2 = m^2$, чего, естественно, не происходит в нашем случае.

В дальнейшем нам будет удобно перейти от координатного представления к импульсному. При этом мы введем в пространстве

4-импульсов кубическую решетку с 4-мерным объемом $(2\pi)^4/\Omega$ и будем все величины относить к узлам решетки. Для сокращения письма будем пользоваться сложными индексами:

$$\lambda = (p, \alpha, \rho), \quad l = (k, r),$$

и условимся символам типа $-\lambda$ и $-l$ придавать значения

$$-\lambda = (-p, \alpha, \rho), \quad -l = (-k, r).$$

Заменяем операторы рождения и уничтожения, введенные в разделе 1, операторами

$$a_\lambda^+ = \frac{(2\pi)^3}{V\Omega} a_{\alpha\rho}^+(p) \text{ и т. д.,}$$

удовлетворяющими в силу (1.1) соотношениям коммутации

$$\begin{aligned} [a_\lambda, a_\mu^+]_+ &= [b_\lambda, b_\mu^+]_+ = i\delta_{\lambda\mu}, \\ [c_l, c_m^+] &= i\delta_{lm}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

После очевидных преобразований приходим к следующему выражению для S :

$$S = e^K, \quad (3.4)$$

$$K = i \sum_{\mu\nu l} (a_\mu^+ - ib_{-\mu}) \Gamma_{\mu\nu}^l (b_{-\nu}^+ + ia_\nu) (c_l^+ + c_{-l}), \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu}^l &= -\frac{g}{V\Omega} (\hat{p} - m)^{-1} \gamma_5 (\hat{q} - m)^{-1} \tau_r (k^2 - \mu^2)^{-1} \delta_{p-q+k}, \\ \mu &= (p, \alpha, \rho), \quad \nu = (q, \beta, \sigma), \quad l = (k, r). \end{aligned} \quad (3.6)$$

В (3.6) не выписаны явно матричные индексы у матриц Дирака и матриц изотопического спина τ_r . Заметим, что только выражение (3.6) специфично для данного варианта мезонной теории. В дальнейшем мы не будем опираться на конкретную форму Γ , и поэтому наши выводы сохраняют силу для всякого другого варианта теории.

4. Функция распространения

Через фундаментальный оператор S определяются функции распространения для произвольной системы взаимодействующих частиц. Для конкретности мы рассмотрим частный случай, когда как в начальном, так и в конечном состояниях система состоит из мезона и нуклона, однако все рассуждения очевидным образом переносятся на общий случай. Определим для нашего случая функцию распространения выражением

$$K(x'_1 x'_2; x_1 x_2) = \langle \varphi(x'_1) \psi(x'_2) S \varphi(x_1) \bar{\psi}(x_2) \rangle_0. \quad (4.1)$$

Докажем, что (4.1) тождественно совпадает с соответствующим выражением обычной теории. Для этого рассмотрим N -й член разложения (4.1) в ряд по степеням g . Согласно (3.1) и (3.2) этот член равен

$$\begin{aligned} K_N(x'_1, x'_2; x_1 x_2) &= \frac{g^N}{N!} \int dt_1 \dots \int dt_N \langle \varphi(x'_1) \psi(x'_2) \bar{\psi}(t_1) \gamma_5 \tau_{r_1} \psi(t_1) \varphi_{r_1}(t_1) \dots \\ &\dots \bar{\psi}(t_N) \gamma_5 \tau_{r_N} \psi(t_N) \varphi_{r_N}(t_N) \varphi(x_1) \bar{\psi}(x_2) \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Вакуумное среднее, стоящее под знаком интеграла, согласно теореме Вика^[12] (эта теорема справедлива также и для квазиполей) равно

сумме всевозможных слагаемых, в которых все операторы попарно связаны. Но, с одной стороны, всякой системе связей соответствует некоторая диаграмма Фейнмана, и наоборот, а, с другой стороны, согласно (2.4) выражения для связей операторов квазиполей совпадают с соответствующими выражениями для обычных полей. Отсюда следует, что в выражении (4.2) просуммированы вклады всех диаграмм Фейнмана N -го порядка, и таким образом наше утверждение доказано.

Точки x_i и x'_i соответствуют свободным концам внешних линий диаграммы, точки t_n соответствуют концам внутренних линий, и по ним производится интегрирование.

При помощи функции распространения $K(x'_1 x'_2; x_1 x_2)$ по правилам Фейнмана [2] непосредственно вычисляется элемент S -матрицы для процесса рассеяния мезона на нуклоне.

Для дальнейших применений удобно несколько преобразовать выражение (4.1). Воспользуемся тем, что в силу (3.1), (3.2) и (2.3) оператор S коммутирует со всеми операторами квазиполей, и перенесем операторы $\varphi(x_1)$ и $\psi(x_2)$ влево от S . Тогда

$$\begin{aligned} K(x'_1 x'_2; x_1 x_2) &= \langle \varphi(x'_1) \varphi(x_1) \psi(x'_2) \bar{\psi}(x_2) S \rangle_0 = \\ &= (\bar{\Phi}_0 | \varphi(x'_1) \varphi(x_1) \psi(x'_2) \bar{\psi}(x_2) | \Psi_0), \end{aligned} \quad (4.3)$$

где

$$\Psi_0 = S \Phi_0. \quad (4.4)$$

Таким образом определение функций распространения сводится к вычислению вектора Ψ_0 , после чего задача приобретает уже алгебраический характер. Существенно, что вектор Ψ_0 не зависит от конкретного процесса, к которому относится данная функция распространения.

5. Операция распутывания

Вектор Ψ_0 , определенный в предыдущем разделе, как и всякий вектор пространства состояний, может быть представлен в форме

$$\Psi_0 = U \Phi_0, \quad (5.1)$$

где оператор U выражен только через операторы рождения частиц. Сравнивая выражения (4.4) и (5.1), мы видим, что оператору S , выраженному как через операторы рождения, так и через операторы уничтожения частиц однозначно соответствует оператор U , содержащий только операторы рождения. Переход от оператора S к оператору U мы будем называть распутыванием оператора S и обозначать символом $U = S \rangle_0$. Нашей дальнейшей задачей будет разработка некоторых общих способов распутывания.

На основании соотношения, справедливого для произвольных операторов x и a :

$$e^x a e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [x, a]^n. \quad (5.2)$$

[доказательство (5.2) см. в Дополнении, I] и соотношений коммутации (3.3), легко убедиться в справедливости следующих равенств

$$e^P a_{\lambda}^+ e^{-P} = a_{\lambda}^+ - i b_{-\lambda}, \quad e^P b_{-\lambda}^+ e^{-P} = b_{-\lambda}^+ + i a_{-\lambda}, \quad e^Q c_i^+ e^{-Q} = c_i^+ + c_{-i} \quad (5.3)$$

где

$$P = \sum_{\mu} a_{\mu} b_{-\mu}, \quad (5.4)$$

$$Q = -\frac{i}{2} \sum_m c_m c_{-m}.$$

Из (5.3), (3.4) и (3.5) следует возможность представить оператор S в виде

$$S = e^{P+Q} e^{K_0} e^{-(P+Q)}, \quad (5.5)$$

где оператор

$$K_0 = i \sum_{\mu\nu l} a_{\mu}^{\dagger} \Gamma_{\mu\nu}^l b_{-\nu}^{\dagger} c_l^{\dagger} \quad (5.6)$$

содержит только операторы рождения.

Введем обозначение

$$\sum_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} \Lambda_{\mu\nu} b_{-\nu}^{\dagger} = a^{\dagger} \Lambda b^{\dagger},$$

где Λ — некоторая матрица. Тогда K_0 можно записать в двух эквивалентных формах

$$K_0 = i \sum_l x_l c_l^{\dagger} = a^{\dagger} \Gamma(c^{\dagger}) b^{\dagger}, \quad (5.7)$$

где

$$x_l = a^{\dagger} \Gamma^l b^{\dagger},$$

$$\Gamma(c^{\dagger}) = i \sum_l \Gamma^l c_l^{\dagger}. \quad (5.8)$$

Из свойств вакуума (1.2) следует, что при распутывании можно отбрасывать члены, в которых справа стоит оператор уничтожения. Поэтому из (5.5) и (5.4) вытекает соотношение

$$S|_0 = e^{P+Q} e^{K_0} |_0. \quad (5.9)$$

6. «Диффузионные» уравнения

Займемся распутыванием выражений типа (5.9), для которых характерно то, что все операторы уничтожения расположены левее операторов рождения. Пусть $F(c^{\dagger})$ — некоторая функция мезонных операторов рождения. Тогда

$$QF|_0 = -\frac{i}{2} \sum_m [c_m, [c_{-m}, F]] = \frac{i}{2} \sum_m \frac{\partial^2 F}{\partial c_m^{\dagger} \partial c_{-m}^{\dagger}},$$

т.е. при распутывании оператор Q , стоящий слева от функции, зависящей от $c^{\dagger}$, действует как дифференциальный оператор

$$Q = \frac{i}{2} \sum_m \frac{\partial^2}{\partial c_m^{\dagger} \partial c_{-m}^{\dagger}}. \quad (6.1)$$

Аналогично, если $F(a^{\dagger}, b^{\dagger})$ — функция от нуклонных операторов рождения, в разложении которой общее число операторов $a^{\dagger}$ и $b^{\dagger}$ четное, то

$$PF|_0 = \sum_{\mu} [a_{\mu}, [b_{-\mu}, F]]_+, \quad (6.2)$$

т. е. P также может рассматриваться как дифференциальный оператор с той лишь разницей, что дифференцирование производится по антикоммутирующим переменным² a^+ и b^+ .

Отсюда, ввиду (5.9), следует равенство

$$U = S|_0 = e^P e^Q e^{K_0}, \quad (6.3)$$

где P и Q рассматриваются как операторы, действие которых определено формулами (6.1) и (6.2). Для вычисления выражений типа (6.3) воспользуемся следующим соотношением. Если F_0 — некоторая функция, а L — линейный оператор, то функция

$$F = e^L F_0$$

может быть получена из решения уравнения

$$\partial F / \partial z = L F \text{ при } z = 0, F = F_0 \quad (6.4)$$

если положить $z = 1$. Уравнение (6.4) имеет характер «диффузионного» уравнения. Аналогичные уравнения применялись для вычисления S -матрицы в работах [12, 13].

Ввиду простого характера оператора Q вычисление $e^Q e^{K_0}$ производится непосредственно. Рассмотрим случай $L = P$. При этом мы ограничимся классом функций F , зависящих от переменных

$$x_n = a^+ \Lambda^n b^+ \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Оператор P не выводит функцию из этого класса, и уравнение (6.4) принимает вид: [введено обозначение $\lambda_n = \text{Sp } \Lambda^n = \sum_{\mu} (\Lambda^n)_{\mu\mu}$. Вывод 6.5) см. в Дополнении, II]:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = - \sum_{m, n=1}^{\infty} x_{m+n} \frac{\partial^2 F}{\partial x_m \partial x_n} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \frac{\partial F}{\partial x_n}. \quad (6.5)$$

Решение уравнения (6.5) при $F_0 = e^{x_1}$ равно

$$F(z) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left(x_n z^{n-1} + \lambda_n \frac{z^n}{n} \right) \right\}. \quad (6.6)$$

7. Выражение для оператора U

Учитывая (5.7), (5.8) и (6.1), легко установить равенство

$$e^Q e^{K_0} \equiv e^Q \exp \left\{ i \sum_l x_l c_l^+ \right\} = \exp \left\{ i \sum_l (x_l c_l^+ - 1/2 x_l x_{l-1}) \right\}. \quad (7.1)$$

Далее, из (6.6) при $z = 1$ и $\Lambda = \Gamma(c^+)$ следует

$$\begin{aligned} e^P e^{K_0} &\equiv e^P \exp \{ a^+ \Gamma(c^+) b^+ \} = \\ &= \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[a^+ \Gamma^n(c^+) b^+ + \frac{1}{n} \text{Sp } \Gamma^n(c^+) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

² Мы не будем вводить специальных обозначений для этого дифференцирования.

Результаты, аналогичные (7.1) и (7.2), отвечающие распутыванию одного из полей, получены методами обычной теории в работах [10, 14].

Одновременное распутывание двух полей делается следующим образом. Рассматриваем формальное разложение e^{K_0} в бесконечно-кратный интеграл Фурье

$$\begin{aligned} e^{K_0} &\equiv \exp \left\{ i \sum_l x_l c_l^\dagger \right\} = \\ &= \int \exp \left\{ i \sum_l x_l s_l \right\} \exp \left\{ i \sum_l c_l^\dagger t_l \right\} \exp \left\{ -i \sum_l s_l t_l \right\} ds dt = \\ &= \int \exp \{ a^\dagger \Gamma(s) b^\dagger \} \exp \left\{ i \sum_l c_l^\dagger t_l \right\} \exp \left\{ -i \sum_l s_l t_l \right\} ds dt, \end{aligned} \quad (7.3)$$

где

$$ds = \prod_l \frac{ds_l}{V^{2\pi}}, \quad dt = \prod_l \frac{dt_l}{V^{2\pi}}.$$

В выражении (7.3) переменные, относящиеся к нуклонам и мезонам, разделены. Применяя результаты (7.1) и (7.2), мы согласно (6.3) получаем

$$\begin{aligned} U = e^{P+Q} e^{K_0} &= \int \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[a^\dagger \Gamma^n(s) b^\dagger + \frac{1}{n} \text{Sp } \Gamma^n(s) \right] \right\} \times \\ &\times \exp \left\{ i \sum_l c_l^\dagger t_l - s_l t_l - \frac{1}{2} t_l t_{l-} \right\} ds dt. \end{aligned}$$

Интегрирование по t можно выполнить в явном виде, поскольку бесконечно-кратный интеграл распадается на произведение двукратных интегралов. В результате мы получаем следующее окончательное выражение:

$$\begin{aligned} U &= \int \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[a^\dagger \Gamma^n(s) b^\dagger + \frac{1}{n} \text{Sp } \Gamma^n(s) \right] \right\} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{2} \sum_l (c_l^\dagger - s_l)(c_{-l}^\dagger - s_{-l}) \right\} ds. \end{aligned} \quad (7.4)$$

При помощи (7.4) и (5.1) легко получить функцию распространения, как это показано в разделе 4. Аналогичные выражения для функций распространения были получены Фрадкиным [8] из теории Швингера [9].

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад. И. Е. Тамму за большое внимание к данной работе и за всестороннее обсуждение результатов.

ДОПОЛНЕНИЕ

1. Доказательство соотношения (5.2)

В формуле (5.2) повторный коммутатор $[x, a]$ определяется рекуррентными соотношениями

$$[x, a] = a, \quad [x, a]^{n+1} = [x, [x, a]^n].$$

Методом индукции легко доказывается формула

$$[x, a]^n = \sum_{p+q=n} (-1)^q \binom{n}{q} x^p a x^q.$$

Поэтому

$$e^x a e^{-x} = \sum_{p, q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q}{p! q!} x^p a x^q = \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{p+q=n} (-1)^q \binom{n}{q} x^p a x^q = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [x^n, a].$$

II. Вывод уравнения (6.5)

Пусть оператор a обладает тем свойством, что коммутаторы $[a, x_n]$ коммутируют с операторами x_m при всяких m и n . Тогда справедливо соотношение³

$$[a, F(x_1, x_2, \dots)] = \sum_n [a, x_n] \frac{\partial F}{\partial x_n}, \quad (A)$$

доказательство которого почти очевидно.

Соотношение (A), в частности, справедливо при $a = a_+$ и $a = b_-$. Поскольку в выражения для x_n операторы a^+ и b^+ входят парами, действие оператора P на функцию F определяется формулой (6.2).

Путем непосредственного вычисления, используя (A) и соотношения:

$$[a, bc]_+ = [a, b]_+ c - b[a, c], \\ [a, bc] = [a, b]_+ c - b[a, c]_+,$$

получаем

$$PF = - \sum_{m, n} a^+ \Delta^{m+n} b^+ \frac{\partial^2 F}{\partial x_m \partial x_n} + \sum_n \text{Sp } \Delta^n \frac{\partial F}{\partial x_n},$$

что совпадает с правой частью уравнения (6.5).

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

Поступила в редакцию
10 июля 1954 г.

Литература

- [1] J. Schwinger. Phys. Rev., 74, 1439, 1948; 75, 651, 1949; 76, 790, 1949.—
[2] R. P. Feynman. Phys. Rev., 76, 749, 769, 1949.— [3] F. J. Dyson. Phys. Rev., 75, 1736, 1949.— [4] S. F. Edwards. Phys. Rev., 90, 284, 1953.—
[5] Л. Д. Ландау, А. А. Абрикосов и И. М. Халатников. ДАН СССР, 95, 497, 773, 1177, 1954.— [6] J. Schwinger. Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 452, 1951.— [7] И. М. Гельфанд и Р. А. Минлос. ДАН СССР, 97, 209, 1954.—
[8] Е. С. Фрадкин. ДАН СССР, 98, 47, 1954.— [9] А. И. Ахиезер и В. Б. Берестецкий. Квантовая электродинамика, М., 1953.— [10] R. P. Feynman. Phys. Rev., 84, 108, 1951.— [11] I. Fujiiwara. Progr. Theor. Phys., 7, 433, 1952.—
[12] G. C. Wick. Phys. Rev., 80, 268, 1950.— [13] S. Hori. Progr. Theor. Phys., 7, 578, 1952.— [14] K. Yamazaki. Progr. Theor. Phys., 7, 449, 1952.— [15] Ю. В. Новожиллов. ДАН СССР, 99, 533, 723, 1954.— [16] S. Coester. Phys. Rev., 95, 1318, 1954.

³ Производные $\partial F / \partial x_n$ имеют обычный смысл, поскольку операторы x_n между собой коммутируют.

ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА НЕЛОКАЛИЗОВАННОГО ЭКСИТОНА В АТОМНОМ КРИСТАЛЛЕ

А. И. Ансельм и Ю. А. Фирсов

Вычислена длина свободного пробега нелокализованного экситона в атомном кристалле, обусловленная его взаимодействием с тепловыми колебаниями решетки.

Введение

Френкель [1] первый ввел в науку представление об электронном возбуждении диэлектрического кристалла, которое не сопровождается появлением заряженных носителей тока, и создал количественную теорию этого явления. Так как это электронное возбуждение, в силу трансляционной симметрии кристалла, не остается связанным с каким-либо узлом решетки, то оно ведет себя подобно квазичастице, обладающей волновым вектором k и некоторым квазиимпульсом $p = \hbar k$. Такие квазичастицы бестокового возбуждения Френкель назвал экситонами.

Френкелем [2] введено также представление о возможности существования двух типов экситонов — нелокализованных и локализованных. Нелокализованные экситоны характеризуются тем, что движущееся в кристалле возбуждение не сопровождается локальной, связанной с ним, деформацией решетки; наоборот, локализованный экситон, по образному выражению Френкеля, «ведет себя при этом так, как если бы он влачил за собой тяжелый груз атомных смещений». Сравнительно недавно Дыкман и Пекар [3] показали, что состояния, соответствующие нелокализованному и локализованному экситонам, получаются автоматически при учете поляронных состояний в ионном кристалле. При этом выяснилось, что локализованные экситоны образуются в ионном кристалле только при довольно жестком требовании — отношении эффективных масс дырки и электрона должно быть больше десяти. После первой работы Френкеля появился ряд исследований, посвященных теории экситона [4]. Работы эти были посвящены главным образом основному вопросу теории экситона — условиям его существования. В работе [5] было показано, что состояния нелокализованного экситона можно рассматривать как связанное водородоподобное состояние притягивающихся по закону Кулона электрона и дырки. Впрочем это обстоятельство можно рассматривать как прямое следствие метода эффективной массы. Следует отметить работы Давыдова [6], обобщившего и применившего экситонные представления к изучению спектров молекулярных кристаллов.

Жузе и Рывкин [7], изучая внутренний фотоэффект в закиси меди, пришли к заключению, что наблюдаемые ими явления не могут быть истолкованы без представления об экситонах. Далее следует отметить экспериментальные исследования по внешнему фотоэффекту Апкера и Тафта [8], которые, по мнению авторов, также нуждаются в экситонах для своего объяснения. Наконец, работы Гросса [9] и его сотрудников позволяют, повидимому, говорить о прямом экспериментальном доказательстве

существования экситона. Таким образом экситоны становятся не только теоретически возможными состояниями кристалла, но, повидимому, и экспериментально наблюдаемыми. Поэтому представляется своевременным более глубокое изучение свойств экситонов и, в первую очередь, их длины свободного пробега, обусловливающей скорость миграции энергии возбуждения в кристалле. Опубликованное краткое сообщение о взаимодействии экситонов с фононами [10] содержит только несколько численных значений длины свободного пробега экситона в различных кристаллах. В настоящей работе вычисляется длина свободного пробега нелокализованного экситона, обусловленная его взаимодействием с акустической ветвью колебаний. При этом предполагается, что внутреннее состояние экситона не изменяется при поглощении и испускании им фононов. Мы не рассматриваем также конкурирующих процессов — исчезновения нелокализованного экситона путем перехода его в локализованное состояние и рекомбинации электрона с дыркой с переходом энергии возбуждения в тепло или свет.

Волновая функция экситона и его взаимодействие с фононами

В приближении метода эффективной массы, волновая функция нелокализованного экситона в наименьшем возбужденном состоянии имеет вид

$$\psi_{\text{экс}} = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \frac{1}{V \pi a_{\text{экс}}^3} e^{-\rho/a_{\text{экс}}}. \quad (1)$$

Здесь V — основная область кристалла, $\mathbf{k}$ — волновой вектор поступательного движения экситона, $\mathbf{R}$ и $\vec{\rho}$ — радиусы-векторы центра инерции экситона и положения электрона относительно дырки, т. е.

$$\mathbf{R} = \frac{\mu_1 \mathbf{r}_1 + \mu_2 \mathbf{r}_2}{\mu_1 + \mu_2}, \quad \vec{\rho} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (2)$$

где μ_1, μ_2 и $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — эффективные массы и радиусы-векторы электрона и дырки (в дальнейшем индекс 1 будет относиться к электрону, а 2 — к дырке), $a_{\text{экс}}$ — «радиус экситона»

$$a_{\text{экс}} = \kappa \hbar^2 / \mu e^2, \quad (3)$$

где κ — оптическая диэлектрическая постоянная и $\mu = \mu_1 \mu_2 / (\mu_1 + \mu_2)$ — приведенная масса. Если $\mu_1 = \mu_2 = m_e$ — массе свободного электрона, то $a_{\text{экс}}$ в 2κ раз больше атомной единицы длины, равной $0,53 \cdot 10^{-8}$ см. Большой размер ψ -облака экситона оправдывает применение метода эффективной массы. Состоянию экситона (1) соответствует энергия

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{\text{экс}}} - \frac{\mu e^4}{2\kappa^2 \hbar^2} = \varepsilon - \Delta E, \quad (4)$$

где масса экситона $\mu_{\text{экс}} = \mu_1 + \mu_2$. Внутренняя энергия экситона ΔE в $2\kappa^2$ раз (при $\mu_1 = \mu_2 = m_e$) меньше энергии ионизации атома водорода, т. е. может быть сравнима с тепловой энергией, даже при не слишком высоких температурах.

В дальнейшем мы будем интересоваться только такими столкновениями экситона с фононами, при которых не будет происходить внутреннее возбуждение или диссоциация экситона. При столкновении экситона, обладающего волновым вектором $\mathbf{k}$, с фононом с волновым вектором $\mathbf{q}$, и при минимальном внутреннем возбуждении экситона имеют место законы сохранения

$$\mathbf{k} \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}', \quad (5)$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{\text{экс}}} \pm \hbar v_0 q = \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu_{\text{экс}}} + \frac{3}{4} \Delta E, \quad (6)$$

где v_0 — скорость звука и верхние знаки соответствуют поглощению, а нижние — испусканию фонона.

Из (5) и (6) следует

$$q = \mp \left(k \cos \vartheta - \frac{\mu_{\text{экс}} v_0}{\hbar} \right) \pm \sqrt{\left(k \cos \vartheta - \frac{\mu_{\text{экс}} v_0}{\hbar} \right)^2 - \frac{3\mu_{\text{экс}} \Delta E}{2\hbar^2}},$$

где ϑ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$. Легко видеть, что для абсолютных температур, больших нескольких градусов, и углов ϑ , не слишком близких к $\pi/2$, для подавляющего большинства экситонов, находящихся в тепловом равновесии с решеткой, $k \cos \vartheta \gg \mu_{\text{экс}} v_0 / \hbar$ и, следовательно,

$$q = \mp k \cos \vartheta \pm \sqrt{k^2 \cos^2 \vartheta - (3\mu_{\text{экс}} \Delta E / 2\hbar^2)}.$$

Для того чтобы возбуждение не могло иметь места, необходимо, чтобы выражение, стоящее под знаком радикала, было отрицательным, т. е.

$$\frac{8}{3} \frac{x^2 \hbar^2 \varepsilon}{\mu e^4} = \gamma \leq 1. \quad (7)$$

Для подавляющего числа экситонов мы можем в этом выражении заменить $\varepsilon \approx k_0 T$. Тогда критерий применимости теории имеет вид

$$\bar{\gamma} = \frac{8}{3} \frac{x^2 \hbar^2 k_0 T}{\mu e^4} \leq 1. \quad (7a)$$

Если $\mu_1 = \mu_2 = m_e$ и $x = 15$, то $\bar{\gamma} = k_0 T / 0,023 \text{ eV}$, откуда видно, что в этом случае теория применима только при температурах, ниже комнатной.

Рассматривая такие столкновения экситона с фононом, при которых не происходит возбуждения (диссоциации) экситона, мы должны в (6) положить $\Delta E = 0$, тогда

$$q = \mp 2k \cos \vartheta \pm 2\mu_{\text{экс}} v_0 / \hbar.$$

Если мы опять пренебрежем членом $2\mu_{\text{экс}} v_0 / \hbar$, то

$$\cos \vartheta = \mp q / 2k, \quad (8)$$

где верхний знак относится к поглощению, а нижний к испусканию фонона. Из (8) видно, что с экситоном, в основном, взаимодействуют фононы с волновым вектором $\mathbf{q} \approx \mathbf{k}$. Так как по своему определению q положительно, то из (8) следует, что волновой вектор фононов может изменяться в пределах от $q_{\text{мин}} = 0$ до $q_{\text{макс}} = 2k$.

Вероятность перехода экситона $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ при поглощении и испускании фонона

Для определения вероятности перехода экситона из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ при его столкновении с фононом возьмем в качестве энергии возмущения деформационный потенциал Бардина и Шокли [11]

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_1 \Delta(\mathbf{r}_1) - C_2 \Delta(\mathbf{r}_2). \quad (9)$$

Здесь C_1 и C_2 — постоянные, равные по порядку величины атомной энергии, т. е. $1-10 \text{ eV}$, а $\Delta(\mathbf{r}) = \text{div } \mathbf{u}$ — относительное сжатие, где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ — смещение данной точки изотропного континуума. Будем считать $C_1 > 0$ и $C_2 > 0$, причем, вообще говоря, $C_1 \neq C_2$.

Рассмотрим упругую гармоническую волну (фонон)

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e_{qj} [a_{qj} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r})} + a_{qj}^* e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r})}]. \quad (10)$$

Здесь N — число атомов основной области кристалла, e_{qj} — вектор поляризации, a_{qj} , a_{qj}^* — нормальные координаты (амплитуды) колебания.

Подставляя (10) в (9), переходя от координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ к $\vec{\rho}$ и $\mathbf{R}$, получим

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U_p(\vec{\rho}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} a_{qj} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R})} \left[C_1 \exp \left\{ i \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} (\mathbf{q}\vec{\rho}) \right\} - C_2 \exp \left\{ - \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} (\mathbf{q}\vec{\rho}) \right\} \right] + \text{компл. сопр.}, \quad (11)$$

где уже использовано то обстоятельство, что с экситоном взаимодействует только продольная упругая волна. Невозмущенная волновая функция кристалла в целом имеет вид

$$\Psi(\mathbf{k}, N_q) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R})} \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\text{экс}}^3}} e^{-\rho/a_{\text{экс}}} \prod_q \psi_{N_q}(a_q), \quad (12)$$

где $\psi_{N_q}(a_q)$ — осцилляторные волновые функции нормальных колебаний кристалла (N_q — квантовое число осциллятора с частотой $\omega_q = v_0 q$).

Матричный элемент перехода

$$M_{kk'} = \int \Psi^*(\mathbf{k}', N'_q) U_p(\vec{\rho}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{k}, N_q) d\mathbf{a}_q d\mathbf{R} d\vec{\rho}. \quad (13)$$

Интегрирование по $d\mathbf{a}_q$ и $d\mathbf{R}$ дает

$$(a_q)_{N_q-1, N_q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q} N_q}; \quad (14)$$

$$(a_q^*)_{N_q+1, N_q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q} (N_q + 1)};$$

$$\frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k} \pm \mathbf{q} - \mathbf{k}', \mathbf{R})} d\mathbf{R} = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{k}' \neq \mathbf{k} \pm \mathbf{q}. \end{cases} \quad (15)$$

Здесь M — масса атома кристалла. Очевидно, что (15) выражает закон сохранения количества движения (5) при столкновении экситона с фононом.

При интегрировании по $d\vec{\rho}$ в (13) появляются интегралы вида

$$I = \frac{1}{\pi a_{\text{экс}}^3} \int \exp \left\{ \pm i \frac{\mu_{1,2}}{\mu_1 + \mu_2} (\mathbf{q}\vec{\rho}) \right\} \exp \left\{ - \frac{2\rho}{a_{\text{экс}}} \right\} d\vec{\rho} = \frac{1}{\pi a_{\text{экс}}^3} \int \exp \{ i(\mathbf{q}_1 \vec{\rho}) \} \exp \left\{ - \frac{2\rho}{a_{\text{экс}}} \right\} \rho^2 d\rho d\Omega, \quad (16)$$

где $\mathbf{q}_1 = \pm \frac{\mu_{1,2}}{\mu_1 + \mu_2} \mathbf{q}$ и $d\Omega$ — элемент телесного угла.

При интегрировании по $d\rho$ функция $\rho^2 \exp \{ -2\rho/a_{\text{экс}} \}$ имеет максимум при $\rho = a_{\text{экс}}$, поэтому желательно оценить величину

$$|q_1 a_{\text{экс}}| = \frac{\mu_{1,2}}{\mu_1 + \mu_2} q \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\mu_{1,2}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2}} \sqrt{\gamma}, \quad (17)$$

где использовано то обстоятельство, что с экситонами, в основном взаимодействуют фононы с $q \approx k$.

Выражение (17) показывает, что в пределах применимости теории ($\gamma \leq 1$) величина $|q_1 a_{\text{экс}}|$ — порядка единицы. Очевидно, что она может равняться и 2—3, в зависимости от соотношения между μ_1 и μ_2 — эффективными массами электрона и дырки, поэтому в общем случае нельзя считать $|q_1 a_{\text{экс}}| \ll 1$. Если $q_1 a_{\text{экс}} \ll 1$, что не противоречит условиям применимости теории, то $I = 1$ и матричный элемент $M_{kk'}$ имеет тот же вид, что и для электрона и дырки в отдельности. Легко видеть, что в этом случае длина свободного пробега экситона равна

$$l = \frac{\pi M v_0^2 \hbar^4}{\Omega_0 \mu_{\text{экс}}^2 (C_1 - C_2)^2 k_0 T} = l_0, \quad (18)$$

где Ω_0 — объем кристаллической ячейки. Это выражение аналогично выражению для длины свободного пробега электрона (дырки) [12], с той только разницей, что вместо μ_1 (μ_2) и C_1 (C_2) у нас стоит $\mu_{\text{экс}} = \mu_1 + \mu_2$ и $C_1 - C_2$. Очевидно, что $q_1 a_{\text{экс}} \ll 1$ реализуется для подавляющего большинства экситонов при $\gamma \ll 1$, т. е. при низких температурах и малых диэлектрических постоянных ϵ .

Выполняя интегрирование в (16), получим

$$I = [1 + \beta_{1,2}^2 q^2]^{-2}, \quad (19)$$

где

$$\beta_1 = \frac{1}{4} \frac{\kappa \hbar^2}{\mu_1 e^2} = \left[\frac{\mu_2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \right] a_{\text{экс}}, \quad (19a)$$

и аналогично β_2 . Таким образом $\beta_{1,2}$ по порядку величины равны $a_{\text{экс}}$. В результате вероятности перехода экситона, связанные с поглощением или испусканием фонона, содержат множитель

$$\begin{aligned} \Phi(q) &= \left\{ \frac{C_1}{[1 + \beta_1^2 q^2]^2} - \frac{C_2}{[1 + \beta_2^2 q^2]^2} \right\}^2 = \\ &= \frac{C_1^2}{[1 + \beta_1^2 q^2]^4} + \frac{C_2^2}{[1 + \beta_2^2 q^2]^4} - \frac{2C_1 C_2}{[1 + \beta_1^2 q^2]^2 [1 + \beta_2^2 q^2]^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Вычисляя обычным методом [13], получим для вероятностей перехода, связанных с поглощением и испусканием фонона, выражения

$$W_{kk'}^+ = \pi \frac{\Phi(q) q}{NM v_0} N_q \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar v_0 q); \quad (21)$$

$$W_{kk'}^- = \pi \frac{\Phi(q) q}{NM v_0} (N_q + 1) \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar v_0 q), \quad (21a)$$

где δ — дельта-функция, выражающая закон сохранения энергии при столкновении.

Длина свободного пробега экситона

При высоких температурах (в нашем случае — превосходящих несколько градусов Кельвина) время релаксации τ может быть вычислено по формуле [14]

$$\frac{1}{\tau} = - \sum_q \frac{\Delta \epsilon_x(q)}{\hbar v_x} [W_{kk'}^+ + W_{kk'}^-], \quad (22)$$

где $\Delta k_x = k'_x - k_x$ — изменение составляющей волнового вектора экситона при столкновении.

Заменим в (21) N_q на среднее число фононов в равновесии. По формуле Планка имеем

$$\bar{N}_q = [\exp(\hbar v_0 q / k_0 T) - 1]^{-1}. \quad (23)$$

Учитывая, что для фононов, взаимодействующих, в основном, с экситонами, $\hbar v_0 q / k_0 T \approx \hbar v_0 k / k_0 T \ll 1$, получим

$$\bar{N}_q \approx \bar{N}_q + 1 \approx k_0 T / \hbar v_0 q. \quad (24)$$

Заменяя в (22) суммирование интегрированием в полярных координатах с полярной осью, совпадающей с k , получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & - \frac{\pi k_0 T}{NM v_0^2 \hbar} \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{\Delta k_x}{k_x} \Phi(q) [\delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar v_0 q) + \\ & + \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + \hbar v_0 q)] q^2 dq \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \quad (25)$$

Интегрирование по φ , от которого зависит только $\Delta k_x / k_x$, дает

$$\int_0^{2\pi} \frac{\Delta k_x}{k_x} d\varphi = -2\pi q^2 / 2k^2. \quad (26)$$

Интегрирование по ϑ уничтожает δ -функции и дает вместо каждой из них множитель $\mu_{\text{экс}} / \hbar^2 k q$. Таким образом длина свободного пробега экситона $l = \tau v = \tau \hbar k / \mu_{\text{экс}}$ равна

$$\frac{1}{l} = \frac{\Omega_0 \mu_{\text{экс}}^2 (C_1 - C_2)^2 k_0 T}{\pi M v_0^2 \hbar^4} \frac{1}{4k^4} \int_0^{2\hbar} \frac{\Phi(q)}{(C_1 - C_2)^2} q^3 dq. \quad (27)$$

Рассмотрим сначала частный случай, когда $\mu_1 = \mu_2 = \mu^*$; тогда

$$\Phi(q) = (C_1 - C_2)^2 / [1 + \beta^2 q^2]^4, \quad (20a)$$

где

$$\beta = 1/4 \alpha_{\text{экс}}.$$

Подставляя это значение $\Phi(q)$ в (27) и производя интегрирование, получим

$$l = \frac{\pi M \tau_0^2 \hbar^4}{\Omega_0 \mu_{\text{экс}}^2 (C_1 - C_2)^2 k_0 T} \frac{(1 + \hbar \varepsilon)^3}{1 + 1/3 \hbar \varepsilon}, \quad (18a)$$

где $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2\mu_{\text{экс}}$ — энергия экситона, а $b = [\mu^* e^4 / 4\pi^2 \hbar^2]^{-1}$. Легко видеть, что для выполнения критерия (7) необходимо, чтобы $\varepsilon \leq 0,75/b$. Из (18a) видно, что в рассматриваемом частном случае длина свободного пробега экситона монотонно зависит от энергии. При малых значениях энергии ε численное значение l определяется выражением (18). При максимальном значении $\varepsilon_{\text{макс}} = 0,75/b$ численное значение l в 4,3 раза больше.

В общем случае простое вычисление дает

$$\begin{aligned} \frac{1}{4k^4} \int_0^{2\hbar} \frac{\Phi(q)}{(C_1 - C_2)^2} q^3 dq = & \left(\frac{C_1}{C_1 - C_2} \right)^2 \frac{1 + 1/3 \hbar \varepsilon}{(1 + b_1 \varepsilon)^3} + \left(\frac{C_2}{C_1 - C_2} \right)^2 \frac{1 + 1/3 \hbar \varepsilon}{(1 + b_2 \varepsilon)^3} - \\ & - \frac{2C_1 C_2}{(C_1 - C_2)^3} \frac{2}{(b_1 - b_2)^2 \varepsilon^2} \left[\frac{b_1 + b_2}{b_1 - b_2} \ln \frac{1 + b_1 \varepsilon}{1 + b_2 \varepsilon} - \frac{b_1 \varepsilon + \hbar \varepsilon + 2b_1 b_2 \varepsilon^2}{(1 + b_1 \varepsilon)(1 + b_2 \varepsilon)} \right], \end{aligned} \quad (28)$$

где ε — энергия экситона и

$$b_1 = \left(\frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} \frac{\mu_1 e^4}{2\hbar^2 \kappa^2} \right)^{-1}, \quad b_2 = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \frac{\mu_2 e^4}{2\hbar^2 \kappa^2} \right)^{-1} \quad (29)$$

— коэффициенты, с размерностью обратной энергии и по порядку величины равные внутренней энергии экситона.

Представляется целесообразным формулу (27) записать в виде

$$l = \frac{\pi M v_0^2 \hbar^4}{\Omega_0 (\mu_1 + \mu_2)^2 (C_1 - C_2)^2 k_0 T} F(z; s, g) = l_0 F \quad (30)$$

где

$$z = b_2 \varepsilon, \quad s = C_1 / (C_1 - C_2), \quad g = \mu_2 / \mu_1 \quad (30a)$$

и

$$\frac{1}{F(z; s, g)} = s^2 \frac{1 + \frac{1}{3} g^2 z}{(1 + g^2 z)^3} + (s - 1)^2 \frac{1 + \frac{1}{3} z}{(1 + z)^3} - \\ - 2s(s - 1) \frac{2}{(g^2 - 1)^2 z^2} \left[\frac{g^2 + 1}{g^2 - 1} \ln \frac{1 + g^2 z}{1 + z} - \frac{(g^2 + 1)z + 2g^2 z^2}{(1 + z)(1 + g^2 z)} \right]. \quad (30b)$$

Следует отметить, что $z = b_2 \varepsilon = \frac{3}{4} (\mu_1 / \mu_2) \gamma \approx \gamma / g$, но $\gamma \leq 1$, поэтому

$$0 \leq z \leq 1/g. \quad (30в)$$

Легко видеть, что при $z \rightarrow 0$ функция F стремится к единице при всех значениях s , т. е. (30) переходит в (18).

Из формулы (30) мы видим, что длина свободного пробега экситона, так же как и электрона (дырки), обратно пропорциональна абсолютной температуре. С другой стороны, длина свободного пробега экситона, в противоположность электрону (дырке), зависит от энергии.

Так как задача совершенно симметрична относительно электрона и дырки, то мы будем рассматривать только случай $g > 1$, который соответствует физически более вероятному предположению, что эффективная масса дырки μ_2 больше эффективной массы электрона μ_1 . Повидимому, $C_1 > C_2$, так как можно думать, что при заданном относительном изменении объема кристалла смещение нижнего края зоны проводимости больше, чем смещение верхнего края валентной зоны.

Для того чтобы получить наглядное представление о поведении функции $F(z; s, g)$ в зависимости от ее аргументов, были построены графики зависимости $F(z)$ при различных значениях g и s . На рис. 1 представлена зависимость $F(z)$ при $g = 3$ для различных значений s , от единицы ($C_2 = 0$) до бесконечности ($C_1 = C_2$). На рис. 2 представлена та же зависимость при $g = 9$.

В случае $s = 1$ ($C_2 = 0$) функция

$$F(z) = (1 + g^2 z)^3 / (1 + \frac{1}{3} g^2 z).$$

Если $C_1 = C_2 = C$ и, следовательно, $s = \infty$, то

$$\frac{(C_1 - C_2)^2}{F(z)} = C^2 \left\{ \frac{1 + \frac{1}{3} g^2 z}{(1 + g^2 z)^3} + \frac{1 + \frac{1}{3} z}{(1 + z)^3} - \right. \\ \left. - \frac{4}{(g^2 - 1)^2 z^2} \left[\frac{g^2 + 1}{g^2 - 1} \ln \frac{1 + g^2 z}{1 + z} - \frac{(g^2 + 1)z + 2g^2 z^2}{(1 + z)(1 + g^2 z)} \right] \right\},$$

и мы будем в этом случае под $F(z)$ понимать обратную величину фигурной скобки справа.

Переходя к обсуждению кривых на рисунках, следует иметь в виду, что ординаты кривых VI на рис. 1 и 2 увеличены в 10 раз, а ординаты кривых I и II на рис. 2 уменьшены в 10 раз. Кроме того,

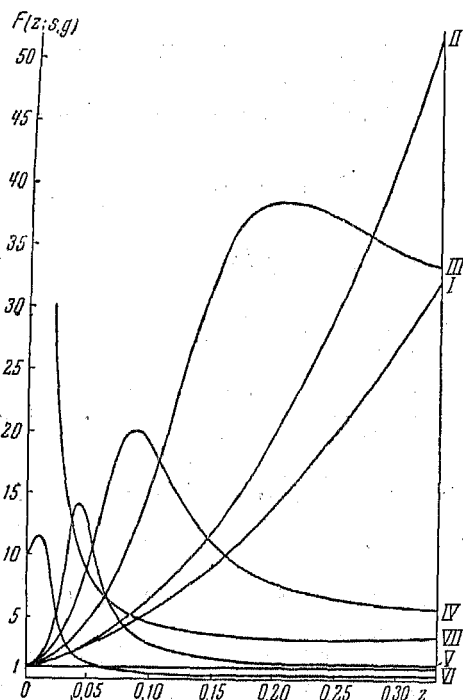


Рис. 1. $g=3$. I — $s=1$; $C_2=0$; II — $s=1,1$; $C_1=11C_2$; III — $s=1,5$; $C_1=3C_2$; IV — $s=2$; $C_1=2C_2$; V — $s=3$; $C_1=1,5C_2$; VI — $s=11$; $C_1=1,1C_2$; VII — $s=\infty$; $C_1=C_2$. Ординаты кривой VI увеличены в 10 раз

не очень мала, его длина свободного пробега

на рис. 2 не приведена кривая VII для $s=\infty$, так как она подобна кривой VII на рис. 1. Кривая VI на рис. 2 имеет для $z > 0,02$ значения порядка 0,014.

Если мы будем считать теперь l_0 заданным (т. е. заданной разность $C_1 - C_2$), то можно сделать ряд заключений о характере безразмерного множителя F , который при умножении на l_0 определяет длину свободного пробега экситона. Мы видим, что во всех случаях, когда C_1 — порядка C_2 , т. е. разность между ними порядка их самих (кривые III, IV, V), функция $F(z)$ в интервале энергии, при которой могут существовать экситоны, имеет максимум, увеличивающий длину свободного пробега (по отношению к l_0) в 10—40 раз. Чем больше C_1 по сравнению с C_2 , тем при больших значениях энергии экситона его длина свободного пробега имеет максимум. В тех случаях, когда C_1 мало отличается от C_2 (кривые VI) и энергия экситона

пробега в несколько десятков

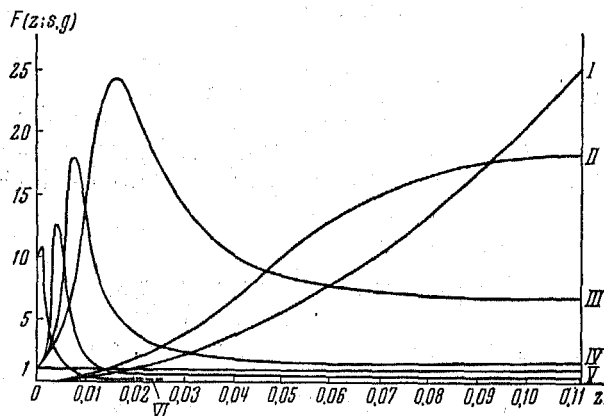


Рис. 2. $g=9$. Кривые I—VI определены при тех же значениях параметра s , что и на рис. 1. Ординаты кривых I и II уменьшены в 10 раз, а кривой VI — увеличены в 10 раз

Определим температуру T_m , соответствующую энергии $\varepsilon = k_0 T_m$ для которой F имеет максимум, для случая $g = \mu_2/\mu_1 = 3$ и $s=2$.

Полагая, например, $\kappa = 15$ и $\mu_2 = 2m_e$, получим $T_m = 96^\circ\text{K}$. Легко видеть, что для $g = 9$ максимумы F лежат, вообще говоря, при более низких температурах, порядка $10\text{--}20^\circ\text{K}$.

Мы видим, что характер зависимости длины свободного пробега экситона от энергии существенным образом связан с отношением эффективных масс дырки и электрона и констант взаимодействия C_1 и C_2 . Конечно, мы не можем делать точных количественных заключений о длине свободного пробега экситона, если нам не известны константы μ_1 , μ_2 , C_1 и C_2 . В этом отношении вопрос обстоит так же, как и в теории длины свободного пробега электрона (дырки).

Соответствующие вычисления для экситона в полярном кристалле будут опубликованы в ближайшее время.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 марта 1954 г.

Литература

- [1] Я. И. Френкель. Phys. Rev., 37, 17, 1276, 1931.— [2] Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 6, 647, 1936.— [3] И. М. Дыкман и С. И. Пекар. Тр. Ин-та физики АН УССР, 3, 92, 1952.— [4] J. C. Slater a. W. Shockley. Phys. Rev., 50, 705, 1936. W. R. Heller a. A. Marcus. Phys. Rev., 84, 809, 1951.— [5] G. N. Wannier. Phys. Rev., 52, 191, 1937.— [6] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.— [7] В. П. Жузе и С. М. Рывкин. Изв. АН СССР, серия физич., 16, 93, 1952.— [8] L. Arker a. E. Taft. Phys. Rev., 72, 964, 1950; 81, 698, 191; 82, 814, 1951.— [9] Е. Ф. Гросс и Н. А. Карпов. ДАН СССР, 84, 471, 1952.— [10] P. Leurgans a. J. Bardeen. Phys. Rev., 87, 200, 1952.— [11] J. Bardeen a. W. Shockley. Phys. Rev., 80, 72, 1950.— [12] Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич. Усп. физ. наук, 24, 21, 1940.— [13] Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов, ГИТТЛ, 1938, стр. 184.— [14] H. Fröhlich. Proc. Roy. Soc. 160, 230, 1937.

ПРОТОННАЯ КОМПОНЕНТА КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫСОТЕ 3200 м НАД УРОВНЕМ МОРЯ

Н. М. Кочарян

Получен импульсный спектр протонов в области импульсов $0,4 \leq p \leq 2$ BeV/c на высоте 3200 м над уровнем моря. Определены пробеги поглощения потока протонов в воздухе и свинце. Исследован спектр рождения протонов в свинце.

1. Описание установки

Настоящие измерения проводились с использованием двух вариантов магнитного спектрометра. Первый вариант спектрометра подробно описан в работе [1]. Здесь мы дадим краткое описание второго варианта спектрометра, обеспечивающего большую точность.

Импульсы частиц измерялись в поле электромагнита с напряженностью 5800 Ое. Длина поля по вертикали равнялась 80 см, при ширине поля 20 см и зазоре 10 см (рис. 1). Число координатных рядов счетчиков, определяющих радиус кривизны траектории частицы, равнялось четырем: K_1 , K_2 , K_3 и K_4 . По отметкам рядов K_1 , K_3 и K_4 определялся радиус кривизны, а ряд K_2 служил для контроля точности такого определения. Для более точного определения координат частицы счетчики в этих рядах были расположены в два слоя [2]. В координатных рядах применялись счетчики длиной 10 см с внутренним диаметром $d=4,6$ мм. С точки зрения точности определения координат частицы такое двуслойное расположение эквивалентно применению счетчиков с диаметром в $1/3 d = 1,53$ мм, расположенных в один слой. Для уменьшения погрешности в измерении координат, вызванной многократным рассеянием частиц, счетчики в рядах K_2 и K_3 были изготовлены из алюминия. Остальные счетчики имели медный катод.

Чтобы исключить из изучаемого потока частиц те, которые при прохождении через поле задевали полюсы магнита, на полюсах, на расстоянии 3 см друг от друга, как это показано на рис. 1, были расставлены счетчики диаметром в 1 см. Над магнитом были расположены две свинцовые пластинки Π и Π' толщиной 5 и 1 см (с общей толщиной 68 г/см²). Некоторую часть измерений мы проводили при отсутствии свинца над установкой.

Ниже магнитного поля между поглотителями были расставлены семь рядов медных счетчиков, причем каждый ряд состоял из двух слоев, как это показано на рис. 1. Между счетчиками были расположены шесть поглотителей Π_1 , Π_2 , Π_3 , Π_4 , Π_5 и Π_6 . Первый из них, свинцовый поглотитель Π_1 толщиной 4 см, был предназначен для поглощения электронов, идущих из воздуха, а остальные пять поглотителей были медными и соответственно имели толщину 1; 4,2; 1,8; 6 и 2 см. Таким образом суммарная толщина всех поглотителей составляла $0,28 \lambda_{Pb} + 1,23 \lambda_{Cu}$, где λ_{Pb} и λ_{Cu} — пробеги, соответствующие геометрическим сечениям взаимодействия для ядер свинца и меди, причем здесь предполагалось, что $\lambda_{Pb} = 160$ г/см² и $\lambda_{Cu} = 108$ г/см².

Все счетчики, за исключением счетчиков рядов K_{11} и T , в отдельности соединялись со своими неоновыми лампочками. Система сраба-

тывала только тогда, когда частица проходила через ряды счетчиков K_1 , K_3 и K_4 . При этом вспыхивали соответствующие неоновые лампочки, показывая, через какие именно счетчики проходила частица.

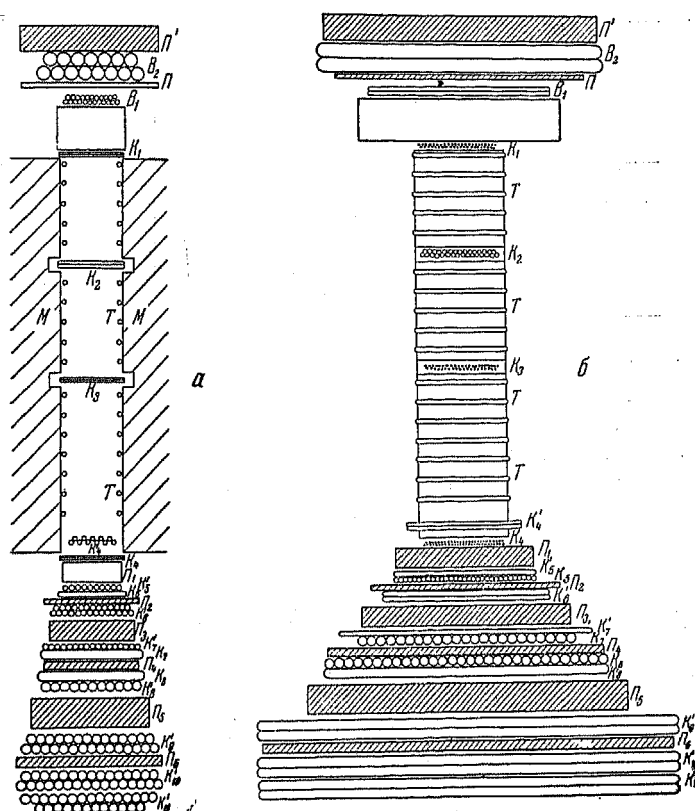


Рис. 1. Схема магнитного спектрометра: *а* — разрез установки в вертикальной плоскости, параллельной силовым линиям; *б* — разрез установки в вертикальной плоскости, перпендикулярной силовым линиям

Относительная средняя квадратичная погрешность в определении импульса частицы, обусловленная конечными размерами счетчиков и многократным рассеянием в стенках счетчиков, была равна

$$\sigma = \sqrt{(0,035p)^2 + \left(\frac{0,018}{\beta}\right)^2}. \quad (1)$$

где β — скорость частицы, измеренная в единицах скорости света, а p — импульс частицы в единицах BeV/c .

2. Импульсный спектр протонов

В измерениях, проведенных при помощи установки, описанной в работе [1], было зарегистрировано 6085 протонов с импульсами $p \geq 0,4 \text{ BeV}/c$, остановившихся в поглотителях. Суммарная толщина свинцовых и медных поглотителей в отношении ионизации эквивалентна $198 \text{ г}/\text{см}^2$.

Из остановившихся 6085 протонов 1740 имели импульсы $p \geq 1 \text{ BeV}/c$ и остановились в поглотителях вследствие ядерных столкновений. Распределение частиц по пробегам приведено в табл. 1.

Таблица 1

Распределение числа остановившихся протонов по пробегам

Пробег в г/см ²	Число остановившихся частиц		
	ионизационные	ядерные	всего
11,3 Pb $\leq R \leq$ 57 Pb	1867	901	2768
57 Pb $\leq R \leq$ 57 Pb + 22 Cu	636	473	1109
57 Pb + 22 Cu $\leq R \leq$ 57 Pb + 48,4 Cu	480	415	895
57 Pb + 48,4 Cu $\leq R \leq$ 57 Pb + 101,7 Cu	661	652	313

В каждом интервале пробегов, приведенных в табл. 1, протоны и мезоны спектрально хорошо разделялись. Поэтому мы имели возможность построить импульсный спектр остановившихся в поглотителях протонов. Однако этот спектр не представляет собой истинный спектр вертикального потока протонов в воздухе. Для получения истинного спектра необходимо ординаты наблюдаемого дифференциального спектра протонов разделить на вероятность остановки частиц в системе поглотителей. Обозначим эту вероятность через w . Здесь под w подразумевается вероятность ядерного взаимодействия протонов с $p \gg 1$ BeV/c, при котором все частицы, исходящие из звезды, погибают в поглотителях, т. е. когда прохождение протона через магнитное поле не сопровождается загоранием счетчиков в ряду, расположенном под самым нижним поглотителем. Вероятность w является функцией от энергии частиц.

Так как протоны с импульсами $p \leq 1$ BeV/c обязательно останавливались в поглотителях из-за ионизационных потерь, то очевидно, что для этой области импульсов $w = 1$. Таким образом в области $p \leq 1$ BeV/c наблюдаемый спектр в точности совпадает с истинным спектром.

Для нахождения вероятности остановки w при $p > 1$ BeV/c мы произвели тщательный анализ ядерных ливней, вызванных протонами в поглотителях, расположенных под магнитом. Этот анализ привел нас к заключению, что в значительном большинстве случаев проникающие ливни вызывались протонами с $p > 3$ BeV/c. Здесь под проникающими ливнями подразумеваются случаи, сопровождающиеся кратным зажиганием счетчиков в каком-либо ряду между поглотителями, при которых, по крайней мере, один из продуктов звезды проходит через один или большее число поглотителей, расположенных под этим рядом счетчиков. При импульсах же $p \leq 2$ BeV/c редко наблюдались кратные зажигания в рядах счетчиков. Это означает, что все продукты звезды, образованные в поглотителе, являлись мало энергичными и потому поглощались в том же поглотителе, где они образовались. Правда, при этих импульсах иногда наблюдались кратные зажигания счетчиков в каком-либо ряду, однако в таких случаях почти всегда все продукты звезды поглощались в следующем поглотителе. Следовательно, с большой точностью можно утверждать, что частицы с импульсами $p \leq 2$ BeV/c не способны в заметном количестве образовать быстрые вторичные частицы, которые могли бы выйти из всех поглотителей, и поэтому в значительном большинстве случаев сам протон и вторичные частицы, вызванные им, поглощаются веществом. Исходя из этого, можно утверждать, что число протонов с импульсами $1 \leq p \leq 2$ BeV/c, неионизационно остановившихся в по-

глутителях, равно полному числу звезд, вызванных частицами в этой области импульсов. Здесь под «звездой» подразумевается акт неупругого взаимодействия в поглотителе, при котором из ядра вылетает более одной частицы. Отсюда следует, что в области импульсов $1 \leq p \leq 2 \text{ BeV/c}$ вероятность остановки w совпадает с вероятностью ядерного взаимодействия, так как при этих импульсах практически все протоны, претерпевшие неупругие ядерные взаимодействия, останавливаются в поглотителях вместе со вторичными продуктами. Следовательно, для области импульсов $1 \leq p \leq 2 \text{ BeV/c}$

$$w = 1 - e^{-x_0/\lambda}, \quad (2)$$

где x_0 — суммарная толщина поглотителей, а λ — пробег для неупругого ядерного взаимодействия.

Лабораторные опыты по рассеянию быстрых нейтронов [3] показывают, что при сравнительно низких энергиях частиц, порядка нескольких десятков MeV, пробег неупругого ядерного взаимодействия λ_a с ростом энергии возрастает. Сначала λ_a растет быстро, а затем все медленнее и медленнее и при энергиях около 200 MeV достигает постоянного значения, приблизительно равного $2\lambda_0$, где λ_0 — пробег взаимодействия, соответствующий геометрическому поперечному сечению ядер. Как показали недавние опыты по изучению ядерных взаимодействий протонов с энергией 2,2 BeV [4,5], это постоянство пробега ядерного взаимодействия сохраняется вплоть до указанных энергий. Таким образом для интересующей нас области импульсов $1 \leq p \leq 2 \text{ BeV/c}$ величина пробега λ_a примерно равна $2\lambda_0$, и вероятность остановки равна

$$w = 1 - e^{-x_0/2\lambda_0} = 0,48. \quad (3)$$

На основании вышеизложенного мы можем утверждать, что определение вида истинного дифференциального спектра протонов по наблюдаемым числам протонов, остановившихся в поглотителях, возможно распространить до импульсов порядка 2 BeV/c. Для импульсов $p \geq 2 \text{ BeV/c}$ вероятность w не будет иметь простого вида (3).

На рис. 2 приведен дифференциальный импульсный спектр протонов в двойном логарифмическом масштабе. По оси абсцисс отложены импульсы в BeV/c, а по оси ординат интенсивность воздушного вертикального потока протонов на единицу интервала импульсов. Кружочками обозначены точки, полученные в вышеописанном эксперименте. На этом же рисунке приведены результаты, полученные во втором варианте измерений (черные точки). Как видно из рисунка, дифференциальный спектр в области импульсов $1,2 \leq p \leq 2 \text{ BeV/c}$ аппроксимируется степенной функцией вида

$$N(p) dp = \frac{a}{p^r} dp \quad (4)$$

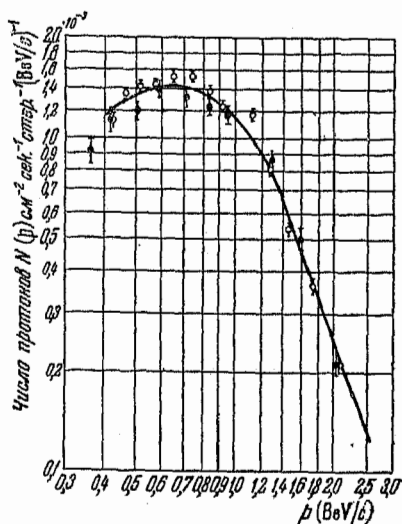


Рис. 2. Импульсный спектр вертикального воздушного потока протонов на высоте 3200 м над уровнем моря

с $\gamma = 2,65 \pm 0,23$ и $\alpha = (1,46 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$; p измеряется в BeV/c . При меньших импульсах $p \leq 1,2 \text{ BeV}/c$ наклон кривой непрерывно уменьшается и при $p \approx 0,7 \text{ BeV}/c$ становится равным нулю.

Интенсивность вертикального потока протонов в области импульсов $0,4 \leq p \leq 1 \text{ BeV}/c$ равна $J_0 = (0,806 \pm 0,012) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1}$, для области $1,00 \leq p \leq 2 \text{ BeV}/c$, $J_0 = (0,606 \pm 0,013) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1}$ и, наконец, для $p \geq 2 \text{ BeV}/c$, $J_0 = 0,281 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1}$.

Для уточнения полученных выше результатов относительно спектра протонов были произведены повторные измерения при помощи прибора, описанного в разделе 1, где импульсы частиц определялись более точно. За 267 час. была зарегистрирована 1581 частица с импульсами $p \geq 0,35 \text{ BeV}/c$. Из общего числа остановившихся в поглотителях частиц 492 имели импульсы $p \geq 1,11 \text{ BeV}/c$ и остановились в поглотителях благодаря ядерным столкновениям. В пределах ошибок измерений результаты обоих наблюдений согласуются между собою.

Насколько нам известно, не имеется таких работ, в которых производилось бы достаточно тщательное и подробное исследование протонной компоненты космического излучения в воздухе на высоте гор. В работе [6] при помощи камеры Вильсона авторами сделана попытка определения спектра протонов. Однако в этом спектре отсутствует та область импульсов ($p \geq 1,2 \text{ BeV}/c$), для которых нами утверждается степенной закон убывания числа частиц с показателем $\gamma = 2,65$. В цитированной работе частицы идентифицировались по их ионизации, и поэтому (как это подчеркивается самими авторами) при $p \geq 0,5 \text{ BeV}/c$ трудно было произвести однозначное отделение протонов и мезонов друг от друга. По этой причине вид спектра сильно искажен. Так, в указанной работе максимум дифференциального спектра находится при $p \approx 0,4 \text{ BeV}/c$, а при импульсах больше данного спектр является падающим, тогда как в найденном нами спектре максимум находится при $p \approx 0,7 \text{ BeV}/c$, и убывание числа частиц с ростом импульса наблюдается начиная с $p \approx 0,8 \text{ BeV}/c$.

Спектр протонов на высоте гор (а именно, на высоте 3400 м над уровнем моря) более подробно был исследован в работе [7]. Спектр был вычислен путем анализа положительного избытка жесткой компоненты космического излучения. В области $p \geq 2 \text{ BeV}/c$ спектр описывается степенным законом с показателем $\gamma = 2,5 \pm 0,5$. Хотя общий вид спектра согласуется с нашим, однако приведенная в [7] интенсивность протонов приблизительно в полтора раза больше найденной нами. Возможно, что причина расхождения состоит в недостаточной точности метода, примененного в цитированной работе. Следует отметить, что интенсивность потока протонов, вычисленная в работе [7] из экспериментальных данных работы [8], хорошо согласуется с интенсивностью, найденной нами.

Теперь вычислим глобальную интенсивность протонов с $p > 1 \text{ BeV}/c$. Глобальная интенсивность для таких частиц равна

$$I = 2\pi \int_0^{\pi/2} J(\theta) \sin \theta d\theta = 2\pi J_0 \int_0^{\pi/2} \exp \left[\frac{x}{z} (1 - \sec \theta) \right] \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где J_0 — интенсивность вертикального потока протонов. Выше мы имели $J_0 = 0,887 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1}$. Из углового распределения протонов в работе [8] мы имели $L = 120 \text{ г}/\text{см}^2$. Подставляя эти значения в (5), получаем

$$I = 0,69 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

3. Пробег поглощения потока протонов в воздухе

Сравнение данных об интенсивностях протонов на разных высотах с результатами наших наблюдений, относящихся к высоте 3200 м, позволяет определить пробег поглощения протонной компоненты в воздухе. Здесь под пробегом поглощения подразумевается обратная величина коэффициента поглощения потока протонов с энергией больше заданной. В приведенном определении, конечно, предполагается, что поглощение частиц происходит по экспоненциальному закону

$$n(p, s_2) = n(p, s_1) e^{-(s_2 - s_1)/L}, \quad (6)$$

где $n(p, s_1)$ и $n(p, s_2)$ — вертикальные интенсивности потока протонов с импульсами больше заданного p , соответственно на глубинах s_1 и s_2 , отсчитываемых от верхней границы атмосферы; L — пробег поглощения вертикального потока протонов с импульсами больше p .

Решая (6) относительно L , находим

$$L = \frac{s_2 - s_1}{\ln n(p, s_1) - \ln n(p, s_2)}. \quad (7)$$

Так как интегральные спектры на глубинах s_1 и s_2 соответственно имеют вид

$$n(p, s_1) = \frac{a_1}{\gamma_1 - 1} p^{1-\gamma_1}; \quad n(p, s_2) = \frac{a_2}{\gamma_2 - 1} p^{1-\gamma_2}, \quad (8)$$

то (6) можно переписать так:

$$L = \frac{s_2 - s_1}{\ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_1 - 1} \right) + (\gamma_2 - \gamma_1) \ln p}. \quad (9)$$

Наряду с пробегом поглощения имеет смысл говорить и о дифференциальном пробеге поглощения потока протонов (нуклонов). Под этим пробегом мы подразумеваем величину, определяемую уравнением

$$l = \frac{s_2 - s_1}{\ln N(p, s_1) - \ln N(p, s_2)}, \quad (10)$$

где $N(p, s_1)$ и $N(p, s_2)$ — ординаты импульсных дифференциальных спектров на глубинах s_1 и s_2 .

Согласно работе [9], ординаты дифференциального спектра протонов на уровне моря при импульсах $0,59 \leq p \leq 0,77 \text{ BeV}/c$ и $0,77 \leq p \leq 0,93 \text{ BeV}/c$ соответственно равны $N(p, 1030) = (0,91 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$ и $(1,21 \pm 0,23) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1} (\text{BeV}/c)^{-1}$. На глубине же $s = 705 \text{ г}/\text{см}^2$ ординаты, соответствующие этим же импульсам, равны $N(p, 705) = (1,52 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ и $(1,38 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1} (\text{BeV}/c)^{-1}$. Подставляя эти значения ординат в (10), находим

$$l(p) = \begin{cases} (116 \pm 9) \text{ г}/\text{см}^2 & \text{при } p \approx 0,7 \text{ BeV}/c, \\ (133 \pm 10) \text{ г}/\text{см}^2 & \text{при } p \approx 0,85 \text{ BeV}/c. \end{cases} \quad (11)$$

В работе [9] измерялась интенсивность протонов и на высоте 2750 м (глубина $s = 750 \text{ г}/\text{см}^2$). Для тех же интервалов импульсов $0,59 \leq p \leq 0,77 \text{ BeV}/c$ и $0,77 \leq p \leq 0,93 \text{ BeV}/c$ в [9] найдено соответственно $N(p, 750) = (0,96 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$ и $(0,79 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \text{ стерад}^{-1} (\text{BeV}/c)^{-1}$.

Сравним эти интенсивности с нашими данными. Согласно (11) для $s = 750 \text{ г}/\text{см}^2$, имеем

$$N(p, 750) = N(p, 705) e^{-x/L} = \begin{cases} (1,05 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} & \text{при } p = 0,68 \text{ BeV/c,} \\ (1,00 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} & \text{при } p = 0,85 \text{ BeV/c,} \end{cases}$$

где $x = 750 - 705 = 45 \text{ г/см}^2$.

Как мы видим, в пределах ошибок экспериментов наши данные согласуются с данными работы [9].

Спектр протонов на уровне моря измерялся также в работе [10]. В этой работе спектр определялся методом магнитного спектрометра. Ордината импульсного дифференциального спектра при $p = 0,7$, согласно этой работе, равна около $10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1} (\text{BeV/c})^{-1}$. Сравнение с нашим спектром дает

$$I(0,7) = 119 \text{ г/см}^2.$$

Ошибка в этом случае большая, так как в цитированной работе статистические ошибки в определении интенсивности протонов были значительны.

Теперь перейдем к определению пробега поглощения потока протонов и сравнению интегральных спектров (интенсивностей) протонов на различных глубинах в атмосфере. Согласно данным работы [10], интенсивность протонов с импульсами $p \gg 1 \text{ BeV/c}$ на уровне моря равна $0,55 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$. Для этой области импульсов на уровне 3200 м имеем $n(1,705) = (0,887 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$. Отсюда для пробега поглощения получаем $L = 118 \text{ г/см}^2$. Однако, повидимому, этот результат является заниженным. Действительно, в цитированной работе протоны с $p > 1,05 \text{ BeV/c}$ останавливались в свинцовых поглотителях благодаря ядерным взаимодействиям. Числа протонов в истинном потоке вычислялись делением числа остановившихся в поглотителях протонов на вероятность их поглощения $1 - e^{-x/L}$, причем для свинца принималось значение $L = 160 \text{ г/см}^2$. Согласно нашей методике обработки следовало бы для вероятности поглощения принимать значение $1 - e^{-x/320}$. Общая толщина поглотителей в этом эксперименте равнялась 226 г/см^2 . Отсюда для получения правильного значения интенсивности протонов с $p > 1 \text{ BeV/c}$ следует приведенное число $0,55 \cdot 10^{-4}$ умножить на $(1 - e^{-x/160}) / (1 - e^{-x/320}) = 1,5$.

Таким образом на уровне моря для интенсивности протонов с $p > 1 \text{ BeV/c}$ следует взять значение $0,83 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$. Отсюда для пробега поглощения получаем другую величину, равную $L = 137 \text{ г/см}^2$.

Представляет интерес сравнение интенсивности первичной компоненты с интенсивностью протонов на глубине $s = 705 \text{ г/см}^2$. Мы будем исходить из экспериментальных данных Вернова и сотрудников, которые, повидимому, являются наиболее достоверными [11]. Согласно Вернову дифференциальный энергетический спектр первичного излучения можно аппроксимировать степенным законом с показателем $\gamma = 2$. Число первичных частиц на широте 31° равно $1,8 \text{ частиц мин.}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ стерад.}^{-1}$. Минимальная энергия протонов на этой широте равна около $6,8 \text{ BeV}$. Та же самая энергия на геомагнитной широте 35° , где производились наши измерения, равна около $5,3 \text{ BeV}$. Отсюда мы можем вычислить интенсивность первичных частиц на широте 35° , т. е. число частиц с энергиями $E \geq 5,3 \text{ BeV}$ или с импульсами $p \geq 6,2 \text{ BeV/c}$. Это число оказывается равным $0,0383 \text{ частиц см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$. С другой стороны, предполагая, что вид спектра ($\gamma = 2,65$), установленного для $p < 2 \text{ BeV/c}$ на высоте 3200 м, остается неизменным и при больших импульсах, находим, что число протонов с импульсами $p \geq 6,2 \text{ BeV/c}$ равно $4,33 \cdot 10^{-6} \text{ частиц см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$.

Однако с интенсивностью первичного излучения, равной $0,038 \text{ частиц см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$, следует сравнивать на высоте 3200 м над

уровнем моря общее число нуклонов, т. е. удвоенное значение интенсивности вертикального потока протонов с импульсами $p \geq 6,2 \text{ BeV/c}$, равное $8,66 \cdot 10^{-5}$ частиц $\text{см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1}$. Из этого сравнения для пробега поглощения вертикального потока протонов с импульсами $p \geq 6,2 \text{ BeV/c}$ находим значение $L = 115 \text{ г/см}^2$.

4. Пробег поглощения потока протонов в свинце

При помощи второго варианта магнитного спектрометра, когда над магнитом находился свинец толщиной 68 г/см^2 , за 523 часа было зарегистрировано 2742 протона с импульсами $p \geq 0,35 \text{ BeV/c}$. Полученный спектр протонов под свинцом мы сравнивали с воздушным спектром протонов. Результаты этого сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Спектры протонов над и под свинцом толщиной 68 г/см^2 . Пробеги поглощения потока протонов в свинце

Импульсы BeV/c	$N_1(p) \cdot 10^3$	$N_2(p) \cdot 10^3$	$n_1(p) \cdot 10^3$	$n_2(p) \cdot 10^3$	$l(p)$	$L(p)$
0,502	1,15	0,740	1,59	1,17	154	222
0,587	1,22	0,744	1,49	1,11	137	230
0,707	1,22	0,786	1,34	1,02	155	252
0,828	1,16	0,830	1,05	0,824	204	280
0,977	1,05	0,798	0,884	0,701	247	293
1,14	0,99	0,764	0,713	0,576	258	318
1,30	0,85	0,673	0,574	0,463	290	316
1,57	0,504	0,411	0,419	0,338	333	316
2,04	0,212	0,172	0,273	0,220	325	315

Здесь $N_1(p)$ и $N_2(p)$ — ординаты дифференциальных спектров в воздухе и под свинцом, $n_1(p)$ и $n_2(p)$ — числа протонов в воздухе и под свинцом с импульсами, большими заданного. В последних двух столбцах вычислены дифференциальный l и интегральный L пробеги поглощения потока протонов в свинце, как функции от импульса.

Из табл. 2 видно, что с ростом импульса протонов пробег l растет. Также растет пробег поглощения L , и при $p \geq 1 \text{ BeV/c}$ принимает постоянное значение, равное

$$L = (315 \pm 49) \text{ г/см}^2. \quad (12)$$

Полученные значения пробега поглощения потока протонов в свинце трудно непосредственно сопоставлять со значениями, полученными другими авторами, так как измеренные ими пробеги поглощения имеют иной смысл.

Так, в работах [12-14] измерялся пробег поглощения N -компоненты космического излучения. В этих работах изучались электронно-ядерные ливни, ионизационные толчки, вызванные ядерно-активными частицами, звезды в фотопластинках. По данным этих работ пробег поглощения N -компоненты в свинце заметно (иногда в три раза) больше значения пробега взаимодействия λ_0 , соответствующего геометрическому поперечному сечению ядер свинца, тогда как найденные нами значения пробега поглощения потока протонов в полтора-два раза больше λ_0 .

Причина такого различия между пробегами поглощения потока протонов и потока N -компоненты заключается в том, что в плотном

веществе в N -компоненту наряду с нуклонами в заметном числе входят также мезоны и небольшое число дейтронов и более тяжелых частиц, которые приводят к увеличению пробега поглощения ядерно-активной компоненты космического излучения.

5. Спектр протонов, генерированных нейтронами в тонком слое свинца¹

Во втором варианте измерений свинец, стоящий над магнитом, состоял из двух слоев: верхнего слоя толщиной 5 см и нижнего 1 см. Между ними находился двойной слой счетчиков (рис. 1), кото-

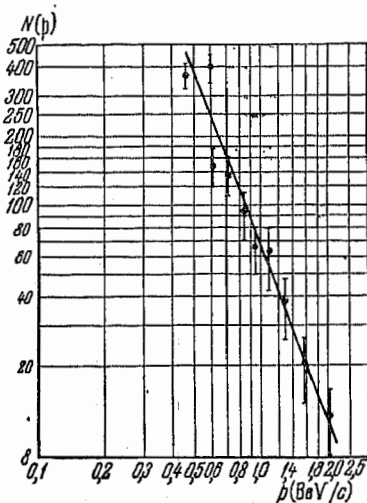


Рис. 3. Импульсный спектр протонов, генерированных нейтронами в свинце толщиной $11,3 \text{ г/см}^2$

рый с вероятностью, практически равной единице, регистрировал прохождение заряженной частицы через счетчики. Таким образом мы имели возможность выделить и изучить протоны и π -мезоны, образовавшиеся в тонком слое свинца толщиной $11,3 \text{ г/см}^2$.

За 523 часа было зарегистрировано 146 протонов, образовавшихся в свинце и остановившихся в поглотителях под магнитом. Из них 114 частиц имели импульсы $p \geq 0,35 \text{ BeV/c}$, а 17 протонов с импульсами $p \geq 1,13 \text{ BeV/c}$ остановились благодаря ядерным взаимодействиям. Для получения из наблюдаемого под свинцом спектра образовавшихся протонов истинного спектра рождения, необходимо учесть ионизационные потери энергии частиц в поглотителе, в котором они образовались. Эти ионизационные потери мы приблизительно учли, предполагая, что протоны образовались равно-

мерно по всей толщине свинцовой пластинки.

Обрабатывая экспериментальные данные так, как это описано в разделе 2, получаем кривую, приведенную на рис. 3. Из этого рисунка видно, что спектр рождения протонов можно аппроксимировать степенным законом

$$N(p) dp \sim p^{-\gamma} dp$$

с $\gamma = 2,55 \pm 0,3$.

Число протонов, имеющих импульсы $1,0 \leq p \leq 2,33 \text{ BeV/c}$, было равно 34. Предполагая, что вид найденного спектра рождения сохраняется и при $p \geq 2,33 \text{ BeV/c}$, находим, что число протонов с импульсами $p \geq 2,33 \text{ BeV/c}$ равно 12. Следовательно, число протонов с $p \geq 1 \text{ BeV/c}$ (430 MeV) равно 46. Отсюда мы можем вычислить число протонов с импульсами $p > 1 \text{ BeV/c}$, генерированных нейтронами в 1 г/см^2 свинца. Для этого необходимо число 46 разделить на $\omega t x k = 3,38 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{ стерад. сек. г/см}^2$, где $s = 140,8 \text{ см}^2$ — площадь ряда координатных счетчиков, $\omega = 0,0144 \text{ стерад.}$ — телесный угол установки, $t = 523 \text{ часа} = 1,88 \cdot 10^6 \text{ сек.}$ — продолжительность регистрации, $x = 11,3 \text{ г/см}^2$ — толщина слоя свинца, в котором образовались протоны, и $k = 0,78$ — эффективность регистрации установки.

¹ *Примечание при корректуре.* Спектр протонов, генерированных нейтронами в толстом слое свинца, был определен Дадаеяном и Мирзоном [17]

в целом. Однако полученное число относится к образованию протонов под 5 см свинца. Для получения интенсивности рождения протонов в 1 г/см² свинца на высоте 3200 м над уровнем моря в воздухе следует число 46 умножить также на множитель $e^{+1.3}$, где 315 — величина пробега поглощения потока протонов в свинце. В результате получаем

$$n = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ прот. см}^{-2} \text{ сек.}^{-1} \text{ стерад.}^{-1} (\text{г/см}^2)^{-1}.$$

Одновременно с протонами в поглотителях останавливались и π -мезоны, образованные в тонком слое свинца. За π -мезоны мы принимали все образовавшиеся частицы отрицательного знака заряда, а из положительно заряженных те, которые имели отклонения, превышающие отклонения протонов, остановившихся в тех же поглотителях. Во всех поглотителях в области спектра отклонений, превышающих отклонения остановившихся протонов, были зарегистрированы 17 отрицательных и 12 положительных π -мезонов. Отношение чисел отрицательных и положительных π -мезонов в этой области спектра, таким образом, приблизительно равно 1,5. В области отклонений протонов были наблюдаемы 3 отрицательных мезона. Предполагая, что приведенное отношение чисел отрицательных и положительных π -мезонов имеет такую же величину и в области малых отклонений, находим, что число π -мезонов в протонной области отклонений равно примерно двум. Таким образом всего было наблюдаемо 34 случая генерации π -мезонов с импульсами $p \geq 0,16 \text{ BeV/c}$ ($E \geq 73 \text{ MeV}$). Здесь предположено, что все мезоны в среднем образовались на глубине 5,6 г/см² Pb, и импульсы частиц относятся к этой глубине. Учитывая еще и светосилу прибора, находим, что число образовавшихся π -мезонов с $E \geq 73 \text{ MeV}$ равно 54. Кроме указанных образовавшихся частиц, остановившихся в поглотителях, небольшое число π -мезонов проходит через все поглотители. Число неионизационно остановившихся π -мезонов было 5 (3 отрицательных и 2 положительных мезона).

Предполагая, что спектр рождения π -мезонов имеет тот же вид, как и полученный в работе [15], находим, что число π -мезонов, вышедших из поглотителей, примерно равно 4. Итак, всего было наблюдаемо 58 ливневых π -мезонов и 46 протонов с энергией $E > 430 \text{ MeV}$. Исходя из спектра образованных протонов, находим, что число ливневых протонов с $E > 500 \text{ MeV}$ равно около 40.

Отсюда находим, что отношение чисел ливневых мезонов и протонов в звездах ядер свинца приблизительно равно 1,5, в то время как для звезд в фотоэмульсии это отношение — порядка трех [16]. Меньшее значение для отношения чисел π -мезонов и протонов среди ливневых частиц, повидимому, обусловлено тем, что в ядрах свинца часть образованных мезонов до их выхода из ядра претерпевает вторичные взаимодействия, в результате которых или теряет заметную долю своей энергии, или совсем поглощается. При обработке материалов по генерации протонов и π -мезонов нейтронами в тонком слое свинца, иногда обнаруживались случаи, когда в координатных рядах сразу срабатывают несколько счетчиков, так что невозможно было однозначно определить импульсы частиц, входящих в ливень. Однако число таких случаев не превышало 7% от всех случаев генерации. Следовательно, найденные числа для генерированных ливневых частиц практически представляют собою полное число таких частиц, которые вообще могли бы появляться в слое свинца за время наблюдения (523 часа).

Литература

- [1] Н. М. Кочарян, М. Г. Айвазян, З. А. Киракосян и С. Д. Кайтмазов. ДАН Арм. ССР, 17, 33, 1953. — [2] Н. М. Кочарян, П. С. Саакян, М. Г. Айвазян, З. А. Киракосян и С. Д. Кайтмазов. ЖЭТФ, 23, 532, 1952. — [3] В. И. Гольданский, А. Л. Любимов и В. В. Медведев. Усп. физ. наук, 49, 3, 1953. — [4] L. W. Smith, C. P. Leavitt, A. M. Shapiro, C. E. Schwartz and M. Wotring. Bull. Amer. Phys. Soc., 28, 15, 1953. — [5] G. A. Snow, T. Coor, D. A. Hill, W. F. Hornyak and L. W. Smith. Bull. Amer. Phys. Soc., 29, 54, 1954. — [6] C. E. Miller, J. E. Henderson, D. S. Potter, J. Todd Jr. and W. Wotring. Phys. Rev., 79, 459, 1950. — [7] W. L. Whittemore and R. P. Shutt. Phys. Rev., 86, 940, 1952. — [8] Н. М. Кочарян, М. Т. Айвазян, З. А. Киракосян и С. Д. Кайтмазов. ЖЭТФ, 25, 364, 1953. — [9] A. Z. Rosen. Phys. Rev., 93, 211, 1954. — [10] M. G. Mylroia, J. G. Wilson. Proc. Phys. Soc., 64A, 404, 1951. — [11] С. И. Вернов и А. И. Чарахчян. ДАН СССР, 91, 487, 1953. — [12] J. C. Barton. Proc. Phys. Soc., 64A, 1042, 1951. — [13] T. G. Stinchcomb. Phys. Rev., 83, 422, 1951. — [14] С. А. Азимов, Н. А. Добротин, А. Л. Любимов и К. П. Рыжкова. Изв. АН СССР, серия физич., 42, 80, 1953. — [15] J. G. Wilson and others. Progr. in Cosmic Ray Physics, Amsterdam, 1952, стр. 358 и 360. — [16] W. O. Lock and Yekutieli. Phil. Mag., 43, 231, 1952. — [17] А. Г. Дадаян и Г. И. Мирзоян. ДАН СССР, 86, 259, 1952.
-

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ФАЗЫ. I

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

И. З. Фишер

Получены необходимые условия термодинамической устойчивости и достаточные условия термодинамической неустойчивости однородной фазы в терминах теории радиальной функции распределения. Сформулирована корректно поставленная задача об определении радиальной функции распределения.

Введение

Аппарат частичных функций распределения совместно с «суперпозиционным приближением» позволяет свести общий аппарат теории канонического распределения Гиббса — очень мало эффективного в случае жидкого состояния — к некоторой нелинейной задаче о собственных функциях и собственных значениях [1, 2]. Пусть $F_1(q)$, $F_2(q, q')$, $F_3(q, q', q'')$ — унарная, бинарная и тернарная функции распределения, соответственно. Если иметь в виду только однородную фазу (т. е. газ или жидкость), то асимптотические выражения для двух первых из этих функций при безграничном увеличении объема системы V и числа частиц в системе N (но при $v = \lim (V/N) = \text{const}$) путем удаления всех границ объема V на бесконечность равны

$$F_1(q) = 1; F_2(q, q') = g(|q - q'|). \quad (1)$$

Функция $g(r)$ есть так называемая «радиальная функция распределения». При этом мы ради простоты считаем, что внешние силовые поля отсутствуют и что речь идет о простейшей жидкости (или газе), межмолекулярный потенциал для которой зависит только от расстояния между центрами двух частиц. Если допустить, что с достаточной точностью можно положить

$$F_3(q, q', q'') = g(|q - q'|) g(|q - q''|) g(|q' - q''|) \quad (2)$$

(«суперпозиционное приближение»), то функция $g(r)$ определяется межмолекулярным потенциалом системы $\Phi(r)$, ее температурой T и плотностью $1/v$ через уравнение Боголюбова [1]

$$-kT \ln g(r) = \Phi(r) + \frac{\lambda}{r} \int_0^{\infty} \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} E(t) dt \right\} (g(\rho) - 1) \rho d\rho, \quad (3)$$

где

$$E(t) = \int_0^t \Phi'(t) g(t) dt, \quad \lambda = 2\pi a^3/v. \quad (4)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, и введены безразмерные единицы длины $r' = r/a$, где a — некоторая характерная молекулярная длина, например диаметр частицы. В (3), как и везде ниже, штрихи при r опущены.

Функция $g(r)$ должна, кроме того, удовлетворять условию нормировки в виде

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R^3} \int_0^R (g(r) - 1) r^2 dr = 0, \quad (5)$$

вытекающему из (1) и вероятностного смысла $F_1(q)$ и $F_2(q, q')$.

Уравнения (3) — (5) в совокупности представляют сложную нелинейную задачу на определение собственных функций $g(r; \lambda)$ и собственных значений λ . Вопрос о спектре значений λ (при заданной температуре T) очень важен для теории фазовых переходов из однородной фазы, на что было обращено внимание еще в [3]. Однако задача об определении спектра значений λ при заданных $\Phi(r)$ и T необычайно сложна из-за нелинейности уравнений (3), (4). Ниже будет показано, что эта задача может быть в известной мере решена путем исследования поведения решений уравнения (3) при $r \rightarrow \infty$. При этом оказывается, что задача, определенная уравнениями (3) — (5), сформулирована в некотором смысле не вполне корректно, в связи с чем возникает необходимость правильно сформулировать «граничные условия» к уравнению (3). Решению этой задачи посвящено настоящее сообщение. Разрывный характер спектра собственных значений параметра λ в правильно сформулированной задаче вытекает автоматически. Приложение общей теории к решению конкретных задач теории жидкого состояния будет дано в следующих сообщениях.

2. Поведение радиальной функции распределения на далеких расстояниях

Для дальнейшего удобно перейти от функции $g(r)$ к вспомогательной функции $u(r)$ такой, что

$$g(r) = e^{-\Phi(r)/kT} u(r). \quad (6)$$

Если одновременно вместо функции $E(t)$ ввести функцию $\bar{E}(t)$ по соотношению

$$\bar{E}(t) = -\frac{1}{kT} E(t) = \int_{\infty}^t (e^{-\Phi(t)/kT})' u(t) dt, \quad (7)$$

то из (3) получаем уравнение для определения $u(r)$

$$r \ln u(r) = \lambda \int_0^{\infty} \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} \bar{E}(t) t dt \right\} \{e^{-\Phi(\rho)/kT} u(\rho) - 1\} \rho d\rho, \quad (8)$$

которое в качестве параметра интегрального уравнения (с использованием терминологии теории интегральных уравнений) содержит только λ . Температура входит в (8) более сложным образом, притом только в комбинации $e^{-\Phi(r)/kT}$, и должна быть задана вместе с потенциалом $\Phi(r)$.

Нас интересует поведение $g(r)$ или $u(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Потенциал $\Phi(r)$ предполагается достаточно быстро исчезающим при $r \rightarrow \infty$. Тогда в силу (5) и (6) во всяком случае должно быть $u(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, и поэтому можно положить

$$u(r) = 1 + \varphi(r)/r, \quad (9)$$

причем $|\varphi(r)/r| \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Вследствие этого можно при больших r линеаризовать логарифм в (8). Поскольку, далее, $\bar{E}(t)$ быстро исчезает с ростом t , то в подинтегральном выражении в (8) существенны только значения ρ , близкие к r , и при $r \rightarrow \infty$ можно $e^{-\Phi(\rho)/kT}$ заменить единицей, а верхний предел во внутреннем интеграле отодвинуть на бесконечность. Если обозначить

$$K(z) = \int_{|z|}^{\infty} \bar{E}(t) t dt = \frac{1}{2} \int_{|z|}^{\infty} (e^{-\Phi(t)/kT})' u(t) (z^2 - t^2) dt, \quad (10)$$

где последнее выражение получилось интегрированием по частям с учетом (7), то мы в итоге приходим к следующему уравнению для определения $\varphi(r)$ при $r \rightarrow \infty$

$$\varphi(r) = \lambda \int_0^{\infty} K(|r - \rho|) \varphi(\rho) d\rho \quad (r \rightarrow \infty). \quad (11)$$

Для упрощения дальнейших рассуждений мы теперь допустим, что межмолекулярные силы имеют конечный радиус действия, т. е. существует такое число σ , что при $r > \sigma$ имеет место $\Phi(r) \equiv 0$. Заметим, что это условие очень мало ограничивает общность задачи, так как в случае, если $\Phi(r)$ простирается до бесконечности (но при этом достаточно быстро убывает), то «радиус обрезания» σ может быть выбран произвольно большим. Кроме того, в окончательных результатах теории нетрудно перейти к пределу $\sigma \rightarrow \infty$. Итак,

$$\Phi(r) \equiv 0; \quad g(r) \equiv u(r) \quad \text{при } r > \sigma. \quad (12)$$

Тогда $\bar{E}(t) = K(t) = 0$ при $t > \sigma$ и вместо (10), (11) имеем

$$K(z) = \frac{1}{2} \int_{|z|}^{\sigma} (e^{-\Phi(t)/kT})' u(t) (z^2 - t^2) dt, \quad (13)$$

$$\varphi(r) = \lambda \int_{r-\sigma}^{r+\sigma} K(|r - \rho|) \varphi(\rho) d\rho \quad (r \gg \sigma). \quad (14)$$

Для отыскания нетривиальных решений этого уравнения положим

$$\varphi(r) \sim e^{i\gamma r}. \quad (15)$$

Подстановка в (14) приводит к уравнению для определения $\gamma = \gamma(\lambda)$

$$\lambda \mathcal{L}(\gamma) = 1 \quad (\lambda > 0), \quad (16)$$

где $\mathcal{L}(\gamma)$ есть фурье-отображение ядра $K(z)$

$$\mathcal{L}(\gamma) = \int_{-\sigma}^{\sigma} K(z) e^{i\gamma z} dz. \quad (17)$$

Уравнение (16) имеет при каждом $\lambda > 0$, вообще говоря, несколько или даже бесконечно много корней, являющихся в общем случае комплексными числами: $\gamma_n = \beta_n(\lambda) + i\alpha_n(\lambda)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Из вещественности λ и $K(z)$ вытекает, что эти корни попарно комплексно сопряжены, а из четности функции $K(z)$ вытекает, что каждому корню $\gamma_n(\lambda)$ соответствует также корень $-\gamma_n(\lambda)$. В итоге заключаем, что каждому номеру n соответствуют сразу четыре корня: $\pm \beta_n(\lambda) \pm i\alpha_n(\lambda)$. Однако

корни с отрицательными мнимыми частями приводят согласно (9), (12) и (15) к таким $g(r)$, которые явно не удовлетворяют условию нормировки (5), и поэтому должны быть отброшены. Тогда остаются два корня $\pm \beta_n(\lambda) + i|\alpha_n(\lambda)|$, и соответствующее $\varphi(r)$ может быть представлено в вещественной форме

$$\varphi(r) = A e^{-|\alpha| r} \cos(\beta r + \delta), \quad (18)$$

где числа A и δ в рассматриваемом приближении остаются неопределенными. Согласно (9) и (12), мы тогда приходим к следующему общему виду радиальной функции распределения на далеких расстояниях между частицами

$$g(r) = 1 + \frac{1}{r} \sum_n A_n e^{-|\alpha_n| r} \cos(\beta_n r + \delta_n). \quad (19)$$

Этот результат соответствует поведению $g(r)$, известному из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей в жидкостях: с ростом r функция $g(r)$, осциллируя с затуханием, приближается к единице. Мы бы хотели подчеркнуть, что выражение (19) верно для всех физически допустимых значений λ . Малость λ (т. е. малость плотности) не предполагалась при выводе (19), и этим наш результат отличается от аналогичных выражений других авторов (например, в [4,5]).

Функция $\nu(r) \equiv g(r) - 1$ есть «корреляционная функция» статистической физики (см. [6,7]), употребляемая при расчетах флуктуаций плотности. Как известно, для отсутствия корреляции флуктуаций плотности в смежных макроскопических объемах необходимо очень быстрое убывание $\nu(r)$ с ростом r . Согласно (19) это будет обеспечено, если все $|\alpha_n|$ не равны нулю и притом достаточно велики. С другой стороны, отсутствие корреляции флуктуаций плотности в смежных макроскопических объемах для систем, находящихся в состояниях, далеких от границ термодинамической устойчивости, строго вытекает из принципа Больцмана (см. [9]) и подтверждается также опытами по рассеянию света в жидкостях и газах. Поэтому для таких состояний все $|\alpha_n(\lambda)|$ в (19) отличны от нуля, и мы можем ввести нумерацию корней γ_n уравнения (16) в порядке роста их мнимых частей:

$$0 < |\alpha_1(\lambda)| < |\alpha_2(\lambda)| < |\alpha_3(\lambda)| < \dots \quad (20)$$

Эта нумерация сохраняется и в случае очень малых $|\alpha_n|$, и ниже мы будем придерживаться ее все время. Разумеется, при различных λ нумерация корней γ_n может оказаться различной. Заметим, что при $\lambda \rightarrow 0$ (т. е. при приближении к идеальному газу) окажется $|\alpha_n| \rightarrow \infty$, что ясно из (16).

3. Неустойчивость состояний с $\alpha_1(\lambda) = 0$

Покажем теперь, что состояния системы, при которых в (19) $\alpha_1 = 0$, являются термодинамически абсолютно неустойчивыми, т. е. им не соответствует минимум свободной энергии. Для доказательства этого недостаточно одного лишь факта наличия корреляции флуктуаций плотности в смежных объемах. Например, известно, что такая корреляция имеется в окрестности критической точки (см. [6,7]), т. е. в состояниях, которые сами по себе устойчивы.

Пусть для некоторого значения λ оказалось, что $\alpha_1(\lambda) = 0$, но $\alpha_2(\lambda) \neq 0$. Поскольку для дальнейших оценок вообще несущественно поведение $\nu(r)$ на малых расстояниях из-за термодинамического характера этих оценок, то, пренебрегая в (19) экспоненциальными членами, можем записать

$$\nu(r) = \frac{A_1}{r} \cos(\beta_1 r + \delta_1). \quad (21)$$

Заметим сейчас же, что $\nu(r)$ оказывается функцией Грина для бесконечного пространства линейного дифференциального оператора

$$L(\varphi) = \Delta\varphi + \beta_1^2\varphi, \quad (22)$$

где Δ — оператор Лапласа.

Допустим теперь, что состояние системы с корреляционной функцией (21) является термодинамически устойчивым, так что существует равновесная плотность свободной энергии $f_0(\lambda, T)$, при этом сама свободная энергия равна $F = \int f_0 dV$. Пусть $f - f_0$ есть отклонение плотности свободной энергии от своего равновесного значения вследствие флуктуации плотности в данном месте. Так как в нашем случае имеется заметная корреляция флуктуаций плотности в разных объемах, то, как известно из общей теории, величина $f - f_0$ будет зависеть не только от самого уплотнения, но и от градиента плотности (см. [6, 7]). Если φ есть относительное уплотнение, то $f - f_0$ окажется некоторой дифференциальной формой от φ , и для малых флуктуаций эта форма будет квадратичной: $f - f_0 = K(\varphi, \varphi)$. Воспользуемся, далее, фундаментальным результатом Леонтовича, согласно которому корреляционная функция $\nu(r)$ является функцией Грина для бесконечного пространства оператора Эйлера — Лагранжа $L(\varphi)$, соответствующего квадратичной дифференциальной форме $K(\varphi, \varphi)$ (см. [6]). Поскольку функция $\nu(r)$ и оператор $L(\varphi)$ нам уже известны, то по (22) без труда восстанавливаем квадратичную форму $K(\varphi, \varphi)$, а также $f - f_0$. Для последней величины получаем

$$f - f_0 = B \{ (\vec{\nabla}\varphi)^2 - \beta_1^2\varphi^2 \}, \quad (23)$$

где B — некоторая постоянная (относительно φ).

Таким образом, корреляционной функции (21) соответствует знако-неопределенное выражение для $f - f_0$, и, следовательно, f_0 не может быть минимумом плотности свободной энергии. Состояние системы с $\alpha_1(\lambda) = 0$, абсолютно неустойчиво, так как минимума свободной энергии не существует.

4. Некорректность задачи об определении $g(r)$ при требовании нормировки в форме (5)

Полученные выше результаты могут быть сформулированы в виде утверждения, что необходимым условием устойчивости однородной фазы является отсутствие чисто вещественных решений уравнения (16), т. е. условие

$$|\operatorname{Im} \{\gamma_1(\lambda)\}| > 0 \text{ при } \lambda > 0. \quad (24)$$

Соответственно условие

$$\operatorname{Im} \{\gamma_1(\lambda)\} = 0 \text{ при } \lambda > 0, \quad (25)$$

является достаточным для неустойчивости системы.

Вопрос о достаточности первого условия и необходимости второго остается открытым, так как для его выяснения недостаточно одного лишь исследования поведения $g(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Если все же таким исследованием ограничиться, что мы пока вынуждены делать, то обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Условие нормировки (5) для функции $g(r)$ является некоторым ограничением, наклад-

дываемым на поведение решения уравнения (3) при $r \rightarrow \infty$. Неудовлетворительно то, что это ограничение одинаково допускает как устойчивые, так и неустойчивые (т. е. физически бессмысленные) решения в указанном выше смысле. Действительно, любая функция типа (19) с произвольными $\alpha_n(\lambda)$ удовлетворяет условию (5), даже если некоторые или все α_n равны нулю. Поэтому можно сказать, что задача о решении уравнения (3) с дополнительным требованием (5) поставлена некорректно, так как она не отвечает постановке соответствующей физической задачи. Естественно возникает вопрос, нельзя ли с самого начала так физически обоснованно сформулировать задачу о решении уравнения (3), чтобы физически бессмысленные решения не могли появиться?

В работах [4, 8] и [5] по теории жидкостей вместо условия нормировки (5) вводится более жесткое требование — требование интегрируемости по объему функции $g(r) - 1$:

$$\int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr < +\infty. \quad (26)$$

Нетрудно видеть, что это условие выполняется только, если в (19) $|\alpha_1| > 0$, и, следовательно, оно позволяет отделить решения, соответствующие устойчивым состояниям от физически бессмысленных. Но заметим, что это требование является слишком жестким, и для цели отделения устойчивых решений было бы достаточно потребовать выполнения менее жесткого условия относительно поведения $g(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Более существенно то, что это условие невозможно физически обосновать без предварительного знания решения уравнения (3) в форме (19). Поэтому оно не пригодно в качестве исходного требования, предъявляемого к решениям уравнения (3) и способного заменить собой условие (5). Последнее связано просто с тем, что требование интегрируемости (26) не вытекает непосредственно из канонического распределения Гиббса и поэтому является добавочным — сверх суперпозиционного приближения — ограничением, накладываемым на $g(r)$. Приводимые в пользу условия (26) соображения о связи левой части (26) с изотермической сжимаемостью системы:

$$\frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr = \frac{kT}{v^2 (-\partial \rho / \partial v)_T} - 1, \quad (27)$$

ошибочны¹. Соотношение (27) получается из сопоставления двух хорошо известных уравнений для квадратичных флуктуаций числа частиц в некотором объеме G

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \bar{N}_G \frac{kT}{v^2 (-\partial \rho / \partial v)_T}; \quad (28)$$

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \bar{N}_G \left\{ 1 + \frac{\bar{N}_G}{V_G^2} \int_{(\vec{0})} \int_{(\vec{0})} \{g(|q_1 - q_2|) - 1\} dq_1 dq_2 \right\}, \quad (29)$$

причем последнее следует переписать в виде

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \bar{N}_G \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr \right\}. \quad (30)$$

¹ Неправильное изложение этого вопроса допущено также автором настоящей статьи в обзоре [2].

Ошибочность уравнения (27), принимаемого во многих работах в качестве одного из основных уравнений теории жидкостей, очевидна. Уравнение (28) заведомо не имеет места при наличии корреляции флуктуаций в разных объемах (см. [6]), а приближенное уравнение (30) может собой заменить точное уравнение (29) только в том случае, если наперед известно о достаточно быстром стремлении $g(r) - 1$ к нулю при $r \rightarrow \infty$. [Например, при гипотетической функции $g(r)$ вида $g(r) \sim 1 + Ar^n e^{-\alpha r}$ условие (26) будет выполнено при любом $\alpha > 0$, но уравнения (28) и (27) не имеют места при $n > 0$ и малых α .] Поэтому условие (26), как не вытекающее из общих законов статистической физики, неприемлемо в качестве исходного дополнительного требования, предъявляемого к решению уравнения (3).

Действительное решение вопроса о корректно поставленной задаче для уравнения (3) лежит в совершенно другом направлении и связано с вопросом о законности предельного перехода $N, V \rightarrow \infty$, уже совершенном в (3). В основе уравнения (3) лежит допущение (1), в частности — допущение, что рассматриваемая система такова, что при безграничном удалении всех стенок, ограничивающих ее объем V , и одновременном сохранении неизменной средней плотности системы $(N/V) = 1/v$, асимптотически имеем $F_1(q) \rightarrow 1$. Совершенно ясно, что предварительным необходимым условием для этого должна быть конечность толщины пристеночного слоя системы, где вследствие поверхностных эффектов несомненно $F_1(q) \neq 1$. В противном случае уравнение (3) лишено физического смысла.

5. О толщине пристеночного слоя системы

Пусть имеется молекулярная система с объемом V и числом частиц N , ограниченная, например, плоскими стенками. Будем затем безгранично увеличивать N и V , сохраняя неизменными отношение $(V/N) = v$ и положение одной из стенок. Последнюю будем считать расположенной в плоскости xOy , а саму систему расположенной в направлении положительной оси Oz . В пределе мы получим полубесконечную систему, занимающую все правое полупространство. Будем считать стенку идеальной, хотя окончательные результаты не изменились бы и в случае, если имелся бы достаточно быстро убывающий потенциал воздействия стенки на частицы. Вблизи стенки условия (1) не имеют места, и из соображений симметрии ясно, что окажется $F_1(q) \equiv F_1(z)$. Нетрудно убедиться, что в нашей системе частичные функции распределения удовлетворяют уравнениям, вполне аналогичным уравнениям Боголюбова [1], но в которых интегрирование проводится только по правому полупространству. Например, для $F_1(z)$ получаем

$$kT \frac{dF_1(z)}{dz} + \frac{1}{v} \int_{(z' > 0)} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial z} F_2(q, q') dq q' = 0, \quad (31)$$

причем координаты точки q можно положить равными $(0, 0, z)$. Чтобы получить отсюда приближенное уравнение для $F_1(z)$, надо выразить $F_2(q, q')$ через $F_1(z)$. Суперпозиционному приближению, которого мы придерживаемся, соответствует связь F_1 и F_2 в виде

$$F_2(q, q') = F_1(z) F_1(z') g(|q - q'|). \quad (32)$$

Действительно, если вернуться к соотношениям (1), (2), то мы замечаем, что, например, $F_3(q, q', q'')$ может быть истолкована как бинарная функция распределения для двух частиц при заданном (и фиксированном) третьем.

рованном) положении третьей: $F_3(q, q', q'') \equiv F_2(q, q' | q'')$. Аналогично $g(|q - q''|)$ может быть истолкована как унарная плотность вероятности положения одной частицы при заданном и закреплённом положении второй: $g(|q - q''|) \equiv F_1(q | q'')$. [Заметим, что именно таково общераспространённое представление о радиальной функции распределения $g(|q|) \equiv F_1(q | 0)$, хотя по определению ее следует связывать не с F_1 , а с F_2 : $g(|q - q''|) \equiv F_2(q, q'')$; обе точки зрения равноправны.] Поэтому соотношение (2) можно записать и так

$$F_2(q, q' | q'') = F_1(q | q'') F_1(q' | q'') g(|q - q'|). \quad (33)$$

В нашей задаче наперед задано (и фиксировано) положение не третьей частицы, а стенки, и (33) естественно переходит в (32). Таким образом, делая допущение (32), мы остаемся в рамках суперпозиционного приближения и не вводим новых ограничений для частичных функций распределения.

Подставляя (32) в (31), переходя опять к безразмерным единицам длины и используя соотношения (4), легко интегрируем получающееся уравнение, и находим

$$kT \ln F_1(z) + \frac{\lambda}{2\pi} \int_{(z' > 0)} E(|q - q'|) F_1(z') dq' = C. \quad (34)$$

Имея в виду однородную фазу, мы должны потребовать, чтобы при $z \rightarrow \infty$ было $F_1(z) \rightarrow 1$. Это определяет постоянную интегрирования

$$C = 2\lambda \int_0^\infty E(\rho) \rho^2 d\rho. \quad (35)$$

Если, как выше, перейти от $g(r)$ и $E(t)$ к $u(r)$ и $\bar{E}(t)$ по соотношениям (6), (7), то получаем уравнение для определения $F_1(z)$

$$\ln F_1(z) = -2\lambda \int_0^\infty \bar{E}(\rho) \rho^2 d\rho + \frac{\lambda}{2\pi} \int_{(z' > 0)} \bar{E}(|q - q'|) F_1(z') dq'. \quad (36)$$

Последний член можно упростить, введя вместо декартовых координат $q' = (x', y', z')$ цилиндрические координаты z', ρ, φ . Тогда

$$\begin{aligned} \int_{(z' > 0)} \bar{E}(|q - q'|) F_1(z') dq' &= 2\pi \int_0^\infty \left\{ \int_0^\infty \bar{E}[\sqrt{\rho^2 + (z - z')^2}] \rho d\rho \right\} F_1(z') dz' = \\ &= 2\pi \int_0^\infty \left\{ \int_{|z - z'|}^\infty \bar{E}(t) t dt \right\} F_1(z') dz' = 2\pi \int_0^\infty K(|z - z'|) F_1(z') dz', \end{aligned} \quad (37)$$

причем ядро $K(z)$ здесь тождественно с ядром $K(z)$ в (10). Таким образом имеем окончательно

$$\ln F_1(z) = -2\lambda \int_0^\infty \bar{E}(\rho) \rho^2 d\rho + \lambda \int_0^\infty K(|z - z'|) F_1(z') dz'. \quad (38)$$

Пусть теперь $z \rightarrow \infty$. Полагая

$$F_1(z) = 1 + \psi(z) \quad (39)$$

и считая $|\psi(z)| \ll 1$, легко упрощаем уравнение (38) и находим

$$\psi(z) = \lambda \int_0^{\infty} K(|z - z'|) \psi(z') dz' \quad (z \rightarrow \infty). \quad (40)$$

Это уравнение тождественно с уравнением (11), откуда вытекает важнейший для теории жидкостей вывод, что функция $r(g(r) - 1)$ при $r \rightarrow \infty$ ведет себя так же, как функция $F_1(z) - 1$ при $z \rightarrow \infty$.

Если, как выше, допустить, что межмолекулярные силы имеют конечный радиус действия σ , то совершенно таким же путем, как в разделе 2, найдем

$$F_1(z) = 1 + \sum_n \bar{A}_n e^{-|\alpha_n|z} \cos(\beta_n z + \bar{\delta}_n), \quad (41)$$

где $\alpha_n(\lambda)$ и $\beta_n(\lambda)$ — те же, что и в (19), а числа $\bar{A}_n$ и $\bar{\delta}_n$ остаются неопределенными и, возможно, отличаются от соответствующих A_n и δ_n в (19). Считая справедливой прежнюю нумерацию $\alpha_n(\lambda)$ по (20), мы сразу видим, что величина $|\alpha_1(\lambda)|^{-1}$ есть эффективная толщина пристеночного слоя системы, в котором $F_1(z)$ заметно отличается от единицы. Обсуждавшийся в разделе 3 особый случай $\alpha_1(\lambda) = 0$ соответствует, таким образом, бесконечно протяженному «поверхностному слою».

Во избежание недоразумений считаем необходимым отметить, что появляющееся в (41) при $\alpha_1(\lambda) = 0$ периодическое решение $F_1(z) \sim 1 + \bar{A}_1 \cos(\beta_1 z + \bar{\delta}_1)$ никакого прямого отношения к кристаллическому состоянию не имеет.

6. Заключение

Теперь нетрудно окончательно сформулировать правильное требование, которое необходимо предъявить к поведению решения уравнения (3) при $r \rightarrow \infty$. Поскольку уравнение (3) относится только к объемным свойствам однородной фазы и для его справедливости необходимо тождество $F_1(q) \equiv 1$, то это означает, что предварительным условием должно быть $F_1(z) \rightarrow 1$ при $z \rightarrow \infty$ в задаче о системе, ограниченной плоской стенкой. Поскольку, с другой стороны, оказывается, что в задаче о системе, ограниченной стенкой, поведение $F_1(z) - 1$ при $z \rightarrow \infty$ тождественно с поведением $r(g(r) - 1)$ при $r \rightarrow \infty$ в задаче о неограниченной системе, то мы приходим к выводу, что предварительным условием справедливости уравнения (3) оказывается требование, чтобы

$$r(g(r) - 1) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty. \quad (42)$$

Существенно подчеркнуть, что этот вывод получен из одного лишь сравнения уравнений (11) и (40), и для его установления не требуется предварительного знания решений (19) и (41).

Очень важно отметить, что невыполнение первого из условий (1) непременно влечет за собой невыполнение и второго из них. Поэтому мы можем также сказать, что требование (42) есть требование того, чтобы было $g(|q - q'|) = F_2(q, q')$ (с точностью до членов, исчезающих при $N \rightarrow \infty$). Невыполнение же требования (42) означает тогда, что $g(|q - q'|) \neq F_2(q, q')$, хотя $g(r)$, как решение формально поставленной задачи об уравнении (3), т. е. задачи чисто математической, возможно существует и теперь. Однако ясно, что такое решение лишено физического смысла.

Таким образом мы можем сказать, что корректно поставленная математическая задача о нахождении радиальной функции распределения $g(r)$ по заданному межмолекулярному потенциалу $\Phi(r)$ и заданным термодинамическим параметрам T и λ , адекватная ее физическому содержанию, заключается в решении задачи о собственных значениях λ и собственных функциях $g(r; \lambda)$ уравнения (3) при дополнительном требовании (42). Требование нормировки (5) выполняется при этом автоматически.

Обсуждавшиеся выше решения $g(r)$, соответствующие термодинамически абсолютно неустойчивым состояниям, не принадлежат собственным значениям λ сформулированной указанным образом задачи. Спектр собственных значений λ теперь оказывается, вообще говоря, разрывным, состоящим из нескольких сплошных полос. Связь этого обстоятельства с теорией фазовых переходов очевидна. На ней мы остановимся в следующих сообщениях.

В заключение мы бы хотели отметить, во избежание недоразумений, что везде выше состояния системы квалифицировались нами как устойчивые в локальном смысле, т. е. такое состояние в действительности может оказаться лишь метастабильным. Соответственно неустойчивость подразумевалась везде абсолютной.

Белорусский государственный
университет

Поступила в редакцию
4 марта 1954 г.

Литература

- [1] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946. — [2] И. З. Фишер. Усп. физ. наук, 51, 71, 1953. — [3] И. З. Фишер. ЖЭТФ, 21, 942, 1951. — [4] J. Kirkwood. Journ. Chem. Phys., 7, 919, 1939. — [5] M. Born а. Н. Green. Proc. Roy. Soc. A, 189, 455, 1947. — [6] М. А. Леонтович. Статистическая физика, Гостехиздат, 1944. — [7] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, Гостехиздат, 1951. — [8] J. Kirkwood, E. Mann, B. Alder. Journ. Chem. Phys., 18, 1040, 1950.

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ СЛОЕВ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Я. Н. Першиц

Изучены условия образования и разрушения приэлектродных слоев в диэлектриках в зависимости от характера тепловой обработки и действия электрического поля. Обнаружена и изучена связь изменений электропроводности, вызванной примесями, с изменением свойств приэлектродных слоев.

1. Общие замечания

Выяснение условий образования и разрушения приэлектродных слоев в формирующихся диэлектриках представляет значительный интерес, так как с приэлектродными явлениями в диэлектриках и полупроводниках связаны возможности применения технически важных приспособлений (электролитические конденсаторы и выпрямители, высокотемпературная изоляция и др.).

Ранее проведенные исследования [1] электропроводности кварца и щелочно-галогидных кристаллов показали, что явления, связанные с образованием и разрушением приэлектродного анодного слоя, приводят к весьма сложной зависимости силы тока от времени. В настоящей работе эти исследования распространены на ряд других диэлектриков [фарфор, этернит (асбоцемент), слюда, асбест], причем, кроме ранее использованного метода последовательных изменений направления электрического поля, применена новая методика, позволяющая последовательно выяснять отдельные существенные детали процесса формирования диэлектрика.

При изучении зависимости силы тока от времени в железный станок зажимались два одинаковых образца, между которыми помещался второй электрод. Таким образом оба образца оказывались включенными параллельно, чем устранялась необходимость пользоваться изоляцией. Станок помещался в трубчатую электрическую печь. Постоянство температуры тщательно контролировалось; с этой целью применялась компенсационная схема включения термпары. Для фотографической регистрации зависимости силы тока от времени были использованы: струнный электрометр, шунтированный проволочным сопротивлением, и вращающийся барабан с фотопленкой. При фотографировании коммутация напряжения производилась только в цепи исследуемого диэлектрика, поэтому кривые для токов обоих направлений получались на фотографиях по одну сторону от нулевого положения, что облегчало их сравнение.

Исследуемый объект подвергался длительному электролизу (30—60 мин.), а затем регистрировались зависимости от времени токов в «пропускном» и «запорном» направлениях.

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости от времени «пропускного» и «запорного» токов в плавленом кварце. Из рис. 1 видно, что у образца плавленого кварца (температура 550°C , $E = 120 \text{ В/см}$), подвергнутого длительному электролизу, после изменения направления поля обнаруживается резко увеличенный и проходящий через максимум «пропускной» ток (коэффициент униполярности $K = 10$). Такая зависимость от времени «пропускного» тока обнаруживается у всех исследованных диэлектриков. Вместе с тем, как мы увидим далее, даже в одном и том же образце характер тока в «пропускном» направлении зависит от пред-

шествующей обработки, а именно от действия электрического поля и характера теплового воздействия.

Наиболее характерными для всех диэлектриков являются кривые зависимости силы тока от времени после повторного изменения направления поля («запорный» ток). Эти кривые для разных диэлектриков могут отличаться по скорости спадающего тока, но характер зависимости для различных диэлектриков совершенно одинаков. Сравнение кривых, изобра-

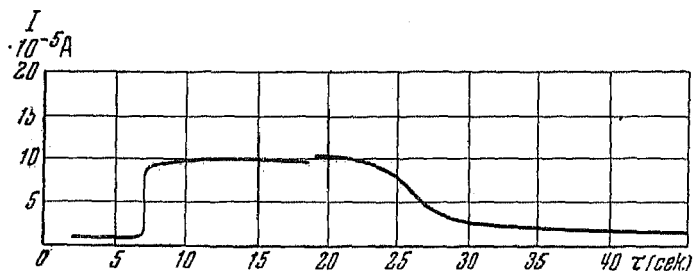


Рис. 1. Зависимость силы тока от времени для «пропускного» и «запорного» токов. Возрастающая кривая (слева) — «пропускной» ток, спадающая (справа) — «запорный» ток

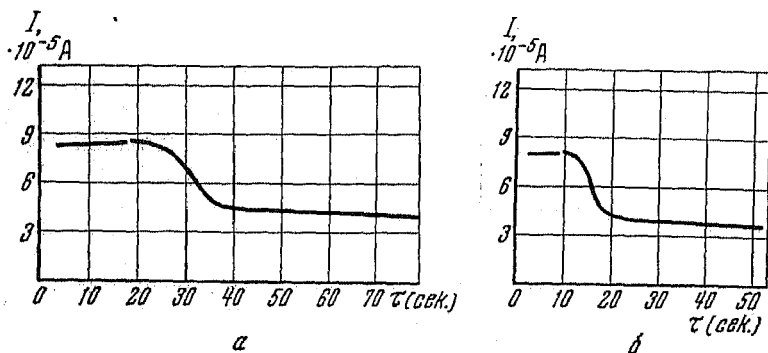


Рис. 2. Зависимость силы тока в «запорном» направлении от времени прохождения тока в «пропускном» направлении. Время прохождения «пропускного» тока: а — 14 сек., б — 7 сек.

женных на рис. 2, а и 2, б, показывает, что скорость уменьшения силы тока в «запорном» направлении зависит от времени прохождения тока в «пропускном» направлении. Эта закономерность является настолько общей, что позволяет судить о наличии приэлектродного слоя в диэлектрике даже в том случае, когда он не может быть обнаружен зондовыми измерениями распределения потенциалов.

Уже в работе [1] путем зондовых измерений было установлено, что зависимости, представленные на рис. 1, 2, связаны с разрушением и восстановлением приэлектродного анодного слоя, возникающего при электролизе диэлектрика. В настоящей работе в результате исследования различных диэлектриков мы пришли к следующим выводам, обоснование которых дадим ниже:

1) При электролизе возможно образование двух приэлектродных слоев высокого сопротивления: катодного и анодного. Катодный слой устойчив, а анодный — неустойчив и полностью определяет наблюдаемые униполярные явления.

2) Степень устойчивости анодного слоя и его сопротивление зависят от условий образования слоя, а именно от характера предшествующей тепловой обработки и времени действия электрического поля.

3) Некоторые условия (прогревание, электролиз), способствующие увеличению сопротивления приэлектродного слоя, вызывают одновременно увеличение проводимости самого образца.

4) Величина коэффициента униполярности для данного диэлектрика зависит от условий тепловой обработки и действия электрического поля.

2. Катодный и анодный слои высокого сопротивления

Одновременное образование слоев высокого сопротивления на катоде и аноде было обнаружено в этерните. Приведем описание одного из опытов. На образцах этернита ($17 \times 10 \times 4$ мм) с одной стороны (17×10 мм) наносились сплошные графитовые электроды, а на противоположной — по два одинаковых графитовых электрода, разделенных тонкой полосой чистого диэлектрика. Два образца зажимались в железный станок таким образом, что оба сплошных электрода примыкали к станку, держатель которого служил для соединения этих электродов с одним из полюсов источника тока. Малые графитовые электроды двух образцов оказывались обращенными друг к другу, причем между ними располагались железные пластинки, служившие для соединения образцов с другим полюсом источника тока. На рис. 3 представлена схема включения образцов. На схеме черным цветом обозначены пластины, покрывающие графитовые электроды, нанесенные на образцы этернита. Клемма С соединена со сплошными электродами, а клеммы А и В — с малыми электродами. В дальнейшем этими же буквами будем обозначать соответствующие электроды. При помощи переключателя можно было присоединять к источнику тока электроды АС или ВС. Станок помещался в трубчатую печь и нагревался до температуры 580°C .

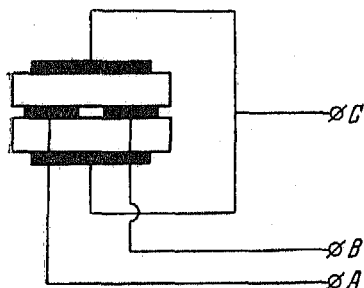


Рис. 3. Схема включения образцов со вспомогательным электродом (В)

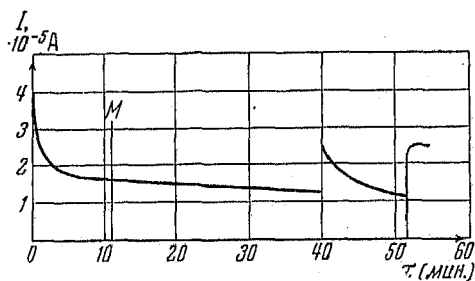


Рис. 4. Изменение силы тока в этерните при образовании катодного слоя и после образования катодного слоя

При одинаковой площади электродов А и В начальные токи, проходящие в момент наложения поля между электродами А и С или В и С, также были одинаковыми (при $E = 225$ В/см; $I_A = I_B = 4 \cdot 10^{-5}$ А). Сначала электрическое поле накладывалось в таком направлении, что электрод А был анодом, электрод С — катодом, а вспомогательный электрод В оставался свободным. Спустя 11 мин. после начала электролиза сила тока уменьшилась до $1,6 \cdot 10^{-5}$ А. При этом «пропускной» ток оказался равным $3,2 \cdot 10^{-5}$ А. При замене электрода А электродом В сила тока также оказалась равной $3,2 \cdot 10^{-5}$ А (рис. 4, точка М). В результате дальнейшего электролиза сила тока между электродами А и С для «запорного» направления сделалась равной $1,2 \cdot 10^{-5}$ А, а для «пропускного» — $2,4 \cdot 10^{-5}$ А, но при замене А электродом В значение силы тока опять получилось $2,4 \cdot 10^{-5}$ А. Последующая формовка образцов между электродами В и С привела к соответствующему сниже-

нию силы тока, но «пропускной» ток в этом случае оказался равным току, проходившему между электродами B и C в момент наложения поля ($2,4 \cdot 10^{-5}$ А). Описываемый процесс показан на рис. 4.

В этих опытах обращают на себя внимание два обстоятельства: а) прохождение тока через образец между электродами A и C оказывает влияние на проводимость образца между электродами B и C ; б) в любой момент времени начальное значение силы тока, проходящего через электрод B , равно значению «пропускного» тока, проходящего через электрод A . Уменьшение проводимости образца между электродами B и C при условии, что ток идет между электродами $A(+)$ и $C(-)$, показывает, что электролиз сопровождается либо увеличением сопротивления вблизи катода, т. е. созданием катодного слоя, либо уменьшением объемной проводимости. Последнее предположение легко исключается при помощи аналогичного контрольного опыта, в котором электрод C делается анодом. В этом случае электролиз между электродами $A(-)$ и $C(+)$ также вызывает уменьшение проводимости между $B(-)$ и $C(+)$ вследствие создания анодного слоя на электроде C , но теперь уже после изменения направления поля между электродами A и C («пропускной» ток) сила тока между электродами B и C оказывается равной тому значению, которое было измерено при первом наложении поля, т. е. до формовки. Отсюда также видно, что анодный слой легко разрушается электрическим полем «пропускного» направления. Относительно катодного слоя пока можно лишь заключить, что он или совсем не разрушается, или же разрушается частично, так как и в том, и в другом случае «пропускной» ток будет меньше тока, идущего через неотформованный образец. Однако нетрудно показать, что только на аноде возникает слой, на который действует электрическое поле, а катодный слой совершенно устойчив. Для этого после прохождения «пропускного» тока между электродами $A(-)$ и $C(+)$ пропускаем ток в «запорном» направлении между $B(+)$ и $C(-)$. Характерной зависимости от времени «запорного» тока в этом случае не наблюдается. Если же к электродам приложить разность потенциалов, как в упомянутом выше контрольном опыте, то замена электрода A после прохождения тока в «пропускном» направлении электродом B вызывает в «запорном» направлении спад тока по характерным кривым, зависящим от времени прохождения тока в «пропускном» направлении.

Опыты, проведенные с фарфором, показали, что после кратковременного электролиза (~ 10 мин., $t = 340^\circ \text{C}$) начальное значение «пропускного» тока значительно меньше, чем начальное значение тока, проходящего через образец в момент наложения поля. Однако исследования, проведенные по описанному выше методу, обнаружили, что в фарфоре на катоде не возникает слоя, обладающего высоким сопротивлением. Так в одном из опытов ($t = 250^\circ \text{C}$, $E = 180 \text{ В/см}$) начальные значения токов для электродов A и B оказались равными $2,4 \cdot 10^{-5}$ А. Через 42 мин. электролиза сила тока между электродами $A(+)$ и $C(-)$ уменьшилась до $1 \cdot 10^{-5}$ А, «пропускной» ток между этими электродами был равен $1,5 \cdot 10^{-5}$ А, но сила тока между электродами B и C при включении электрода B нисколько не уменьшилась по сравнению с начальным значением токов.

Наблюдения характера токов при замене электродов по указанному выше методу также показали, что в фарфоре все изменения, связанные с переменной направления поля, происходят только на аноде.

3. Устойчивость и сопротивление приэлектродных слоев

При исследовании приэлектродных слоев обращает на себя внимание различный характер кривых «пропускного» тока. Из фотограмм, приведенных в [1], и рис. 1, 2 данной статьи видно, что даже в одном и том же

диэлектрике (кварц) эти кривые могут быть различными. Вместе с тем оказалось, что для всех диэлектриков ход зависимости от времени «пропускного» тока определяется условиями обработки образца. Изменение направления поля после длительного электролиза всегда дает более или менее возрастающий «пропускной» ток, а последующие переключения — меньшее возрастание и затем постоянный ток. Этот эффект хорошо заметен на фотограмме, приведенной в [1] (рис. 8, кварц). Более значительно он проявляется в этерните и, особенно, в фарфоре. На рис. 5 приведены три кривые «пропускного» тока для образца этернита. Первая кривая получена после длительного электролиза, а вторая и третья — после последующего непродолжительного электролиза (2—3 мин.), необходимого для восстановления анодного слоя, разрушенного током «пропускного» направления. Сравнение кривых показывает, что в результате переключений наблюдается изменение характера кривых, причем при последующих переключениях значения «пропускного» тока весьма заметно превышают «пропускной» ток, проходящий после первого изменения направления поля.

Подробное изучение зависимости «пропускного» тока от предшествующей обработки показало, что характер кривой определяется степенью устойчивости анодного слоя. Специальные опыты с использованием вспомогательного электрода показали, что прохождение тока в «пропускном» направлении всегда сопровождается

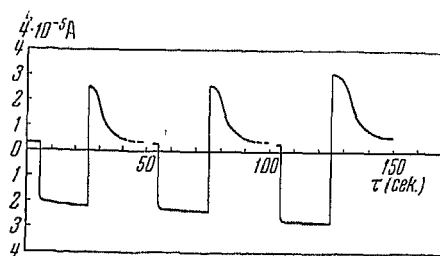


Рис. 5

ся нарастанием слоя на новом аноде [«пропускной» ток между С(+) и А(—) сопровождается уменьшением проводимости между С и В]. Но этот слой, возникший в течение малого времени прохождения тока в «пропускном» направлении, совершенно неустойчив (в этерните) и после изменения направления поля практически мгновенно исчезает.

Если, несмотря на увеличение сопротивления нового анодного слоя, наблюдается возрастающий или даже постоянный «пропускной» ток и иногда в течение длительного времени (1—2 мин.), то это значит, что прохождение «пропускного» тока в этом случае связано с разрушением относительно устойчивой компоненты анодного слоя. Это исчезновение закрепленного слоя на одном электроде и нарастание малоустойчивого на другом вызывает своеобразный униполярный эффект, который в разных диэлектриках имеет различное относительное значение. Из рис. 1 (кварц) и рис. 5 (этернит) видно, что спадание тока в «запорном» направлении после переключения поля начинается с большего значения, чем максимальное значение силы тока в «пропускном» направлении. Этот эффект особенно сильно сказывается в таких диэлектриках, в которых кратковременный электролиз не вызывает образования устойчивой компоненты приэлектродного слоя (например, в этерните). В этом случае на новом аноде высокое сопротивление существует исключительно лишь для тока одного направления, а так как прохождение тока сопровождается уменьшением сопротивления на другом электроде, то при изменении направления поля на «запорное» направление сопротивление образца в целом оказывается меньшим, чем сопротивление по отношению к «пропускному» току.

Вендерович и Лапкины [2], измеряя распределение потенциалов в фарфоре, нашли, что плохо проводящий слой при изменении направления поля исчезает постепенно. Указанные авторы пользовались образцами, которые подвергались длительному электролизу. В этом случае на аноде в фарфоре образуется сравнительно устойчивый слой, однако значитель-

ная часть слоя, как показали наши опыты, и в фарфоре всегда оказывается весьма неустойчивой.

Чтобы решить вопрос о формировании устойчивой компоненты и соотношении ее с неустойчивой, мы опять воспользовались вспомогательным электродом.

Образцы были отформованы сначала при температуре 320°C , причем получились значения токов: в «запорном» направлении $I_A = 2 \cdot 10^{-5}\text{A}$, в пропускном $I_C = 8 \cdot 10^{-5}\text{A}$, между общим электродом C и вспомогательным электродом B $I_B = 16 \cdot 10^{-5}\text{A}$. При этом образовался относительно устойчивый приэлектродный слой. Затем температура в течение нескольких минут была повышена до 420°C и в результате

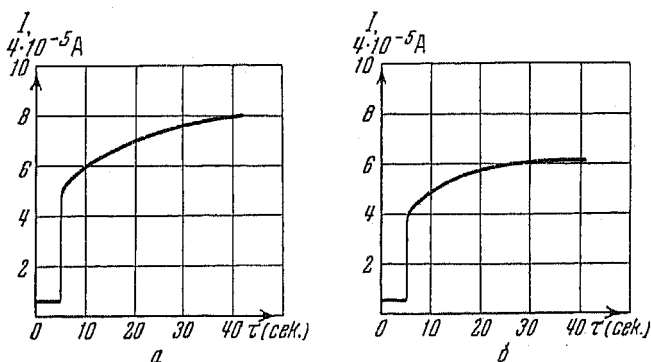


Рис. 6. Изменение «пропускного» тока в результате действия электрического поля

непродолжительного электролиза были измерены токи: $I_A = 5,2 \cdot 10^{-5}\text{A}$; I_C — возрастающий от $24 \cdot 10^{-5}\text{A}$ до $40 \cdot 10^{-5}\text{A}$; $I_B = 40 \cdot 10^{-5}\text{A}$, т. е. в результате сравнительно быстрого прогрева при более высокой температуре анодный слой стал малоустойчивым. Далее наблюдения проводились через 1 час (рис. 6,а) и через 2 часа (рис. 6,б) при наложенном поле ($E = 180\text{ V/cm}$). Оказалось, что в обоих случаях $I_B = 56 \cdot 10^{-5}\text{A}$. Большое различие токов, проходящих через электрод A в «пропускном» направлении и электрод B , ясно показывает, что в этом случае закрепленная компонента велика, причем она растет по мере прохождения тока.

Большой интерес представляет то обстоятельство, что ток, проходящий через вспомогательный электрод, не только не уменьшился, но даже несколько возрос (от $40 \cdot 10^{-5}\text{A}$ до $56 \cdot 10^{-5}\text{A}$).

Это сразу показывает, что уменьшение тока при длительном электролизе в «запорном» и «пропускном» направлениях связано с нарастанием и увеличением устойчивости приэлектродного слоя, а не с каким-либо объемным эффектом.

На устойчивость приэлектродного слоя и его сопротивление значительное влияние оказывает тепловая обработка образца. Характер кривых «пропускного» тока, а также значения токов в обоих направлениях при данной температуре зависят от предшествующей тепловой обработки.

Во всех случаях охлаждение образца, особенно предварительно прогретого при температуре более высокой, чем температура, при которой производится измерение (580°C для этернита), вызывает существенное повышение устойчивости приэлектродного анодного слоя и увеличение сопротивления образца для токов в «запорном» и «пропускном» направлениях. В результате такой обработки увеличивается также сопротивление образца, не имеющего приэлектродных слоев. Процедура охлаждения и последующего нагревания образцов вызывает совершенно такие же из-

менения в характере кривых «пропускного» тока, как и длительный электролиз.

Чтобы исследовать это явление, станок с образцами быстро удалялся из нагретой печи, а затем опять вдвигался после частичного или полного охлаждения. Охлаждение производилось как при наложенном поле, так и без поля. Повторное нагревание происходило обычно при снятом поле. Электролиз после нового нагревания производился лишь в течение нескольких минут, и при такой продолжительности электролиза без предварительного охлаждения эффект закрепления слоя заметно не проявлялся. Методика этих измерений кратко состоит в следующем. После длительного электролиза путем ряда последовательных изменений направления поля уменьшается устойчивость слоя, затем производится охлаждение и повторное нагревание.

Для того чтобы установить влияние охлаждения на величину электропроводности, образцы подвергались настолько длительному электролизу, чтобы получался практически стационарный ток, т. е., чтобы во всяком случае за промежуток времени, необходимый для повторного электролиза, не происходило заметного изменения токов. Пользуясь вспомогательным электродом, можно было сравнить изменение сопротивления слоев и самого образца.

В табл. 1 приведены данные, касающиеся образцов этернита с различной предварительной обработкой, причем для всех образцов высшая температура нагрева составляла 720°C .

Таблица 1

Температура измерения $^{\circ}\text{C}$	До охлаждения, $I \cdot 10^8 \text{ A}$			После охлаждения $I \cdot 10^8 \text{ A}$			%			Примечания
	I_A	I_C	I_B	I_A'	I_C'	I_B'	$\frac{I_A'}{I_A}$	$\frac{I_C'}{I_C}$	$\frac{I_B'}{I_B}$	
580	3,2	12	13,2	2,4	10	12	75	83	90	} Частичное охлаждение
580	2,8	11,2	14,4	2	8,8	12	71	79	83	
580	4	14	Без добавочно-го электрода	3	11,2	—	75	80	—	
580	1,6	8,8		1,2	8	—	75	91	—	
580	1,6	9,2		1	8	—	62	87	—	} Полное охлаждение
580	1,6	8,8		1	7,6	—	62	86	—	
580	1,2	10,8		0,8	8,8	—	67	81	—	
720	9,2	56	64	7,6	48	56	82	86	88	Частичное охлаждение

Из таблицы видно, что цикл охлаждение — нагрев сопровождался значительным уменьшением электропроводности по отношению к токам в «запорном» и «пропускном» направлениях, а также и уменьшением проводимости самого образца без учета приэлектродных слоев. Не вызывает сомнения то, что в этерните в результате охлаждения и последующего нагревания в наибольшей степени изменяется сопротивление приэлектродного слоя.

Уменьшение проводимости приэлектродных слоев и самих образцов после прогревания при высокой температуре, охлаждения и повторного нагревания наблюдалось также в других диэлектриках (фарфор, асбест, слюда, каменная соль).

4. Образование приэлектродных слоев и увеличение проводимости диэлектриков

Электролиз формирующегося диэлектрика, предварительно прогретого при повышенной температуре, сопровождается двумя процессами, оказы-

вающими противоположное влияние на его электропроводность: а) увеличением проводимости образца, б) возрастанием сопротивления приэлектродного слоя. Увеличение проводимости обычно маскируется значительным возрастанием сопротивления приэлектродного слоя, но наблюдения и специальные опыты подтверждают, что проводимость прогретого образца увеличивается при последующем действии электрического поля.

В этерните в результате прогревания при повышенной температуре и последующем электролизе «пропускной» ток оказывается часто не меньшим, чем начальный ток, проходящий в момент наложения поля; при непродолжительном электролизе (1—2 мин.) «пропускной» ток может даже превышать начальный ток.

Специальные контрольные опыты показали, что и при высоких температурах создается катодный слой, поэтому можно было предположить, что увеличение «пропускного» тока при такой обработке есть результат увеличения проводимости самого образца. Это предположение было подтверждено специальными опытами. В одном из опытов фарфор длительно прогревался при температуре 420°C . Образцы имели дополнительный электрод. В момент наложения поля ($E = 180 \text{ В/см}$) сила тока между электродами $A-C$ и $B-C$ была равной $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ А}$. После двухминутного электролиза «пропускной» ток оказался равным $2 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ и в течение нескольких секунд возрос до $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, а сила тока между контрольным электродом B и общим катодом C оказалась равной $3 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ (ток через $B-C$ до этого не шел), т. е. в результате электролиза прогретого образца электропроводность увеличилась почти в два раза.

Увеличение проводимости образца при одновременном создании слоя высокого сопротивления вполне объясняет причину того, что у многих диэлектриков создание приэлектродных слоев может не сопровождаться понижением силы тока, проходящего через образец. В связи с этим представляют интерес явления, наблюдавшиеся в асбесте. Образцы с дополнительным электродом нагревались до 780°C . Кратковременные включения показали, что через каждый из электродов A и B идет ток $2 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. Через 26 мин. после начала электролиза сила тока между электродами A и C оставалась еще равной $2 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, но мгновенные включения контрольного электрода B ясно показали, что на электроде A идет создание приэлектродного слоя, так как к этому времени сила тока между B и C уже повысилась до $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. В результате более длительного электролиза сила тока в «запорном» и «пропускном» направлениях уменьшилась (через 75 мин. $I_A = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, $I_C = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ А}$), но сила тока через контрольный электрод оставалась равной $4 \cdot 10^{-5} \text{ А}$.

Такие же наблюдения показали, что в щелочно-галогидных кристаллах (каменная соль) создание приэлектродных слоев может даже сопровождаться увеличением силы тока, проходящего через образец.

5. О коэффициенте униполярности

Противоположное действие двух указанных факторов, т. е. увеличения проводимости образца и возрастания сопротивления приэлектродного слоя, так же как и явление закрепления приэлектродного слоя под действием поля и увеличение сопротивления слоя и самого образца при понижении температуры создают ту весьма сложную картину, которая наблюдается при прохождении тока в диэлектриках при высоких температурах и дает «историю» образца.

Из изложенного выше ясно, что коэффициент униполярности при данной температуре и постоянном поле должен зависеть от предшествующей истории образца. Для этернита ($17 \times 10 \times 4 \text{ мм}$) при температуре

580° С и поле $E = 225$ В/см в результате длительного электролиза (30—60 мин.) мы имеем $K \approx 2$. С увеличением времени электролиза уменьшаются токи в «пропускном» и «запорном» направлениях, но это не ведет к заметному изменению коэффициента униполярности. При повышении температуры до 720° С и прогревании в течение одного-двух часов при этой температуре после последующего электролиза при температуре 580° С, оказалось, что $K \approx 4$. При таком же нагревании, сопровождающемся электролизом и последующим снижением температуры до 580° С (при наложенном поле), получилось значение $K \approx 10$. В фарфоре ($16 \times 10 \times 5$ мм) прогревание при высокой температуре с одновременным действием поля ($E = 180$ В/см) вызвало еще большее изменение коэффициента униполярности. При повышении температуры от 300 до 420° С с последующим после длительного электролиза понижением температуры до 300° С коэффициент униполярности изменился от $K = 4$ до $K = 23$.

Наблюдаемое увеличение коэффициента униполярности, измеренного при одной и той же температуре, происходит за счет уменьшения тока в «запорном» направлении и увеличения силы тока в «пропускном» направлении. Если образец, подвергнутый вначале лишь тепловой обработке при повышенной температуре (720° С) и электролизу при сниженной температуре (580° С), подвергнуть затем действию поля и нагревания, то возрастание коэффициента униполярности (при $t = 580^\circ \text{С}$) в этом случае обязательно сопровождается уменьшением силы тока в «запорном» направлении.

Закключение

Явления, связанные с образованием и разрушением приэлектродных слоев, можно объяснить следующим образом: примеси, находящиеся в диэлектрике или продиффундировавшие в образец при высокой температуре [3,4], существуют в нем в виде коллоидальных частиц [5,6], а отчасти в диссоциированном состоянии, причем возможная концентрация ионов примеси зависит от температуры.

При повышенной температуре ионы перемещаются к электроду и, отдавая свои заряды, превращаются в нейтральные частицы. Так как при прохождении тока и понижении температуры концентрация примесей вблизи электрода может превысить равновесную, возможную при данной температуре, то происходит коагуляция, и это ведет к повышению устойчивости приэлектродного слоя и увеличению его сопротивления. Этим же можно объяснить наблюдаемое при понижении температуры уменьшение электропроводности, обусловленной примесью, возникшей в результате прогревания диэлектрика при повышенной температуре.

При изменении направления электрического поля свободные ионы отходят от анода, что нарушает равновесие в слое. В результате происходит дополнительная ионизация, которая может продолжаться до полного уничтожения анодного слоя. Аналогичный процесс разрушения коллоидного слоя наблюдается визуально при образовании окрашенного слоя на границе двух диэлектриков (из них один обязательно щелочно-галогидный кристалл [7]).

Одновременно с разрушением более устойчивого слоя на одном электроде создается мало устойчивый слой на другом. Движение ионов, эмиттированных анодным слоем, происходит в форме облака, в котором концентрация ионов примесей повышена по сравнению с концентрацией во всем объеме диэлектрика. При новом изменении направления поля опять происходит закрепление ионов на границе, что ведет к восстановлению приэлектродного слоя.

Наблюдаемые изменения коэффициента униполярности можно объяснить следующим образом: а) прогревание при более высокой температуре увеличивает число ионов примесей, способных участвовать в созда-

нии приэлектродного слоя; б) электрическое поле, перемещая ионы к электроду, увеличивает число ионов, закрепившихся в приэлектродном слое.

Некоторые авторы [2], основываясь на работах [8], склонны приписывать создание приэлектродных слоев на аноде во всех случаях движению катионов, удаляющихся от анода и создающих таким образом слой высокого сопротивления. Вряд ли, с этой точки зрения, можно объяснить влияние прогрева и электрического поля; поэтому нам представляется более вероятным, что анодные слои в исследованных диэлектриках создаются в результате движения анионов. Не исключена также роль электронной проводимости в этих явлениях. Электронная компонента проводимости может иметь большое значение в области приэлектродного слоя, где создается очень сильное электрическое поле.

Псковский государственный педагогический
институт

Поступила в редакцию
25 мая 1953 г.

Литература

- [1] Я. Н. Першиц. ЖЭТФ, 17, 251, 1947.—[2] А. М. Вендеровичи Б. Лапкии. ЖЭТФ, 9, 46, 1939.—[3] Б. М. Гохберг и А. В. Иоффе. ЖРФ-ХО, 62, 433, 1930; ЖЭТФ, 1, 264, 1931; 3, 303, 1933.—[4] Б. М. Гохберг. ЖЭТФ, 7, 1031, 1044, 1937.—[5] R. Mattäi. ZS. f. Phys., 68, 85, 1931.—[6] A. Edner. ZS. f. Phys., 73, 623, 1932.—[7] Я. Н. Першиц. ЖЭТФ, 24, 347, 1953.—[8] E. Warburg u. F. Tegetmeier. Wied. Ann., 32, 447, 1887; 35, 445, 1888.

СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

В. В. Бондаренко, И. Ф. Кварцхава, А. А. Плутто и А. А. Чернов

Приводятся результаты исследования зависимости сопротивления некоторых металлов от плотности тока. Произведено сравнение экспериментальных кривых, представляющих зависимость сопротивления меди, серебра, платины и др. от величины введенной энергии, с кривыми, вычисленными из табличных данных. Установлено, что для этих металлов закон Ома соблюдается до плотностей тока $\sim 10^7$ А/см².

1. Введение

При изучении явления электрического взрыва металлических проволок нами было проведено исследование зависимости сопротивления некоторых металлов от плотности тока. Этому вопросу посвящено много работ [1-7], авторы которых стремились осуществить возможно более высокие значения плотностей тока с целью проверки закона Ома.

На основе классической электронной теории металлов было показано [5,6], что измеримых отклонений от закона Ома можно ожидать при плотностях тока $10^{10} - 10^{11}$ А/см² или градиентах поля 10^6 В/см и выше. Такие плотности тока при современных экспериментальных средствах не осуществимы. Однако дальнейшее развитие теории, как известно, привело к понижению предельного значения плотности тока на несколько порядков, и таким образом появилась возможность экспериментальной проверки теории.

Имеющиеся литературные данные по измерению сопротивления меди, серебра, золота, вольфрама и т. д. показывают, что до плотностей тока $\sim 10^6$ А/см² измеримого отклонения от закона Ома не наблюдается. Исключения составляют работы [1] и [3], в которых были найдены отклонения от закона Ома при плотностях тока в несколько единиц 10^6 А/см² для золота [3], платины и вольфрама [1]. В работе [1] было найдено увеличение сопротивления платины и вольфрама в несколько раз. Как было показано в работах [2,4] и как видно из приведенных ниже данных, эти результаты неточны.

Измерения при более высоких плотностях тока, насколько нам известно, еще не проводились. Примененная нами при исследованиях электрического взрыва проволок методика позволила повысить плотность тока до 10^7 А/см² и выше. При помощи этой методики была исследована зависимость сопротивления меди, серебра, золота, платины, алюминия, вольфрама и железа от плотности тока.

2. Методика измерений

Для исследования зависимости сопротивления металлов от плотности тока использовалась схема, обычно применяемая в опытах по изучению электрического взрыва проволок: разряд заряженного конденсатора через исследуемую проволоку. В тех случаях, когда энергия конденсатора больше энергии, необходимой для полного испарения проволоки, последняя испаряется за очень короткое время, и пары разлетаются с большой скоростью, производя впечатление взрыва проволоки. Это явление называется электрическим взрывом проволоки.

Принципиальная схема измерений показана на рис. 1, где C_1 — емкость контура взрыва, B_1 — электростатический вольтметр, P — разрядный промежуток с иницирующим электродом, Π — проволока, D — делитель напряжения и R_1 — так называемое токовое сопротивление, о назначении и конструкции которого будет сказано ниже. Справа от этого участка схемы показана схема инициирования разрядного промежутка P ; в этой схеме C_2 и C_3 — емкости, R_2 — переменное сопротивление, B_2 —

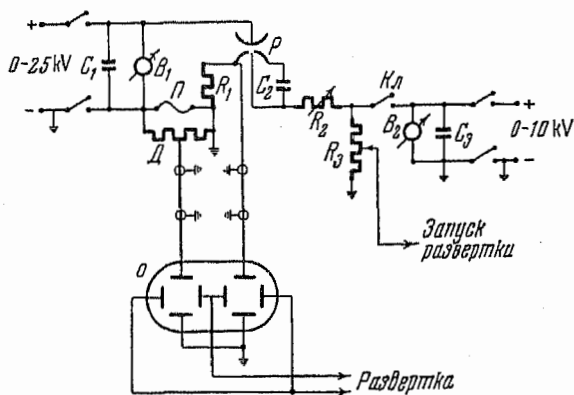


Рис. 1. Схема установки

электростатический вольтметр, R_3 — сопротивление, с определенной точки которого напряжение подается на запуск развертки осциллографа. Контур инициирования приводится в действие ключом K_1 . В нижней части рисунка показаны отклоняющие пластины двухлучевого осциллографа с подводящими кабелями. Параметры контура взрыва: емкость — $8-10 \mu\text{F}$, индуктивность — $1-4 \mu\text{H}$, напряжение — до 10 kV .

Схема приводится в

действие следующим образом. Емкость C_1 заряжается от выпрямителя до разности потенциалов, близкой к пробивной разности потенциалов разрядного промежутка P . Далее заряжается емкость C_3 , и замыканием ключа K_1 приводится в действие схема инициирования, которая через сопротивление R_3 связана со схемой запуска общей развертки обоих лучей осциллографа, применяемых для одновременной записи тока через проволоку и напряжение на проволоке. Развертка лучей запускается на несколько микросекунд раньше инициирования разрядника P с той целью, чтобы осциллограммы выписывались в средней линейной области развертки. После замыкания ключа K_1 в промежутке инициирования возникает искра, которая приводит к почти мгновенному закорачиванию промежутка P , и емкость C_1 разряжается через проволоку. При этом на токовом сопротивлении R_1 возникает падение напряжения, пропорциональное току через проволоку. Это напряжение при помощи коаксиального кабеля подается на одну пару отклоняющихся пластин осциллографа. Напряжение на проволоке после деления в делителе при помощи другого коаксиального кабеля подается на другую пару отклоняющих пластин¹. Осциллограммы фотографировались фотоаппаратом «Киев» с объективом «Юпитер-3» на чувствительной фотопленке РФ-1. Максимальная скорость развертки в наших опытах достигала $\sim 25 \text{ км/сек}$. При этом приходилось значительно форсировать режим работы осциллографической трубки.

Градуировка развертки осциллографа производилась при помощи генератора стандартных сигналов. Для проверки тождественности и линейности развертки обоих лучей одна и та же последовательность сигналов подавалась на оба луча одновременно. Осциллограммы этих сигналов показали, что скорости развертки лучей совпадают с достаточной

¹ Для осциллографирования напряжения на проволоке применялся сбалансированный емкостями делитель напряжения. Проверка отсутствия искажений производилась подачей на делитель импульса напряжения с крутым передним фронтом ($\sim 10^{-8} \text{ сек}$), причем осциллограмма формы импульса не претерпевала заметных искажений.

Критерием правильности осциллограмм также служило выполнение закона сохранения энергии в контуре, в пределах точности измерений.

точностью, и что развертка достаточно линейна везде, за исключением небольших участков в начале и в конце развертки.

Градуировка по напряжению производилась осциллографированием точно измеренных постоянных напряжений, приложенных к делителю D^2 . Градуировка по току сводилась к определению чувствительности соответствующих отклоняющих пластин по напряжениям, затем по точно измеренному значению такого сопротивления R_1 вычислялся ток. Проверка показала, что, даже при наиболее мощных импульсах, R_1 сохраняет свое значение. Индуктивность контура определялась по известной формуле, с использованием осциллограммы затухающих свободных колебаний контура для определения периода колебаний.

Типичные осциллограммы, показывающие ход тока и напряжения при взрыве проволок, приведены на рис. 2. Осциллограмма *a* относится к медной проволоке длиной 6 см и диаметром 0,05 мм и *b* — к платиновой проволоке длиной 6 см и диаметром 0,1 мм. Развертка следовала слева направо. Продолжительность всей развертки 3,5 и 8 μ сек соответственно. Верхние кривые показывают ход тока во времени, нижние — ход напряжения. Емкость контура взрыва 8,4 μ F, начальное напряжение — 5 kV, индуктивность контура $\sim 10^{-6}$ H.

Как видно из этих осциллограмм, контур взрыва включается через некоторое время после запуска развертки. При этом ток растет от нуля до некоторого максимума и затем, в случае меди, быстро падает до нуля. Наступает так называемая пауза тока, в течение которой ток в цепи отсутствует, несмотря на то, что на конденсаторе остается еще большая часть начального напряжения. В случае платины кривая тока не сразу падает до нуля, а обнаруживает наличие ступеньки, вдоль которой ток и напряжение остаются почти неизменными. После этой ступеньки и для платины часто наступает пауза тока. Обычно пауза заканчивается вторым импульсом тока, связанным с испарением проволоки и газовым разрядом в парах. Этот импульс приводит к полному разряду конденсатора. нас интересует первый импульс, когда проволока еще не испарилась.

Кривые напряжений в начале осциллограмм показывают наличие небольшого индуктивного падения напряжения. Далее, с возрастанием тока напряжение возрастает. За максимумом тока напряжение продолжает расти, и на проволоке наступает перенапряжение, которое, в зависимости от скорости уменьшения тока, может превзойти начальное напряжение в несколько раз. В течение паузы напряжение сохраняет постоянное значение.

Осциллограммы для серебряных, золотых и алюминиевых проволок, при тех же примерно размерах, подобны осциллограмме медной проволоки, т. е. характеризуются отсутствием ступеньки. Осциллограммы для железных, вольфрамовых и молибденовых проволок подобны осциллограмме платины, т. е. характеризуются наличием ясно выраженной ступеньки.

Индуктивное падение напряжения связано с индуктивностью самой проволоки и контактных клемм. Его не удалось избежать, и мы были вынуждены вводить соответствующие поправки следующим образом. После каждого взрыва проволоки снималась поправочная осциллограмма повторного взрыва такой же проволоки. При этом делитель напряжения подключался к другому участку цепи конденсатора, имеющему примерно ту же индуктивность, что и проволока, но в несколько десятков раз меньшее омическое сопротивление³. В этих условиях осциллограмма напря-

² Например, при помощи разряда конденсатора C_1 (рис. 1) через высокоомное сопротивление делителя D . Ввиду большой величины сопротивления делителя ($\sim 1000 \Omega$), за время осциллографирования (несколько микросекунд) напряжение оставалось постоянным с высокой степенью точности.

³ Равенство индуктивностей устанавливалось путем расчета и проверялось по совпадению индуктивных падений напряжения в начале осциллограммы.

жения дает число индуктивное напряжение. Так как воспроизводимость импульсов тока и напряжения была хорошая, эти осциллограммы позволяли достаточно хорошо исправлять кривые напряжения вдоль всего импульса. На рис. 2 осциллограмма *в* дает типичный пример поправочной осциллограммы.

Следует отметить, что осциллограммы тока не показывают никаких индуктивных искажений. Этого удалось достигнуть благодаря специальной конструкции токового сопротивления. Оно было изготовлено из графитовой трубки с хорошими металлическими контактами на концах. При включении в схему (рис. 1) один конец сопротивления заземлялся, а напряжение с другого конца подавалось в коаксиальный кабель через проводник, натянутый по оси графитовой трубки. Таким образом это сопротивление представляло собой как бы продолжение коаксиального кабеля, поэтому оно не давало искажений импульса. Отсутствие индуктивного искажения тока проверялось снятием осциллограмм при условии, когда графитовая трубка была заменена медной трубкой тех же размеров. При этом никакого отклонения от горизонтального хода записывающего ток луча обнаружено не было.

Несмотря на ряд принятых мер против искажений осциллограмм, мы сочли необходимым найти еще критерий, убедительно доказывающий правильность осциллограмм. Таким критерием является закон сохранения энергии применительно к контуру в процессе взрыва проволоки. Действительно, в каждый момент времени t имеет место равенство:

$$\int_0^t i(t) V(t) dt + \frac{Li^2(t)}{2} = \frac{C_1}{2} (V_0^2 - V_t^2), \quad (1)$$

где $i(t)$ — ток и $V(t)$ — напряжение на проволоке в момент t , L — индуктивность контура, C_1 — емкость, V_0 — начальное напряжение и V_t — напряжение конденсатора в момент t . Таким образом количество энергии, отданной конденсатором в процессе взрыва к моменту t , $\frac{C_1}{2} (V_0^2 - V_t^2)$, должно равняться сумме энергии, выделившейся к этому

моменту в проволоке в виде джоулева тепла, $\int_0^t i(t) V(t) dt$ и энергий магнитного поля тока $Li^2(t)/2$. При этом мы пренебрегаем электромагнитным излучением контура. Кроме того, предполагается также, что выделение тепла происходит лишь в проволоке. Учитывая, что сопротивление проволоки в десятки, а к концу импульса и в сотни раз больше сопротивления остальной части контура, можно несложным расчетом показать, что эти предположения справедливы. Таким образом уравнение (1) должно точно представлять баланс энергии при взрыве проволоки. Для проверки осциллограмм можно применить уравнение (1) к концу импульса, когда $i(t) = 0$ и $V_t = \text{const}$. Тогда уравнение упрощается и принимает вид

$$\int_0^t i(t) V(t) dt = \frac{C_1}{2} (V_0^2 - V_t^2). \quad (2)$$

Если осциллограммы с достаточной точностью удовлетворяют этому равенству, можно считать, что они правильно описывают процесс взрыва. Неоднократная проверка показала, что наши осциллограммы с точностью до нескольких процентов удовлетворяли этому условию. На основе таких осциллограмм энергия W , введенная в проволоку вычислялась к моменту t , по формуле

$$W = \int_0^t i(t) V(t) dt. \quad (3)$$

Далее по табличным значениям теплоемкости $C_p(T)$ вычислялась температура проволоки T при помощи формулы

$$W = M \int_{T_0}^T C_p(T) dt, \quad (4)$$

где M — масса проволоки и T_0 — ее начальная температура. Наконец, зная значения $i(t)$, $V(t)$ и $T(t)$, можно было вычислить сопротивление проволоки $R(W)$ в зависимости от введенной энергии.

Ниже приводятся полученные таким путем кривые зависимости R от введенной энергии для различных проволок.

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 3, 4, 5 и 6 приведены кривые, изображающие зависимость сопротивления проволок в омах от введенной энергии в ватт-секундах.

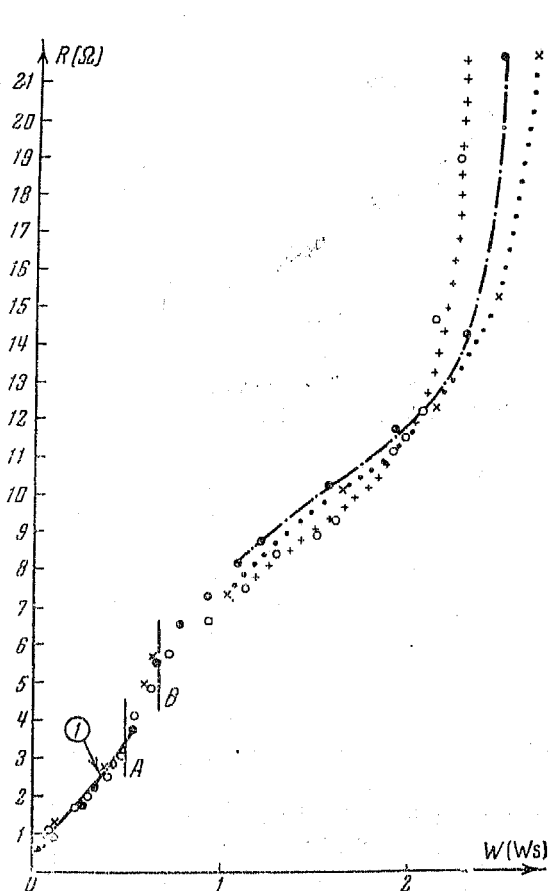


Рис. 3. Ход сопротивления для медной проволоки: $\circ$ — $V_0 = 3 \text{ kV}$; $\bullet$ — 4 kV ; $\times$ — 5 kV

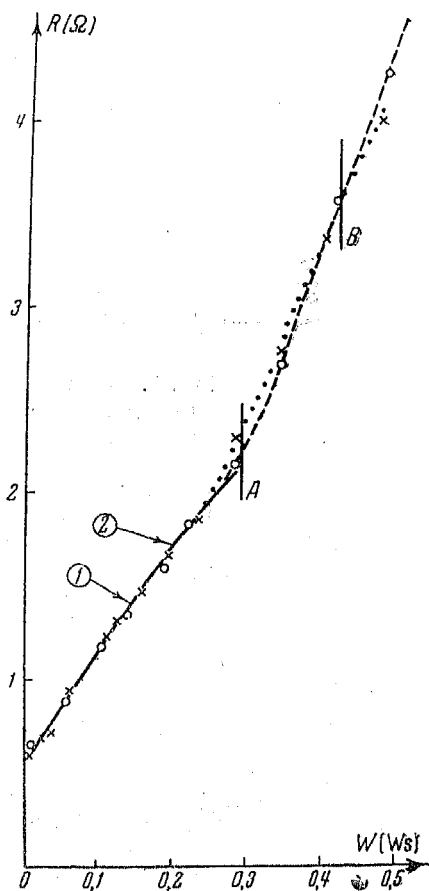


Рис. 4. Ход сопротивления для серебряной проволоки: $\circ$ — $V_0 = 3,5 \text{ kV}$; $\times$ — 4 kV

Они получены по осциллограммам тока и напряжения, снятым при максимально возможной скорости развертки.

На рис. 3 и 4 показаны кривые, соответственно, для медных и серебряных проволок длиной 6 см и диаметром 0,05 мм. Экспериментальные точки для меди соответствуют начальным напряжениям 3, 4 и 5 kV и для серебра 3, 5 и 4 kV при значении емкости $C_1 = 8,4 \mu\text{F}$. На рис. 5 и 6

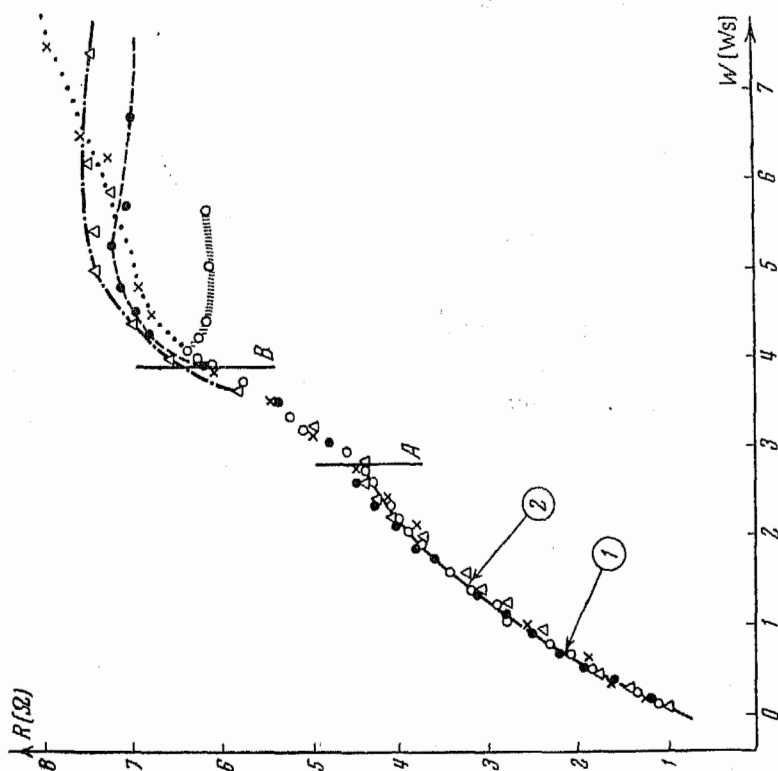


Рис. 5. Ход сопротивления для платиновой проволоки:

○ — $V_0 = 3 \text{ kV}$; ● — 4 kV ; △ — 5 kV ; × — 7 kV

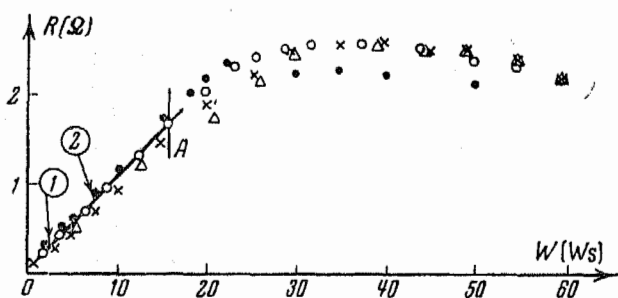


Рис. 6. Ход сопротивления для вольфрамовой проволоки:

○ — $V_0 = 4 \text{ kV}$; △ — 5 kV ; × — 6 kV ;
● — 7 kV

даны кривые для платиновых и вольфрамовых проволок длиной 6 см и диаметром 0,1 и 0,2 мм. Опытные точки относятся к напряжениям 3, 4, 5 и 7 kV для платины и 4, 5, 6 и 7 kV для вольфрама. Параметры контура для платины те же. В случае вольфрама $C_1 = 10 \text{ F}$. Индуктивность контура для всех кривых минимальна.

Значение энергии $W = 0$ соответствует комнатной температуре. Начальные значения сопротивлений проволок (точки пересечения кривых с осью ординат) хорошо совпадают со значениями сопротивлений этих проволок, измеренными при помощи схемы мостика при комнатной температуре и слабых токах. Отрезками прямых, параллельными оси ординат, отмечены точки, соответствующие началу плавления (точка A) и концу плавления (точка B) проволок. Эти точки получены из расчета по табличным данным. Большие кружки с цифрами и со стрелкой указывают на точки кривых, соответствующие максимальным или близким к максимальному значениям плотности тока, достигнутым для данной проволоки. Для меди кружок с цифрой 1 указывает на точку, соответствующую плотности тока $6,5 \cdot 10^7$ А/см². На остальных кривых точки 1 и 2 соответствуют: для серебра — плотностям тока $5,9 \cdot 10^7$ и $6 \cdot 10^7$ А/см², для вольфрама — $1,3 \cdot 10^7$ и $1,5 \cdot 10^7$ А/см² и для платины обе эти точки соответствуют одинаковым значениям плотности, равной $2,5 \cdot 10^7$ А/см². Аналогичные кривые и такие же порядки плотности тока получены для золота, железа и алюминия.

Следует отметить, что в точках с максимальными плотностями тока температура проволок не превышает нескольких сот градусов. С понижением плотности тока температура проволок становится ниже. При температурах в несколько десятков градусов мы все еще имеем плотность тока $\sim 10^7$ А/см² для платины и вольфрама и несколько единиц 10^7 А/см² для меди и серебра. Кроме того, ход кривых $R = R(W)$ для платины и вольфрама не изменяется, если взрыв проволок происходит при температуре жидкого воздуха.

Сплошные кривые, проведенные от начала до точки A , являются расчетными кривыми. Они вычислены для каждой проволоки на основе табличных данных и описывают зависимость сопротивления от энергии при малых плотностях тока. Как видно, в пределах точности наших измерений (5—7%) опытные точки для всех исследованных металлов хорошо совпадают с этими кривыми. Отсюда можно сделать основной вывод, заключающийся в том, что сопротивление металлов: меди, серебра, золота, алюминия, платины, вольфрама и железа, в твердой фазе в пределах температур от нескольких десятков градусов до температуры плавления не зависит от плотности тока вплоть до значений 10^7 А/см².

Трудно сказать что-либо определенное относительно зависимости сопротивления от введенной энергии в области от начала до конца плавления и выше. В начале этой области скорость роста сопротивления с введенной энергией почти для всех металлов увеличивается. Экспериментальные точки для разных напряжений дают заметный разброс. Однако можно считать установленным, что за точкой плавления платина, вольфрам и железо показывают наличие области, где их сопротивление почти не зависит от температуры. Это, вероятно, указывает на то, что в жидком состоянии эти металлы характеризуются очень небольшим значением температурного коэффициента сопротивления. Что касается меди, серебра и золота, то скорость роста их сопротивления после окончания плавления при указанных выше данных или вовсе не уменьшается, или уменьшается незначительно (рис. 3 и 4). Однако при более длинных проволоках (12 см и более) из этих металлов осциллограммы показывают наличие ясно выраженной ступеньки, хотя и менее пологой, чем для платины, вольфрама и железа. В качестве примера на рис. 2 дана осциллограмма серебра диаметром проволоки 0,15 мм и длиной 24 см, при $C_1 = 10$ мкФ и напряжении 6 кВ. Наличие этой ступеньки приводит к выводу, что и у этих металлов в жидком состоянии температурный коэффициент сопротивления меньше, чем в области до начала плавления или между началом и концом плавления.

Следует отметить, что из совпадения кривых $R = R(W)$ в переходной области от твердой к жидкой фазе (за точкой A) и далее в жидкой

фазе, при различных условиях взрыва (различные начальные напряжения, плотности тока вдоль кривых и т. д.) можно сделать заключение, что сопротивление металлов и в этих областях не зависит от плотности тока и других факторов и определяется, в пределах точности опытов, лишь введенной энергией. Следовательно, закон Ома справедлив также в переходной области и в жидкой фазе.

Поступила в редакцию
16 февраля 1954 г.

Литература

- [1] Л. А. Игнатъева и С. Г. Калашников. ЖЭТФ, 22, 385, 1952.—
[2] Е. С. Боровик. ДАН СССР, 91, 771, 1953.—[3] P. W. Bridgman. Phys. Rev.,
19, 131, 1922.—[4] H. M. Barlow. Phil. Mag., 9, 1041, 1930.—[5] J. J. Thomson.
Korpuskulartheorie der Materie, Braunschweig, 1908, стр. 52.—[6] H. Margenau.
ZS. f. Phys., 56, 259, 1929.—[7] H. R. Trautenberg. Phys. ZS., 18, 75, 1917.

НОВЫЙ СПОСОБ КОНТРОЛЯ КОМПЕНСАЦИИ ЗЕМНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ВЕРТИКАЛЬНОМ АСТАТИЧЕСКОМ МАГНИТОМЕТРЕ

А. И. Дрокин

Дается новый способ проверки нужной величины тока в обмотках вертикального астатического магнитометра, компенсирующего вертикальные составляющие магнитного поля Земли и других посторонних паразитных полей.

Предлагаемый нами способ основан на использовании температурного магнитного гистерезиса [1-5], т. е. неоднозначного хода интенсивности намагничивания в постоянном слабом магнитном поле при нагревании и охлаждении ферромагнитного образца.

На рис. 1 и 2 приведены кривые температурного магнитного гистерезиса для образцов кремнистого железа и поликристаллического никеля в поле 0,06 Ое по данным Шура и Барановой [4], снятые по циклу А,

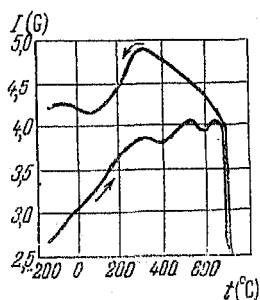


Рис. 1. Магнитный температурный гистерезис образца кремнистого железа (3,7% Si).
 $H_0 = 0,06$ Ое

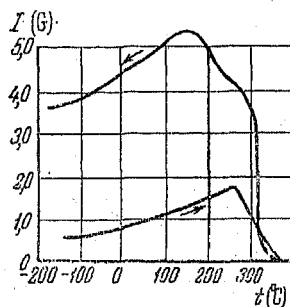


Рис. 2. Магнитный температурный гистерезис образца поликристаллического никеля. $H_0 = 0,060$ Ое

т. е. нагрев — охлаждение. Из рисунков видно, что на ветвях нагрева при подходе к точке Кюри намагниченность образцов резко возрастает до максимума (эффект Гопкинсона) [6], затем падает до нуля. При охлаждении снова наблюдается резкое возрастание намагниченности, максимум которого лежит много выше максимума Гопкинсона.

Если подобные явления наблюдаются при отсутствии тока в намагничивающей катушке магнитометра, то очевидно, что образец находится в слабом постоянном поле вертикальной составляющей земного магнетизма или в постоянном магнитном паразитном поле. Подбирая ток в компенсирующей обмотке магнитометра, можно добиться такого положения, при котором переход через точку Кюри при охлаждении образца не будет сопровождаться ростом его намагниченности. Это и явится показателем того, что влияние вертикальной составляющей магнитного поля Земли и посторонних паразитных полей полностью скомпенсировано.

Таким образом, если на магнитометре производится исследование процесса, связанного с изменением температуры, то для подбора тока

в компенсирующей обмотке нет необходимости строить, как это обычно делается, сложное дополнительное приспособление в виде баллистической катушки [7], замкнутой на гальванометр, т. е. индукционного инклинатора [8], или переключателей и потенциометров в намагничивающей цепи для пропускания через нее переменного тока с плавно уменьшающейся амплитудой. Если же на вертикальном аstaticеском магнитометре процесс исследуется при комнатной температуре, то для подбора тока в компенсирующих обмотках на место исследуемого образца можно поставить никелевый образец (точка Кюри 360°), помещенный внутри бифилярной обмотки печи, что сделать гораздо проще, чем изготовить индукционный инклинатор или потенциометры, плавно снижающие напряжение переменного тока.

Итак, при работе на вертикальном магнитометре для компенсации посторонних полей сначала следует скомпенсировать действие магнитных полей катушек магнитометра на аstaticеский подвес, что достигается передвижением подвижной катушки магнитометра [1] и использованием шунта в намагничивающей цепи [9]. Затем, при разомкнутой намагничивающей цепи образец помещается в неподвижную катушку и нагревается до температуры, лежащей выше точки Кюри. Световой зайчик, отраженный от зеркальца аstaticеского подвеса магнитометра, устанавливается на некотором делении шкалы, соответствующем нулевой намагниченности образца. После этого включается ток в компенсирующую обмотку, и выключается печь.

При охлаждении образца переход через точку Кюри обычно сопровождается отклонением «зайчика» в какую-либо сторону, в зависимости от величины тока в компенсирующей обмотке. Повторяя подобные операции, можно подобрать «компенсирующий ток» такой величины, что переход температуры через точку Кюри при охлаждении образца не будет сопровождаться отклонением «зайчика» от нулевого положения.

При каждой операции нет надобности охлаждать образец до комнатных температур. Для никеля, например, достаточно охладить до 320° , и отклонение «зайчика» на шкале от нулевого положения намагниченности уже обнаружится. Поэтому на каждую операцию затрачивается не более 3—5 мин., а общее время, затрачиваемое на компенсацию вертикальных составляющих полей, составляет 20—25 мин., т. е. почти такое же, какое затрачивается при пользовании индукционным инклинатором.

Точность компенсации предлагаемым способом значительно повышается, так как используется очень высокая чувствительность аstaticеского подвеса, и «улавливаются» поля порядка десятитысячных долей эрстеда, что при намагничивающем поле в 0,015 Ое составляет относительно ошибку всего лишь в 0,6%.

Если размеры катушки магнитометра позволяют сделать очень чувствительный индукционный инклинатор, то предлагаемый способ может быть использован для контроля за правильностью компенсации вертикальных составляющих магнитного поля Земли и посторонних паразитных полей.

Красноярский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
7 мая 1953 г.

Литература

- [1] Я. С. Шур и В. И. Дрожжина. ЖЭТФ, 17, 607, 1947.—[2] В. И. Дрожжина и Я. С. Шур. Изв. АН СССР, серия физич., 11, 539, 1947.—[3] Я. С. Шур, Н. А. Баранова и В. А. Зайкова. ДАН СССР, 81, 557, 1951.—[4] Я. С. Шур и Н. А. Баранова. ЖЭТФ, 20, 183, 1950.—[5] С. В. Вонсовский, Я. С. Шур. Ферромагнетизм, Гостехиздат, М.—Л., 1948, стр. 426.—[6] Hopkinson. Phil. Trans., 153, 443, 1889.—[7] Специальный физический практикум МГУ, 2, 116, 1945.—[8] О. Д. Хвольсон. Курс физики, 4, 2, Изд. Риккер, 1915, стр. 164.—[9] J. Richard a. R. M. Bozorth. Journ. Opt. Soc. Amer., 10, 593, 1925.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ 3,6-ДИАМИНОАКРИДИНА

Л. В. Левшин

Исследовано влияние концентрации раствора на спектры поглощения, спектры люминесценции, интенсивность свечения, среднюю длительность возбужденного состояния и поляризационные спектры 3,6-диаминоакридина. Показано, что изменения оптических свойств при возрастающей концентрации раствора вызваны димеризацией молекул этого соединения. Установлены оптические свойства димеров и определена степень ассоциации растворов различной концентрации. Проведено исследование влияния растворителя и температуры на ассоциацию молекул 3,6-диаминоакридина.

Увеличение концентрации растворов сложных органических соединений, как правило, вызывает существенные изменения оптических свойств молекул растворенного вещества. Эти изменения заключаются в деполяризации свечения, развитии тушения и уменьшении средней длительности возбужденного состояния молекул люминесцентного вещества τ . При значительном увеличении концентрации часто наблюдаются существенные изменения спектров поглощения, а иногда и спектров люминесценции.

Указанные концентрационные эффекты известны давно, и для их объяснения выдвигались различные гипотезы. Большинство из них по тем или иным причинам пришлось оставить; до настоящего времени сохранили силу лишь два основных представления. Одно из них связывает концентрационные изменения с индукционной передачей энергии возбуждения от возбужденной молекулы к невозбужденной [1]; другое считает главной причиной концентрационных эффектов ассоциацию молекул растворенного вещества [2]. Теория индукционной миграции энергии к настоящему времени хорошо разработана и получила многочисленные экспериментальные подтверждения. Теория молекулярной ассоциации фактически еще не создана: проведены лишь некоторые расчеты, подтвержденные затем опытом. Следует отметить, что ни одно из этих представлений не может объяснить всех известных экспериментальных фактов без некоторых специальных допущений. Так, теория индукционной миграции энергии возбуждения вообще оставляет без рассмотрения и объяснения сильные изменения спектров поглощения, а иногда и люминесценции, происходящие в концентрированных растворах. С другой стороны, если исходить из представления о молекулярной ассоциации, то нельзя объяснить, без введения некоторых специальных предположений, параллельное уменьшение выхода свечения и τ при возрастании концентрации раствора.

Изменение оптических свойств при увеличении концентрации у различных веществ идет неодинаково, причем одни случаи лучше объясняются миграцией энергии, а другие — ассоциацией. Таким образом, видимо, оба представления базируются на правильных предположениях, но каждое из них имеет свою область применения. В некоторых случаях весьма правдоподобной кажется возможность совместного сосуществования обоих указанных взаимодействий между молекулами.

В настоящей работе исследовалось влияние концентрации раствора на оптические свойства акридина и девяти его производных [3]. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что концентрационные эффекты у растворов акридинов вызываются ассоциацией молекул этих веществ. Образование ассоциированных молекул объясняется некоторыми факторами наличием дисперсионных сил [4]. Явление ассоциации обратимо: молекулы возвращаются в мономерное состояние при последующем разведении раствора.

Увеличение концентрации сказывается по-разному у растворов различных соединений. Повидимому, ассоциация осуществляется разными способами, зависящими от структуры рассматриваемых молекул. По характеру влияния концентрации на спектры поглощения исследованные вещества можно разбить на две группы. К первой группе может быть отнесен 3,6-диаминоакридин. Настоящая статья посвящена вопросу влияния концентрации на его оптические свойства. Концентрационные изменения оптических характеристик растворов 3,6-диаминоакридина выражены очень сильно и своеобразно. Данные о влиянии концентрации на оптические свойства других исследованных нами акридиновых соединений, относящихся ко второй группе, а также соображения о характере их ассоциации будут приведены в следующей статье.

Измерения производились фотоэлектрическими методами. Спектры поглощения были получены при помощи спектрофотометра СФ-4; спектры люминесценции измерялись на фотоэлектрической установке, собранной на основе монохроматора УМ-2, соединенного с фотоумножителем ФЭУ-19; средняя длительность возбужденного состояния молекул измерялась на фазовом флуорометре Галанина [5], поляризационные спектры — на фотоэлектрической установке Н. Д. Жевандрова, собранной по схеме Спекторова [6].

1. Влияние концентрации на спектры поглощения растворов 3,6-диаминоакридина

Спектр поглощения 3,6-диаминоакридина состоит из двух широких полос, расположенных в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. На рис. 1 приведены результаты измерений, проведенных с растворами 3,6-диаминоакридина в этиловом спирте¹.

В длинноволновой полосе, увеличение концентрации приводит к быстрому падению поглощения в максимуме при $\lambda = 460$ м μ . Одновременно с этим появляется новый, более коротковолновый максимум поглощения при $\lambda = 405$ м μ . При концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ г/см³ поглощение в длинноволновом максимуме уменьшается почти в три раза и становится равным по абсолютной величине поглощению в новом коротковолновом максимуме.

В ультрафиолетовой полосе поглощения наблюдаются аналогичные изменения. При концентрации $c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ помимо основного максимума при $\lambda = 260$ м μ намечается второй максимум при $\lambda = 285$ м μ . По мере возрастания концентрации поглощение в основном максимуме падает, а в побочном — заметно возрастает.

Описанные выше изменения спектров поглощения 3,6-диаминоакридина отмечались ранее у длинноволновых полос поглощения водных растворов некоторых веществ. Так, Левшин обнаружил подобные изменения спектров у родамина 6Ж [7,8], Рабинович и Эпштейн — у тионина и метиленового голубого [4] и т. д. [9–12].

Существенное изменение формы спектра поглощения, появление новых максимумов и исчезновение старых можно объяснить образованием,

¹ По оси ординат отложены коэффициенты поглощения. Концентрации рассчитаны в г/см³.

при больших концентрациях раствора, ассоциированных групп молекул 3,6-диаминоакридина, обладающих иным спектром поглощения, чем молекулы, находящиеся в мономерном состоянии. Спектр поглощения ассоциированных молекул также состоит из двух полос, которые расположены ближе друг к другу, чем соответствующие полосы мономеров.

Исходя из того, что все полученные спектры поглощения пересекаются в одной точке ($\lambda = 417 \text{ м}\mu$), можно считать, что концентрированные растворы представляют собой бинарные смеси, состоящие из молекул, находящихся в мономерном и ассоциированном состоянии [7,1]. Из спектров поглощения 3,6-диаминоакридина видно, что при возрастании концентрации все образующиеся ассоциированные группы имеют общий спектр. Поэтому наиболее естественно считать, что в концентрированном растворе 3,6-диаминоакридина содержатся только мономеры и димеры; если же образуются группы с более высокой агрегацией, то их спектр должен совпадать со спектром поглощения димеров.

Форма спектра поглощения 3,6-диаминоакридина существенно меняется при возрастании концентрации, что можно объяснить сильным взаимодействием димеризующихся молекул. Если предположить, что молекулы 3,6-диаминоакридина соединяются друг с другом «стопкой», то расстояние между частями ассоциированной молекулы в этом случае будет очень мало, и взаимодействие между ними велико. Аналогичное предположение делают авторы работы [4], по расчету которых для водных растворов тионина это расстояние составляет всего $3,12 \text{ \AA}$.

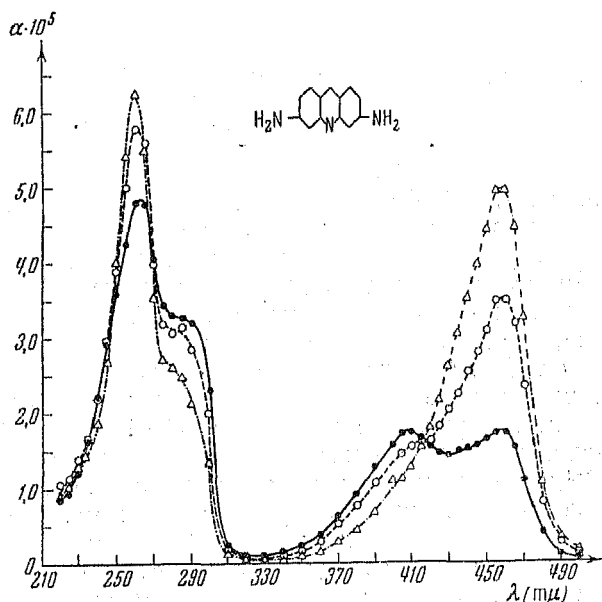


Рис. 1. Зависимость спектра поглощения 3,6-диаминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора.
● — $2 \cdot 10^{-3}$, ○ — $2 \cdot 10^{-4}$, Δ — $2 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$

Сопоставление структурных формул веществ, для которых наблюдались изменения спектров поглощения, аналогичные обнаруженным у 3,6-диаминоакридина, показало, что все они, несмотря на различие строения, имеют группы заместителей, симметрично расположенные по краям молекулярного скелета. Аналогичное строение имеет и молекула 3,6-диаминоакридина (рис. 1). Возможно, что «стопкообразное» соединение ассоциирующихся молекул может происходить при помощи этих групп

Измерение площадей спектров поглощения 3,6-диаминоакридина показывает, что при возрастании концентрации поглощательная способность молекул заметно уменьшается. Это уменьшение происходит за счет падения поглощения в длинноволновой полосе. В ультрафиолетовой части спектра возрастание концентрации приводит лишь к перераспределению поглощения внутри полосы; общая же величина поглощательной способности в ультрафиолетовой области остается без изменения.

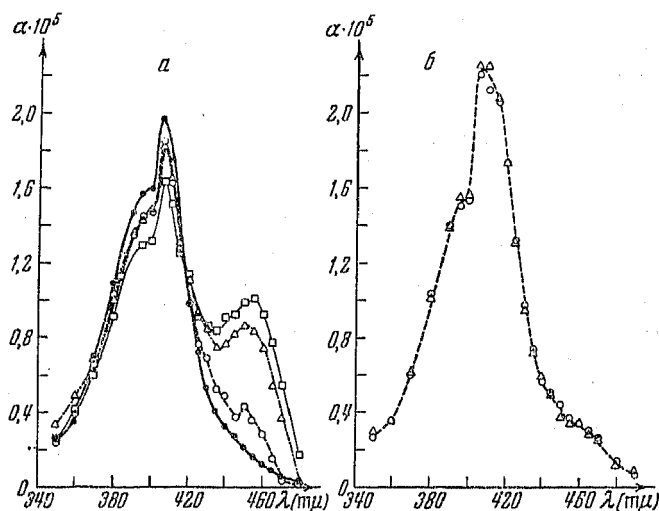


Рис. 2. Влияние растворителя на спектр поглощения 3,6-диаминоакридина, *a* — раствор в ацетоне; *b* — раствор в пиридине, ● — $2 \cdot 10^{-3}$, ○ — $2 \cdot 10^{-4}$, △ — $2 \cdot 10^{-5}$, □ — $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³

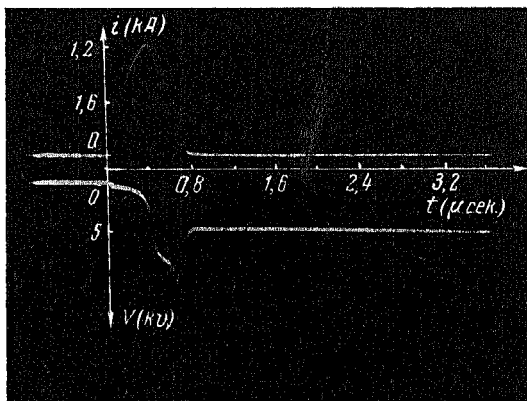
Физико-химические свойства растворителя должны оказывать существенное влияние на ассоциацию молекул растворенного вещества. В ходе работы исследовалось влияние концентрации на спектры поглощения 3,6-диаминоакридина, растворенного в различных растворителях. В глицерине наблюдалась точно такая же картина, как и в этиловом спирте (рис. 1), что довольно естественно, так как оба растворителя родственны между собой. Однако это указывает на то, что вязкость среды оказывает незначительное влияние на ассоциацию молекул 3,6-диаминоакридина. В ацетоне (рис. 2, *a*) уже при $c = 5 \cdot 10^{-6}$ г/см³ большая часть молекул 3,6-диаминоакридина находится в ассоциированном состоянии; при $c = 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³ процесс димеризации полностью завершается, о чем говорит полное исчезновение мономерного максимума.

Наиболее сильно ассоциация молекул 3,6-диаминоакридина проявляется в пиридиновом растворе, где уже при $c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ практически все молекулы находятся в ассоциированном состоянии. При дальнейшем возрастании концентрации спектр поглощения устойчиво сохраняет свою форму (рис. 2, *b*). Аналогичную картину можно наблюдать в водных растворах солянокислого 3,6-диаминоакридина.

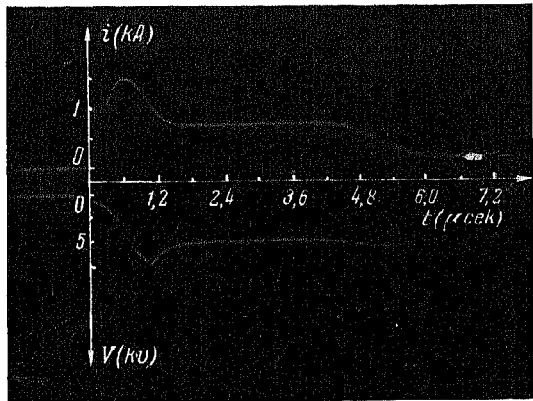
Таким образом, из опытов с различными растворителями следует, что молекулы 3,6-диаминоакридина наиболее сильно ассоциируют в тех средах (пиридин, ацетон, глицерин, спирт), которые обычно препятствуют развитию ассоциации молекул красителей. При этом не удается связать явления ассоциации ни с диэлектрической постоянной, ни с дипольным моментом исследуемого растворителя.

Для того чтобы рассчитать степень ассоциации растворов различной концентрации, можно разложить их спектры поглощения на мономерные и димерные полосы. Как следует из рис. 1 ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³), мономер-

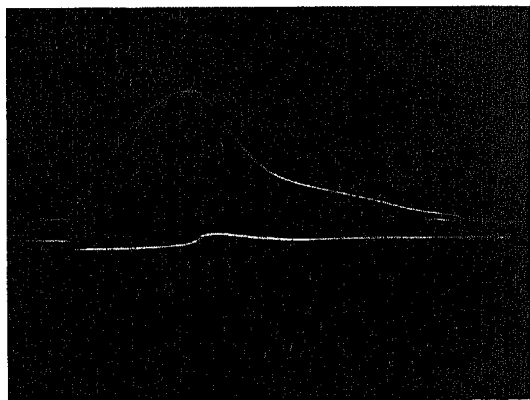
К статье В. В. Бондаренко, И. Ф. Кварцхава, А. А. Плутто и А. А. Чернова „Сопротивление металлов при больших плотностях тока“



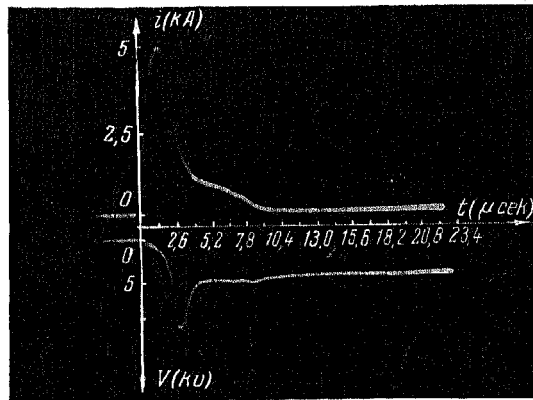
а



б

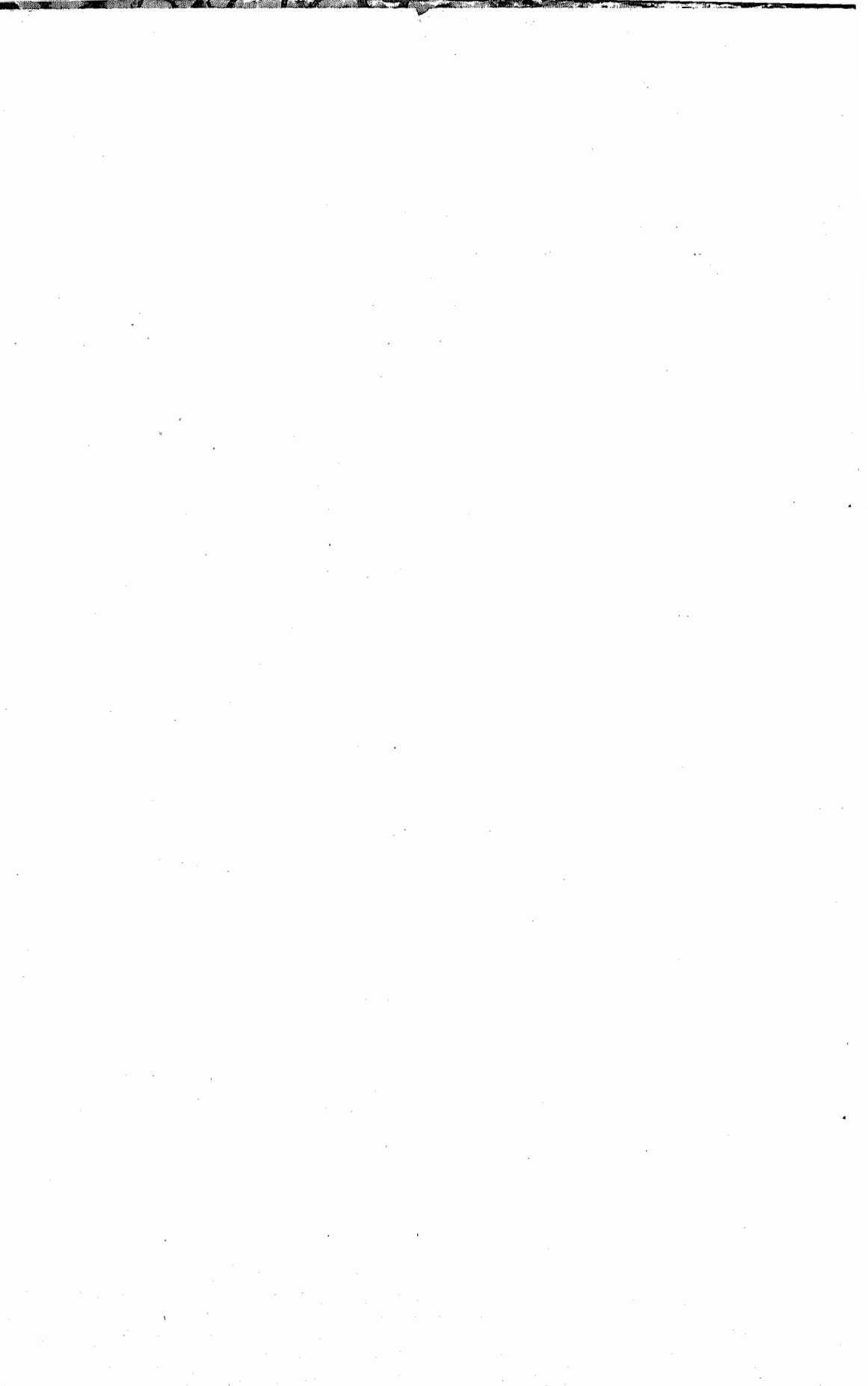


в



г

Рис. 2. Примеры осциллограмм тока и напряжения при электрическом взрыве проволок



ный максимум поглощения расположен при $\lambda = 460$ м μ и полоса поглощения имеет более или менее симметричную форму. Считая, что длинноволновый край полосы обусловлен чисто мономерным поглощением, можно по нему достроить и коротковолновую часть мономерной полосы. Вычитая из общей полосы ее мономерную часть, можно выделить поглощение, характерное для димерной формы молекул. Это позволяет установить, как распределяется поглощательная способность между мономерами и димерами при увеличении концентрации раствора. Проведенный расчет показал, что при переходе из мономерной формы в димерную молекулы уменьшают свою поглощательную способность примерно в 2,3 раза. Зная это, а также поглощательную способность мономеров и димеров при различных концентрациях раствора, можно рассчитать процентное содержание тех и других для каждой из исследованных концентраций.

Этот расчет можно провести и другими способами. Выше было указано, что в концентрированном ацетоновом растворе и в пиридине димерная полоса 3,6-диаминоакридина проявляется в чистом виде. Сравнением этих полос с мономерной полосой, полученной при малой концентрации спиртового раствора, можно определить содержание мономеров и димеров в спиртовых растворах различной концентрации. В табл. 1 приведены результаты проведенных расчетов, полученные тремя указанными способами². Из нее видно, что, несмотря на приблизительный характер расчета, все три метода приводят к весьма близким результатам.

Таблица 1

Концентрация спиртового раствора в г/см ³	I способ		II способ		III способ		Среднее значение	
	Мономеры	Димеры	Мономеры	Димеры	Мономеры	Димеры	Мономеры	Димеры
$2 \cdot 10^{-5}$	0,88	0,12	0,89	0,11	0,86	0,14	0,88	0,12
$2 \cdot 10^{-4}$	0,63	0,37	0,64	0,36	0,59	0,41	0,62	0,38
$2 \cdot 10^{-3}$	0,31	0,69	0,32	0,68	0,28	0,72	0,30	0,70

Из рис. 1 видно, что в ультрафиолетовой полосе поглощения максимум при $\lambda = 285$ м μ полностью не пропадает даже при значительном разведении раствора. Из этого следует, что как мономеры, так и димеры обладают поглощением в этой области. На основании результатов, приведенных в табл. 1, были рассчитаны истинные полосы поглощения молекул, находящихся в мономерном и димерном состоянии.

Мономерные полосы: $\lambda_{\text{макс}} = 260, 285; 460$ м μ .

Димерные полосы: $\lambda_{\text{макс}} = 270, 290; 405$ м μ .

Таким образом димеры молекул 3,6-диаминоакридина обладают двумя полосами поглощения, расположенными несколько ближе друг к другу по сравнению с полосами поглощения мономеров.

2. Влияние концентрации на спектры люминесценции растворов 3,6-диаминоакридина

Образующиеся при возрастании концентрации димеры могут либо сохранить некоторую люминесцентную способность [13], либо утратить ее полностью.

² Первый способ — непосредственное разложение полос поглощения спиртовых растворов; второй способ — разложение при помощи полосы ацетонового раствора; третий способ — разложение при помощи полосы пиридинового раствора.

В случае 3,6-диаминоакридина димеры сохраняют способность люминесцировать. На рис. 3, а и б приведены спектры люминесценции 3,6-диаминоакридина в функции концентрации раствора для двух различных длин волны возбуждающего света. Эти длины волн подбирались

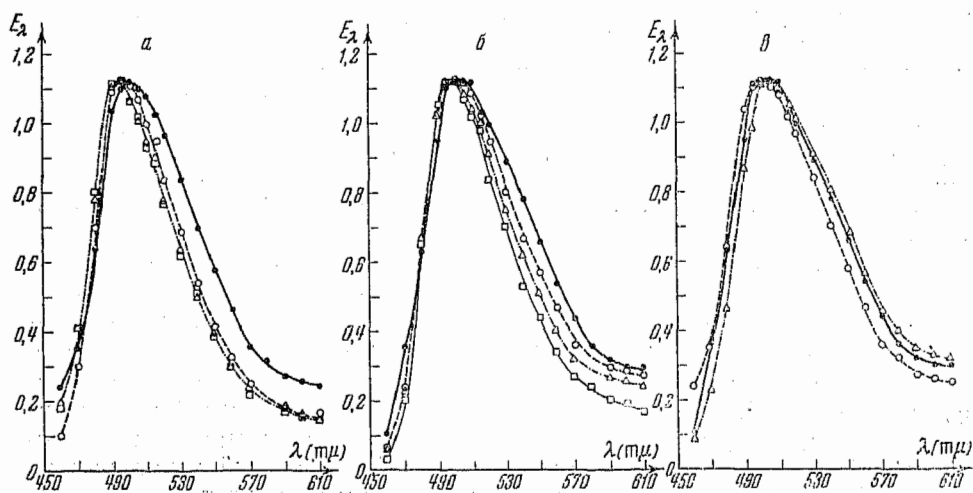


Рис. 3. Зависимость спектра люминесценции спиртового раствора 3,6-диаминоакридина от концентрации и длины волны возбуждающего света; а — $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ м}\mu$; б — $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$; в — $\lambda_{\text{возб}} = 303 + 313 \text{ м}\mu$; ● — $2,2 \cdot 10^{-3}$, ○ — $2 \cdot 10^{-5}$, △ — $2 \cdot 10^{-5}$, □ — $5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$; — $\lambda_{\text{возб}} = 436$, — $\lambda_{\text{возб}} = 365$, — $\lambda_{\text{возб}} = 303 + 313 \text{ м}\mu$

так, чтобы в одном случае возбуждались преимущественно мономеры, а в другом — димеры³.

Из рисунков видно, что переход от разведенного раствора к концентрированному ведет к небольшому сдвигу спектра люминесценции в сторону длинных волн и к некоторому уширению полосы излучения, происходящему за счет развития длинноволновой части спектра. Уменьшение длины волны возбуждающего света также приводит к некоторому смещению спектра в сторону длинных волн и уширению полосы излучения. Это отчетливо видно из рис. 3, а, где приведена зависимость спектра люминесценции концентрированного раствора 3,6-диаминоакридина от длины волны возбуждающего света. Таким образом, и увеличение концентрации, и переход к возбуждению в области димерного максимума приводят приблизительно к одним и тем же результатам по отношению к спектрам люминесценции.

Заметное изменение формы и местоположения полосы излучения, наступающее как при возрастании концентрации раствора, так и при уменьшении длины волны возбуждающего света, служит дополнительным подтверждением ассоциации молекул 3,6-диаминоакридина. Изменение спектров люминесценции можно объяснить тем, что образующиеся при возрастающей концентрации димеры сами обладают люминесцентной способностью, причем спектр их несколько сдвинут в сторону длинных волн и отличается по форме от спектра мономеров. При возрастании концентрации димеры начинают принимать все большее участие в излучении, что и приводит к обнаруженному изменению спектра люминесценции.

³ Необходимые поправки на вторичную абсорбцию вводились по формуле, предложенной в [2], стр. 51. Однако из-за малого наложения спектров абсорбции и люминесценции 3,6-диаминоакридина эти поправки были не велики.

Выше мы отмечали, что мономерам и димерам соответствуют различные полосы поглощения. Уменьшая длину волны возбуждающего света и переходя от $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ м}\mu$ к $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$, мы меняем условия возбуждения мономерной и димерной части молекул. В первом случае

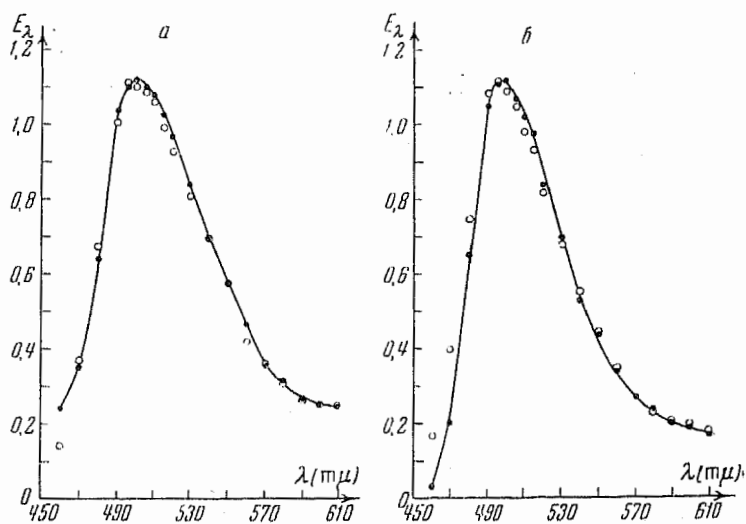


Рис. 4. Сравнение формы спектров люминесценции 3,6-диаминоакридина, полученных вычислением и из опыта: а — $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ м}\mu$, $c = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$; б — $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$, $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$; ● — эксперимент, ○ — вычисление

(рис. 1), в основном, будут возбуждаться мономеры, а во втором — димеры. В соответствии с этим спектр люминесценции будет принадлежать либо мономерам, либо димерам, либо смеси тех и других в определенной пропорции. Подбирая условия возбуждения и концентрацию раствора, можно получить мономерный и димерный спектры люминесценции в чистом виде. Так, на рис. 3, а представлен мономерный спектр люминесценции ($c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$), а на рис. 3, б — димерный ($c = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$).

Если проведенные рассуждения верны, то, исходя из мономерной и димерной форм спектра люминесценции, можно получить любой из полученных спектров путем суперпозиции первых двух, взятых в определенной пропорции. На рис. 4, а и 4, б проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетными для двух полученных спектров люминесценции. В первом случае приходится предположить, что 0,7 излучения вызвано димерами и только 0,3 мономерами (рис. 4, а); во втором, наоборот, димерное излучение составляет лишь 0,2, а мономерное 0,8 (рис. 4, б). Как видно из этих рисунков, наблюдается достаточно хорошее соответствие между расчетом и опытом. Значительное расхождение расчетной и опытной кривой в коротковолновой части спектра (рис. 4, б), повидимому, объясняется ошибками измерений, естественными при такой незначительной концентрации и соответственно очень малой яркости свечения.

3. Концентрационное тушение свечения и изменение τ

Увеличение концентрации приводит к тушению свечения и к изменению средней длительности возбужденного состояния τ молекул 3,6-диаминоакридина. Опыты показали, что ход тушения зависит от длины волны возбуждающего света и длины волны излучения. На рис. 5 приведены кривые, характеризующие изменение интенсивности свечения при возрастании концентрации раствора.

Сильное тушение наблюдается при $\lambda_{\text{возб}} = 436$ м μ (рис. 5, а); при этом ход его различен при наблюдении в области $\lambda_{\text{набл}} = 490$ и 530 м μ . Тушение значительно слабее при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ м μ . В этом случае кривая тушения следует линейному закону, и процесс развивается одинаково для обеих выбранных нами длин волн наблюдения (рис. 5, б)

Концентрационные изменения τ также зависят от длины волны возбуждающего света. При $\lambda_{\text{возб}} = 436$ м μ , τ заметно уменьшается при возрастании концентрации (рис. 5, а); при переходе к $\lambda_{\text{возб}} = 365$ м μ , τ остается неизменным во всем исследованном интервале концентраций (рис. 5, б).

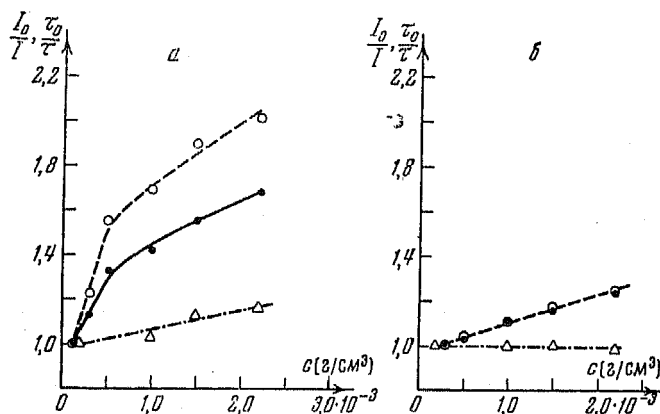


Рис. 5. Изменение интенсивности свечения и τ при возрастании концентрации спиртового раствора 3,6-диаминоакридина: а — $\lambda_{\text{возб}} = 436$ м μ ; б — $\lambda_{\text{возб}} = 365$ м μ ; ● — I_0/I ($\lambda_{\text{н}} = 530$ м μ), ○ — I_0/I ($\lambda_{\text{н}} = 490$ м μ), △ — τ_0/τ

Описанное выше концентрационное тушение и изменения τ могут быть объяснены, если исходить из представлений о димеризации молекул 3,6-диаминоакридина. При возбуждении свечения ртутной линией 436 м μ (рис. 5, а) основная часть возбуждаемых молекул приходится на мономеры. При увеличении концентрации интенсивность свечения мономеров ослабляется, с одной стороны, за счет концентрационного тушения, а с другой стороны, за счет перехода молекул из мономерного состояния в димерное. Хотя димеры и обладают люминесцентной способностью, но выбранные условия возбуждения неблагоприятны для возникновения их свечения. Поэтому только небольшая доля димеров будет принимать участие в излучении, большая же часть возбуждаться не будет, усиливая тем самым эффект тушения. Различие хода кривых тушения при наблюдении свечения в различных длинах волн объясняется тем, что $\lambda_{\text{набл}} = 490$ м μ лежит в области мономерного максимума, $\lambda_{\text{набл}} = 530$ м μ расположена ближе к димерному максимуму. В первом случае кривая тушения характеризует, в основном, уменьшение свечения мономерной части молекул, во втором случае участие мономеров в излучении уменьшается, и тушение протекает менее интенсивно. При возбуждении свечения линией 365 м μ (рис. 5, б) участие мономеров в излучении невелико. Поэтому падение интенсивности свечения с ростом концентрации не зависит от выбора длины волны наблюдения.

Выше отмечалось различие концентрационных изменений τ при возбуждении свечения ртутными линиями 436 и 365 м μ . На основе сказанного выше, повидимому, можно считать, что при возрастании концентрации τ мономеров уменьшается, в то время как τ димеров остается неизменным. Абсолютные значения τ мономеров и димеров, полученные при

малых концентрациях раствора, когда тушение еще не наступает, одинаковы в пределах ошибок опыта ($\tau_m = \tau_d \approx 5,3 \cdot 10^{-9}$ сек.).

Вследствие того что τ мономеров уменьшается при возрастании концентрации, тушение мономеров, повидимому, следует приписать миграции энергии возбуждения от возбужденного мономера к соседним невозбужденным мономерам. Миграция энергии от мономера к димеру маловероятна, так как спектр люминесценции мономеров практически не накладывается на спектр поглощения димеров.

Слабое тушение, наблюдаемое при преимущественном возбуждении димерной части молекул (рис. 5, б), нельзя объяснить миграцией энергии от возбужденных димеров к невозбужденным димерам или мономерам. Действительно, нельзя ждать передачи энергии от димера к димеру, так как их спектры поглощения и люминесценции не накладываются друг на друга. Передача энергии от димера к мономеру также маловероятна, так как τ остается без изменений при увеличении концентрации. Скорее всего, это слабое тушение можно объяснить меньшим выходом свечения димеров по сравнению с мономерами.

4. Влияние концентрации на поляризационные спектры растворов 3,6-диаминоакридина

Димеризация молекул 3,6-диаминоакридина, вызывающая значительные изменения в их спектре поглощения, может сказаться на взаимном расположении поглощающих осцилляторов этих молекул. Эти изменения можно обнаружить по деформации поляризационного спектра 3,6-диаминоакридина при увеличении концентрации раствора ⁴.

На рис. 6 приведены результаты проведенных измерений. Из него видно, что у молекул 3,6-диаминоакридина поляризация имеет положительное значение на протяжении всего поляризационного спектра. Увеличение концентрации заметно уменьшает поляризацию в максимумах спектра, оставляя ее почти неизменной в области между ними. При $c = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ поляризационный спектр сильно уплощается и вырождается почти в прямую линию.

Существенные изменения формы поляризационного спектра не могут быть объяснены только одной концентрационной деполаризацией, так как обычно последняя приводит лишь к уменьшению абсолютной величины степени поляризации вдоль по спектру [14]. Они указывают на образование новых соединений молекул, т. е. на их агрегацию, которая и приводит к изменению взаимного расположения поглощающих осцилляторов.

Повидимому кривая для $c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ характеризует поляризационный спектр мономеров, а для $c = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ — поляризационный спектр димеров. Вероятно, что при возрастании концентрации в областях максимумов спектра и концентрационная деполаризация, и переход к поляризационному спектру димеров действуют в одном направлении,

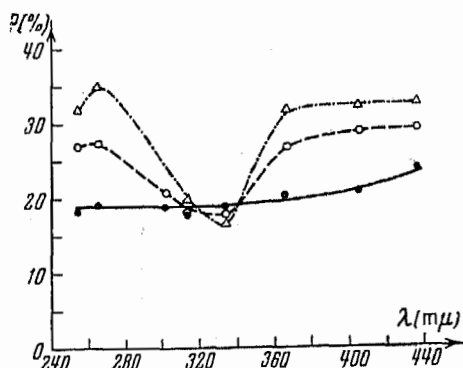


Рис. 6. Зависимость поляризационного спектра 3,6-диаминоакридина в глицерине от концентрации раствора:
● — $1 \cdot 10^{-3}$; ○ — $2 \cdot 10^{-4}$; Δ — $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³

⁴ Наложение спектров поглощения и люминесценции 3,6-диаминоакридина было невелико, поэтому влияние реабсорбции на степень поляризации было незначительным.

уменьшая величину степени поляризации; в области между максимумами оба процесса действуют в противоположных направлениях, что и приводит к приблизительно постоянству величины степени поляризации в этой части спектра.

5. Влияние температуры на поглощательную способность молекул 3,6-диаминоакридина

Спектры поглощения и излучения, как правило, сильно зависят от температуры [15]. При нагревании спектр поглощения концентрированного

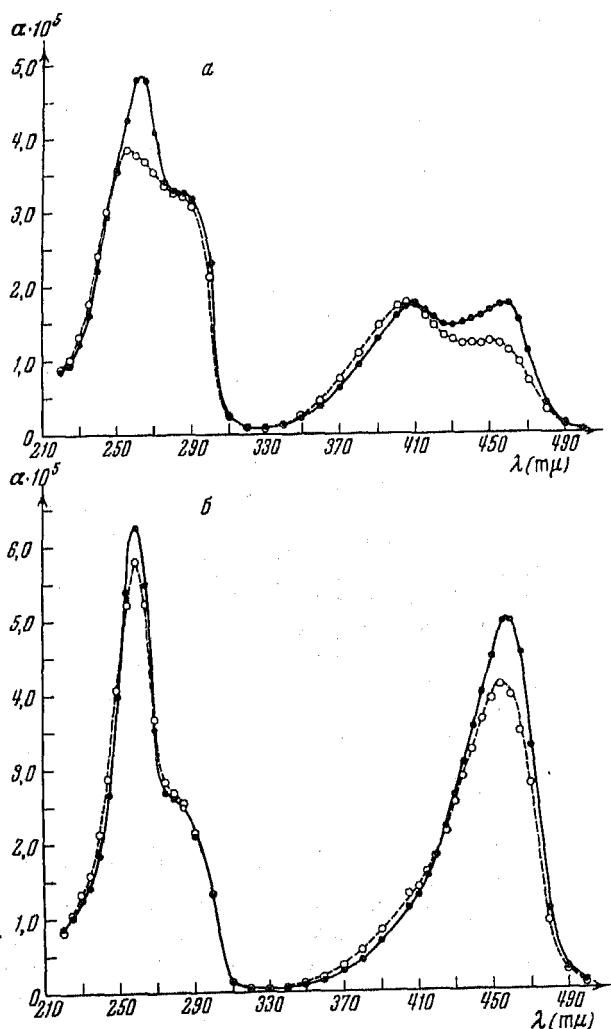


Рис. 7. Зависимость спектров поглощения 3,6-диаминоакридина от температуры: a — $c = 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³; b — $c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³; ● — 20°C, ○ — 73°C

раствора красителя обычно стремится к восстановлению формы спектра разведенного раствора [4,12].

Иная картина наблюдается в случае 3,6-диаминоакридина. На рис. 7, a приведена зависимость спектра поглощения концентрированного раствора 3,6-диаминоакридина от температуры. Из рисунка видно, что в данном случае нагревание от 20 до 73° С не приводит к восстановлению первоначальной формы спектра (рис. 1). Наоборот, длинноволновый максимум

поглощения заметно падает при почти полном постоянстве коротковолнового максимума. Нагревание вызывает уменьшение поглощения и в ультрафиолетовой полосе. Оно особенно заметно в области мономерного максимума. Нагревание разведенного раствора ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³) также приводит к некоторому уменьшению обеих полос поглощения (рис. 7, б). Таким образом, уменьшение длинноволнового максимума концентрированного раствора возможно объяснить экспериментально установленным уменьшением поглощательной способности мономеров при повышении температуры.

Выше была установлена степень ассоциации растворов 3,6-диаминоакридина различной концентрации при комнатной температуре, и получены мономерные и димерные полосы поглощения. Разложение полос, проведенное аналогичным образом, для нагретого раствора, позволило разделить поглощение мономеров и димеров и в этом случае. Проведенный расчет показал, что повышение температуры приводит к некоторому уменьшению поглощательной способности не только мономеров, но и димеров. Уменьшение димерного поглощения может происходить за счет уменьшения числа димеров, обусловленного их разрушением. Однако возможное разрушение димеров невелико и идет гораздо медленнее, чем у растворов красителей. Аналогичные результаты получаются и из опытов с глицериновыми растворами 3,6-диаминоакридина при нагревании раствора до 97° С.

Следует отметить, что полного восстановления спектра поглощения при нагревании концентрированных растворов не удается достигнуть и у красителей [7].

Необычайная прочность димеров 3,6-диаминоакридина объясняется, возможно, тем, что для их образования соединяющимися мономерам необходимо сообщить некоторое количество энергии. В этом случае повышение температуры будет способствовать не только развитию диссоциации димеров, но одновременно с этим будет увеличивать вероятность соединения мономеров в димеры. Так как спектры поглощения при увеличении температуры меняются не очень сильно, то можно предположить, что эти два процесса уравнивают друг друга. На необходимость определенной энергии активации при димеризации молекул мы находим указания и у других авторов [4].

Вопрос о влиянии температуры на ассоциацию очень важен, поэтому значительный интерес представляют дальнейшие опыты, проведенные в большем температурном интервале.

Выводы

1. Увеличение концентрации раствора 3,6-диаминоакридина приводит к значительным изменениям спектра поглощения, которые можно объяснить образованием димеров молекул этого вещества, обладающих иным спектром поглощения, чем молекулы, находящиеся в мономерном состоянии.

2. Ассоциация молекул 3,6-диаминоакридина проявляется по-разному в различных растворах. Наиболее сильно она выражена в пиридине, ацетоне, спирте, глицерине, т. е. в тех средах, которые обычно препятствуют ее развитию у растворов красителей. При этом ассоциацию не удастся связать ни с вязкостью, ни с диэлектрической постоянной, ни с величиной дипольного момента растворителя.

3. Образующиеся при ассоциации димеры сами обладают люминесцентной способностью. Их спектр несколько иной по форме и сдвинут в сторону длинных волн по отношению к спектру люминесценции мономеров.

4. Концентрационное тушение мономеров довольно значительно и может быть объяснено миграцией энергии возбуждения от возбужденного

мономера к невозбужденному мономеру. Наблюдаемое слабое тушение свечения при условии преимущественного возбуждения димеров объясняется меньшим выходом люминесценции последних по отношению к мономерам.

5. Средняя длительность возбужденного состояния мономеров уменьшается при возрастании концентрации раствора, в то время как τ димеров остается нечувствительным к концентрации. При малых концентрациях, когда тушения еще нет, τ мономеров и димеров равны между собой в пределах ошибок опыта.

6. Увеличение концентрации приводит к существенным изменениям формы поляризационного спектра, указывающим на агрегацию молекул 3,6-диаминоакридина и связанное с ней изменение взаимного расположения поглощающих диполей.

7. Димеры 3,6-диаминоакридина устойчивы по отношению к увеличению температуры и, повидимому, требуют для своего образования определенной энергии активации.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. П. А. Бажулину за большое внимание, проявленное при руководстве настоящей работой, проф. А. М. Григоровскому за любезное предоставление веществ и консультации по химическим вопросам, М. Д. Галанину за предоставление возможности работы на флуорометре, Н. Д. Жевандрову за большую помощь, оказанную при проведении поляризационных измерений, и советы, полученные при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
2 марта 1954 г.

Литература

- [1] С. И. Вавилов. Микроструктура света, Изд-во АН СССР, 1950.— [2] В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.— [3] Л. В. Левшин. ДАН СССР, 96, 473, 1954.— [4] E. Rabinowitch a. L. Epstein. Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 69, 1941.— [5] М. Д. Галанин. ДАН СССР, 73, 925, 1950.— [6] Л. А. Спекторов. ДАН СССР, 65, 485, 1949.— [7] В. Л. Левшин, Журн. физ. химии, 6, 1, 1935.— [8] В. Л. Левшин, Т. М. Тарасова. Изв. АН СССР, серия физич., 15, 573, 1951.— [9] B. Söderberg. Ann. d. Phys., 41, 381, 1913.— [10] B. Van-der-Plaats. Ann. d. Phys., 47, 424, 1915.— [11] Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова. Изв. АН СССР, серия физич., 14, 493, 1950.— [12] V. Zanker. ZS. phys. Chem., 199, 225, 1952.— [13] В. Л. Левшин. ZS. f. Phys., 43, 230, 1927.— [14] П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, серия физич., 9, 317, 1945.— [15] Т. М. Тарасова. ЖЭТФ, 21, 189, 1951.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АКРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. В. Левшин

Исследовано влияние концентрации на спектры поглощения (в области от 500 до 220 $m\mu$), спектры люминесценции, поляризационные спектры, выход свечения и среднюю длительность возбужденного состояния молекул девяти акридиновых соединений. Показано, что многие концентрационные эффекты можно объяснить ассоциацией молекул растворенного вещества. Ассоциация молекул у некоторых соединений уничтожает люминесцентную способность, у других изменяет спектральный состав излучения.

В работе [1] изучалось влияние концентрации на оптические свойства растворов 3,6-диаминоакридина и указывалось на существенное влияние ассоциации на развитие концентрационных эффектов. Было высказано предположение о том, что значительное изменение формы спектра поглощения растворов 3,6-диаминоакридина вызвано «стопкообразным» соединением молекул при их ассоциации.

В настоящей статье разбирается вопрос о влиянии концентрации на оптические свойства растворов акридина и его восьми производных [2]. На рис. 1 приведены наименования и структурные формулы исследованных соединений. Исследования проводились при помощи той же аппаратуры, что и в работе [1].

Проведенные опыты позволили сделать заключение о том, что для большинства соединений основное значение в развитии концентрационных эффектов имеет ассоциация молекул растворенного вещества. В некоторых случаях, особенно при не очень больших концентрациях раствора, миграция энергии возбуждения между соседними молекулами также играет существенную роль, и оба указанных взаимодействия между молекулами сосуществуют вместе.

При увеличении концентрации у рассматриваемых соединений не происходит значительного изменения формы спектра поглощения. Переход к концентрированному раствору приводит лишь к равномерному уменьшению или увеличению поглощения вдоль всего спектра. Повидимому, здесь соединение молекул должно быть иным, чем в случае 3,6-диаминоакридина. Можно предположить, что в данном случае соединение молекул между собой происходит в виде «цепочки». О возможности соединения такого вида говорит существование двудерных акридиновых молекул, отдельные ядра которых соединяются между собой также в виде «цепочки» [3]. Это предположение получает некоторое подтверждение при сопоставлении спектра поглощения концентрированного раствора акридина со спектром поглощения 9,9'-биакридила. Молекула последнего содержит два акридиновых ядра, соединенных между собой одинарной связью (рис. 1). На рис. 2, а приведен спектр поглощения 9,9'-биакридила, растворенного в пиридине, а на рис. 2, б — спектр поглощения акридина в этиловом спирте¹. Сравнение этих спектров показывает, что

¹ На этих и в дальнейшем на аналогичных рисунках по осям ординат отложены коэффициенты поглощения; концентрации рассчитаны в г/см³. Изменение коэффициента поглощения при таком измерении концентрации определяет изменение абсорбционной способности соединившихся молекул, происходящее вследствие их ассоциации. Абсорбционная способность отдельной ассоциированной молекулы будет равна наблюдаемому изменению коэффициента поглощения, умноженному на число молекул ее составляющих.

переход от акридина к биакридилу мало меняет форму спектра поглощения, однако при этом наблюдается некоторое увеличение поглощательной

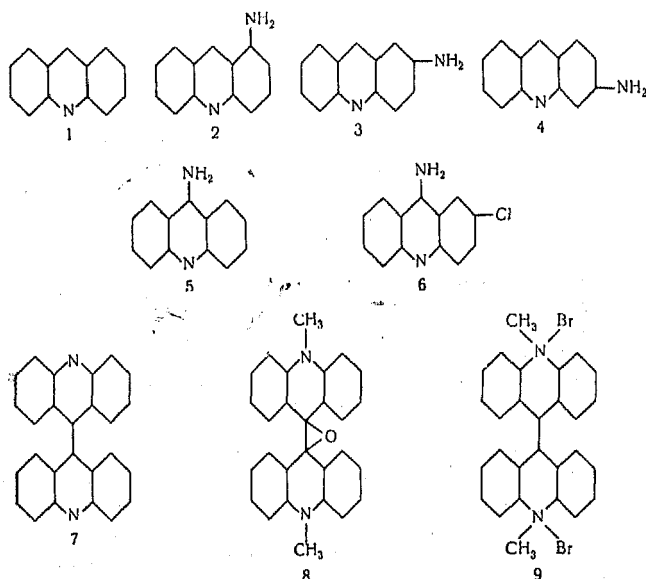


Рис. 1. Структурные формулы акридиновых соединений: 1 — акридин; 2 — 1-аминоакридин; 3 — 2-аминоакридин; 4 — 3-аминоакридин; 5 — 9-аминоакридин; 6 — 2-хлор-9-аминоакридин; 7 — 9,9'-биакридил; 8 — 10, 10'-диметил-9,9'-биакриден-оксид; 9 — дибромметилат-9-9'-биакридила

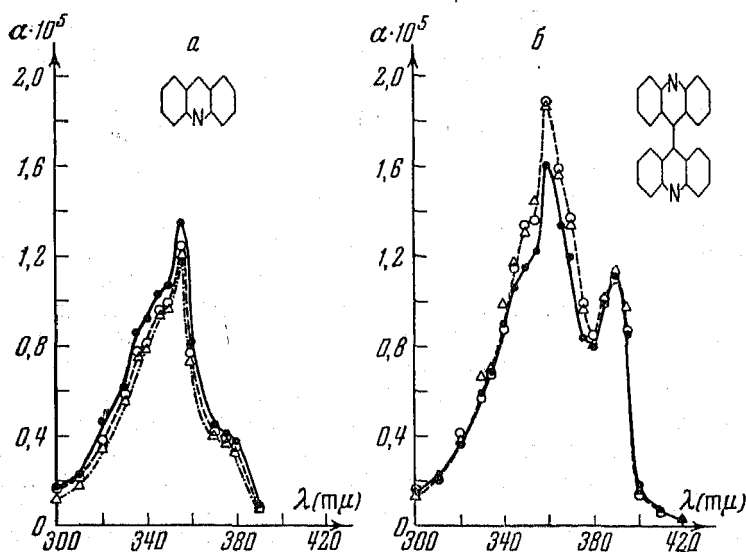


Рис. 2. Сопоставление спектров поглощения акридина и 9,9'-биакридила: а — спектры поглощения акридина в этиловом спирте, ● — $5 \cdot 10^{-4}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, △ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³; б — спектр поглощения 9,9'-биакридила в пиридине, ● — $8 \cdot 10^{-4}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, △ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

способности молекул. Переход от разведенного акридинового раствора к концентрированному еще меньше меняет форму спектра; увеличение

поглощения также несколько меньше, чем при переходе к биакридилу² (рис. 2, б). Таким образом, по крайней мере, в оптическом отношении нет существенной разницы между ассоциацией молекул акридина и соединением их при помощи одинарной химической связи. Однако в случае химической связи соединение должно быть более прочным. Повидимому,

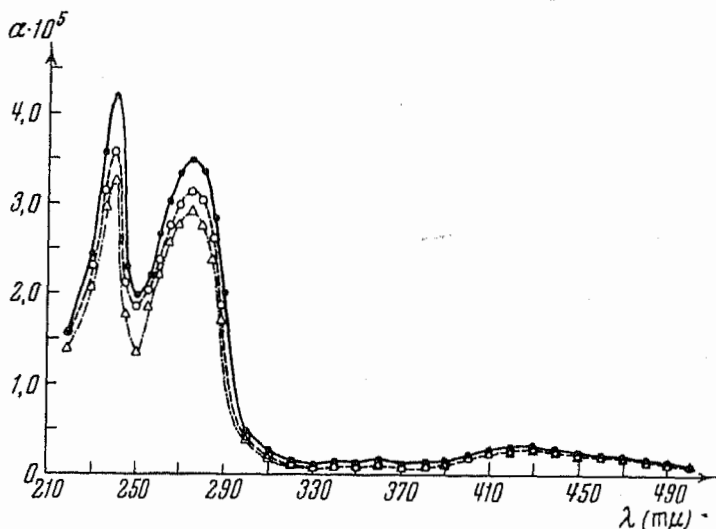


Рис. 3. Зависимость спектра поглощения 1-аминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора. ● — $1 \cdot 10^{-3}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, Δ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

этим и объясняются несколько большие изменения спектра поглощения, наблюдаемые при переходе от акридина к биакридилу, по сравнению со спектрами концентрированного раствора акридина.

Возрастание поглощательной способности при увеличении концентрации было обнаружено и у спиртовых растворов 1-аминоакридина (рис. 3), где форма спектра также остается без существенных изменений. Спектры люминесценции как акридина, так и 1-аминоакридина не зависят от концентрации.

Спектры поглощения и спектры люминесценции спиртовых растворов 2- и 3-аминоакридинов остаются практически неизменными в широком интервале концентраций (рис. 4, а). Наряду с этим наблюдается значительное тушение свечения и уменьшение средней длительности возбужденного состояния молекул τ (рис. 4, б). При этом падение выхода свечения происходит быстрее, чем уменьшение τ . Таким образом у этих соединений концентрационное тушение, повидимому, обусловлено, в основном, миграцией энергии возбуждения, о чем говорит заметное уменьшение τ при возрастании концентрации раствора.

Для раствора 2-аминоакридина в глицерине был получен поляризационный спектр и изучена его зависимость от концентрации (рис. 5). По оси абсцисс отложены длины волн возбуждающего света, а по оси ординат — значения степени поляризации свечения в процентах. Из рис. 5 видно, что у молекул 2-аминоакридина поляризация имеет положительное значение на протяжении всего поляризационного спектра.

Увеличение концентрации раствора вплоть до $c = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ оставляет без изменений поляризационный спектр 2-аминоакридина³. Ниже будет дано объяснение этому явлению.

² Сопоставление проводилось только в первой полосе поглощения, так как вторую полосу 9,9'-биакридила получить не удалось из-за сильного поглощения пиридина в этой области спектра.

³ Влияние реабсорбции должно быть незначительным из-за очень малого перекрытия спектров поглощения и люминесценции 2-аминоакридина.

В случае 9- и 2-хлор-9-аминоакридинов, растворенных в этиловом спирте, возрастание концентрации приводит к значительному уменьшению поглотательной способности молекул (рис. 6). Основные изменения

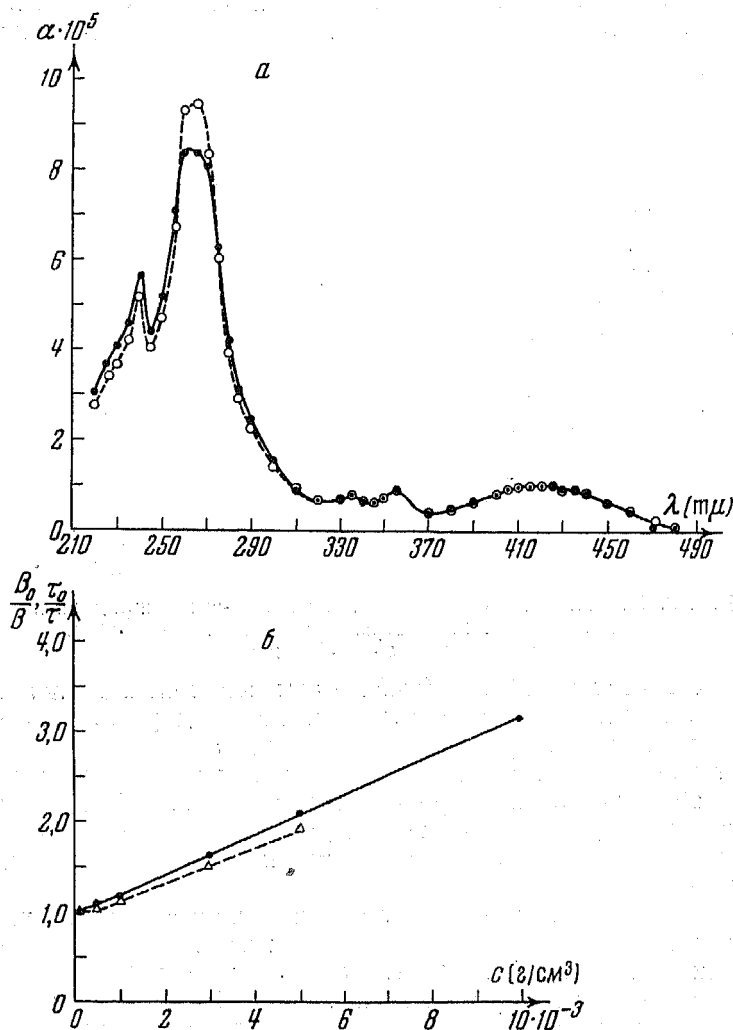


Рис. 4. 2-аминоакридин в этиловом спирте: а — зависимость спектра поглощения от концентрации раствора: ● — $1 \cdot 10^{-3}$, ○ — $1 \cdot 10^{-2}$ г/см³; б — тушение свечения и изменение τ , ● — B_0/B , Δ — τ_0/τ

наблюдаются здесь в ультрафиолетовой полосе поглощения, при этом форма спектра меняется не очень сильно.

До сих пор влияние концентрации на поглощение молекул растворенного вещества изучалось лишь в видимой части спектра⁴ ([⁴, ⁵] и др.). В настоящей работе, а также в работе [1], изучение концентрационных эффектов распространено на ультрафиолетовую часть спектра поглощения. На примере 9-аминоакридина видно, что ультрафиолетовая полоса зачастую гораздо более чувствительна к увеличению концентрации, чем поглощение в длинноволновой части спектра.

⁴ Единственным известным нам исключением является работа Кравца с сотрудниками, в которой исследовалась и ультрафиолетовая полоса поглощения кристаллического фиолетового в функции концентрации раствора [6].

Ассоциированные молекулы могут либо сохранять люминесцентную способность [7], либо утрачивать ее полностью. У многих акридиновых соединений спектр люминесценции остается неизменным в широком интервале концентраций (акридин, 1-аминоакридин, 2- и 3-аминоакридины и др.). Однако у некоторых из них (9- и 2-хлор-9-аминоакридины, 3,6-диаминоакридин) спектр излучения значительно меняется в концентрированном растворе. Так, у 9-аминоакридина при возрастании концентрации спектр люминесценции заметно меняет свою форму и сдвигается в сторону длинных волн (рис. 7) ⁵.

Повидимому в разведенном растворе ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³) излучение полностью вызывается молекулами, находящимися в мономерном состоянии. Изменение спектра люминесценции, наблюдаемое при увеличении концентрации, указывает на образование ассо-

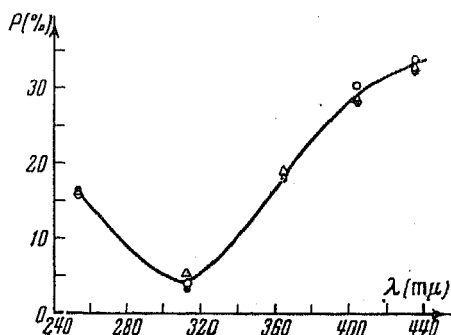


Рис. 5. Зависимость поляризационного спектра 2-аминоакридина в глицерине от концентрации раствора: ● — $1 \cdot 10^{-3}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, △ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

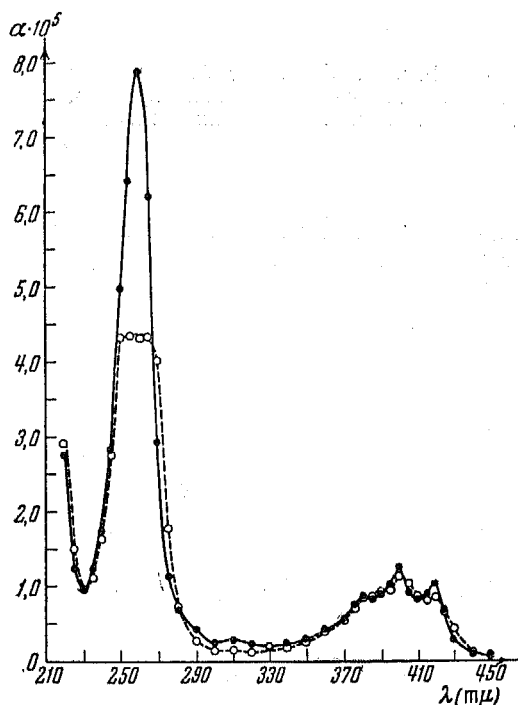


Рис. 6. Зависимость спектра поглощения 9-аминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора: ● — $2 \cdot 10^{-5}$, ○ — $1 \cdot 10^{-3}$ г/см³

несценции 9-аминоакридина ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³). Вычисления проведены при учете того, что 80% излучения обусловлено мономерами, а 20% димерами. Из рисунка видно, что наблюдается хорошее соответствие между

⁵ В спектры люминесценции всех исследованных веществ были введены поправки на реабсорбцию.

расчетными и опытными данными. Аналогичные изменения спектра люминесценции обнаружены также и у спиртового раствора 2-хлор-9-аминоакридина.

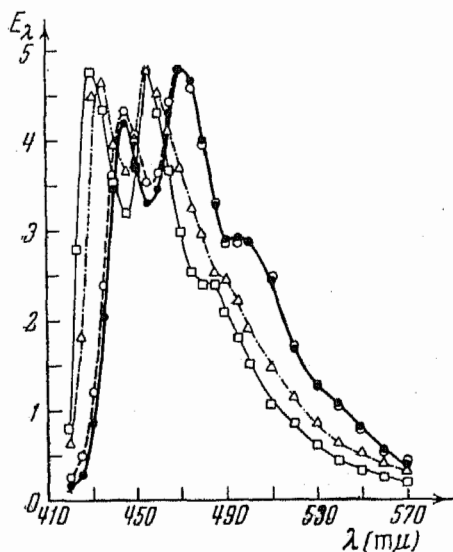


Рис. 7. Зависимость спектра люминесценции 9-аминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора. ● — $1 \cdot 10^{-2}$, ○ — $1 \cdot 10^{-3}$, △ — $1 \cdot 10^{-4}$, □ — $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³

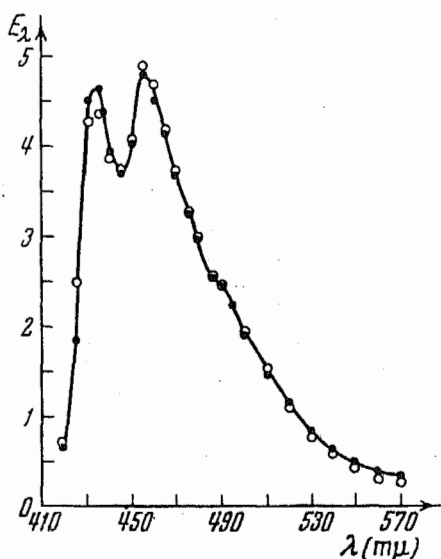


Рис. 8. Сравнение формы спектров люминесценции 9-аминоакридина, полученных вычислением и из опыта. ● — эксперимент, ○ — вычислено

Увеличение концентрации приводит к заметному тушению свечения и уменьшению средней длительности возбужденного состояния молекул 9-аминоакридина (рис. 9, а), при этом его поляризационный спектр,

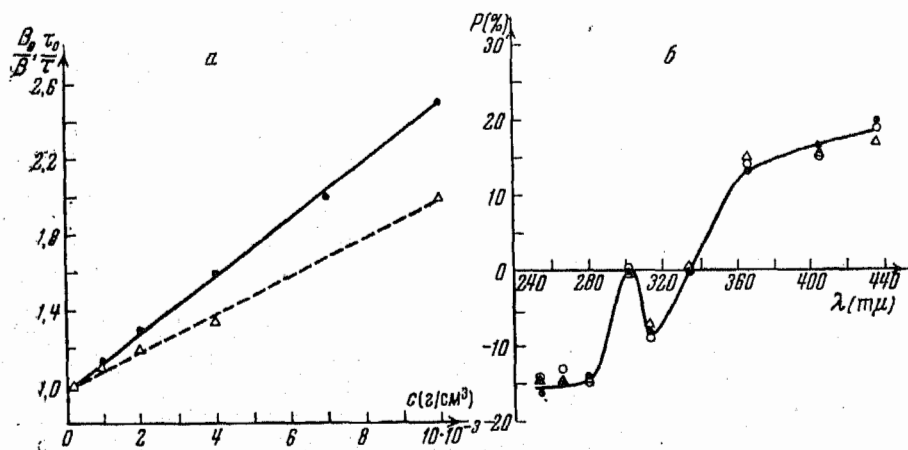


Рис. 9. 9-аминоакридин а — в этиловом спирте и б — в глицерине. а — тушение свечения и изменение τ , ● — B_0/B , △ — τ_0/τ ; б — зависимость поляризационного спектра от концентрации раствора: ● — $5 \cdot 10^{-4}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, △ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

в пределах ошибок опыта, не зависит от концентрации (рис. 9, б). Между тем известно, что изменения степени поляризации наступают обычно гораздо раньше, чем успевает развиваться тушение свечения и произойдет

уменьшение τ [8]. Отсутствие концентрационной деполаризации, повидимому, может быть объяснено конкуренцией двух противоположных процессов. С одной стороны, степень поляризации уменьшается при увели-

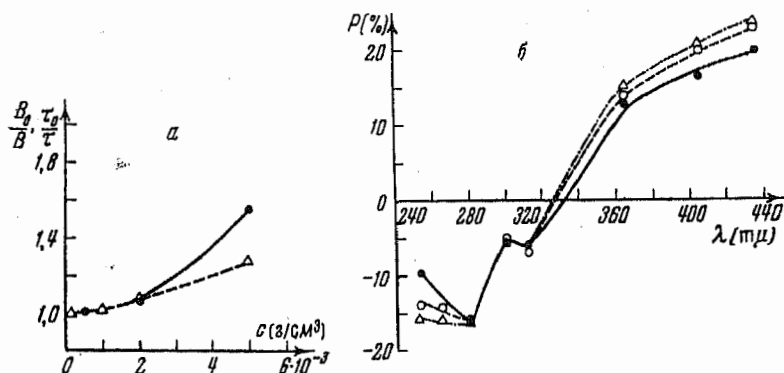


Рис. 10. 2-хлор-9-аминоакридин а— в этиловом спирте и б— в глицерине. а — тушение свечения и изменение τ , ● — B_0/B , △ — τ_0/τ ; б — зависимость поляризационного спектра от концентрации раствора: ● — $5 \cdot 10^{-4}$, ○ — $1 \cdot 10^{-4}$, △ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

чения концентрации из-за миграции энергии возбуждения между соседними молекулами; с другой стороны, миграция энергии приводит к возникновению тушения свечения и уменьшению τ (рис. 9, а); сокращение же τ ведет к увеличению поляризации свечения. В нашем случае, повидимому, оба эффекта компенсируют друг друга, и поляризационный спектр остается без изменений⁶. Компенсации не происходит в случае 2-хлор-9-аминоакридина, и поляризационный спектр заметно изменяется при возрастании концентрации (рис. 10, б). Это согласуется с незначительным тушением и малым изменением τ , которые наблюдаются у растворов этого соединения (рис. 10, а).

Ассоциация должна приводить к увеличению молекулярных объемов, которые могут быть определены из поляризационных опытов. Теория поляризованной люминесценции дает следующее соотношение [8]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{TR\tau}{\eta V},$$

где P — степень поляризации, P_0 — предельная поляризация, T — температура, η — вязкость раствора, R — газовая постоянная, τ — средняя длительность возбужденного состояния молекул, V — их объем. Если по оси абсцисс откладывать величины T/η , а по оси ординат $1/P$, то функциональная зависимость $1/P$ от T/η будет выражаться прямой, точка пересечения которой с осью ординат дает значение $1/P_0$, а тангенс угла наклона ее к оси абсцисс определяет величину $\left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{R\tau}{V}$.

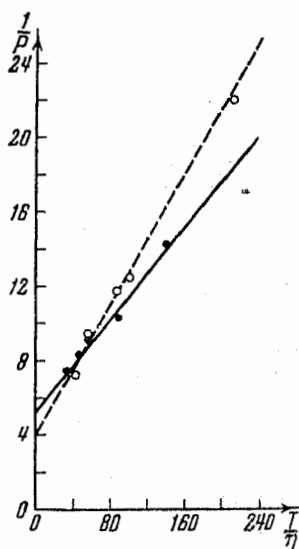


Рис. 11. Зависимость предельной поляризации 9-аминоакридина в глицерине от концентрации раствора: ● — $5 \cdot 10^{-4}$, ○ — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³

⁶ Аналогичное объяснение может быть предложено для описанного выше постоянства поляризационного спектра 2-аминоакридина (рис. 5).

Измеряя τ при помощи флуорометра, из этого соотношения можно определить средний молекулярный объем и проследить его изменения при возрастании концентрации.

Этим методом были определены граммолекулярные объемы для двух глицериновых растворов 9-аминоакридина ($c_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ г/см³ и $c_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³). Оказалось, что при таком увеличении концентрации средний объем молекул 9-аминоакридина увеличивается примерно вдвое. Полученные результаты не тождественны с истинными значениями

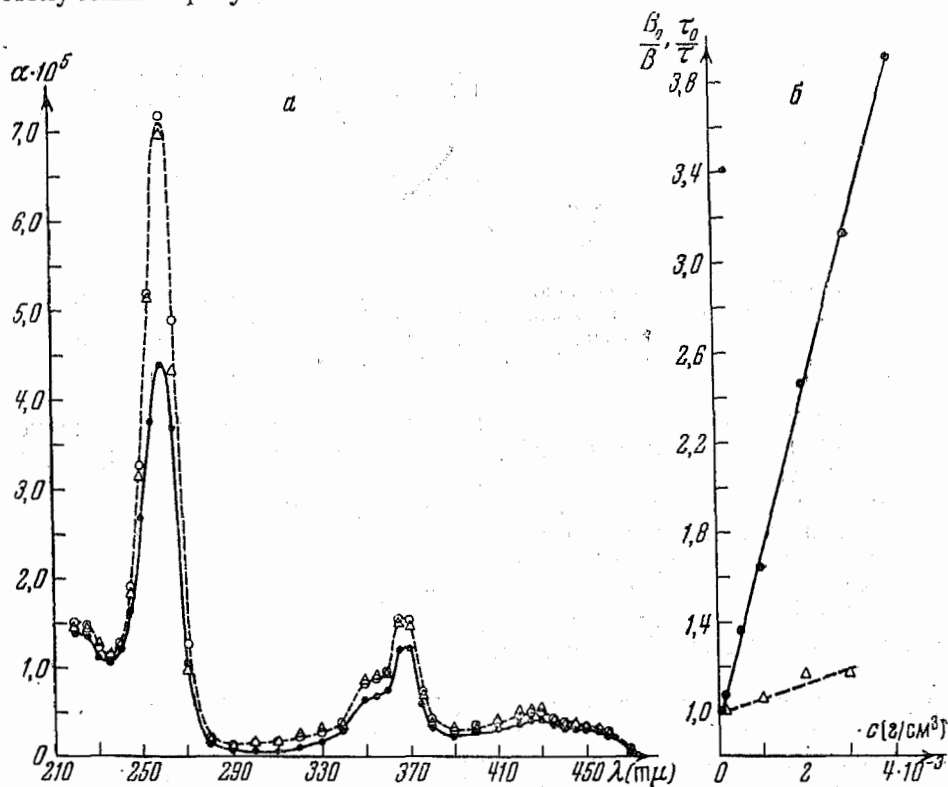


Рис. 12. Дибромметилат-9,9'-биакридила в этиловом спирте. а — зависимость спектра поглощения от концентрации раствора: $\bullet$ — $2 \cdot 10^{-3}$, $\circ$ — $2 \cdot 10^{-4}$, Δ — $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³; б — тушение свечения и изменение τ , $\bullet$ — B_0/B , Δ — τ_0/τ

объемов люминесцентных молекул, так как картина усложняется наличием у них сольватных оболочек. Однако важен самый факт увеличения объема, который является непосредственным доказательством ассоциации молекул 9-аминоакридина⁷.

На рис. 11 приведены результаты проведенных измерений. Из него видно, что увеличение концентрации приводит к заметному изменению наклона прямой и к значительному уменьшению величины предельной поляризации (при $c_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ г/см³, $P_0 = 25\%$; при $c_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³, $P_0 = 19\%$). Величина предельной поляризации для разведенного раствора 9-аминоакридина близка к данным, полученным Феофиловым [9].

Увеличение концентрации существенно изменяет оптические свойства растворов двуядерных акридиновых соединений. На рис. 12, а приведена концентрационная зависимость спектров поглощения спирто-

⁷ Полученный результат включает предположение о температурной устойчивости ассоциированных молекул. Это подтверждается опытами, проведенными в том же температурном интервале с растворами 3,6-диаминоакридина [1].

вых растворов дибромметилат-9,9'-биакридила. Из рис. 12 видно, что форма спектра поглощения не испытывает существенных изменений; поглощательная способность равномерно уменьшается по всему спектру абсорбции. Возрастание концентрации приводит к чрезвычайно сильному тушению свечения, сопровождаемому слабым изменением τ (рис. 12, б). При этом спектр люминесценции остается без изменений. Изменения спектра поглощения позволяют предполагать ассоциацию молекул и этого соединения. Вместе с тем изменения τ указывают на наличие миграции энергии возбуждения, которая, повидимому, обуславливает некоторую долю наблюдаемого тушения свечения. Однако, повидимому, образующиеся не люминесцирующие ассоциированные молекулы несут основную ответственность за развитие интенсивного тушения свечения, так как изменения τ не велики (рис. 12, б).

В случае других двуядерных соединений (рис. 1) ассоциация молекул, вероятно, также занимает ведущее место, так как у них в исследованных пределах τ вовсе не зависит от концентрации раствора.

Большинство акридиновых соединений обладают люминесцентной способностью не только в растворе, но и в кристаллическом состоянии; только у немногих веществ (2-аминоакридин, дибромметилат-9,9'-биакридила) переход от раствора к кристаллу ведет к исчезновению свечения.

В настоящей работе были изучены спектры люминесценции кристаллов многих акридиновых соединений. На рис. 13 в качестве примера сопоставлены спектры люминесценции разведенного раствора и кристаллов 9-аминоакридина. Общей закономерностью, оправдывающейся для подавляющего большинства акридиновых соединений, а также для огромного большинства других соединений, светящихся в кристаллическом состоянии (см., например, [10]), является bathochromное смещение спектров люминесценции кристаллов по отношению к спектрам люминесценции растворов (рис. 13). Исключение представляет лишь 1-аминоакридин, у которого наблюдается обратное явление.

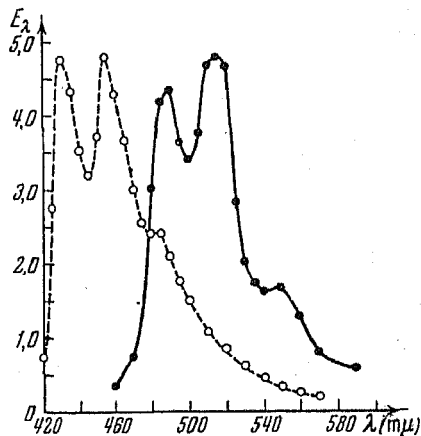


Рис. 13. Сравнение спектров люминесценции кристаллов и раствора 9-аминоакридина в этиловом спирте: ● — спектр кристаллов. ○ — спектр раствора ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³)

Выводы

1. Возрастание концентрации растворов акридиновых соединений (рис. 1) ведет к развитию молекулярной ассоциации. Возможно предположить, что соединение многих молекул при ассоциации происходит «в цепочку», чем объясняются слабые изменения формы спектров абсорбции. Аналогом ассоциированной молекулы акридина, повидимому, может служить молекула 9,9'-биакридила.

2. Процессы индукционной миграции энергии возбуждения также играют значительную роль при объяснении концентрационных эффектов у растворов акридиновых соединений.

3. Образующиеся при возрастании концентрации ассоциированные молекулы или утрачивают люминесцентную способность, или обладают собственным излучением, отличным от свечения молекул, находящихся в мономерном состоянии.

4. Увеличение объема молекул 9-аминоакридина в концентрированном растворе дает непосредственное доказательство их ассоциации.

5. У большинства акридиновых соединений переход от раствора к кристаллу ведет к длинноволновому сдвигу спектра люминесценции. Это свойство присуще также большинству известных люминесцирующих кристаллов других соединений.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. П. А. Бажулину за большое внимание, проявленное при руководстве настоящей работой, проф. А. М. Григоровскому за любезное предоставление веществ и консультации по химическим вопросам, М. Д. Галанину за предоставление возможности работы на флуорометре и Н. Д. Жевандрову за большую помощь, оказанную при проведении поляризационных измерений, и советы, полученные при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
2 марта 1954 г.

Литература

- [1] Л. В. Левшин, ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 201.—[2] Л. В. Левшин, ДАН СССР, 96, 473, 1954.—[3] В. Л. Левшин и Т. М. Тарасова, Изв. АН СССР, серия физич., 15, 573, 1951.—[4] В. Л. Левшин, Журн. физ. химии, 6, 1, 1935.—[5] E. Rabinowitch and L. Epstein, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 69, 1941.—[6] Г. П. Кравец, А. Л. Песькина и З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, серия физич., 14, 493, 1950.—[7] В. Л. Левшин, ZS. f. Phys., 43, 230, 1927.—[8] В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.—[9] П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, серия физич., 13, 254, 1949.—[10] М. А. Константинова-Шлезингер, Тр. ФИАН, 2, 7, 1942.

САМОГАСЯЩИЕСЯ СЧЕТЧИКИ СВЕТА

С. Ф. Родионов, М. С. Хайкин и А. И. Шальников

Дается описание самогасящихся счетчиков света. Приведены специальные характеристики счетчиков с фотокатодами из платины, алюминия и магния.

1. Счетчик фотонов [1], являющийся в настоящее время наиболее чувствительным прибором для измерения ультрафиолетового света, с успехом применяется в ряде исследований, требующих прецизионной фотометрии малых световых потоков. Однако массовому производству этого прибора препятствует большой процент брака при изготовлении — значительная часть счетчиков непосредственно после изготовления обладает слишком крутой счетной характеристикой и недостаточной стабильностью; требуется длительный процесс «старения» для того, чтобы такие счетчики оказались пригодными для работы. Стабилизация счетных свойств может быть достигнута применением гасящих смесей, используемых в самогасящихся счетчиках [2].

В настоящей статье описан самогасящийся счетчик фотонов, обладающий весьма стабильными счетными свойствами и достаточной чувствительностью, пригодный для серийного производства. Опыт изготовления самогасящихся счетчиков света в лабораторных условиях показал, что соблюдение выработанных технологических приемов обеспечивает стопроцентный выход и хорошую повторяемость свойств счетчиков, сделанных в разное время.

Нами изготовлено и испытано около 40 самогасящихся счетчиков света, эксплуатация которых в течение нескольких лет в лабораторных и полевых условиях показала хорошую стабильность и надежность в работе. Случаев выхода из строя вследствие существенного изменения свойств нормально эксплуатирующегося счетчика не наблюдалось.

Для использования самогасящегося счетчика света могут применяться обычные схемы. Нами применялась схема, представленная на рис. 1. В качестве источника напряжения служили три батареи ГБ-300 № 2, соединенные последовательно; при помощи потенциометра $2\text{ М}\Omega$ могло задаваться напряжение от 600 до 900 В — интервал, заведомо достаточный, чтобы перекрыть плато любого из наших счетчиков света. Для контроля рабочего напряжения счетчика служил статический вольтметр. К клеммам «выход» присоединялся вход осциллографа или счетной схемы. Величина импульсов, даваемых самогасящимися счетчиками света, составляет около 1 В.

2. Счетчик имеет цилиндрическую форму. Корпусом счетчика служит трубка, состоящая из средней кварцевой части и концевых частей из

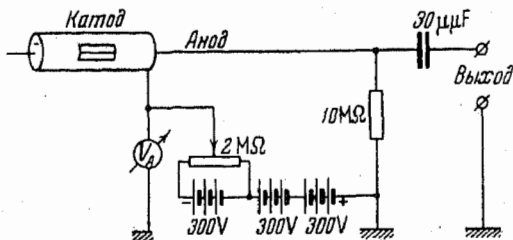


Рис. 1. Схема включения счетчика

молибденового стекла, спаянных с кварцем посредством переходных стекол. Материал для фотокатода выбирается в соответствии с требованиями к спектральной характеристике счетчика. Нами применялись платина, алюминий и магний.

Счетчик заполняется смесью 85% аргона и 15% паров метилалля (или этилена) до давления 65—70 мм рт. ст. Готовый счетчик вставляется в металлическую оправу и снабжается двухконтактным цоколем.

3. Величиной, единственно правильно характеризующей чувствительность счетчика к свету, является отношение числа импульсов в счетчике, вызываемых измеряемым световым потоком, к соответствующему числу фотонов. Эта величина ε_λ равна

$$\varepsilon_\lambda = n_\lambda / N_\lambda \text{ имп. / квант}, \quad (1)$$

где N_λ — интенсивность света в квантах / сек., т. е. число квантов данной длины волны, проходящих через окно счетчика, и n_λ — разность между числами световых и темновых (отвечающих фону) импульсов в 1 сек. Величину ε_λ можно считать совпадающей с величиной элек-

тронного выхода фотокатода только в том случае, если эффективность счетчика равна единице, т. е. сосчитывается каждый фотоэлектрон.

Величину ε_λ мы будем в дальнейшем называть спектральной чувствительностью счетчика. Измерение ε_λ в абсолютных единицах сводится, в основном, к измерению в абсолютных единицах интенсивности света N_λ , что представляет значительные трудности, в особенности в ультрафиолетовой области спектра. Использование для этой цели источников света с известным распределением энергии по спектру (различных моделей абсолютно черного тела, например, эталонированной лампы накаливания) неудобно: селективность испускательной способности обычно применяемых излучателей (например, вольфрама), в особенности в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, приводит к большим и не учитываемым ошибкам.

Для измерения чувствительности счетчика применялись источники света, распределение интенсивности по спектру которых предварительно измерялось в абсолютных единицах чувствительными термическими приемниками радиации. (Этот метод, описанный ранее одним из авторов [3], в настоящей работе был значительно усовершенствован.) Затем, в условиях той же спектральной установки, световой поток, соответствующий различным спектральным промежуткам, ослаблялся в известное число раз и измерялся счетчиком.

В качестве источника света мы пользовались изготовленной нами водородной трубкой с рабочей мощностью 25 W. Для некоторых измерений применялась также ртутно-аргонная лампа ПРК-2. Спектральная система представляла собой кварцевый монохроматор двойного разложения, смонтированный из двух монохроматоров постоянного угла отклонения. Схема спектральной установки дана на рис. 2. Непосредственно перед входной щелью I помещался источник света S, за выходной щелью III — приемник A (термический индикатор или счетчик).

Для определения интенсивности излучения источника в абсолютных единицах нами применялись градуированные термоэлементы ЛЭТИ и термостолбики с кварцевыми стеклами с последующим усилением термотока при помощи фотореле. Системы подобного типа доведены за последние годы до высокого совершенства Козыревым [4]. Термоэлемент или

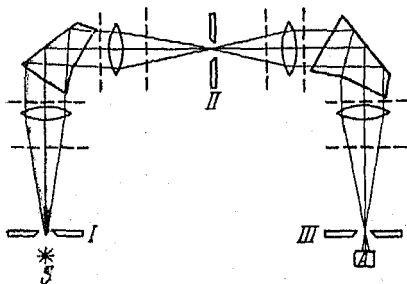


Рис. 2. Оптическая схема установки для измерения чувствительности счетчиков

термостолбик включался на гальванометр (в переуспокоенном режиме). Луч света, отражающийся от зеркальца этого гальванометра, попадал, как обычно, на скомпенсированную фотоэлектрическую систему со вторым гальванометром на выходе. Отношение тока во втором гальванометре к току в первом гальванометре характеризует усиление фотоэлектродоптической системы (коэффициент усиления по току). Линейная зависимость этой величины от термотока, измеренного первым гальванометром, специально проверялась. Особое внимание было обращено на проверку спектральной неселективности применяемых термоэлементов и термостолбиков. С этой целью нами были проведены специальные измерения. Результаты этих измерений представлены на рис. 3, где дано в относительных единицах распределение энергии в спектре водородной трубки, измеренное в совершенно одинаковых условиях: 1 — термостолбиком ФАИ, 2 — термостолбиком Киппа и 3 — ленточным термоэлементом ЛЭТИ [4]. Как видно из рисунка, третий приемник оказался селективным вследствие, как было выяснено, дефектов зачернения поверхности термоэлемента (слишком большой коэффициент отражения в области 2100—2900 Å). Совпадение кривых, полученных с двумя первыми приемниками, проверенное специальными контрольными измерениями коэффициента отражения поверхности приемника, свидетельствует о возможности применения данных, полученных с первым и вторым приемниками, для решения нашей задачи.

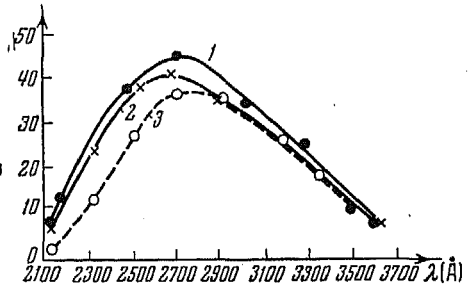


Рис. 3. Распределение энергии в спектре водородной трубки

В табл. 1 приведены сводные данные измерений распределения энергии в спектре эталонной водородной трубки в абсолютных единицах, полученные при помощи фотооптического усилителя.

Если n_t — сила тока, измеренного вторым гальванометром фотоэлектродоптической системы (в делениях шкалы), и I_λ — световой поток в эргах/сек., идущий из выходной щели монохроматора при ширине щелей I, II и III: $d_I = d_{II} = 0,2$ мм и $d_{III} = 0,4$ мм, соответственно, то

$$I_\lambda = n_t \alpha (R_t + R_r) / \beta \gamma. \quad (2)$$

Здесь α — чувствительность первого гальванометра, β — величина коэффициента усиления по току фотоэлектрической системы, R_t — сопротивление термостолбика или термоэлемента, R_r — внутреннее сопротивление первого гальванометра, γ — чувствительность термостолбика или термоэлемента в вольтах/эрг.

Приводим соответствующие данные для одной из примененных нами систем с термостолбиком ФАИ: $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-3}$ А/дел., $\beta = 580,5$, $R_t = 30 \Omega$, $R_r = 35 \Omega$, $\gamma = 10^{-3}$ В/эрг.

Определив, таким образом, распределение энергии в абсолютных единицах для эталонного источника, мы смогли, ослабив в известное число раз световой поток этого источника, измерить его счетчиком, т. е. определить из (1) величину ϵ_λ .

В качестве ослабителей светового потока применялись тонкие металлические сетки, поглощение которых было тщательно промерено, расположенные в тех точках спектральной системы, где ширина пучка света достаточно превышала размеры ячейки сетки (рис. 2). Такие нейтральные ослабители, как это было показано ранее [3], дают наилуч-

шие результаты при измерениях описанного типа. Нами специально проверялась линейность световых характеристик (зависимость n_λ от светового потока) исследованных счетчиков; она оказалась достаточно совершенной.

Спектральные характеристики, т. е. зависимость спектральной чувствительности $\epsilon_\lambda = n_\lambda / N_\lambda$ для исследованных нами самогасящихся счетчиков с фотокатодами из разных металлов приведены на рис. 4.

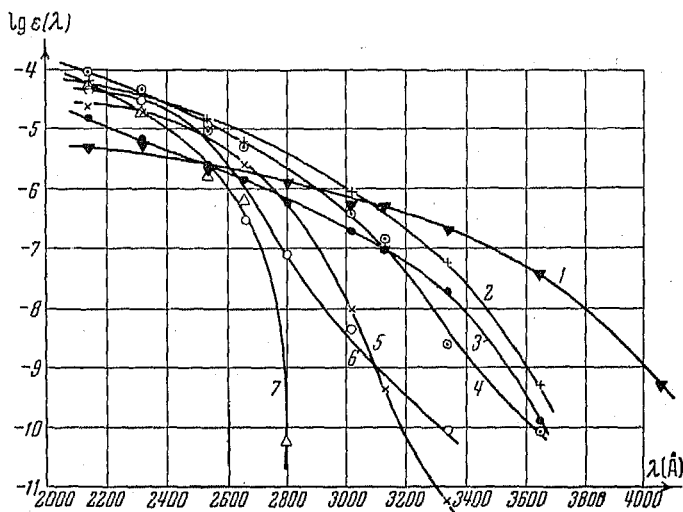


Рис. 4. Спектральная чувствительность самогасящихся счетчиков света. 1 — М-1, 2 — А-4, 3 — А-3, 4 — А-6, 5 — П-6, 6 — П-7, 7 — П-10

Применение катодов из Pt (счетчики П-6, П-7 и П-10), Al (счетчики А-3, А-4 и А-6) и Mg (счетчик М-1) позволяет, как это видно из рис. 4, сравнительно резко выделить три области спектра (2100 ÷ 2800 Å, 2100 ÷ 3500 Å и 2100 ÷ 4000 Å),

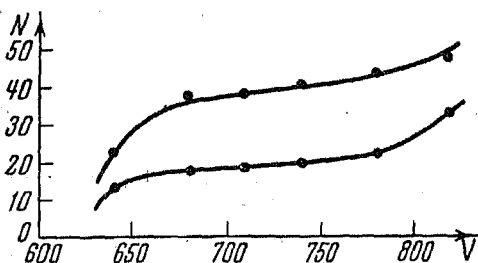


Рис. 5. Рабочие характеристики счетчика

что особенно удобно при использовании счетчика описанного типа в качестве интегрального фотометра для измерений в ультрафиолетовой области спектра. Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют, что спектральная чувствительность исследованных счетчиков близка к ранее полученным величинам [3], нормальным для фотоэффекта с поверхности чистого металла. Эта чувствительность при длине волны света 2000 Å составляет величину порядка 10^{-4} электронов/квант, или $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ кулон/кал.

Рабочая характеристика, типичная для самогасящихся счетчиков света, приведена на рис. 5; нижняя кривая соответствует темновому фону счетчика, верхняя получена с некоторой засветкой. Счетчики имеют хорошее плато порядка 100 В.

Темновой фон счетчиков у различных экземпляров составлял 3—15 имп. в мин. Величина фона зависит, конечно, прежде всего от размеров счетчика: если рабочий объем счетчика представляет собой цилиндр диаметром 1 см и высотой 2,5 см, то фон достигает примерно 9 имп./мин.

4. В настоящей работе мы не предприняли подробных исследований свойств самогасящихся счетчиков света, однако можно ожидать, что описанные счетчики света будут обладать теми же счетными свойствами, которые присущи обычным самогасящимся счетчикам, используемым для счета жесткого излучения.

На отдельных экземплярах счетчиков, проработавших долгое время, мы уже замечали явления старения и «усталости», вызванные, по всей вероятности, выработкой гасящей компоненты газовой смеси. Не исключена возможность появления эффекта старения и самого фотослоя.

Однако имеющиеся у нас в настоящее время наблюдения, к сожалению, еще недостаточны для подробного обсуждения. Мы надеемся вернуться к этим вопросам после накопления более обширного материала по эксплуатации самогасящихся счетчиков света.

Разработка конструкции и изготовление самогасящихся счетчиков света проводились в Институте физических проблем АН СССР А. И. Шальниковым и М. С. Хайкиным, а измерение спектральной чувствительности счетчиков — в Физическом институте ЛГУ С. Ф. Родионовым.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 марта 1954 г.

Литература

- [1] С. Ф. Родионов и А. И. Шальников. ЖЭТФ, 5, 160, 1935.—
[2] H. F. Neuert u. K. A. Lauterjung. Reichsber. Phys., 1, 17, 1944.—[3] С. Ф. Родионов. ЖЭТФ, 10, 294, 1940.—[4] Б. М. Козырев. Усп. физ. наук, 44, 173, 1951.—[5] С. Ф. Родионов и Е. Н. Павлова. ДАН СССР, 79, 961, 1951.

Таблица 1

Сила тока в трубке 25 мА

λ в Å	n_T дел. шкалы	I_λ эрг/сек.	$N_\lambda \cdot 10^{-10}$ квант/сек.
2145	11	0,123	1,32
2318	43	0,480	5,60
2537	76	0,850	10,80
2655	82	0,920	12,20
2803	80	0,842	12,60
3022	64	0,715	10,80
3130	52	0,580	9,07
3340	32	0,358	6,20
3650	12	0,134	2,43
4000	8	0,089	1,78

СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДНИКОВ. VIII

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ВИСМУТ — РОДИЙ

Н. Н. Журавлев и Г. С. Жданов

Рентгенографически и металлографически исследована система Bi—Rh, в которой установлено существование трех соединений: BiRh, Bi₂Rh в двух модификациях и Bi₄Rh в трех модификациях. Получены кристаллы и определены элементарная ячейка и пространственная группа α-Bi₄Rh и элементарные ячейки α- и β-Bi₂Rh.

Диаграмма системы висмут — родий (рис. 1) была установлена Роде при помощи термического и металлографического анализа [1].

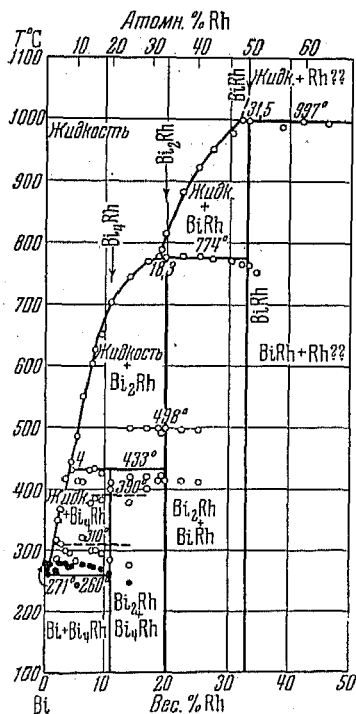


Рис. 1. Диаграмма системы Bi—Rh

По данным Алексеевского [2] все соединения в этой системе (Bi₄Rh, Bi₂Rh и BiRh) могут быть получены в сверхпроводящем состоянии. Однако ряд существенных вопросов оставался неясным. Большинство сплавов, отвечающих составам Bi₂Rh и Bi₄Rh, давало температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_n , лежащую вблизи 3,4° К. В некоторых случаях сплавы состава Bi₄Rh переходили в сверхпроводящее состояние при температурах, лежащих вблизи 2,9° К. Для ряда образцов состава Bi₄Rh можно было наблюдать наличие обеих точек перехода в сверхпроводящее состояние. После отжига сплавы составов Bi₄Rh и Bi₂Rh теряли способность переходить в сверхпроводящее состояние, в то время как отожженные сплавы состава BiRh сохраняли эту способность. Температура T_n , как отожженных, так и неотожженных сплавов состава BiRh, лежит вблизи 2° К, причем у разных образцов температура перехода колеблется в пределах нескольких десятых градуса. Эти небольшие колебания могут быть объяснены, как было показано в работе одного из нас и Глаголевой [3], небольшими изменениями состава фазы при отжиге, так как BiRh является фазой переменного состава. Выяснение других указанных выше вопросов потребовало проведения более углубленного исследования этой системы с использованием, наряду с металлографическим методом исследования, рентгенографического метода, а также измерения микротвердости, а в отдельных случаях и плотности соединений.

Приготовление сплавов. Для приготовления сплавов применялся висмут чистоты 99,95% и родий чистый для анализа (отече-

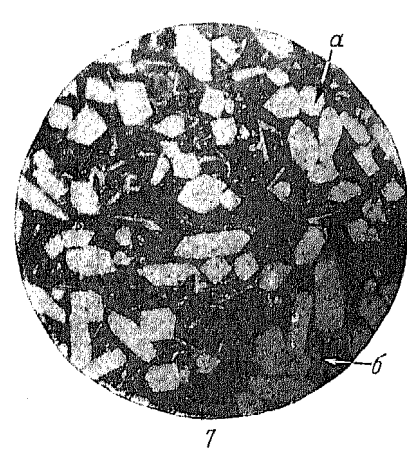
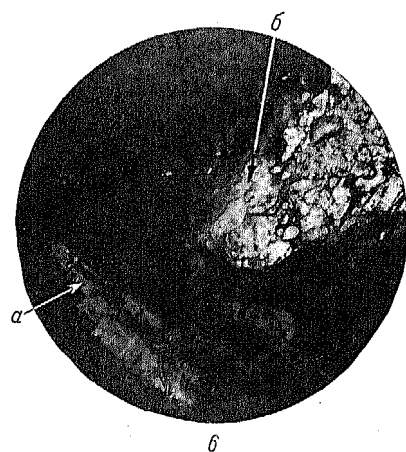
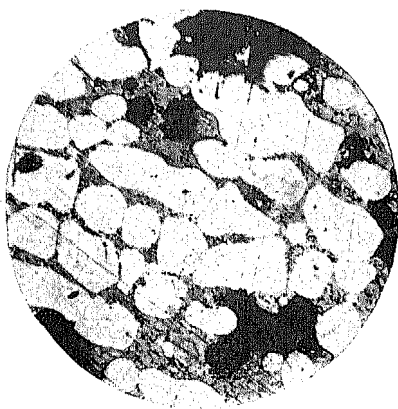
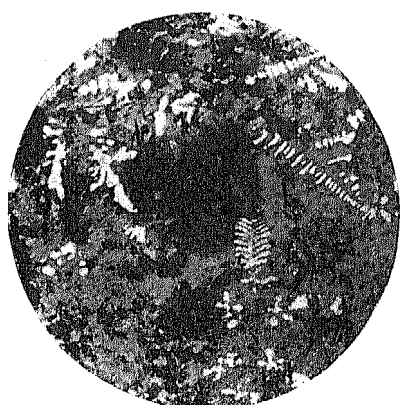


Рис. 2. 43 вес.% Rh. Травлен концентрированной HNO_3 . Увеличение 134

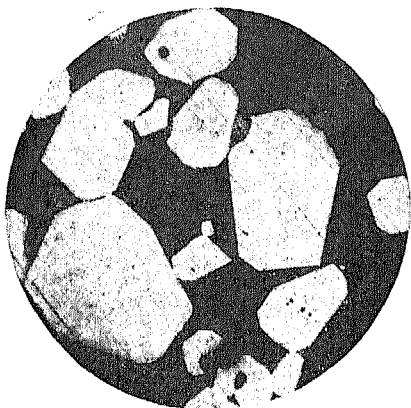
Рис. 3. 70 вес.% Rh. Травлен концентрированной HNO_3 . Увеличение 57

Рис. 4. 11,01 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 57

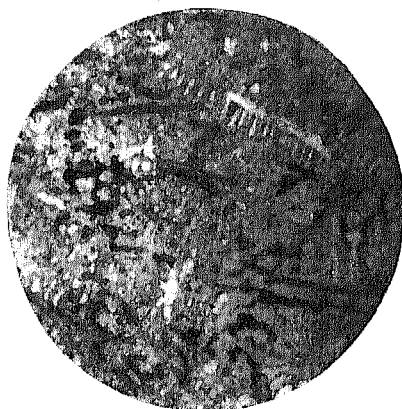
Рис. 5. 3,5 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 57

Рис. 6. Поверхность пластинчатых и игольчатых кристаллов. Увеличение 57

Рис. 7. 3,5 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 134



8



9



10



11



a



б

12

- Рис. 8. 3 вес.% Rh. Травлен KJ + J. Увеличение 57
 Рис. 9. 19,81 вес.% Rh. Травлен концентрированной HNO_3 . Увеличение 255
 Рис. 10. 17 вес.% Rh. Травлен 35% HNO_3 . Увеличение 57
 Рис. 11. Скол высокотемпературной модификации. Увеличение 57
 Рис. 12. Поверхность сплава 21,5 вес.% Rh. Увеличение 55

ственного производства). Часть сплавов приготавливалась в лаборатории Н. Е. Алексеевского в Институте физических проблем АН СССР, часть в лаборатории Московского инженерно-физического института. Плавка производилась в атмосфере инертного газа (гелий, аргон) в запаянных кварцевых ампулах в высокочастотной печи, в печи сопротивления и в пламени газовой горелки.

Сплавление висмута с родием проведено в различных весовых соотношениях. Исследовались сплавы как отожженные, так и закаленные при различных температурах и с различными скоростями охлаждения.

Микроструктура. Для приготовления шлифов сплавы заливались в серу или в специальный цемент. В качестве травителей при металлографическом анализе применялись раствор иода в иодистом калии, главным образом для сплавов с большим содержанием висмута, а также азотная кислота и царская водка для сплавов, богатых родием.

Наблюденные нами микроструктуры в области от чистого висмута до 50 вес. % родия подобны микроструктурам, приведенным в работе [1].

Сплавы, богатые родием, которые не исследовались Роде, обнаруживают двухфазную структуру. Сплавы от состава BiRh до чистого родия состоят из смеси кристаллов BiRh и родия, причем количество кристаллов родия увеличивается с увеличением общего содержания родия в сплаве. Родий может кристаллизоваться как в виде дендритов (рис. 2), так и в виде отдельных кристаллов неправильной формы (рис. 3). Рентгенограммы, снятые на излучении меди со сплавов, богатых родием, подтверждают металлографические наблюдения.

Со сплавов, богатых родием, отожженных в течение 50 час. при температуре 1100°C , были получены прецизионные рентгенограммы на излучении меди в камере РКУ диаметром 114 мм, по которым определялся период решетки кристаллов родия в сплаве. Величина этого периода в пределах точности измерения совпадает с периодом чистого родия, что указывает на ничтожную растворимость висмута в родии, в отличие от установленной нами значительной растворимости висмута [4], а также сурьмы и свинца [5] в палладии. Интересно отметить, что родий и палладий, обладающие одинаковыми кристаллическими структурами с близкими параметрами решетки и близкими атомными радиусами и являющиеся соседями в таблице Менделеева, различно ведут себя по отношению к растворению висмута. Это, несомненно, связано с различием электронного строения атомов родия и палладия и показывает недостаточность чисто геометрического рассмотрения твердых растворов, с чем часто приходится встречаться в металловедческой литературе.

Соединение Bi_4Rh и его полиморфные модификации

Сплавы, отвечающие составу Bi_4Rh (11,01 вес. % Rh), при обычных условиях охлаждения являются гетерогенными вследствие неполноты перитектической реакции. Шлифы, полученные с таких сплавов, показывают существование нескольких фаз. На микрофотографии рис. 4 первичные выделения Bi_2Rh , не успевшие прореагировать с жидким сплавом, видны в виде серых дендритов, окруженных тонкой $\sim 1-10\mu$ оболочкой из выросших на них позднее кристаллов Bi_4Rh , показанных стрелкой. Темные протравившиеся места соответствуют эвтектике, в состав которой входит преимущественно висмут (99,3 вес. %). Оболочка из Bi_4Rh , по всей вероятности, препятствует кристаллам Bi_2Rh вступать в реакцию с висмутом эвтектики. Продолжительный нагрев при температуре, достаточной для протекания диффузионного процесса между висмутом эвтектики и Bi_2Rh , дает возможность пройти реакции образования низкотемпературной модификации Bi_4Rh до конца. По наблюдениям Алексеевского [2] и нашим данным эта температура лежит выше 100°C . Гетерогенный сплав состава Bi_4Rh , отожженный в течение 16 час. при температуре

200° С, после отжига металлографически и рентгенографически обнаруживает однородную структуру. Сплавы, полученные с различной скоростью охлаждения, различаются соотношением количества фаз.

Полученная с обычно охлажденного образца порошковая рентгенограмма на сильном фоне обнаруживает много слабых линий, которые трудно промерить. Расшифровка этой рентгенограммы весьма затруднительна, так как все три фазы имеют сложную структуру с большим числом накладывающихся линий. Помимо большого числа линий и их наложения имеет место также эффект размытия линий, вследствие малой величины кристаллов Bi_4Rh и напряжений.

Как отмечает Роде, при температуре $\sim 310^\circ$ в сплаве имеет место очень хорошо выраженная температурная остановка и слабо выраженная остановка при температуре $\sim 390^\circ$, что соответствует по предположению Роде двум полиморфным превращениям Bi_4Rh .

Исследование сверхпроводящих свойств сплавов этого состава, проведенное Алексеевским [2], показало, что лишь неотожженные образцы переходили в сверхпроводящее состояние, что указывало на наличие полиморфного превращения. Нами была проведена попытка получить высокотемпературную модификацию Bi_4Rh путем закалки в воде при температуре 20° С и этиловом спирте при температуре -55° С кристаллов низкотемпературной модификации Bi_4Rh , нагретых до различных температур от 300° до 430° С. Эта попытка не привела к ожидаемым результатам.

Интересно отметить, что рентгенограммы, снятые с закаленных кристаллов, имели более четкие линии, чем линии на рентгенограммах, полученных с кристаллов, выделенных из отожженного сплава. Этот факт говорит о снятии напряжений в кристаллах. Было решено получить закаленные кристаллы Bi_4Rh в слитке с последующим их выделением. Для этого был взят сплав состава 3,5 вес. % родия из расчета, что при любой скорости охлаждения такого сплава от температуры немного (10—20°) ниже точки плавления Bi_4Rh (433°) образуется двухфазный сплав, состоящий из эвтектики и кристаллов Bi_4Rh . Такой сплав был получен. На рис. 5 приведена микрофотография, на которой в массе эвтектики видны кристаллы Bi_4Rh . Кристаллы Bi_4Rh были выделены в виде черного порошка путем растворения висмута в разбавленной азотной кислоте. На полученной порошковой рентгенограмме (с выделенных кристаллов) на сильном фоне слабо намечаются линии, по которым трудно судить о структуре полученных кристаллов. Причина этого, вероятно, связана с тем, что кристаллы имели малые размеры $\approx 1\text{--}25\text{ }\mu$ (оценено по микрофотографии), были сильно напряжены и давали большое размытие линий.

Повторной плавкой, но с меньшей скоростью охлаждения, были получены кристаллы больших размеров. Выделенные (путем растворения висмута в разбавленной азотной кислоте) кристаллы Bi_4Rh в основном имели игольчатую форму, что отмечалось также Рослером (см. [5]). В массе игольчатых кристаллов наблюдались отдельные кристаллы в виде тонких пластинок. При исследовании игольчатых кристаллов под микроскопом наблюдались сростки игл в виде «метелок», сростки в виде пачек кристаллов, а также отдельные иглы. Сечение иглообразных кристаллов прямоугольное или близкое к нему.

На рис. 6 приведена микрофотография, на которой стрелкой *a* показана пачка сросшихся игольчатых кристаллов Bi_4Rh , причем можно видеть прямоугольное сечение кристаллов. Вероятно, эти кристаллы относятся к одной из ортогональных сингоний. Исследование под микроскопом пластинчатых кристаллов показало, что они по своему характеру значительно отличаются от игольчатых и, вероятно, представляют третью модификацию Bi_4Rh . На рис. 6 стрелкой *б* показан пластинчатый кристалл, плоскость которого лежит в плоскости микрофотографии. Инте-

ресно отметить, что на исследованных пластинчатых кристаллах наблюдаются достаточно четко выраженные линии спайности, расположенные под углами, близкими к 120° . Этот факт позволяет предположить принадлежность кристалла к гексагональной сингонии, причем гексагональная ось проходит перпендикулярно плоскости пластинки.

Обнаружение трех габитусных форм для кристаллов Bi_4Rh подтверждает возможность существования соединения Bi_4Rh в трех модификациях, которые назовем α (низкотемпературная), β (игольчатая) и γ (пластинчатая). Модификации β - Bi_4Rh и γ - Bi_4Rh могут быть получены быстрым охлаждением сплавов от температур (согласно диаграмме состояния) в интервале 310 — 390° для β - Bi_4Rh и в интервале 390 — 433° для γ - Bi_4Rh . Температура закалки должна достигаться путем охлаждения сплава от температуры, превышающей точку плавления Bi_4Rh (433°), что необходимо для уничтожения кристаллов α -модификации.

Кристаллы, полученные из сплава состава 3,5 вес. % родия, закаленного при температуре 350°C , имели главным образом игольчатую форму и представляли β - Bi_4Rh . Кристаллы, полученные из сплава того же состава, но закаленного при температуре 420°C , имели главным образом пластинчатую форму и представляли γ - Bi_4Rh . На рис. 7 приведена микрофотография сплава состава 3,5 вес. % родия, закаленного при температуре 350°C , на которой в массе эвтектики видны в сечении игольчатые кристаллы (стрелка *a*) и в небольшом количестве пластинчатые кристаллы (стрелка *b*).

Как упоминалось раньше, получить модификации β - и γ - Bi_4Rh путем отжига кристаллов α - Bi_4Rh в интервалах температур 310 — 390° и 390 — 433°C и последующей закалки в воде и охлажденном этиловом спирте не удалось. Были проведены также опыты по получению этих модификаций путем отжига и закалки гетерогенных сплавов, содержащих, наряду с α - Bi_4Rh , также и висмут. Получались гетерогенные сплавы составов 3,5 и 9 вес. % родия, содержащие эвтектику и кристаллы α - Bi_4Rh ; эти сплавы нагревались в стеклянных ампулах, заполненных аргоном, до температуры 400 — 420°C и выдерживались в течение 3—6 час., после чего быстро охлаждались в воде. После такой закалки сплав становился очень рыхлым; из него можно было механическим путем выделять отдельные кристаллы. Измерением микротвердости и рентгенографическим контролем было установлено, что эти кристаллы представляют собой α - Bi_4Rh . Разрыхление висмута свидетельствует о большой скорости охлаждения, чего нельзя было достигнуть при охлаждении сплава в кварцевых ампулах. Интересно отметить, что сплавы с 3,5 вес. % родия, охлажденные от более высоких температур, рассыпались в порошок и как бы разрывались. Закалка чистого висмута при температуре 700°C воспроизвела это явление, объясняющееся, очевидно, увеличением объема висмута при кристаллизации. Таким образом для получения высокотемпературных модификаций Bi_4Rh из кристаллов α - Bi_4Rh , вероятно, необходимо продолжительное время для прохождения диффузионного процесса образования этих модификаций. Обратный диффузионный процесс перехода высокотемпературных модификаций Bi_4Rh в α - Bi_4Rh , как упоминалось ранее, происходит при температурах, превышающих 100°C .

Порошковые рентгенограммы трех модификаций, полученные на излучении K_α -меди, имеют различное расположение линий, что свидетельствует о существенном различии их кристаллических структур.

Получение кристаллов и структурное исследование модификации α - Bi_4Rh

Кристаллы α - Bi_4Rh были получены выращиванием в маточном растворе с последующим выделением их путем растворения висмута.

Был выбран сплав с 3 вес. % родия, содержащий при соответствующей термообработке эвтектику и кристаллы α - Bi_4Rh . Сплав готовился в кварцевой ампуле в атмосфере аргона. Плавнение велось в печи сопротивления. Температура печи доводилась до $650\text{--}700^\circ\text{C}$, родий растворялся в висмуте, и печь медленно охлаждалась до температуры $350\text{--}400^\circ\text{C}$. При этой температуре сплав выдерживался 2 часа (для полного прохождения реакции) и охлаждался вместе с печью до комнатной температуры. Металлографически контролировался фазовый состав. Если обнаруживалось наличие двух фаз, сплав ставился на отжиг при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в течение 20—40 час. В результате такой термообработки образовывались крупные кристаллы α - Bi_4Rh с линейным сечением 0,3—0,5 мм. На рис. 8 приведена микрофотография такого сплава; на темном фоне протравившейся эвтектики видны светлые кристаллы α - Bi_4Rh . Кристаллы α - Bi_4Rh выделялись из сплава путем растворения висмута в 25% азотной кислоте. Кристаллы α - Bi_4Rh имеют серебристо-серый цвет, кристаллизуются в виде многогранника, грани которого дают хорошее оптическое отражение. Из выделенных кристаллов для рентгеноструктурных исследований были отобраны наиболее совершенные. По лауэграммам была установлена принадлежность кристаллов к кубической сингонии, к дифракционному классу $O_h = m\bar{3}m$. По рентгенограммам колебания было определено, что кристаллы обладают объемноцентрированной ячейкой с периодом $a = 14,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$. После уточнения по методу Уманского и Квитка [6] с использованием отражения 1860 под углом $78^\circ 59'$ на медном излучении в камере диаметром 114,4 мм, найдено

$$a = 14,928 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Рентгеновская плотность $\sigma_x = 11,24 \text{ г/см}^3$. Элементарная ячейка содержит 24 вес. частицы, что соответствует 120 атомам висмута и родия. В результате индирования серии рентгенограмм колебания и вращения был установлен закон погасаний, согласно которому определена рентгеновская группа № 115 [7], которая содержит одну пространственную группу $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$.

Соединение Bi_2Rh и его полиморфные модификации

Согласно диаграмме состояния (рис. 1) соединение Bi_2Rh образуется по перитектической реакции. Обычно охлажденные сплавы вследствие неполноты перитектической реакции являются гетерогенными. Сплавы, полученные с различной скоростью охлаждения, различаются соотношением количества фаз. В таких сплавах основной фазой является высокотемпературная модификация β - Bi_2Rh и в небольших количествах Bi_4Rh , иногда висмут и BiRh . На рис. 9 приведена микрофотография обычно охлажденного сплава, где основная серая масса представляет β - Bi_2Rh , светлые дендриты — BiRh и сильно протравившиеся темные места — Bi_4Rh . Полученная с такого сплава порошковая рентгенограмма обнаруживает на сильном фоне много слабых линий, которые трудно промерить. Были получены кристаллы низко- и высокотемпературных модификаций Bi_2Rh . Для получения α - Bi_2Rh был взят сплав, содержащий 17 вес. % родия. Сплав готовился в кварцевой ампуле в атмосфере аргона. Плавнение велось в печи сопротивления. Температура печи доводилась до $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, родий растворялся в висмуте, и печь медленно охлаждалась до температуры $450\text{--}480^\circ\text{C}$. При этой температуре сплав выдерживался 15—20 час., после чего охлаждался вместе с печью. На рис. 10 приведена микрофотография такого сплава, на которой крупные светлые кристаллы представляют α - Bi_2Rh и протравившиеся места — Bi_4Rh и висмут. Кристаллы α - Bi_2Rh выделялись

из сплава путем растворения Bi_4Rh и висмута в 35% азотной кислоте при 40—50°С. Кристаллы $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ имели форму пластинок матово-серого цвета без наличия отражающих граней. Порошковая рентгенограмма с таких кристаллов обнаруживает большое число четких линий. По предварительному рентгеноструктурному исследованию, проведенному на монокристалльном сростке, кристалл $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ можно отнести к ромбической сингонии с периодами:

$$a = 5,9 \pm 0,3 \text{ \AA}, \quad b = 6,8 \pm 0,3 \text{ \AA}, \quad c = 7,2 \pm 0,3 \text{ \AA}.$$

Элементарная ячейка содержит четыре вес. частицы, т. е. 12 атомов.

Сплавы, содержащие высокотемпературную модификацию Bi_2Rh , имеют слоистый характер. От слитка механическим путем отслаиваются очень тонкие (несколько сотых миллиметра) пластинки, дающие хорошее оптическое отражение. На рис. 11 приведена микрофотография скола такого сплава. Несмотря на очень большую осторожность, не удалось механическим путем отделить кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$, пригодные для рентгеноструктурного исследования, так как пластинки при отделении очень легко деформируются. Для получения недеформированных кристаллов $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ были использованы сплавы составов, более богатые висмутом, чем это отвечает стехиометрическому отношению. Как упоминалось выше, такие сплавы при быстром охлаждении характеризуются сетчатыми и игольчатыми структурами из кристаллов $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$, окруженных тонкими слоями кристаллов Bi_4Rh (рис. 5). В промежутках между кристаллами сетка заполнена висмутом. Толщина слоя кристаллов Bi_4Rh зависит от скорости охлаждения сплавов. Кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ выделялись путем растворения висмута и Bi_4Rh в разбавленной азотной кислоте.

Согласно диаграмме состояния, и как было показано выше, соединение Bi_2Rh может существовать в двух модификациях: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$, образующейся в результате медленного охлаждения сплавов, и $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$, образующейся в результате быстрого охлаждения сплавов. Переход кристаллов $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ в $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ проходит при отжиге кристаллов $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ при температурах, не превышающих 498°С, сравнительно быстро. Обратный переход $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ в $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ требует более длительных отжигов в интервале температур 498—774°С. Вероятно, $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ существует в некоторой области концентраций. В свете этого может найти себе объяснение изменение в широком диапазоне (70—330 кг/мм²) микротвердости кристаллов $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ в различных сплавах.

Совместная кристаллизация двух модификаций Bi_2Rh наблюдалась нами на поверхности слитка сплава, содержащего избыток родия относительно стехиометрического состава Bi_2Rh . Если исключить влияние различной скорости охлаждения отдельных участков сплава, то совместную кристаллизацию можно было бы рассматривать как указание на различие состава рассматриваемых модификаций. На рис. 12 приведена микрофотография поверхности сплава, содержащего 21,5 вес. % родия, где крупные темные ромбовидные кристаллы соответствуют $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ (вероятно, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ кристаллизуется в виде ромбической бипирамиды), а светлые пластинчатые кристаллы — $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$. Наблюдалось также небольшое количество дендритов BiRh , показанных стрелкой на рис. 12, б.

Соединение BiRh

Исследование фазового состава в области соединения BiRh подтверждает диаграмму состояния Роде. Данные о растворимости висмута в BiRh и кристаллической структуре BiRh опубликованы в работе [3].

Плотность и микротвердость соединений

В табл. 1 приведены плотности σ_x , рассчитанные по рентгенографическим данным, и $\sigma_{гидр}$, определенные методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде кристаллов Bi_4Rh и Bi_2Rh . Плотности $BiRh$ приведены по данным работы [3].

Таблица 1

Соединение	При комнатной температуре в г/см ³	
	$\sigma_{гидр}$	σ_x
$\alpha-Bi_4Rh$	11,0	11,24
$\beta-Bi_4Rh$	10,7	—
$\gamma-Bi_4Rh$	10,7	—
$\alpha-Bi_2Rh$	12,2	12
$\beta-Bi_2Rh$	11,4	11,6
$BiRh$	12,5	12,65

Таблица 2

Соединение	Средняя микротвердость в кг/мм ²	Пределы разброса микротвердости
$\alpha-Bi_4Rh$	105	95—115
$\beta-Bi_4Rh$	65	60—70
$\gamma-Bi_4Rh$	40*	30—55
$\alpha-Bi_2Rh$	230	210—260
$\beta-Bi_2Rh$	45	40—50
$BiRh$	410	370—450

* Измерено при нагрузке на инденторе в 5 г.

Микротвердость соединений промерялась на приборе ПМТ-3 при постоянной нагрузке на инденторе в 10 г. Измерения производились как на кристаллах в сплавах, так и на кристаллах, выделенных из сплавов, в изолированном состоянии. Измерения производились на нескольких образцах из различных плавок и результаты измерений усреднялись. Условия измерения и подготовка поверхности образцов были в пределах возможного одинаковыми.

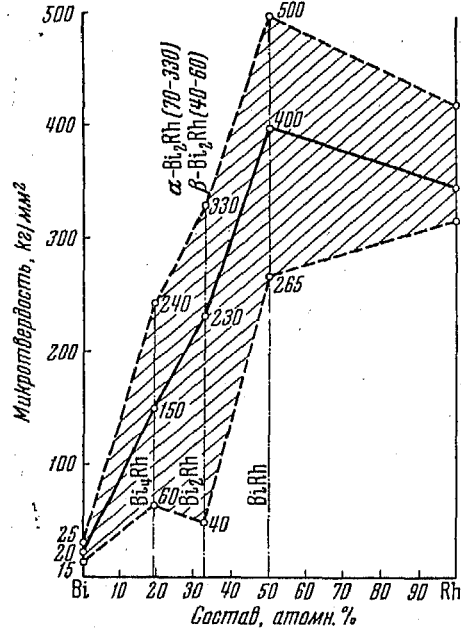


Рис. 13. Диаграмма микротвердости кристаллов соединений в сплаве

В табл. 2 приведена средняя микротвердость и пределы ее разброса для изолированных кристаллов соединений.

На рис. 13 приведена диаграмма микротвердости соединений в системе висмут — родий; жирной линией показана средняя микротвердость, пунктирными линиями — пределы разброса микротвердости, выходящие за пределы точности измерения, что можно объяснить рядом причин:

- 1) для соединения $BiRh$ не-большой разброс твердости можно объяснить наличием растворимости висмута в $BiRh$ [8];
- 2) для Bi_2Rh и Bi_4Rh , нужно учитывать существование нескольких модификаций с различной твердостью, а также влияние величины кристаллов в сплаве, причем для Bi_2Rh не исключается возможность существования у соединения некоторой гомогенной области;
- 3) микротвердость родия промерена на кристаллах родия в сплавах,

богатых родием; разброс микротвердости можно объяснить влиянием размеров кристаллов.

Рис. 13 показывает, что в системе висмут — родий средняя микротвердость соединений повышается с увеличением содержания родия, причем микротвердость у богатого родием соединения (BiRh) выше микротвердости кристаллов родия в сплаве. Аналогично микротвердости, можно отметить повышение плотности низкотемпературных модификаций соединений с увеличением содержания родия в последних.

Выводы

1. В системе висмут — родий подтверждено существование трех соединений: Bi_4Rh , Bi_2Rh и BiRh .

2. Соединение Bi_4Rh имеет три модификации: α (низкотемпературную) — с кристаллами в виде многогранников, β (среднетемпературную) — игольчатую и γ (высокотемпературную) — пластинчатую.

$\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ кристаллизуется в кубической сингонии с периодом $a = 14,928 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит 24 вес. частицы, что соответствует 120 атомам; $\sigma_x = 11,24 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа $O_h^{10} - Ia3d$. По габитусу кристаллы $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$ относятся к ортогональной сингонии, а $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$ — к гексагональной сингонии.

3. Соединение Bi_2Rh имеет две модификации: α (низкотемпературную) и β (высокотемпературную). $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ кристаллизуется в ромбической сингонии: $a = 5,9 \pm 0,3 \text{ \AA}$; $b = 6,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$; $c = 7,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке находятся четыре вес. частицы и содержится 12 атомов; $\sigma_x = 12,1 \text{ г/см}^3$; $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии: $a = 16,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $b = 7,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $c = 10,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $\beta = 92^\circ 30'$. В элементарной ячейке содержится 16 вес. частиц и находится 48 атомов; $\sigma_x = 11,6 \text{ г/см}^3$ (см. Дополнение).

4. Богатые родием сплавы имеют двухфазный характер, состоя из кристаллов BiRh и родия.

5. Растворимость висмута в родии очень мала и рентгенографически не обнаруживается.

6. Определены плотности и микротвердости соединений в системе висмут — родий.

Выражаем глубокую благодарность проф. Н. Е. Алексеевскому и В. П. Глаголевой за плодотворное сотрудничество и совместное обсуждение результатов работы. Выражаем также благодарность И. И. Лифанову, Н. П. Ивановой, Е. И. Мичуриной и Н. С. Семейко за помощь в приготовлении сплавов, получении рентгенограмм и изготовлении микрошлифов.

ДОПОЛНЕНИЕ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$

В. П. Глаголева

Кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ представляют собой тонкие пластинки с двумя отражающими гранями. По лауэграммам кристалл $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ был отнесен к моноклинной сингонии. Период по моноклинной оси b , лежащей в плоскости пластинки, был определен из рентгенограммы вращения, $b = 7,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Периоды a , c и угол между ними определены из разверток трех слоевых линий на рентгеногонометре с цилиндрической пленкой, при вращении кристалла вокруг оси b . Найдено

$$a = 16,2 \pm 0,1 \text{ \AA}; \quad c = 10,5 \pm 0,1 \text{ \AA} \text{ и } \beta = 92^\circ 30'.$$

Рентгенографическая плотность $\sigma_x = 11,6$ г/см³, при числе вес. частиц в элементарной ячейке $Z = 16$, что соответствует 48 атомам.

Московский инженерно-физический
институт

Поступила в редакцию
24 февраля 1954 г.

Литература

- [1] Е. Я. Роде. Изв. Ин-та платины, 7, 21, 1929.—[2] Н. Е. Алексеевский, Н. В. Брандт и Т. И. Костина. Изв. АН СССР, серия физич., 16, 233, 1952.—[3] В. П. Глаголева и Г. С. Жданов. ЖЭТФ, 25, 248, 1953.—[4] Н. Н. Журавлев и Г. С. Жданов. ЖЭТФ, 25, 485, 1953.—[5] М. Хансен. Структуры бинарных сплавов, 1941.—[6] М. М. Уманский и С. С. Квитка. Изв. АН СССР, серия физич., 15, 153, 1953.—[7] Г. С. Жданов и В. А. Поспелов. ЖЭТФ, 15, 709, 1945.

К ВОПРОСУ О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 Bi_4Rh и Bi_2Rh

Н. Е. Алексеевский, Г. С. Жданов и Н. Н. Журавлев

Определены температуры перехода в сверхпроводящее состояние для кристаллов β - и γ - Bi_4Rh . Дано объяснение нестабильного поведения сверхпроводящих сплавов висмута с родием.

Как сообщалось ранее [1], сплавы состава Bi_4Rh и Bi_2Rh обнаруживают сверхпроводимость в неотожженном состоянии и имеют температуры перехода, независимо от состава, лежащие вблизи 2,9 и 3,4°K. Образцы тех же составов в отожженном состоянии не обнаруживают сверхпроводимости. Для того чтобы образцы снова смогли перейти в сверхпроводящее состояние, их необходимо переплавить. Отмечалось также, что большинство образцов Bi_4Rh и Bi_2Rh после повторной переплавки давало температуру перехода, лежащую вблизи 3,4°K. В некоторых случаях сплавы состава Bi_4Rh переходили в сверхпроводящее состояние при температурах, лежащих вблизи 2,9°K, причем на некоторых образцах состава Bi_4Rh можно было наблюдать излом на кривой критических полей, соответствующих наличию двух точек перехода в сверхпроводящее состояние с $T_k = 3,4$ и $T_k = 2,9^\circ\text{K}$.

То, что после отжига образцы теряли способность переходить в сверхпроводящее состояние, рассматривалось как указание на наличие высокотемпературных модификаций у соединений Bi_2Rh и Bi_4Rh , обнаруживающих сверхпроводимость. Исчезновение сверхпроводимости у отожженных образцов объяснялось полиморфным превращением указанных модификаций.

Потеря сверхпроводимости после отжига при температурах немного выше 100°C, а также резкое изменение коэффициента расширения в интервале температур 100—120°C, обнаруженное при dilatометрическом измерении¹ двух образцов Bi_4Rh , давали некоторое указание на наличие полиморфного превращения в этой области температур.

Металлографическим и рентгенографическим исследованием [2] сплавов в области составов Bi_4Rh и Bi_2Rh было подтверждено существование нескольких модификаций у этих соединений с точками полиморфного превращения, согласующимися с диаграммой состояния этой системы, впервые исследованной Роде [3]. Исследование соединения Bi_4Rh показало, что оно может быть получено в трех модификациях: α - Bi_4Rh — низкотемпературной, β - Bi_4Rh — среднетемпературной и γ - Bi_4Rh — высокотемпературной.

Кристаллы α - Bi_4Rh (выделенные из отожженных сплавов с 3 вес. % родия) кристаллизуются в кубической сингонии с периодом $a = 14,928 \pm 0,005$ Å. Элементарная ячейка содержит 24 вес. частицы, т. е. 120 атомов висмута и родия; $\sigma_x = 11,24$ г/см³. Пространственная группа $O_h^{10} - Ia3d$. α -модификация Bi_4Rh не переходит в сверх-

¹ Dilатометрические измерения проведены в лаборатории П. Г. Стрелкова.

проводящее состояние до температуры $0,1^\circ\text{K}$ [4]. Кристаллы $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$, выделенные из сплава, содержащего 3,5 вес. % родия, закаленного при температуре $350\text{--}390^\circ\text{C}$, переходят в сверхпроводящее состояние при $T=3,2^\circ\text{K}$. Кристаллы $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$, выделенные из сплава того же состава, закаленного с температуры, близкой к точке плавления этого соединения, обнаруживают сверхпроводимость при $T=2,7^\circ\text{K}$.

Наблюдавшиеся ранее температуры перехода образцов при $3,4^\circ$ и $2,9^\circ\text{K}$, очевидно, обуславливались присутствием в них β - и γ -фаз. Более высокие T_k этих образцов (по сравнению с T_k чистых фаз) могут быть, скорее всего, объяснены либо частичной растворимостью других компонентов сплава в сверхпроводящем соединении, либо большими внутренними напряжениями, возникающими в гетерогенном образце.

Соединение Bi_2Rh может быть получено в двух модификациях: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ — низкотемпературной и $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ — высокотемпературной. Кристаллы $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ (выделенные из отожженных сплавов состава 17 вес. % родия) кристаллизуются в ромбической сингонии с периодами $a=5,9\pm 0,3\text{ \AA}$; $b=6,8\pm 0,3\text{ \AA}$ и $c=7,2\pm 0,3\text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит четыре вес. частицы, $\sigma_x=12,1\text{ г/см}^3$. Кристаллы $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$ не переходят в сверхпроводящее состояние до температуры $1,34^\circ\text{K}$. Кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$, выделенные из сплава состава 14–17 вес. % родия, закаленного с температуры, близкой к точке плавления этого соединения, кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами $a=16,2\pm 0,1\text{ \AA}$; $b=7,0\pm 0,1\text{ \AA}$; $c=10,5\pm 0,1\text{ \AA}$; $\beta=92^\circ 30'$; $\sigma_x=11,6\text{ г/см}^3$. Кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ также не переходят в сверхпроводящее состояние до температуры $1,27^\circ\text{K}$.

Кроме однозначного установления температур перехода в сверхпроводящее состояние соединения Bi_4Rh , можно в некоторой степени объяснить поведение сплавов, полученных в различных условиях, отвечающих составам Bi_4Rh и Bi_2Rh .

Как было показано в работах [1,2], обычно охлажденные сплавы состава Bi_4Rh носят гетерогенный характер. В зависимости от скорости охлаждения можно в таких сплавах наблюдать наличие двух модификаций Bi_2Rh и трех модификаций Bi_4Rh . Отжиг сплавов состава Bi_4Rh при температурах выше 100°C приводит к гомогенной структуре. При этом отмеченные в работе [1] изменения (потеря сверхпроводимости, резкое изменение коэффициента расширения) при отжиге выше 100°C , вероятно, более правильно объяснить продолжением перитектической реакции образования $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$.

Для образцов состава Bi_4Rh возможны пять основных вариантов фазового состава сплавов, зависящих от условий охлаждения.

Первый вариант. При больших скоростях охлаждения реакция между кристаллами Bi_2Rh и Bi не успевает пройти полностью. Скорость охлаждения настолько велика, что возможно образование только $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$. У таких образцов имеем одну точку перехода, соответствующую $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$. Этому варианту соответствует образец № 1 и переплавленный после отжига образец № 6 [1].

На рис. 1 приведена микрофотография сплава состава 9 вес. % родия, характеризующая первый вариант фазового состава. На микрофотографии видны светлые кристаллы, окруженные оболочкой. Светлые кристаллы представляют $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ с микротвердостью $40\text{--}60\text{ кг/мм}^2$. Оболочка представляет $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$ с микротвердостью $30\text{--}55\text{ кг/мм}^2$. Протравившиеся места соответствуют эвтектике, содержащей главным образом висмут (99,3 вес. %).

Второй вариант. При скоростях охлаждения, меньших, чем в первом случае, реакция между кристаллами Bi_2Rh и висмутом проходит в большей степени, но не заканчивается; при этом возможно образование α -, β - и γ -модификаций Bi_4Rh . Такие образцы имеют две точки перехода в сверхпроводящее состояние, соответственно для

К статье Н. Е. Алексеевского, Г. С. Жданова и Н. Н. Журавлева
 «К вопросу о сверхпроводимости соединений Bi_4Rh и Bi_2Rh »

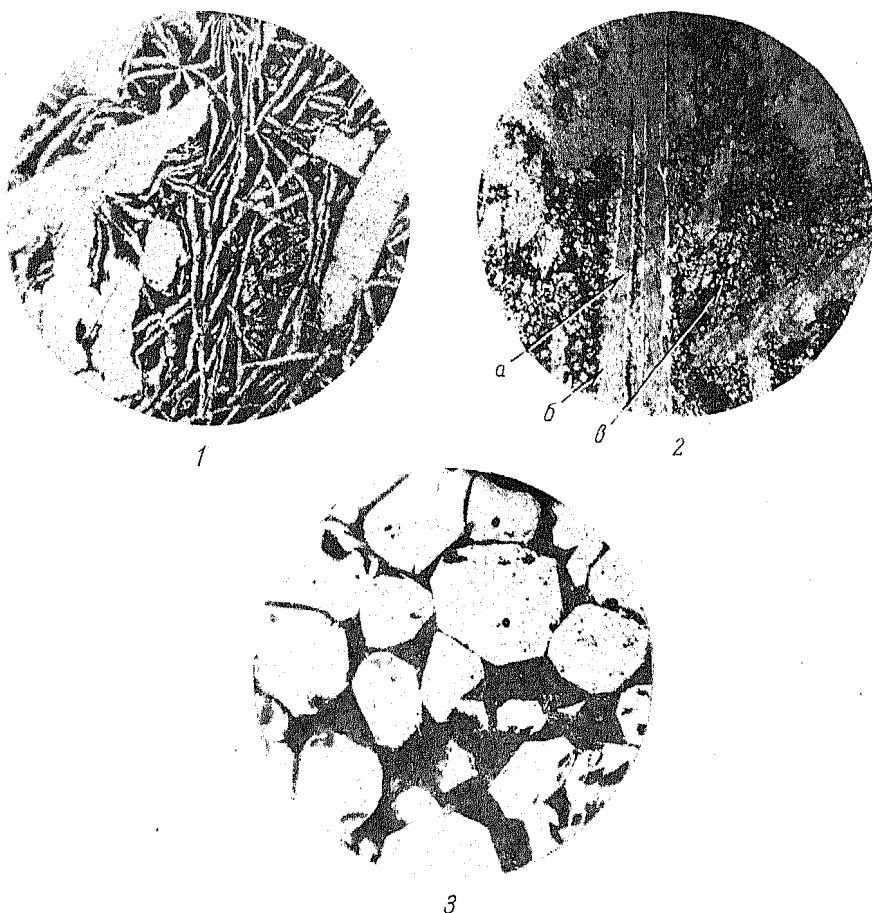


Рис. 1. Состав 9 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 134
 Рис. 2. Состав 11 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 57
 Рис. 3. Состав 9 вес.% Rh. Травлен $\text{KJ} + \text{J}$. Увеличение 57

$\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$, $T_h = 3,2^\circ\text{K}$ и для $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$, $T_h = 2,7^\circ\text{K}$. Этому варианту соответствуют образцы № 4 и 6, полученные в кварцевых ампулах.

На рис. 2 приведена микрофотография сплава состава 11 вес. % родия, характеризующая второй вариант фазового состава. На микрофотографии длинные сероватые кристаллы представляют $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ с микротвердостью $40\text{--}60\text{ кг/мм}^2$ (показано стрелкой *a*). Более светлая оболочка продолговатых кристаллов с микротвердостью $30\text{--}55\text{ кг/мм}^2$ [2] представляет $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$ (стрелка *b*). Мелкие четырехгранные кристаллы с микротвердостью $60\text{--}70\text{ кг/мм}^2$ представляют $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$ (стрелка *в*), мелкие полиэдрические кристаллы — $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ с микротвердостью $90\text{--}200\text{ кг/мм}^2$ (верхний предел твердости завышен за счет влияния величины кристаллов). Протравившиеся места — висмут эвтектики.

Третий вариант. Реакция между кристаллами Bi_2Rh и висмутом эвтектики прошла полностью. Скорость охлаждения достаточна для образования кристаллов β - и $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$. Такие образцы имеют две точки перехода в сверхпроводящее состояние, соответствующие β - и $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$.

Металлографическая картина близка к изображенной на рис. 2, разница лишь в том, что продолговатые кристаллы имеют меньшую микротвердость и более светлую окраску. Различить кристаллы $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ и $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$ трудно, так как на микрошлифах они очень похожи и обладают близкими значениями микротвердости. В гетерогенном сплаве не удастся это сделать и рентгенографически. Данный вариант фазового состава наблюдался в случаях, когда сплав нагревался до температуры выше температуры плавления Bi_4Rh на $150\text{--}200^\circ$, затем охлаждался до температуры немного ниже точки плавления Bi_4Rh , выдерживался при этой температуре некоторое время, достаточное для прохождения реакции между Bi_2Rh и висмутом эвтектики, и быстро охлаждался.

Четвертый вариант. Реакция между кристаллами Bi_2Rh и висмутом эвтектики прошла полностью. Скорость охлаждения достаточна для образования только кристаллов $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$, но недостаточна для образования $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$. У таких образцов имеется одна точка перехода, соответствующая $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$. Этому варианту соответствует образец № 2, плавленный в толстостенной кварцевой ампуле, и образцы № 8 и 9, приготовленные в графитовых тиглях.

Пятый вариант. Реакция между кристаллами Bi_2Rh и висмутом эвтектики прошла полностью. Скорость охлаждения слишком мала для образования кристаллов β - и $\gamma\text{-Bi}_4\text{Rh}$. Образцы не обладают сверхпроводимостью. Примером может служить образец № 7, плавленный в толстостенном фарфоре. На рис. 3 приведена микрофотография сплава состава 9 вес. % родия, характеризующая пятый вариант фазового состава. На микрофотографии в массе протравившейся эвтектики видны светлые полиэдрические кристаллы $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$ с микротвердостью $90\text{--}120\text{ кг/мм}^2$.

Аналогично сплавам состава Bi_4Rh обычно охлажденные сплавы состава Bi_2Rh носят гетерогенный характер. Следует только отметить, что при различных условиях получения сплавов, помимо упомянутых выше модификаций, при очень больших скоростях охлаждения возможно образование кристаллов Bi_2Rh , которые могут дать еще одну точку перехода в сверхпроводящее состояние $\sim 2^\circ\text{K}$, что уже отмечалось в [5]. Полученные нами обычно охлажденные сплавы состава Bi_2Rh , как указывалось выше, носили гетерогенный характер и состояли главным образом из кристаллов Bi_2Rh и $\beta\text{-Bi}_4\text{Rh}$. Последние были ответственны за сверхпроводимость этих сплавов. Примером могут служить образец № 1, плавленный в кварцевой ампуле, и образцы № 3 и 4, плавленные в графитовых тиглях.

В заключение выражаем благодарность И. И. Лифанову и Н. П. Ивановой за помощь при проведении опытов.

Институт физических проблем
Академии наук СССР
Московский инженерно-физический
институт

Поступила в редакцию
24 февраля 1954 г.

Литература

[1] Н. Е. Алексеевский, Н. Б. Брандт и Т. И. Костина. Изв. АН СССР, сер. физич., 16, 233, 1952.—[2] Н. Н. Журавлев и Г. С. Жданов. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 228.—[3] Е. Я. Роде. Изв. Ин-та платины, 7, 21, 1929.—[4] Н. Е. Алексеевский и Ю. П. Гайдуков. ЖЭТФ, 25, 383, 1953.—[5] Н. Е. Алексеевский, Н. Б. Брандт и Т. И. Костина. ЖЭТФ, 21, 951, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О СОУДАРЕНИИ БЫСТРЫХ НУКЛОНОВ С ЯДРАМИ

Е. Л. Фейнберг

При рассмотрении столкновений нуклонов и мезонов (с энергией порядка $10^{10} \div 10^{12}$ eV) с ядрами иногда весь процесс, сопровождающийся генерацией новых мезонов (а может быть, и нуклонных пар), представляют как каскадный процесс внутри ядра или, во всяком случае, как процесс последовательных соударений падающей частицы, новообразованных частиц и нуклонов отдачи с расположенными на их пути нуклонами ядра. Иногда при этом производят детальные подсчеты, основывающиеся на том, что первичная частица после столкновения и ее продукты движутся в пределах малого угла по отношению к первоначальному направлению движения частицы [1].

Однако при этом не следует забывать, что вследствие волновых свойств частиц такое рассмотрение может оказаться внутренне противоречивым. Рассмотрим, например, падение нуклона на нуклон, приводящее к образованию в одном акте ν мезонов, каждый массы μ и энергии ϵ . Так как сечение соударения имеет порядок π/μ^2 (повсюду $\hbar = c = 1$), то средний параметр удара есть $1/\mu$, импульс $q_{\perp}$, передаваемый в поперечном направлении нуклону отдачи, имеет порядок μ , и уносимая этим нуклоном энергия должна быть в среднем сравнительно мала. Поэтому, рассматривая импульс $q_{\parallel}$, передаваемый нуклону отдачи в продольном направлении, мы можем написать

$$q_{\parallel} \approx V\sqrt{E^2 - M^2} - V(E - \epsilon\nu)^2 - M^2 \cos \vartheta_M - \nu\sqrt{\epsilon^2 - \mu^2} \cos \vartheta_{\mu} \approx \\ \approx \frac{M^2 \nu \epsilon}{2E(E - \nu \epsilon)} + \frac{\nu \mu^2}{2\epsilon} + \frac{1}{2} (\vartheta_M^2 (E - \nu \epsilon) + \vartheta_{\mu}^2 \nu \epsilon). \quad (1)$$

Здесь ϑ_M и ϑ_{μ} — углы вылета нуклона и мезонов, которые считаются малыми, и все частицы предполагаются релятивистскими. Дальнейшее зависит от того, каковы углы вылета частиц. Так, например,

а) иногда принимают, что

$$\vartheta_M \sim \vartheta_{\mu} \sim M/E. \quad (2)$$

Легко видеть, что в таком случае при достаточно высокой энергии величина $q_{\parallel}$ может стать очень малой. При этом эффективная область пространства, в которой разыгрывается процесс, равная, по соотношению неопределенностей $1/q_{\parallel}$, может стать существенно больше области, приходящейся на один ядерный нуклон. Именно достаточно, чтобы было

$$q_{\parallel} (1/\mu) \ll 1. \quad (3)$$

Более того, если станет

$$q_{\parallel} (A^{1/3}/\mu) \ll 1, \quad (4)$$

то эта эффективная область вытянется в длину на расстояние, большее чем размеры всего ядра. В этих условиях невозможно рассматривать соударение падающего нуклона и продуктов генерации как соударение с одним нуклоном ядра. Необходимо трактовать его как процесс взаимодействия сразу со всей «трубкой» или «каналом», имеющим сечение π/μ^2 , который падающий нуклон вырезает в ядре.

Из (1) — (4) легко получить условия наступления такого коллективного взаимодействия. Возможны два случая: 1) $\nu \epsilon \ll E$ и 2) $\nu \epsilon \sim E \sim E - \nu \epsilon$. В обоих случаях, после подстановки (2) в (1) и затем (1) в (3), условие (3) принимает вид:

$$\frac{M^2}{2E} \frac{1}{\mu} \ll 1, \quad E \gg M \frac{M}{2\mu} \sim 5 \cdot 10^9 \text{ eV} \quad (3')$$

[здесь считается, что $\nu \ll (M^2/\mu^2)\epsilon/E$]. Для условия (4) порог энергии больше в $A^{1/3}$ раз. Если углы разлета меньше, чем M/E , то картина последовательных соударений становится неприменимой еще ранее. Если же

б) нуклоны разлетаются под большими углами $\vartheta_M \sim \sqrt{M/E}$ (изотропия в системе центра тяжести двух нуклонов), то находим

$$q_{||} \sim M, \quad q_{||} (A^{1/2} / \mu) \gg 1, \quad (5)$$

и картина последовательных соударений может быть сохранена.

в) Поскольку параметр удара в среднем равен $1/\mu$ и $q_{\perp} \sim \mu$, кажется более правдоподобным, что угол разлета нуклонов $\vartheta_M \sim \mu/M$. Тогда решающую роль играет угол разлета мезонов ϑ_{μ} . Если он равен $\sqrt{M/E}$ (это имеет место, например, в том случае, когда мезоны излучаются в системе центра тяжести изотропно), то главную роль играет, вероятно, последнее слагаемое в (1):

$$q_{||} \sim 1/2 (M v_e / E).$$

Картина последовательных соударений пригодна, если уносимая мезонами энергия не очень мала

$$v_e > 2(\mu/M) E. \quad (6)$$

Если же мезоны излучаются изотропно в системе покоя налетающего нуклона $\vartheta_{\mu} \sim M/E$, мы вновь возвращаемся к случаю а) и условию (3).

Таким образом только при специальных механизмах излучения мезонов можно в области энергий $E > 5 \cdot 10^9$ eV говорить, что происходят последовательные соударения с различными нуклонами ядра. Изложенные соображения теряют силу при $E \gtrsim 10^{12} - 10^{13}$ eV [2], когда вступает в игру процесс Ферми — Ландау [2].

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

Поступило в редакцию
5 октября 1954 г.

Литература

[1] См., например, «Kosmische Strahlung», Herausgegeben von W. Heisenberg, Springer, 1953.— [2] E. Fermi, Progr. Theor. Phys., 5, 570, 1950. Л. Д. Ландау. Изв. АН СССР, серия физич., 17, 51, 1953.— [3] И. Л. Розенталь и Д. С. Чернавский. Усп. физ. наук, 52, 185, 1954.

УВЕЛИЧЕНИЕ ДОБРОТНОСТИ ОБЪЕМНОГО РЕЗОНАТОРА ПРИ ПОМОЩИ РЕГЕНЕРАЦИИ

Н. Г. Басов, В. Г. Веселаго и М. Е. Жаботинский

В связи с возможностью построения молекулярного генератора [1,2] возник вопрос о существенном повышении добротности объемных резонаторов. Одним из способов, которые могут быть применены для этой цели, является создание сверхпроводящих объемных резонаторов [3]. Другим способом является применение хорошо известного в низкочастотном радиодиапазоне метода регенерации [4].

В проведенных нами экспериментах применялся объемный резонатор с добротностью $Q = 4 \cdot 10^4$. Этот резонатор включался в цепь положительной обратной связи микроволнового усилителя. При постепенном увеличении коэффициента усиления эффективная добротность резонатора повышалась и доходила до $3 \cdot 10^6$. Это значительное увеличение добротности могло сохраняться в течение нескольких часов. Добротность $5 \cdot 10^6$ сохранялась лишь в течение 10—20 мин. Измерение добротности проводилось при помощи кварцевого стандарта частоты.

Дальнейшее увеличение добротности ограничивается нестабильностью режима усилителя, сводящейся в основном к флуктуациям коэффициента усиления и, в особенности, фазового сдвига.

Установка могла быть приведена к такому режиму, когда, периодически воздействуя на параметры усилителя, можно было привести схему в режим прерывистой генерации — режим, в известной мере аналогичный классической суперрегенерации.

Существенное увеличение добротности без применения суперрегенерации можно получить, применяя глубокую отрицательную обратную связь. Как известно, коэффициент усиления и фазовый сдвиг усилителя, охваченного отрицательной обратной связью, определяется в основном параметрами тракта обратной связи, что обеспечивает необходимую стабильность установки.

Литература

[1] Н. Г. Басов и А. М. Прохоров. ЖЭТФ, 27, 431, 1954.— [2] J. R. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes. Phys. Rev., 95, 282, 1954.— [3] М. С. Хайкин. ДАН СССР, 75, 661, 1950.— [4] Г. Баркгаузен. Электронные лампы и их применение в технике, т. III, Связьрадиоиздат, М., 1938.

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

Поступило в редакцию
4 ноября 1954 г.

НЕЙТРОННАЯ ПОДОБОЛОЧКА В ОБЛАСТИ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. И. Ларин и Н. Н. Колесников

В настоящее время с достоверностью не установлено существование нейтронных или протонных оболочек или подоболочек в области $N > 126$ и $Z > 82$. Были сделаны лишь отдельные указания на возможность существования слабых подоболочек при $Z = 96$ [1], $N = 148$ [2] и $Z = 92$ [3].

Новые данные о свойствах изотопов трансурановых элементов, включая недавно открытые элементы «99» и «100», позволяют вновь рассмотреть этот вопрос. Наибольший интерес в этом отношении представляют данные по энергиям α -распада. Используя экспериментальные результаты ряда работ последнего времени [4–6] наряду с прежними [9, 10], мы построили график зависимости энергии α -распада от массового числа изотопа A , аналогичный графику Сиборга и др. [10]. Из энергетического цикла по известным энергиям β -распада ядер 99^{254} [4], 100^{260} [6] и энергии α -распада ядра 100^{254} [4] была вычислена энергия α -распада 99^{254} , которая также нанесена на приводимый график. Точки, относящиеся к одному и тому же элементу, соединены сплошными линиями, точки же, соответствующие ядрам с одинаковым числом нейтронов, — пунктирными. Рассмотрение графика показывает, что у кюрия ($Z = 96$) имеет место незначительное понижение энергий α -распада лишь у легких изотопов. У более же тяжелых изотопов (Sm^{242} , Sm^{243} и Sm^{244}) этого не наблюдается. В то же время вблизи $N = 150 \div 152$ достаточно ясно видно некоторое понижение энергии α -распада с последующим характерным повышением, что аналогично, хотя и в меньших масштабах, скачкам на подобном графике вблизи $N = 126$ [10]. Наиболее ясно об этом свидетельствует значительное повышение энергий α -распада у ядер с $N = 154$, особенно у Cf^{252} , а также у 99^{253} и 100^{254} .

В связи с этим отметим, что согласно последним данным [6, 11] ядро Cf^{252} наряду с отмеченной выше пониженной устойчивостью к α -распаду оказалось имеющим значительно пониженную устойчивость и в отношении спонтанного деления.

Рассмотрение зависимости $\lg \tau_{\alpha}$ как функции энергии α -распада (графика которой мы здесь не приводим) указывает на то, что α -распад ядер Cf^{252} , 99^{253} и 100^{254} относительно более разрешен по сравнению с другими соседними ядрами, что естественно связать с некоторым увеличением радиусов этих ядер после заполнения подоболочки при $N = 150$ (или 152) [10, 12].

Изложенные факты указывают на существование нейтронной подоболочки при $N = 150$ (или 152). Такой подоболочке согласно обычной схеме Майер — Йенсена могла бы соответствовать следующая последовательность уровней (для нейтронов)

$$..7i_{11/2} |_{126} 6g_{7/2}, 7i_{11/2}, 4s |_{150} \dots \text{или} \dots 7i_{13/2} |_{126} 6g_{7/2}, 4s, 5d_{5/2}, 6g_{7/2} |_{152} \dots$$

За ценные указания и дискуссии выражаем благодарность проф. Д. Д. Иваненко.

Примечание при корректуре. После того, как данное сообщение было направлено в печать, нам стала известна работа [13], авторы которой, на основании значительных энергий α -распада (в том числе и энергии α -распада Cf^{252} , публикуемой впервые), приходят к выводу о существовании подоболочки $N = 152$. Ввиду этого более вероятной следует считать вторую из приведенных нами последовательностей уровней.

Московский государственный университет

Поступило в редакцию
30 сентября 1954 г.

Литература

- [1] G. T. Seaborg. Phys. Rev., 92, 1074, 1953.— [2] Н. Колесников, ДАН СССР, 97, 233, 1954.— [3] В. А. Кравцов, ДАН СССР, 78, 43, 1951.— [4] G. R. Choppin et al. Phys. Rev., 94, 1080, 1954.— [5] A. Ghiorso et al. Phys. Rev., 94, 1081, 1954.— [6] H. Diamond et al. Phys. Rev., 94, 1083, 1954.— [7] M. H. Studier et al. Phys. Rev., 93, 1433, 1954.— [8] P. R. Fields et al. Phys. Rev., 94, 209, 1954.— [9] J. M. Hollander, I. Perlman, G. T. Seaborg. Rev. Mod. Phys., 25, 469, 1953.— [10] I. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg. Phys. Rev., 77, 26, 1950.— [11] J. R. Huizenga. Phys. Rev., 94, 158, 1954.— [12] Д. Д. Иваненко и С. И. Ларин. ЖЭТФ, 24, 359, 1953.— [13] A. Ghiorso et al. Phys. Rev., 95, 293, 1954.

ВЕРОЯТНОСТЬ СПОНТАННОГО ДЕЛЕНИЯ и β -СТАБИЛЬНОСТЬ

Н. Н. Колесников и С. И. Ларин

Вероятность деления ядер зависит от эффективной высоты потенциального барьера (т. е. от критической энергии деления), а также от его ширины. Поскольку согласно теории деления критическая энергия деления является функцией введенного Френкелем параметра $F = (Z^2/A)$, то можно ожидать, что и вероятность деления будет зависеть от этой величины. Сиборгом [1] и другими [2,3] было указано,

что зависимость логарифма вероятности спонтанного деления (или $\lg \tau$) от Z^2/A близка к линейной. Однако дальнейшее более детальное рассмотрение показало, что такая зависимость, по крайней мере, не является точной. Во-первых, в общую закономерность не укладываются нечетные ядра, которые имеют относительно пониженную вероятность спонтанного деления (по сравнению с четно-четными ядрами). Во-вторых, что особенно существенно, наблюдается максимум стабильности в отношении спонтанного деления среди изотопов одного и того же элемента.

Мы хотим обратить внимание на тот факт, что максимум стабильности по отношению к спонтанному делению довольно точно совпадает с максимумом β -стабильности у изотопов одного и того же элемента. В этом можно убедиться, например, из рассмотрения графика зависимости $\lg \tau$ от Z^2/A (см. рисунок). Экспериментальные значения времен жизни в отношении спонтанного деления τ были взяты из работ [4,5].

На этом графике сплошными линиями соединены точки, относящиеся к изотопам одного и того же элемента. Полученные таким образом кривые резко отклоняются от линейной зависимости Сиборга (штрихпунктирная линия на рис. 1), достигая максимума при некоторых значениях A и спадая как в области легких изотопов, так и тяжелых изотопов данного элемента. Последнее обстоятельство является неожиданным с точки зрения элементарной теории деления. Особенно резкие загибы таких кривых наблюдаются у тяжелых изотопов U и Cf. Максимумы кривых, относящихся к отдельным элементам, лежат почти на прямой линии (пунктирная линия на рисунке), причем соответствующие им значения Z^2/A хорошо совпадают со значениями Z^2/A^* . Значения A^* берутся из кривой устойчивости, построенной по данным β -распада [6], и соответствуют таким A , при которых достигается максимальная β -стабильность среди изотопов данного элемента. (Значения A^* отмечены на графике стрелками.) Отметим, что определенный вывод в случае тория пока сделать трудно ввиду недостаточного количества данных, одно из которых, кроме того, ненадежно (Th^{230}).

Зависимость $\lg \tau$ от Z и A можно выразить эмпирической формулой

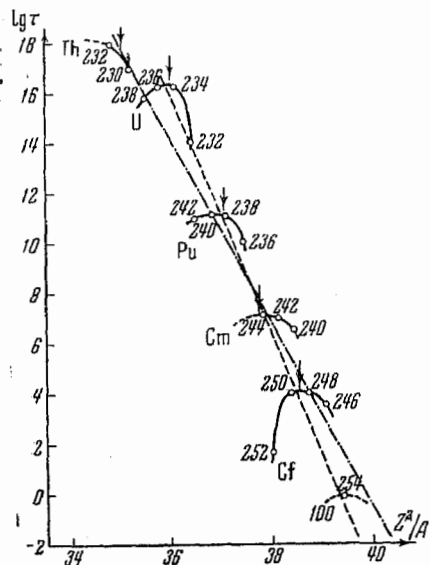
$$\lg \tau_{\text{лет}} = -4,85 (Z^2/A^*) + 191 - 0,063 (A - A^*)^2. \quad (1)$$

Здесь последний член добавлен для того, чтобы предлагаемая формула была пригодна и для ядер, не лежащих в максимуме стабильности. Отметим, что в рассматриваемом интервале массовых чисел A значения A^* приближенно даются зависимостью

$$A^* \approx 2,5 Z + 5. \quad (2)$$

Подстановка (2) в (1) показывает, что, при $A \approx A^*$, $\lg \tau \sim Z$. Этот вывод подтверждается и непосредственным рассмотрением зависимости $\lg \tau$ от Z .

Возможной причиной отмеченных выше значительных отклонений от простой зависимости Сиборга является неправильность структуры обычной формулы энергии связи и, следовательно, параметра Z^2/A . Одним из важнейших факторов, обуславливающих отмеченные выше отклонения, является различная деформируемость ядер [4]. Представляется разумным считать, что ядра, лежащие вблизи кривой β -стабильности и обладающие относительно большей по сравнению с другими изобарами энергией связи, менее подвержены деформациям. Наоборот, ядра, далеко отстоящие от кривой устойчивости и имеющие пониженную энергию связи, оказываются более деформированными, что облегчает прохождение через потенциальный барьер. Такое объясне-



Зависимость $\lg \tau$ (τ — в годах) от Z^2/A

ние кажется тем более правдоподобным, что низшие возбужденные уровни ядер, расположенных вблизи кривой β -стабильности, повышены по сравнению с уровнями других изобаров.

Возможно, что некоторые отклонения от зависимости, даваемой формулой (1), в отдельных случаях связаны с различной деформированностью протонных (а также и нейтронных) конфигураций в ядрах. Меньшую вероятность спонтанного деления нечетных ядер по сравнению с четно-четными [9], повидимому, можно объяснить аналогичным образом, предполагая их меньшую деформируемость. Подобное предположение уже делалось для объяснения различия изотопических сдвигов четных и нечетных изотопов [7].

За ряд ценных замечаний и обсуждение затронутых здесь вопросов выражаем благодарность проф. Д. Д. Иваненко.

Московский государственный
университет

Поступило в редакцию
30 сентября 1954 г.

Литература

[1] G. T. Seaborg. Phys. Rev., 85, 157, 1952. — [2] W. J. Whitehouse and W. Galbraith. Nature, 169, 494, 1952. — [3] A. Ghiorso и др. Phys. Rev., 87, 163, 1952. — [4] J. R. Huizenga. Phys. Rev., 94, 158, 1954. — [5] A. Ghiorso и др. Phys. Rev., 94, 1081, 1954. — [6] Н. Н. Колесников. ДАН СССР, 97, 233, 1954. — [7] L. Willets, D. L. Hill, K. W. Ford. Phys. Rev., 91, 1488, 1953. — [8] D. L. Hill, J. A. Wheeler. Phys. Rev., 89, 1102, 1953.

О РАБОТАХ Г. М. АВАКЬЯНЦА «К ТЕОРИИ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ» [1]

И. М. Цидильковский и Ф. Г. Басс

* Необходимость теоретического исследования свойств полупроводников, находящихся в сильных электрических полях, назрела давно. Зависимость электропроводности от напряженности электрического поля, полученная Давыдовым [2], как известно, не подтверждается экспериментом для многих полупроводников.

Г. М. Авакьянц поставил перед собой задачу — рассмотреть явления переноса в полупроводниках, у которых электронный газ сильно разогрет. Следует заметить, что если исследование гальваномагнитных явлений представляет безусловный интерес, то того же нельзя сказать о термоэлектрических, термо- и фотомагнитных эффектах. Более того, задача рассмотрения этих явлений в сильных электрических полях представляется нам надуманной. Для того чтобы разогреть электронный газ в условиях, когда первичный ток отсутствует, автору пришлось искусственно ввести сильное электрическое поле, перпендикулярное первичному градиенту температуры (при наличии магнитного поля — вдоль него). Это немедленно привело к противоречию при вычислении, например, электронной составляющей теплопроводности. Расчет производился, как обычно, в предположении отсутствия электрического тока в образце ($j = 0$). При этом автор не учел, что для разогревания электронного газа сквозь полупроводник пропускается сильный ток.

Далее, во все полученные формулы входят величины χ' , зависящие от электрического и магнитного полей E и H , а при наличии градиента температуры — и от координат r . Однако вычисление χ' производится в предположениях, что симметричная часть функции распределения f_0 не зависит ни от магнитного поля, ни от координат, и используется решение Давыдова для этого случая. Мы не согласны с Авакьянцем, утверждающим, что даже «нет необходимости» решать уравнения Давыдоза для случая, когда f_0 зависит от E , H и r . Из формул Давыдова [2] следует, что при не очень малых магнитных полях (или в случае малых H при достаточно низких температурах) зависимостью f_0 от H пренебрегать нельзя.

При вычислении f_0 автор работ [1] также пренебрегает членом, учитывающим переходы электронов в зону проводимости (или на локальные уровни). Это оправдано только в том случае, когда концентрация электронов (дырок) мало отличается от равновесной. В условиях же, когда полупроводник находится в сильном электрическом поле, следует учесть в кинетическом уравнении не только обычную тепловую ионизацию, но и ионизацию полем. Пренебрежение членами, учитывающими ионизацию полем, является, на наш взгляд, одной из основных причин расхождения теории с экспериментом.

Таким образом работы Авакьянца не в состоянии интерпретировать экспериментальные результаты (например, эффект Пуля) и не вносят, как нам представляется, ничего нового в вопрос о поведении полупроводников в сильных электрических полях.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР
Махачкала

Поступило в редакцию
12 июля 1954 г.

Литература

[1] Г. М. Авакьянц. ЖЭТФ, 26, 562, 668, 1954. — [2] Б. И. Давыдов. ЖЭТФ, 6, 471, 1936. — [3] Б. И. Давыдов, ЖЭТФ, 7, 1069, 1937.

СКОРОСТЬ ФРОНТА ВОЛНЫ В НЕЛИНЕЙНОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

Л. Г. Яковлев

В работах Блохинцева [1] и Блохинцева и Орлова [2] показано, что в нелинейных электродинамике и мезодинамике распространение сигнала, определяемого как поверхность слабого разрыва напряженностей поля, может происходить со скоростью, большей скорости света в вакууме¹. В обеих работах используется метод характеристик системы дифференциальных уравнений с частными производными, причем более подробно исследуется случай плоской волны. Ввиду важности этого вопроса представляет интерес дальнейшее его рассмотрение и упрощение метода.

В линейной электродинамике Максвелла—Лоренца скорости сигнала и фронта, групповая и фазовая скорости² были исследованы в работе Зоммерфельда [4]. Было показано, что в линейной электродинамике скорость фронта всегда (независимо от среды) равна скорости света в вакууме³. Особенно просто этот результат получается при помощи метода, указанного Леви-Чивита. Мы применим тот же метод к нелинейной электродинамике, так как он позволяет просто и наглядно получить уравнение для скорости фронта волны⁴.

Как известно, уравнения электромагнитного поля получаются при помощи вариационного принципа из функции Лагранжа, зависящей от первого и второго инвариантов поля, т. е.

$$L = L(K, I^2), \quad \text{где } K \equiv \frac{1}{2}(E^2 - H^2), \quad I^2 \equiv (E, H)^2.$$

Вначале рассмотрим случай плоской волны. Пусть $E = E_x(z, t)$, $H = H_y(z, t)$, $E_y = E_z = H_x = H_z = 0$. Тогда основные уравнения поля приобретают вид:

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial K}{\partial z} H + \alpha \frac{\partial K}{\partial t} E + \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial E}{\partial t} &= 0; \\ \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\partial H}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

(Тривиальные уравнения $\partial E_y / \partial z = 0$ и т. п. не выписаны.) Здесь и далее принято, что скорость света $c = 1$,

$$\alpha \equiv \frac{\partial^2 L / \partial K^2}{\partial L / \partial K}, \quad \beta \equiv \frac{\partial^2 L / \partial K \partial I}{\partial L / \partial K}, \quad \gamma \equiv \frac{\partial^2 L / \partial I^2}{\partial L / \partial K}.$$

В рассматриваемом сейчас случае $\beta = \gamma = 0$.

Пусть плоскость $z = vt$ есть поверхность слабого разрыва E_x и H_y , движущаяся со скоростью v . Обозначая разность значений какой-либо величины Φ при переходе через поверхность разрыва через $[\Phi]$, имеем

$$[E] = 0, [H] = 0, [\partial E / \partial z] \equiv e \neq 0, [\partial H / \partial z] \equiv h \neq 0. \quad (2)$$

Согласно применяемому методу для каждого из уравнений:

$$\begin{aligned} E(z + \Delta z, t + \Delta t) &= E(z, t) + \frac{\partial E}{\partial z} \Delta z + \frac{\partial E}{\partial t} \Delta t, \\ H(z + \Delta z, t + \Delta t) &= H(z, t) + \frac{\partial H}{\partial z} \Delta z + \frac{\partial H}{\partial t} \Delta t, \end{aligned} \quad (3)$$

¹ Впервые вопрос об изменении скорости распространения света в нелинейной электродинамике рассмотрен Свирским (см. [8]).

² Следует отметить различие в терминологии в статьях [2] и [4]: в [4] под скоростью сигнала понимается фактически групповая скорость, а в [2] скоростью сигнала называется скорость фронта.

³ Зоммерфельд указывал на невозможность экспериментальной проверки этого результата, поскольку с вакуумной скоростью движутся лишь «предвестники» чрезвычайно слабой интенсивности. Однако использование современных фотоэлементов и умножителей, вероятно, дает возможность поставить опыт, например, для обнаружения слабых световых импульсов, проходящих без преломления через плоскопараллельную пластинку или призму. Можно использовать тот факт, что «предвестники» не поляризуются поляризаторами.

⁴ См. формулу (10) работы [2].

следует составить разности при переходе через поверхность разрыва, а затем составить такие же разности при переходе через поверхность для каждого уравнения системы (1), причем $\Delta z = v\Delta t$. С учетом (2) мы получаем следующие формулы замены в системе (1):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -v \frac{\partial}{\partial z}, \quad \frac{\partial E}{\partial z} \rightarrow e, \quad \frac{\partial H}{\partial z} \rightarrow h.$$

Это дает

$$\alpha [\partial K / \partial z] (H - E_v) + h - ev = 0, \quad e = hv, \quad (4)$$

где $[\partial K / \partial z] = Ee - Hh$.

Решая (4), находим скорость фронта (скорость движения поверхности слабого разрыва)

$$v_{1,2} = \frac{\alpha EH \pm \sqrt{1 + \alpha(E^2 - H^2)}}{1 + \alpha E^2}. \quad (5)$$

В случае $\partial K / \partial z = 0$, т. е. $E^2 - H^2 = f(t)$ или, в частности, $E^2 - H^2 = 0$ получаем из (4)

$$v_{1,2} = \pm 1. \quad (6)$$

Скорость фронта плоской волны равна вакуумной скорости света в случаях:

1) при $\alpha = 0$, $\beta = 0$, т. е. для функции Лагранжа вида:

$$L = \text{const} \cdot K + f(I^2); \quad (7)$$

$$2) E^2 - H^2 = f(t) \quad (\text{т. е. } \partial K / \partial z = 0). \quad (8)$$

Легко показать, что в случае постоянных $E_x = E_0$ и $H_y = H_0$ и переменных $E_y = \epsilon$ и $H_x = h$ при $\epsilon \ll E_0$, $h \ll H_0$ ($\epsilon^2 \sim h^2 \sim \epsilon h \sim 0$) и $\epsilon = 0$, $h = 0$ на поверхности разрыва производных $\partial E_y / \partial z$ и $\partial H_x / \partial z$, поверхность разрыва (фронт волны ϵ , h) распространяется со скоростью

$$v = \frac{-\gamma EH \pm \sqrt{\gamma(E^2 - H^2) - 1}}{1 - \gamma H^2}. \quad (9)$$

Если предположить выполнение принципа суперпозиции для слабых возмущений поля, то произвольная плоская волна ϵ , h , распространяющаяся в постоянном поле E_0 , H_0 , ($E_0 \perp H_0$; $\epsilon \ll E$, $h \ll H$) перпендикулярно к постоянному полю, распадается на два линейно поляризованных луча ϵ_x , h_y и ϵ_y , h_x , каждый из которых движется соответственно со скоростями (5) и (9)⁵.

В общем случае наличия всех компонент напряженностей поля применяемый метод [с использованием уравнений вида (3) для каждой компоненты] позволяет легко получить из основных уравнений поля систему уравнений

$$\begin{aligned} Se + \Phi h_x + \Pi h_y &= 0, \\ Te + Dh_x + \Phi h_y &= 0, \\ Re - Th_x - Sh_y &= 0, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$e \equiv \left[\frac{\partial E_z}{\partial z} \right] \neq 0, \quad h_x \equiv \left[\frac{\partial H_x}{\partial z} \right] \neq 0, \quad h_y \equiv \left[\frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \neq 0;$$

$$S \equiv \alpha E_z H_z - \beta (E_y E_z - H_y H_z) - \gamma E_y E_z - \{ \alpha E_x E_z + \beta (E_x H_z + E_z H_x) + \gamma H_x H_z \} v,$$

$$\Phi \equiv \{ \alpha E_x E_y + \beta (E_x H_y + E_y H_x) + \gamma H_x H_y \} v^2 + \{ \alpha (E_x H_x - E_y H_y) - \beta (E_x^2 - E_y^2 - H_x^2 + H_y^2) + \gamma (E_y H_y - E_x H_x) \} v - \alpha H_x H_y + \beta (E_x H_y + E_y H_x) - \gamma E_x E_y,$$

$$\Pi \equiv -(\alpha E_x^2 + 2\beta E_x H_x + \gamma H_x^2 + 1) v^2 + 2 \{ \alpha E_x H_y - \beta (E_x E_y - H_x H_y) - \gamma E_y H_x \} v - \alpha H_y^2 + 2\beta E_y H_y - \gamma E_y^2 + 1;$$

⁵ Это обстоятельство обсуждалось в дискуссии с В. И. Скобелкиным.

$$\begin{aligned}
T &\equiv \{\alpha E_y E_z + \beta (E_y H_z + E_z H_y) + \gamma H_y H_z\} v + \alpha E_z H_x - \beta (E_x E_z - H_x H_z) - \gamma E_x H_z; \\
D &\equiv -(\alpha E_y^2 + 2\beta E_y H_y + \gamma H_y^2 + 1) v^2 + 2\{-\alpha E_y H_x + \beta (E_x E - H_x H_y) + \gamma E_x H_y\} v - \\
&\quad - \alpha H_x^2 + 2\beta E_x H_x - \gamma E_x^2 + 1, \\
R &\equiv \alpha E_z^2 + 2\beta E_z H_z + \gamma H_z^2 + 1.
\end{aligned}$$

Система (10) однородна относительно e , h_x , h_y ; следовательно,

$$\begin{vmatrix} S & \Phi & \Pi \\ T & D & \Phi \\ R - T & -S & \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель, получаем

$$R(\Phi^2 - \Pi D) + S(T\Phi - SD) + T(S\Phi - T\Pi) = 0. \quad (11)$$

После подстановки в (11) значений R , Φ и т. д. получается уравнение для скорости фронта (см. выражение (10) работы [2]). Очевидно, что в случае $E = E_x$, $H = H_y$, $E_y = E_z = H_x = H_z = 0$ формула (11) (точно так же, как и (10) из [2]) непригодна, так как в этом случае $e = 0$, $h_x = 0$, $S = T = 0$, $R = 1$, и система (10) превращается в $\Pi = 0$, $\Phi = 0$, что и даст (5). Применение формулы (11) дало бы $\Phi^2 - \Pi D = 0$, что дает неверные значения v .

Из полученных формул (5) и (9) видно, что нелинейные уравнения, вообще говоря, допускают для скорости распространения фронта волны значения, большие скорости света в вакууме (при определенном выборе функции Лагранжа). Однако остается открытым вопрос о том, осуществляется ли такая возможность реально. Отметим, что для нелинейного лагранжиана электродинамики квантовой теории вакуума скорость фронта плоской волны не больше вакуумной скорости света.

Аналогично может быть получена формула для скорости распространения фронта в мезодинамике скалярного или псевдоскалярного поля. Уравнения поля для $\varphi = \varphi(x, t)$

$$\varphi'' - \ddot{\varphi} - \alpha \varphi'^2 \varphi'' - \alpha \dot{\varphi}^2 \ddot{\varphi} + 2\alpha \dot{\varphi} \varphi' \dot{\varphi}' + \beta \varphi (\varphi'^2 - \dot{\varphi}^2) + \gamma \varphi = 0.$$

Здесь

$$\varphi' \equiv \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \dot{\varphi} \equiv \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad \alpha \equiv \frac{\partial^2 L / \partial K^2}{\partial L / \partial K}, \quad \beta \equiv \frac{\partial^2 L / \partial K \partial I}{\partial L / \partial K}, \quad \gamma \equiv \frac{\partial^2 L / \partial I^2}{\partial L / \partial K},$$

$$K \equiv -\frac{1}{2} \varphi'^2 + \frac{1}{2} \dot{\varphi}^2, \quad I \equiv \frac{1}{2} \varphi^2.$$

Используя $[\varphi] = 0$, $[\varphi'] = [\dot{\varphi}] = 0$, $[\varphi'] \equiv \varphi_{,xx} \neq 0$ и уравнения

$$\varphi'(x + \Delta x, t + \Delta t) = \varphi'(x, t) + \varphi'' \Delta x + \dot{\varphi}' \Delta t,$$

$$\dot{\varphi}(x + \Delta x, t + \Delta t) = \dot{\varphi}(x, t) + \dot{\varphi}' \Delta x + \ddot{\varphi} \Delta t,$$

получаем тем же методом, что и выше

$$(1 + \alpha \dot{\varphi}^2) v^2 + 2\alpha \dot{\varphi} \varphi' v + \alpha \varphi'^2 - 1 = 0.$$

Отсюда

$$v = (-\alpha \dot{\varphi} \varphi' \pm \sqrt{1 + 2\alpha K}) / (1 + \alpha \dot{\varphi}^2).$$

что совпадает с формулой, полученной в [1].

Все результаты можно получить, составляя разности при переходе через поверхность разрыва для расходимости тензора энергии — импульса.

Автор благодарит проф. Д. Д. Иваненко за указание на важность темы и советы при обсуждении.

Московский государственный
университет

Поступило в редакцию
3 июня 1954 г.

Литература

- [1] Д. И. Блохинцев. ДАН СССР, 82, 553, 1952. — [2] Д. И. Блохинцев и В. В. Орлов. ЖЭТФ, 25, 513, 1953. — [3] М. С. Свирский. Вестн. МГУ, 3, 43, 1951. — [4] A. Sommerfeld. Ann. d. Phys., 44, 177, 1914.

О ВОЗМОЖНЫХ МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕНЕРАТОРА

Н. Г. Басов и А. М. Прохоров

Как было указано в статье [1], для создания спектроскопов высокой разрешающей силы необходимо использование молекулярных пучков. В этой же статье было указано на возможность создания молекулярного генератора. Активные молекулы для получения режима самовозбуждения в молекулярном генераторе предлагалось получать путем отклонения молекул пучка в неоднородных электрических или магнитных полях. Такой способ получения активных молекул был применен в построенном молекулярном генераторе [2].

Имеется еще другой путь получения активных молекул, а именно, предварительное облучение молекулярного пучка вспомогательным высокочастотным полем, вызывающим резонансные переходы между различными уровнями молекул. На рис. 1 и 2 указаны возможные варианты использования вспомогательного излучения частоты $\nu_{всп}$ для обогащения верхнего уровня в целях получения режима самовозбуждения на частоте ν_r .

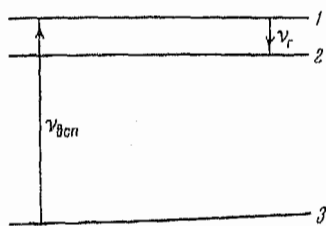


Рис. 1

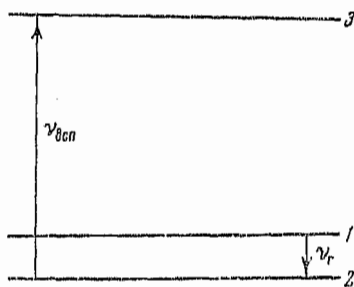


Рис. 2

В случае, изображенном на рис. 1, активные молекулы на первом уровне получают за счет переброса высокочастотным полем молекул с третьего уровня. Если высокочастотное поле обладает достаточной мощностью, так что достигается эффект насыщения, то число активных молекул равно

$$\frac{1}{2}(N_3 - N_1) + N_1 - N_2, \quad (1)$$

где N_i — число молекул на i -м уровне.

Число активных молекул на первом уровне увеличивается с увеличением разности энергий между первым и третьим уровнями по отношению к разности энергии между первым и вторым уровнями. При этом следует учитывать, что число молекул на уровнях при термодинамическом равновесии определяется фактором Больцмана

$$N_i \sim e^{-E_i / kT}, \quad (2)$$

где E_i — энергия i -го уровня; T — абсолютная температура молекул пучка.

Те же рассуждения справедливы для случая, изображенного на рис. 2, только вместо увеличения числа молекул на первом уровне здесь происходит уменьшение числа молекул на втором уровне. Число активных молекул в этом случае равно

$$\frac{1}{2}(N_2 - N_3) + N_1 - N_2. \quad (3)$$

Предложенные нами методы могут быть использованы, например, в следующих случаях.

1) Уровни 1 и 2 являются соседними вращательными уровнями, принадлежащими к одному и тому же колебательному состоянию молекул, а уровень 3 принадлежит к соседнему колебательному состоянию молекулы, причем вращательное квантовое число этого уровня отличается от вращательного квантового числа уровней 1 и 2 на $\Delta J = 0, \pm 1$.

Удобно пользоваться переходами между колебательными уровнями с изменением $\Delta J = \pm 1$, так как в этом случае предъявляются не слишком высокие требования к монохроматичности вспомогательного излучения. Так как переходы между колебательными уровнями большинства молекул попадают в инфракрасную область спектра, то вспомогательное излучение должно принадлежать к этой области частот. Следует заметить, что мощность тепловых источников инфракрасного излучения существующей в настоящее время конструкции недостаточна для получения эффекта насыщения.

2) Уровни 1, 2 и 3 являются вращательными уровнями молекул типа асимметричного волчка.

3) Уровни 1 и 2 являются уровнями сверхтонкой структуры, принадлежащими к одному и тому же вращательному состоянию, а уровень 3 является уровнем сверхтонкой структуры соседнего вращательного уровня по отношению к 1 и 2¹.

4) Уровни 1 и 2 являются уровнями, обусловленными инверсионным удвоением, принадлежащими к одному и тому же вращательному состоянию, а уровень 3 является одним из инверсионных уровней соседнего вращательного состояния.

Предложенные методы могут позволить получить достаточное число активных молекул в целях создания низкочастотных молекулярных генераторов.

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

Поступило в редакцию
1 ноября 1954 г.

Литература

[1] Н. Г. Басов и А. М. Прохоров. ЖЭТФ, 27, 431, 1954.— [2] С. Н. Townes и др. Phys. Rev., 95, 282, 1954.

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТАЛЛИЯ

Э. И. Абаулина и Н. В. Заварицкий

Для выяснения роли кристаллической решетки в явлении сверхпроводимости представляет интерес исследование различных кристаллических модификаций одного и того же вещества при низких температурах. Известны три металла: таллий, титан и цирконий, у которых α -модификация является сверхпроводящей, а β -модификация при низких температурах не исследована.

Одним из способов получения высокотемпературной модификации в метастабильном состоянии является резкая закалка. Об успешной закалке чистого вещества нам известно единственное сообщение [1]. В этой работе рентгенографически исследована модификация таллия (препарат Кальбаума), полученная быстрым охлаждением расплавленного металла в ледяной воде. Как известно, таллий при температуре 235°С претерпевает аллотропическое превращение, при котором гексагональная плотная упаковка переходит в кубическую объемноцентрированную [2]. По данным [1] закаленный образец обладает кубической гранецентрированной решеткой.

Нами была предпринята попытка получения и низкотемпературного исследования метастабильной модификации таллия (чистоты 99,98%). Закалка производилась несколькими методами.

1. Таллий, расплавленный на пламени бузиновой горелки в стеклянной пробирке, выливался в глубокий сосуд с водой, охлажденной льдом (метод, примененный в работе [1]).

2. Во избежание кристаллизации таллия из расплава сразу в стабильной при 0°С α -модификации образец перед закалкой медленно охлаждался в печи от температуры плавления (303°С) до 290°С. Образец приготовлялся затягиванием расплавленного таллия в тонкий, покрытый изнутри копотью капилляр, с толщиной стенок менее 0,1 мм.

3. Для большей резкости закалки расплавленный таллий выливался в вакууме на медную поверхность, охлажденную до температуры жидкого воздуха.

Непосредственно после приготовления образцы рентгенографически исследовались. Оказалось, что рентгенограммы закаленных образцов не отличаются от рентгенограмм обычного таллия.

Было проведено также измерение магнитного момента образцов при температурах жидкого гелия. У всех образцов, как закаленных, так и незакаленных, переход в сверхпроводящее состояние наблюдался при 2,38—2,4°К. Следует отметить почти полное отсутствие гистерезиса (менее 1%) и большую резкость перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние, что свидетельствует об отсутствии неоднородных включений в образце.

Проведенные исследования показывают, что ни одним из указанных выше методов не удастся получить таллий в метастабильной модификации, что находится в явном противоречии с результатами работы [1]. Таким образом вопрос о возможности закалки чистого таллия остается открытым.

Авторы выражают глубокую благодарность А. И. Шальникову за постоянный интерес к работе и сотрудникам лаборатории Н. В. Белова Института кристаллографии АН СССР за проведенное ими рентгенографическое исследование образцов.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
27 сентября 1954 г.

Литература

[1] S. Sekito. ZS. f. Krist., 74, 189, 1930.— [2] H. Lipson and A. R. Stoks. Nature, 148, 437, 1941.

¹ Этот метод непригоден для линейных молекул, у которых переход между уровнями сверхтонкой структуры при $\Delta J = 0$ запрещен.

ОТНОСИТЕЛЬНО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

И. М. Розман

Несмотря на ряд попыток, до сих пор еще не найдено вполне приемлемого объяснения низкого энергетического выхода люминесценции органических сцинтилляторов при возбуждении медленными электронами, α -частицами и другими медленными заряженными частицами [1-3]. Поэтому мы сочли целесообразным подойти к вопросу с несколько другой стороны, попытавшись подробно изучать влияние изменения температуры и окружающего газа на выход сцинтилляций.

Ниже приводятся результаты исследования температурной зависимости выхода люминесценции пластмассовых сцинтилляторов, изготовленных полимеризацией 1,5%-го

Т а б л и ц а

Зависимость интенсивности длительного свечения пластмассового сцинтиллятора от температуры

Температура °C	Ток ФЭУ через 15 сек. по окончании возбуждения	
	γ -лучами	α -частицами
-115	1,8	—
-121	6,0	—
-137	10,0	—
-150	17	1,7
-167	19	7,8
-188	22	13,2

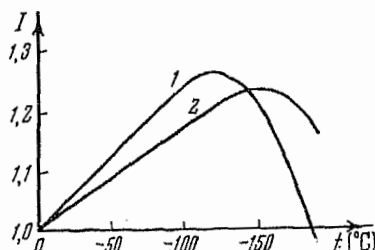


Рис. 1. Зависимость интенсивности I свечения пластмассового сцинтиллятора от температуры. 1 — возбуждение γ -лучами Co^{60} , 2 — возбуждение α -частицами полония. Кривые совмещены в точке 0°C

раствора 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бугадиен в очищенном стироле (полимеризация без катализатора и пластификатора при высокой температуре и высоком давлении). Сцинтиллятор возбуждался либо γ -лучами Co^{60} , либо α -частицами полония. Интенсивность свечения измерялась по среднему току фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19.

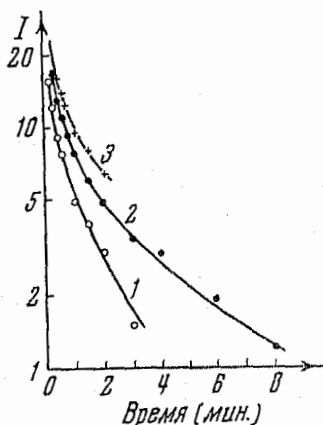


Рис. 2. Затухание длительного свечения пластмассового сцинтиллятора. Возбуждение γ -лучами Co^{60} в течение 2 мин. при температурах: 1 — 129° ; 2 — 174° ; 3 — 188°

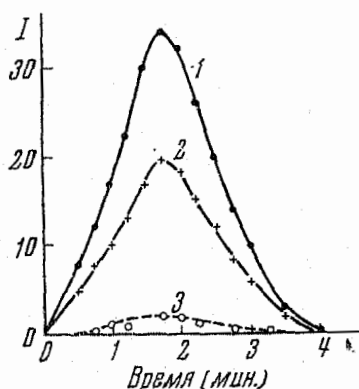


Рис. 3. Термолюминесценция пластмассового сцинтиллятора. Возбуждение при температуре около -190°C γ -лучами Co^{60} : 1 — 4 мин., 2 — 2 мин., и α -частицами полония: 3 — 2 мин. Время указано от начала нагрева

Свет от сцинтиллятора к фотокатоду умножителя передавался по стержню из полиметилметакрилата длиной 280 мм, заключенному в текстолитовую трубу. При таком устройстве температура фотоумножителя оставалась практически постоянной в течение всего опыта.

Полученные нами данные о температурной зависимости интенсивности свечения

пластмассовых сцинтилляторов (рис. 1) существенно отличаются от опубликованных по этому вопросу данных [2, 4], особенно, наличием уменьшения интенсивности при низких температурах. Это уменьшение сопровождается появлением длительного свечения, начальная интенсивность которого растет по мере понижения температуры, при которой производится возбуждение сцинтиллятора (см. таблицу). На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе показано затухание длительного свечения для трех температур. Легко видеть, что закон затухания в изученном интервале времен не экспоненциальный [5, 6], а время затухания велико.

После затухания длительного свечения нами производился быстрый нагрев сцинтиллятора. При этом было обнаружено появление свечения — термолюминесценции. На рис. 3 приведены результаты одного из таких опытов. Отметим, что на рис. 2, 3 и в таблице интенсивность свечения измерена в одинаковых единицах. Интенсивность кратковременного свечения при 0°С при α - и γ -возбуждении составляла примерно 2500 таких единиц.

Приведенные результаты не только показывают наличие длительного свечения и термолюминесценции у органических пластмассовых сцинтилляторов при низкой температуре и возбуждении ионизирующими излучениями, но и демонстрируют значительные количественные отличия в этих люминесцентных процессах при α - и γ -возбуждении. При α -возбуждении уменьшение выхода кратковременной люминесценции начинается при более низких температурах, чем при γ -возбуждении, а интенсивность длительного свечения значительно ниже. Термолюминесценция при возбуждении α -частицами очень мала, в особенности, если учесть, что количество поглощенной энергии в пластмассовых сцинтилляторах при α -возбуждении превышало дозу γ -излучения примерно в 10 раз. Возможно, что причиной различий является значительный местный нагрев сцинтиллятора в треке α -частицы.

Во всяком случае, при объяснении зависимости выхода сцинтилляций от скорости и заряда частиц немалую роль должен сыграть учет температурных эффектов.

Поступило в редакцию
8 сентября 1954 г.

Литература

[1] J. B. Birks. Scintillation Counters, London, 1953.—[2] S. C. Cragg. Luminescence and the Scintillation Counter, London, 1953.—[3] G. F. Wright. Phys. Rev. 91, 1282, 1953.—[4] Обзорная статья, Nucleonics, 10, 3, 32, 1952.—[5] В. А. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, Гостехиздат, 1951.—[6] В. А. Ястребов. ЖЭТФ, 21, 164, 1951; ДАН СССР, 90, 1015, 1953.

ОБ F-ЦЕНТРАХ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

П. В. Мейкляр

В недавно опубликованной статье Гренишина [1] содержится утверждение о том, что полосы поглощения AgBr с $\lambda = 420\text{--}430\text{ м}\mu$, изучавшиеся сначала мною вместе с Пуцейко [2], а затем мною [3, 4], не связаны с наличием в кристаллах галогидного серебра F-центров, аналогичных F-центрам в галоидах щелочных металлов. Доказательством этого утверждения Гренишин считает независимость полуширины полосы поглощения от температуры и отсутствие вакантных бромных узлов в галогенидах серебра.

Первое утверждение неправильно. Гренишин пользовался данными, взятыми из нашей работы, где температура изменялась в небольшом интервале. Поставленные нами с Шиманским [5] опыты показали, что при изменении температуры AgBr от 90—100°С до 350°С полуширина изменяется в среднем в 1,6—1,7 раза, а при нагревании до 408°С в 1,8—1,9 раза. Нагревание кристалла AgCl до 350°С также приводит к увеличению полуширины полосы в 1,6 раза. Это иллюстрируется данными, приводимыми в таблице¹.

Полуширина в еВ

Температура °C	Кристалл						AgCl
	AgBr						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	
90	0,22	0,42	0,24	0,46	0,23	0,34	0,22
350	—	0,60	0,44	0,57	0,35	0,57	0,35
408	0,47	0,76	—	0,87	0,42	—	—

¹ Р. С. Шиманский любезно сообщил мне приводимые в этой таблице данные.

Из таблицы видно, что изменение полуширины полосы поглощения F -центров с температурой того же порядка, что и для галогенидов щелочных металлов [7].

Что касается второго утверждения, то действительно в галогенидах серебра не образуются вакантные узлы ионов галогена по механизму Шоттки, как это имеет место в галогенидах щелочных металлов. Однако это еще не является доказательством невозможности образования F -центров по де-Буру. Много был предложен механизм образования F -центров в AgHal . Благодаря высокой степени упаковки кристаллической решетки и частично гомеополлярному характеру связи имеется вероятность перехода электрона от иона галогена к шести окружающим его ионам серебра с последующим выделением атома галогена и образованием в этом месте F -центра. Энергия активации для такого процесса составляет приблизительно 0,15 eV [5]. Благодаря столь малой энергии активации полоса поглощения F -центров перекрывается с полосой собственного поглощения. При разном соотношении интенсивностей поглощения обеих полос в разных образцах максимум полосы поглощения F -центров может несколько перемещаться по спектру. Последнее обстоятельство иногда не учитывается, и некоторое смещение полосы поглощения F -центров при переходе от одного кристалла к другому неправильно противопоставляется устойчивому положению максимума F -полосы в галогенидах щелочных металлов, хотя известно, что в последних кристаллах F -полоса значительно отстоит по спектру от полосы собственного поглощения. В статье Гренишина показывается, что с увеличением времени созревания эмульсии увеличивается поглощение F -центров. Этот вывод содержится и в моей работе [3].

Поступило в редакцию
16 сентября 1954 г.

Литература

- [1] С. Г. Гренишин. ЖЭТФ, 26, 736, 1954.— [2] Е. К. Пущейко и П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 21, 341, 1951.— [3] П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 77, 391, 1951.— [4] П. В. Мейкляр. Труды Сессии, посвященной памяти акад. С. И. Вавилова, Оборонгиз, М., 1953, стр. 214.— [5] П. В. Мейкляр и Р. С. Шиманский. ЖЭТФ, 27, 156, 1954.— [6] Н. Мотт и Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ, М., 1950, стр. 138.

О ВЫХОДЕ РЕЗОНАНСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ

М. Н. Аленцев, В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов и М. В. Фок

Одним из авторов [1] было рассмотрено статистическое взаимодействие излучения и системы, состоящей из атомов, обладающих двумя уровнями энергии. При этом было показано, что выход излучения такой системы изменяется в зависимости от плотности возбуждающего излучения. Это заключение относится к полному выходу, т. е. к отношению всей излучаемой энергии ко всей поглощаемой.

В настоящем сообщении мы хотим применить предложенный метод для расчета выхода люминесценции подобной системы, например, резонансной флуоресценции атомов.

Согласно определению, данному Вавиловым [2], люминесценцией называется избыток излучения над температурным излучением, обладающий конечной длительностью, превышающей период световых колебаний. Это определение соответствует экспериментальным условиям, при которых производится измерение выхода люминесценции. Действительно, любой приемник излучения не регистрирует фона «черного» излучения, соответствующего его температуре, так как находится с ним в равновесии, а реагирует только на превышение над этим фоном. Отсюда следует, что при определении поглощаемой люминесцирующим телом энергии возбуждающего света, а также излучаемой им энергии люминесценции, измеряется только избыток над тепловым излучением.

Если учесть это обстоятельство, то выражение для выхода фотолюминесценции вместо формулы (15) работы [1] запишется следующим образом:

$$q = \frac{(A + B\nu_0) n_2 - B\nu_0 n_1}{Bs(n_1 - n_2)}. \quad (1)$$

Обозначения соответствуют обозначениям статьи [1]. Здесь s — плотность энергии возбуждающего света, $A n_2$ — число спонтанных переходов с излучением в единицу времени с верхнего уровня, $B\nu_0 n_2$ — число переходов с этого уровня, вынужденных тепловым излучением, плотность которого для частоты $\nu = (E_2 - E_1)/h$ равна ν_0 . Это вынужденное излучение обладает длительностью, так как продолжается и после прекращения возбуждения до тех пор, пока число молекул в верхнем возбужденном состоянии не спадет до числа, соответствующего термодинамическому равновесию. Таким образом член $(A + B\nu_0) n_2$ представляет полное число квантов, испускаемых в едини-

цу времени. Часть этих квантов не регистрируется приемником, так как только компенсирует число поглощаемых системой квантов черного излучения. Это число в расчете на единицу времени равно Bu_0n_1 . Поэтому при определении энергии люминесценции этот член вычитается из числителя.

В знаменателе также стоит только поглощаемый избыток излучения над фоном черного излучения. Как и в [1], вынужденное испускание под действием возбуждающего излучения рассматривается как уменьшение поглощения.

В работе [1] показано, что при стационарном возбуждении

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{A + B(u_0 + s) + d_0}{B(u_0 + s) + d_0 \exp \{h\nu/kT\}}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем, что квантовый выход флуоресценции

$$q = \frac{1}{1 + (d_0/A) \{1 - \exp \{-h\nu/kT\}\}}. \quad (3)$$

Основной результат заключается в том, что q не зависит от плотности s возбуждающего света, чем он и отличается от квантового выхода полного излучения. Последний представляет собой монотонную функцию от s , стремящуюся к единице при $s \rightarrow 0$ и к величине q при $s \rightarrow \infty$ [1].

При $d_0 = 0$, т. е. при отсутствии безизлучательных переходов, получаем тривиальный результат $q = 1$. Величина q также равна единице, если температура T настолько велика (пламена) или если частота ν перехода настолько мала (область радиочастот), что практически $\exp \{-h\nu/kT\} = 1$. Физически это означает, что в таких условиях наличие внешнего излучения не нарушает равновесного распределения по уровням энергии, вследствие чего число актов тушения равно числу актов неоптического возбуждения, т. е. выделение тепла полностью отсутствует.

В условиях, при которых обычно производятся опыты с люминесцирующими объектами, величина $\exp \{-h\nu/kT\}$ практически равна нулю и тогда, согласно (3)

$$q = A/(A + d_0). \quad (4)$$

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

Поступило в редакцию
25 ноября 1954 г.

Литература

[1] Б. И. Степанов. ДАН СССР, 99, 971, 1954. — [2] С. И. Вавилов. Предисловие к русскому переводу книги П. Прингсгейма. Флуоресценция и фосфоресценция, ИИЛ, Москва, 1951.

САМОГАСЯЩИЙСЯ СЧЕТЧИК СВЕТА С РЕГУЛИРУЕМОЙ КРАСНОЙ ГРАНИЦЕЙ

М. С. Хайкин и Э. И. Абаулина

Счетчик фотоэлектронов является чувствительнейшим измерителем светового потока [1], поэтому работы по его усовершенствованию или расширению его возможностей представляют практический интерес. Эта статья посвящена опыту создания счетчика света с управляемой спектральной характеристикой. Такой прибор мог бы в некоторых задачах спектрального анализа совместить роли приемника света и спектрального аппарата. Первый опыт в этом направлении был проведен Кудрявцевой [2].

Для управления красной границей спектральной чувствительности фотосчетчика в него был введен дополнительный электрод — сетка, расположенная вблизи фотокатода счетчика. Задерживающее поле, создававшееся между сеткой и фотокатодом, позволяло осуществлять отбор по скоростям фотоэлектронов, проходящих сквозь сетку в чувствительный объем счетчика. Чтобы такой отбор фотоэлектронов был эффективен, необходимо, чтобы они не теряли скорости, приобретенной при фотоэффекте, на пути от фотокатода до сетки (в отсутствие задерживающего поля), т. е. чтобы расстояние сетки — фотокатод было порядка длины свободного пробега электронов в газе, наполняющем счетчик. Для этого расстояние сетка — фотокатод было сделано весьма малым — около 50μ , а в качестве наполняющего газа применялся аргон, в котором длина свободного пробега имеет максимум для электронов со скоростями $0,3\text{—}1,5 \text{ V}$ [3]. Гасящей компонентой смеси служил метилаль в количестве 10%; давление смеси в счетчике — 80 мм рт. ст.

Счетчик имел цилиндрическую форму. Катодом его служила тонкостенная трубка из нержавеющей стали диаметром 15 мм, в которой были прорезаны на противоположных сторонах два окна 12×8 мм: одно окно служило для освещения, другое было закрыто сеткой, за которой находился укрепленный на изоляционных опорах цилиндрический фотокатод из образца алюминия, имеющего красную границу фотоэффекта около 3500 Å (3,6 eV). Сетка была сделана из 20-микронной вольфрамовой фольги таким образом, получалась вольфрамовая копия медной сетки, имевшая ячейки $0,33 \times 0,25$ мм и прозрачность около 60%. Вольфрам был выбран в качестве материала для изготовления сетки из-за его большой работы выхода — с целью снижения неуправляемого фотоэффекта с поверхности сетки при ее освещении исследуемым светом. С той же целью стальная трубка катода подвергалась хлорированию.

Готовый счетчик представлял собой отпаянный прибор, пригодный к длительной работе^[1]. Анод и катод счетчика включались обычным образом на стандартную счетную схему. Напряжение, прикладываемавшееся между фотокатодом и сеткой (соединенной с катодом счетчика), подавалось с потенциометра, питавшегося от сухой батареи.

При исследованиях счетчика источником света служила кварцевая лампа накаливания. Для выделения нужных спектральных областей применялись светофильтры Шотта Wg 1, 3, 6, 7, вследствие чего приводимые ниже спектральные характеристики счетчика являются приблизительными.

Счетчик имел плато около 100 В (вблизи 1050 В), темновой фон — 100 импульсов в минуту (независимо от напряжения между фотокатодом и сеткой).

При работе счетчика с засветкой общий мешающий измерениям фон складывается из темнового фона и неуправляемого фотоэффекта с сетки и внутренней поверхности катода. Поэтому область работы счетчика со стороны малых длин волн определяется красной границей фотоэффекта материала сетки и катода, а со стороны больших длин волн — красной границей фотокатода. Свет кварцевой лампы, прошедший сквозь фильтр Wg7 (граница прозрачности 2600 Å или 4,9 eV), вызывал фон, примерно равный эффекту фотокатода; вследствие этого для измерения спектральных характеристик счетчика использовались главным образом фильтры Wg7 и более «красный» Wg6 (граница прозрачности 2800 Å или 4,5 eV).

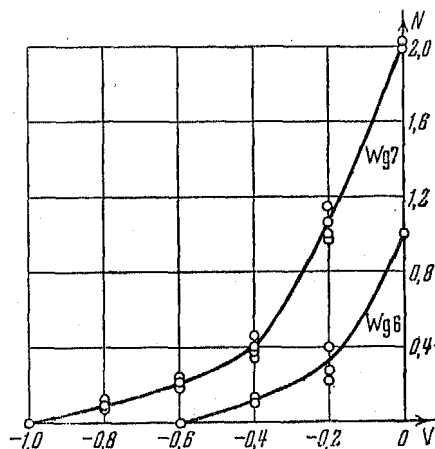


Рис. 1

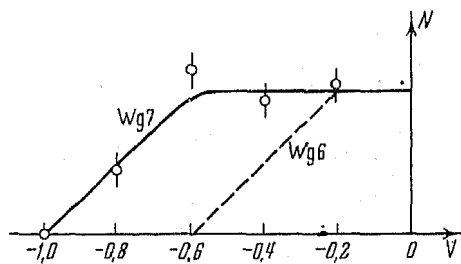


Рис. 2

На рис. 1 представлена зависимость числа импульсов счетчика за вычетом общего фона (в относительных единицах) от напряжения, приложенного между фотокатодом и сеткой, под действием света, прошедшего через фильтр Wg7 — верхняя кривая, и Wg6 — нижняя кривая. Экспериментальные точки получены в нескольких опытах при освещенностях, различавшихся в 3–4 раза. Рис. 1 показывает, что фотоэлектроны, вызванные светом, прошедшим через фильтр Wg7, тормозятся задерживающим полем — 1 В, а прошедшим Wg6 — полем — 0,6 В. Из этих цифр и из границ прозрачности фильтров (см. выше) следует величина «работы выхода» фотокатода 3,9 eV, что на 0,3 eV превосходит значение работы выхода образца алюминия, послужившего для изготовления фотокатода. Эту разницу следует отнести за счет контактной разности потенциалов (между алюминиевым фотокатодом и вольфрамовой сеткой), которая, следовательно, создает добавочное задерживающее поле — 0,3 В.

Из рис. 1 видно, что задерживающее поле меняет спектральную характеристику счетчика. Еще яснее это иллюстрирует рис. 2, сплошная кривая и точки которого получены из кривой для Wg7 рис. 1 путем пересчета, приближенно учитывающего спектральную характеристику светофильтра Wg7; пунктирная линия рис. 2 получена таким же путем для Wg6. Постепенное снижение спектральной чувствительности счетчика объясняется, повидимому, неоднородностью задерживающего поля.

Рис. 3 иллюстрирует построение ориентировочной зависимости (сплошная кривая) красной границы светочувствительности счетчика от величины задерживающего поля (без учета контактной разности потенциалов). Свет, прошедший через фильтр Wg7,

условно отнесен к длине волны $2650 \text{ \AA}$, а прошедший Wg6 — к $2900 \text{ \AA}$ (при этих длинах волн прозрачность фильтров составляет 20%). Через пары экспериментальных точек (ординаты — число импульсов без фона), относящихся к каждому данному тормозящему полю, проведены пунктирные прямые, продолженные до пересечения с осью абсцисс. Эти точки пересечения и использованы как ориентировочные значения красной границы счетчика при данной величине задерживающего поля для построения сплошной кривой, ординаты которой — величина задерживающего поля (правый масштаб). Точка ($3500 \text{ \AA}$; $+0,3 \text{ V}$) характеризует алюминиевый фотокатод в отсутствие сетки и возникающей при этом контактной разности потенциалов.

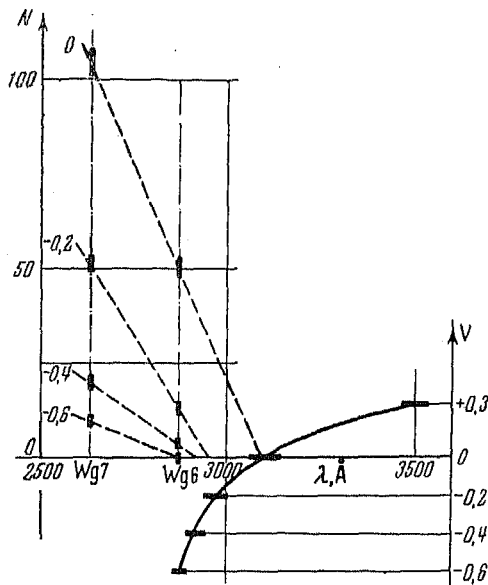


Рис. 3

Необходимо отметить, что чувствительность счетчика с сеткой существенно меньше (больше чем на порядок) чувствительности обычного фотосчетчика с открытым фотокатодом. Причина этого, повидимому, кроется в рассеянии значительного числа фотоэлектронов на пути от фотокатода до сетки.

По имеющимся литературным данным была сделана только одна попытка создать счетчик с управляющей сеткой [2]. Однако результаты этой работы весьма неопределенны, поскольку наблюдавшийся эффект действия сетки лежал в пределах точности измерений. Кроме того, этот счетчик вообще не мог служить стабильным измерительным прибором, так как работал он только непосредственно на вакуумной установке. Настоящей работой экспериментально доказана возможность создания самогасящегося счетчика света с регулируемой красной границей, обладающего всеми эксплуатационными качествами современного фотосчетчика [1].

Проф. А. И. Шальникову авторы выражают свою благодарность за ценные советы и внимание к работе.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
29 июня 1954 г.

Литература

- [1] С. Ф. Родионов, М. С. Хайкин, А. И. Шальников. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 223.— [2] В. М. Кудрявцева. ЖЭТФ, 4, 557, 1939.— [3] К. Рамзауэр и Р. Коллат. Усп. физ. наук, 15, 128, 1935.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редакция ЖЭТФ просит авторов при направлении статей в печать руководствоваться изложенными ниже правилами. СТАТЬИ, ПРИСЛАННЫЕ БЕЗ СОБЛЮЖДЕНИЯ 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 *C* (большой), *o* (малой) и *0* (нулем), для чего буквы *O* и *o* подчеркивать двумя черточками: O и o, а нуль оставлять без подчеркивания. Необходимо также различать буквы *I* и *J*, для чего в рукописи букву *I* писать, как римскую единицу, с точкой сверху. 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 фамилии 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.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора „Академкнига“

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Известия Казанского филиала Академии наук СССР. Серия физико-математических наук. Вып. 3. 1953. 85 стр. Ц. 6 р. 10 к.

В сборнике помещены статьи: о некоторых задачах теории оболочек при произвольных смещениях; о температурных напряжениях в пластинках и оболочках; о ширине кривых резонансного парамагнитного поглощения в веществах с двумя парамагнитными компонентами; об абсолютных измерениях парамагнитного поглощения при частоте осциллирующего поля 10^7 герц; о плоской задаче стационарного движения в атмосфере при полной или частичной независимости от вязкости; об оценке точности приближенных методов определения частот колебания.

Ленц Э. Х. Избранные труды. Ред. и прим. чл.-корр. АН СССР Т. П. Кравца. Статьи проф. К. К. Баумгарта, акад. Л. С. Берга, чл.-корр. АН СССР Т. П. Кравца. (Серия „Классики науки“). 1950. 521 стр. с илл. Ц. 17 р. 20 к. в пер.

Помещены работы „Физические наблюдения, произведенные во время кругосветного путешествия под командованием капитана Отто фон Коцебу в 1823, 1824, 1825 и 1826 годах“: „Об определении направления гальванических токов, возбуждаемых электродинамической индукцией“; „О влиянии скорости вращения на индукционный ток, производимый магнитоэлектрическими машинами“; „О законах электромагнитов“; „О протяжении электромагнитов“; „О законах выделения тепла гальваническим током“. В приложении даны статьи: К. К. Баумгарта — „Э. Х. Ленц. Краткий биографический очерк“. Л. С. Берга — „Заслуги Э. Х. Ленца в области физической географии“; Т. П. Кравца — „О работах Э. Х. Ленца в области электромагнетизма“; примечания, указатели.

Ньютон Исаак. Лекции по оптике. Перевод ред. и коммент. акад. С. И. Вавилова. (Серия „Классики науки“). 1946. 240 стр. с илл. Ц. 16 руб. в пер.

В приложении помещена статья акад. С. И. Вавилова, содержащая исторические данные о работе Ньютона и подробный анализ его лекций. Дан подробный комментарий.

Книги продаются в магазинах „Академкнига“, а также высылаются по почте наложенным платежом.

**Заказы направлять по адресу:
Москва, ул. Куйбышева, д. 8, Контора „Академкнига“.**