

16. V. 55

# ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Том 28

Вып. 4

АПРЕЛЬ 1955 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Физический Ин-т  
БИБЛИОТЕКА

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА

# СОДЕРЖАНИЕ

В. И. Скобелкин и Р. Н. Соломко. Магнитостатика с ферромагнетиками . . . . .	385
И. И. Гольдман и А. Б. Мигдал. Теория рассеяния в квазиклассическом приближении . . . . .	394
А. И. Губанов. Зонная теория трехмерной модели жидкости . . . . .	401
Р. Л. Стратонович. Энтропия систем со случайным числом частиц . . . . .	409
В. М. Файн. Распределение электронов по скоростям в присутствии переменного электрического поля и постоянного магнитного поля . . . . .	422
А. А. Соколов и И. М. Тернов. К квантовой теории светящегося электрона. IV . . . . .	431
И. З. Фишер. Об устойчивости однородной фазы. II. Определение предела устойчивости . . . . .	437
И. З. Фишер. Об устойчивости однородной фазы. III. Теория кривой кристаллизации . . . . .	447
Г. К. Цюнайтис и А. П. Юцис. Двухконфигурационное приближение для двух низших конфигураций атома бора . . . . .	452
А. А. Черепцев. К вопросу о состоянии активатора меди в цинк-сульфидных люминофорах . . . . .	458
А. А. Галкин и П. А. Безуглый. К кинетике разрушения сверхпроводимости магнитным полем . . . . .	463
Л. А. Коростылева, А. Р. Стриганов и Н. М. Яшин. Сверхтонкая структура спектральных линий и спины ядер $U^{233}$ и $Pu^{239}$ . . . . .	471
А. Р. Стриганов, Л. А. Коростылева и Ю. П. Донцов. Изотопическое смещение в спектре плутония . . . . .	480
М. Д. Галанин. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов . . . . .	485

## Письма в редакцию

Г. Р. Хуцишвили. О степени ориентации ядер . . . . .	496
С. И. Ларин. О распределении момента количества движения в статистической модели атома . . . . .	498
В. Л. Покровский. К теории дипольной решетки Онзагера . . . . .	501
А. В. Подгурская, В. И. Калашникова, Г. А. Столяров, Е. Д. Воробьев и Г. Н. Флеров. О спонтанном делении тория . . . . .	503
Ю. Н. Вавилов, С. И. Никольский и В. П. Саранцев. Пространственное распределение ядерно-активных частиц в широких атмосферных ливнях космических лучей . . . . .	505
Е. Е. Букке. Изменение диэлектрической проницаемости фосфоров под действием инфракрасного света . . . . .	507

Главный редактор *Н. Н. АНДРЕЕВ*

Зам. главного редактора *М. М. СУЩИНСКИЙ*

## Редколлегия

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

Подписано к печати 21.IV.1955 г. Т-02465 Формат бумаги  $70 \times 108^{1/16}$ . Бум. л. 37/8  
Печ. л. 10,61+3 вклейки Уч.-изд. л. 12,3 Тираж 3650 экз. Зак. 1070

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

## МАГНИТОСТАТИКА С ФЕРРОМАГНЕТИКАМИ

В. И. Скобелкин и Р. Н. Соломко

Формулируется и обосновывается вариационный принцип в магнитостатике с ферромагнетиками в поле токов. Дается прямой метод исследования магнитных полей в общем случае нелинейной зависимости магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля.

Настоящая работа посвящена решению общей задачи магнитостатики с ферромагнетиками в поле токов.

Пусть в пространстве имеется замкнутая магнитостатическая система, содержащая  $n$  конечных ферромагнитных областей  $V_1, V_2, \dots, V_n$ , ограниченных поверхностями  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , и  $m$  конечных областей токов  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m$ , ограниченных поверхностями  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$ ; в областях  $\omega_i$  однозначно заданы магнитные проницаемости  $\mu(H, x, y, z)$ , при этом индукция  $\mathbf{B}$  связана с напряженностью поля  $\mathbf{H}$  соотношением  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ ; в областях  $\omega_i$  заданы распределения плотности токов  $\mathbf{j}_i(x, y, z)$ , удовлетворяющих условию  $\text{div } \mathbf{j}_i = 0$ ; вне ферромагнетиков  $\mu = 1$  (пользуемся абсолютной системой единиц).

Определенной таким образом системе соответствуют следующие физические условия: 1) ферромагнетики изотропны; 2)  $\mu$  определяется из кривой намагничивания; 3) ферромагнитные тела могут быть неоднородными по своим магнитным свойствам.

Задача состоит в определении поля магнитной индукции  $\mathbf{B}$  системы. Уравнения Максвелла, которым удовлетворяет поле магнитостатической системы, имеют вид:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}; \quad \text{div } \mathbf{B} = 0; \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H},$$

при этом на поверхностях  $s$  разрыва параметров  $\mu$  и  $\mathbf{j}$  должны выполняться следующие граничные условия<sup>1</sup>

$$[H_\tau]_s = 0; \quad [B_n]_s = 0,$$

где  $H_\tau$  — тангенциальная компонента поля  $\mathbf{H}$ , а  $B_n$  — нормальная к поверхности  $S$  компонента поля  $\mathbf{B}$ .

Интегрирование уравнений Максвелла при данных граничных условиях представляет непреодолимые трудности [1,2] из-за нелинейной связи  $\mathbf{B}$  с  $\mathbf{H}$ . До настоящего времени, исключая случаи тора и эллипсоида, магнитостатические задачи рассматривались лишь для идеализированных ферромагнетиков [3], для которых  $\mu = \text{const}$  или  $\mu = \infty$ .

<sup>1</sup> Символ  $[A]_s = 0$  определяет разность значений параметра  $A$  по обе стороны поверхности разрыва  $s$ .

# 1. Вариационный принцип<sup>2</sup>

Для решения поставленной задачи целесообразно исходить не из уравнений Максвелла, а положить в основу некоторый вариационный принцип, который формулируется следующим образом. Среди всех возможных соленоидальных полей магнитной индукции для действительного поля замкнутой магнитостатической системы сумма  $E$  ее магнитной энергии  $W$  и потенциальной функции токов  $U$  имеет наименьшее значение.

Математическое выражение принципа сводится к уравнению

$$\delta E = \delta (W + U) = 0, \quad (1)$$

при условии

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0. \quad (2)$$

Здесь

$$W = \int w dV = \int \left( \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbf{H}=\mathbf{B}=0}^{\mathbf{B}} \mathbf{H} d\mathbf{B} \right) dV, \quad (3)$$

где  $w$  — плотность магнитной энергии поля,  $dV$  — элемент объема (интегрирование по объему распространяется на все поле системы);

$$U = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^m \int_0^{I_i} \Phi dI = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^m \int \Phi j_i ds, \quad (4)$$

где  $I_i$  — полный ток<sup>3</sup> области  $\omega_i$ ,  $ds$  — элемент поверхности, нормальной к  $j$ ,  $\Phi$  — поток индукции  $\mathbf{B}$  через поверхность, охватываемую контуром  $j$ . Физический смысл функции  $U$  состоит в том [1], что работа пондеромоторных сил магнитного поля при виртуальном изменении поля равна убыли функции  $U$ . Из (1) и (2), в частности, следует уравнение Максвелла:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}. \quad (5)$$

Применение прямых методов для решения уравнения (1) при условии (2) дает наибольший эффект для систем плоскопараллельных и с осевой симметрией. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только такие системы.

## 1. Система с осевой симметрией

Примем ось  $x$  за ось симметрии магнитостатической системы в цилиндрической системе координат  $r, \vartheta, x$ .

Пусть  $\Phi(r, x)$  — поток магнитной индукции через круг радиуса  $r = \sqrt{y^2 + z^2}$  в плоскости  $x = \text{const}$ . Положим

$$B_x = \frac{1}{2\pi r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}; \quad B_r = -\frac{1}{2\pi r} \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad (6)$$

$\mathbf{B}$ , определенная из (6), удовлетворяет условию (2) тождественно.

<sup>2</sup> Вариационный принцип и его обоснование, открывающие возможность исследования магнитных полей прямыми методами вариационного исчисления, даны одним из авторов (Скобелкиным).

<sup>3</sup> Если область токов  $\omega_i$  представляет катушку, то  $I_i$  соответствует ампер-виткам, а  $s$  — площади сечения обмотки, определяющей ампер-витки.



Для системы с осевой симметрией

$$E = \int \left( w - \frac{1}{2\pi c} \frac{j\Phi}{r} \right) 2\pi r dr dx. \quad (7)$$

Подинтегральное выражение в (7)

$$L = 2\pi r \left( w - \frac{1}{2\pi c} \frac{j\Phi}{r} \right) \quad (8)$$

является лагранжианом для магнитостатической системы с осевой симметрией. Используя тождество

$$HdB = dB^2 / 2\mu \quad (9)$$

и выражая  $\mu$  через  $B^2$  (например, пользуясь кривой намагничивания),  $\mu = B/H = \mu(B^2)$ , представим (8) в виде:

$$L = 2\pi r \left( \frac{1}{4\pi} \int_0^{B^2} \frac{dB^2}{2\mu(B^2)} - \frac{1}{2\pi c} \frac{j\Phi}{r} \right) = L(j, r, \Phi, \frac{\partial\Phi}{\partial x}, \frac{\partial\Phi}{\partial r}), \quad (10)$$

где, как это следует из (6),

$$B^2 = \frac{1}{4\pi^2 r^2} \left[ \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Условие минимума  $E$  приводит к уравнению Эйлера для каждой области с дважды дифференцируемой функцией потока  $\Phi$ :

$$\frac{\partial L}{\partial \Phi} - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial L}{\partial (\partial\Phi/\partial x)} \right] - \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\partial L}{\partial (\partial\Phi/\partial r)} \right] = -\frac{1}{c} j + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_r}{\partial x} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_x}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

Из (12) следует (5).

## 2. Плоская система

В этом случае

$$B_x = \frac{\partial\Phi}{\partial y}; \quad B_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial x}; \quad B^2 = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)^2,$$

$$L = \frac{1}{4\pi} \int_0^{B^2} \frac{dB^2}{2\mu(B^2)} - \frac{1}{c} j\Phi = L(j, \Phi, \frac{\partial\Phi}{\partial x}, \frac{\partial\Phi}{\partial y}). \quad (13)$$

Уравнение Эйлера, соответствующее условию минимума  $E$ , имеет вид:

$$\frac{\partial L}{\partial \Phi} - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial L}{\partial (\partial\Phi/\partial x)} \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\partial L}{\partial (\partial\Phi/\partial y)} \right] = -\frac{1}{c} j + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_x}{\partial y} = 0,$$

откуда следует (5).

Для лагранжианов типа (10) и (13) существует сильный минимум соответствующих функционалов и имеет место теорема единственности, что дает возможность построить минимизирующую последовательность  $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n, \dots$ , сходящуюся по методу Ритца к истинному потоку  $\Phi$ , если определена полная система функций для данной магнитостатической системы.

Одним из существенных преимуществ прямых методов решения магнитостатических задач на основе вариационного принципа является явное отсутствие сложных нелинейных граничных условий

$$\left[ \frac{1}{\mu} B_\tau \right]_{S_i} = 0; \quad [B_n]_{S_i} = 0, \quad (14)$$

имеющих место при решении тех же задач на основе уравнений Максвелла. Уравнение  $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$  для всей замкнутой системы приводит к единственному линейному условию для функции  $\Phi$  на поверхностях разрыва  $S_i$ :

$$[\Phi]_{S_i} = 0. \quad (15)$$

Действительно, условия  $[B_n]_{S_i} = 0$  являются следствием (15). Рассматривая задачу определения  $\mathbf{B}$  из вариационного принципа (1) при условии (2) как разрывную задачу вариационного исчисления 2-го рода [4] и определяя известными методами соотношения на поверхностях разрыва, получим, что условия  $\left[\frac{1}{\mu} B_\tau\right] = 0$  на поверхностях разрыва для действительного поля выполняются тождественно.

## 2. Построение полной системы функций

Разобьем магнитостатическую систему на области  $\delta$ , в каждой из которых параметры  $\mu$  и  $j$  не претерпевают разрывов, в частности, пересечения областей  $V$  и  $\omega$  образуют области  $\delta$ . Далее предположим, что на некоторой поверхности  $\Gamma$ , охватывающей магнитостатическую систему, поток магнитной индукции  $\Phi = 0$ . Такое граничное условие всегда имеет место на бесконечности для замкнутой магнитостатической системы. В случае полностью экранированных систем, когда можно пренебречь рассеянием потока во внешнее пространство, условие  $\Phi = 0$  выполняется на внешней поверхности экрана.

Построим последовательность функций, удовлетворяющих граничным условиям (15), в которых допускается возможность разрыва производных на границах областей  $\delta$ . Такую систему функций назовем полной  $\delta$ -системой.

Пусть

$$\varphi_1^{(\delta)}, \varphi_2^{(\delta)}, \dots, \varphi_n^{(\delta)}, \dots \quad (16)$$

— полная система функций, определенная в областях  $\delta$ , удовлетворяющая условиям  $\varphi_k^{(\delta)} = 0$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) на поверхностях  $S_\delta$ , ограничивающих области  $\delta$ , и

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots \quad (17)$$

— полная система непрерывно дифференцируемых функций, определенных в области, ограниченной поверхностью  $\Gamma$ , и обращающихся в нуль на этой поверхности. Тогда можно показать, что совокупность функций  $\{\varphi_k^{(\delta)}, \psi_n\}$  представляет полную  $\delta$ -систему.

Для простоты рассуждений ограничимся случаем, когда области  $\delta$  определяются двумя координатами, например:  $r, x$  (система с осевой симметрией) или  $x, y$  (плоская система). Пусть  $\Phi$  — любая функция, удовлетворяющая следующим условиям:

- 1)  $\Phi$  определена и непрерывна вместе со своими первыми производными внутри каждой области  $\delta$ ;
- 2) на границах областей  $\delta$  выполняется условие (15);
- 3)  $\Phi = 0$  на поверхности  $\Gamma$ .

Представим  $\Phi$  в виде суммы двух функций  $\Phi_0$  и  $\Theta$ , где  $\Phi_0$  — непрерывная вместе со своими первыми производными функция внутри каждой области  $\delta$ , обращающаяся в нуль на границах  $\delta$ , а  $\Theta$  — непрерывная вместе со своими первыми производными функция в области, ограниченной поверхностью  $\Gamma$ , и обращающаяся в нуль на  $\Gamma$ . Такое представление всегда возможно, если границы областей  $\delta$  яв-

ляются гладкими. Один из возможных способов такого представления сводится к следующему.

Построим семейство прямых линий  $x = \text{const}$ , и пусть  $M_1(x)$ ,  $M_2(x)$ , ...,  $M_k(x)$ , где  $k = k(x)$  — точки пересечения<sup>4</sup> границ областей  $\delta$  и поверхности  $\Gamma$ . Каждой такой прямой поставим в соответствие интерполяционный полином  $P(x, y)$  относительно  $y$ , который совпадает со значениями  $\Phi$  в точках  $M_1, M_2, \dots, M_k$ . Тогда  $\Theta = P(x, y)$ , а  $\Phi_0 = \Phi - P(x, y)$ , где  $P(x, y)$  — непрерывная вместе со своими первыми производными функция в области, ограниченной поверхностью  $\Gamma$ , и обращающаяся в нуль на  $\Gamma$ .

Так как  $\{\varphi_k^{(\delta)}\}$  — полная система функций в области  $\delta$ , то  $\Phi_0$  вместе с первыми производными равномерно аппроксимируется линейной комбинацией из  $\varphi_k^{(\delta)}$ .  $\Theta$  вместе с первыми производными равномерно аппроксимируется линейной комбинацией из  $\psi_k$ , а тогда  $\Phi = \Phi_0 + \Theta$  вместе с первыми производными равномерно аппроксимируется линейной комбинацией из  $\varphi_k^{(\delta)}$  и  $\psi_k$ , откуда следует, что совокупность  $\{\varphi_k^{(\delta)}, \psi_k\}$  образует полную  $\delta$ -систему.

Таким образом задача построения полной  $\delta$ -системы сведена к задаче построения полной системы функций  $\varphi_k^{(\delta)}$  и  $\psi_k$ . Принципы построения подобных полных систем известны [5, 6].

Приведем полную  $\delta$ -систему к нормальному виду, для чего образуем новую последовательность функций

$$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots,$$

определенную во всей области  $\Omega$ , охватываемой поверхностью  $\Gamma$ . Положим

$$\begin{aligned} \varphi_n^{(\delta_k)} & \text{ в области } \delta_k, \\ \Psi_{(n-1)(p+k)+k} &= \\ 0 & \text{ вне области } \delta_k, \\ \Psi_{n(p+1)} &= \psi_n, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $p$  — число областей  $\delta$  магнитостатической системы. Нумерация ведется для каждого фиксированного  $n$ , начиная от  $n = 1$  по  $k = 1, 2, \dots, p$ . Таким образом система функций (18) является полной нормальной системой. Любая функция  $\Phi$ , удовлетворяющая условиям 1) — 3) раздела 2, аппроксимируется вместе с ее первыми производными линейной комбинацией из  $\Psi_k$ , при этом  $\Phi$  может допускать разрывы производных на границах областей  $\delta$ .

В частности, пользуясь теоремой Вейерштрасса о равномерной аппроксимации непрерывных функций полиномами, можно показать, что в общей задаче магнитостатики полная система функций (18) определяется следующей последовательностью  $\varphi_n^{(\delta_k)}$  и  $\psi_n$ :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= q, \psi_2 = qx, \psi_3 = qy, \psi_4 = qz, \psi_5 = qxy, \\ \psi_6 &= qxz, \psi_7 = qyz, \psi_8 = qx^2, \dots; \\ \varphi_1^{(\delta_k)} &= q_{\delta_k}, \varphi_2^{(\delta_k)} = q_{\delta_k}x, \varphi_3^{(\delta_k)} = q_{\delta_k}y, \varphi_4^{(\delta_k)} = q_{\delta_k}z, \varphi_5^{(\delta_k)} = q_{\delta_k}xy, \\ \varphi_6^{(\delta_k)} &= q_{\delta_k}xz, \varphi_7^{(\delta_k)} = q_{\delta_k}yz, \dots, \end{aligned}$$

<sup>4</sup> Возможно, что при этом часть границ областей  $\delta$  окажется на прямой, однако всегда можно выбрать такое направление прямых, когда границы областей  $\delta$  пересекаются в конечном числе точек.

где  $q_{\delta_h}(x, y, z) = 0$  есть уравнение границы области  $\delta_h$ , а  $q(x, y, z) = 0$  есть уравнение границы  $\Gamma$  области  $\Omega$ .

Производя соответствующим образом замену переменных  $x, y, z$ , можно построить другие полные системы функций, например, тригонометрические полиномы.

### 3. Прямые методы определения потока магнитной индукции

Представим функцию потока  $\Phi$  в виде:

$$\Phi_n = \sum_{h=1}^n \alpha_h \Psi_h, \quad (19)$$

где  $\Psi_h$  — полная нормальная система функций, а  $\alpha_h$  — постоянные коэффициенты, зависящие от  $n$ .

$\Phi_n$  тождественно удовлетворяет граничным условиям (15), поэтому  $\Phi_n$  следует рассматривать как  $n$ -ое приближение вариационной проблемы по методу Рунца [5]. Задача определения  $n$ -го приближения для  $\Phi$  сводится к интегрированию лагранжиана  $L$  по всей области  $\Omega$ . Подставляя  $\Phi_n$  и частные производные от  $\Phi_n$  по координатам в  $L$  и производя интегрирование, получим

$$E = E\{\alpha_h\}.$$

Условие минимума  $E$  приводит к системе трансцендентных уравнений для определения  $\alpha_h$

$$\partial E / \partial \alpha_h = 0. \quad (20)$$

Введем в рассмотрение компоненты потенциальной функции токов, определяемые следующими соотношениями:

$$u_h = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^m \int_{s_i} \Psi_h(s) j_i ds. \quad (21)$$

Тогда  $n$ -ое приближение для потенциальной функции токов  $U$  представится как линейная комбинация из  $u_h$ :

$$U_n = \sum_{h=1}^n \alpha_h u_h. \quad (22)$$

Система (20) при условии (22) примет вид

$$\partial W / \partial \alpha_h = -u_h \quad (h = 1, 2, \dots, n). \quad (23)$$

Из (23) видно, что неизвестные коэффициенты  $\alpha_h$  являются функциями  $u_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Это означает, что поток  $\Phi$  определяется при данной геометрической конфигурации магнитостатической системы исключительно через компоненты  $u_h$  потенциальной функции токов  $U$ . Рассматривая  $\alpha_h$  как функции  $u_i$ , продифференцируем (23) соответственно по  $u_h$ . Получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 W}{\partial \alpha_h \partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial u_h} = -1 \quad (h = 1, 2, \dots, n). \quad (24)$$

Система (24) является системой линейных уравнений относительно  $\partial \alpha_i / \partial u_h$ , которую следует интегрировать методом последовательных приближений с начальными условиями  $\alpha_h = 0$  при  $u_i = 0$ . Последние условия выражают равенство нулю потока магнитной индукции в отсутствие поля токов. В частном, но практически важном случае, когда

плотности токов всюду одинаковы,  $\alpha_h$  можно рассматривать как функции  $j$ . Действительно, из (21) следует

$$u_h = \left( -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^m \int_{s_i} \Psi_h(s) ds \right) j = \bar{u}_h j,$$

где

$$\bar{u}_h = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^m \int_{s_i} \Psi_h(s) ds, \quad (25)$$

$$U_n = j \sum_{h=1}^n \alpha_h \bar{u}_h. \quad (26)$$

Введем понятие удельной потенциальной функции токов, отнесенных к единице плотности токов

$$\bar{U} = U/j. \quad (27)$$

Тогда

$$\bar{U}_n = \sum_{h=1}^n \alpha_h \bar{u}_h, \quad (28)$$

где  $\bar{u}_h$  следует рассматривать как компоненты удельной потенциальной функции токов. Система (24) в этом случае примет вид:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 W}{\partial \alpha_h \partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dj} = -\bar{u} \quad (h = 1, 2, \dots, n). \quad (29)$$

Приведем систему (29) к нормальному виду, для чего введем якобиан системы

$$D = D\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n). \quad (30)$$

Якобиан (30) не равен нулю тождественно. Действительно, если бы якобиан (30) тождественно исчезал, то  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  были бы функционально связаны, что противоречило бы определению полноты системы функций  $\Psi_1, \Psi_2, \dots$ . Разрешая систему (29) относительно производных, получим

$$\frac{d\alpha_i}{dj} = - \frac{D\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i-1}}, U, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i+1}}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)}{D\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)}. \quad (31)$$

Обозначая

$$\bar{D}_i = D\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i-1}}, \bar{U}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i+1}}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad (32)$$

получим

$$d\alpha_i/dj = -\bar{D}_i/D. \quad (33)$$

Интегрируем систему (33) с начальными условиями  $\alpha_i = 0$  при  $j = 0$ .

Применяя метод последовательных приближений и принимая в качестве нулевого приближения  $\alpha_i^{(0)} = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), получим

$$\begin{aligned}\alpha_i^{(1)} &= - \int_0^j \left( \frac{\bar{D}_i}{D} \right)_0 dj; \\ \alpha_i^{(2)} &= - \int_0^j \left( \frac{\bar{D}_i}{D} \right)_1 dj; \\ &\dots \dots \dots \\ \alpha_i^{(m)} &= - \int_0^j \left( \frac{\bar{D}_i}{D} \right)_{m-1} dj, \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}$$

где  $(\bar{D}_i / D)_h = \bar{D}_i / D$  при  $\alpha_i = \alpha_i^{(h)}$ .

Истинное значение  $\alpha_i$  определится как предел последовательности  $\alpha_i^{(m)}$  при неограниченном возрастании  $m$ .

Метод, подобный изложенному, можно применить и в случае, когда  $j = j(x, y, z)$ . Для этого рассмотрим систему уравнений

$$\partial W / \partial \alpha_h = -\lambda u_h \quad (h = 1, 2, \dots, n), \quad (34)$$

где  $\lambda$  — некоторый параметр, изменяющийся от нуля до единицы.

Дифференцируя (34) по  $\lambda$ , получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 W}{\partial \alpha_h \partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial \lambda} = -u_h, \quad (35)$$

откуда

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial \lambda} = - \frac{D \left( \frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i-1}}, U, \frac{\partial W}{\partial \alpha_{i+1}}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)}{D \left( \frac{\partial W}{\partial \alpha_1}, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right) / D(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)}. \quad (36)$$

Обозначая числитель (36) через  $D_i$ , найдем

$$\alpha_i = - \int_0^\lambda \left( \frac{D_i}{D} \right) d\lambda; \quad (37)$$

при  $\lambda = 0$ ,  $\alpha_i = 0$ . В (37)  $\alpha_i$  зависит от  $\lambda$ . Применяя метод последовательных приближений, получим

$$\begin{aligned}\alpha_i^{(1)}(\lambda) &= - \int_0^\lambda \left( \frac{D_i}{D} \right)_0 d\lambda; \\ \alpha_i^{(2)}(\lambda) &= - \int_0^\lambda \left( \frac{D_i}{D} \right)_1 d\lambda; \\ &\dots \dots \dots \\ \alpha_i^{(m)}(\lambda) &= - \int_0^\lambda \left( \frac{D_i}{D} \right)_{m-1} d\lambda; \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}$$

Пределы последовательностей  $\alpha_i$ , когда  $m \rightarrow \infty$ , дают истинные значения  $\alpha_i(\lambda)$ , удовлетворяющие системе (34).

Совокупность  $\alpha_i$ , удовлетворяющая системе (23), получится при  $\lambda = 1$ .

Корни  $\alpha_i$  системы (20) определяют  $n$ -ое приближение потока магнитной индукции  $\Phi_n$ , а истинное значение потока получится как предел  $\Phi_n$  при  $n \rightarrow \infty$ .

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
8 декабря 1954 г.

#### Литература

- [1] И. Е. Тамм. Основы теории электричества. ГИТТЛ, 1949, стр. 327, 227.—  
[2] С. В. Вонсовский и Я. С. Шур. Ферромагнетизм, ГИТТЛ, 1948, стр. 27.—  
[3] Г. А. Гринберг. Избранные вопросы математической теории электрических  
и магнитных явлений, Изд-во АН СССР, 1948.— [4] Р. Курант и Д. Гильберт.  
Методы математической физики, т. I, ГИТТЛ, 1951.— [5] Л. В. Канторович и  
В. И. Крылов. Приближенные методы высшего анализа, ГИТТЛ, 1952.—  
[6] И. Ю. Харик. ДАН СССР, 80, 25, 1951.

## ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

И. И. Гольдман и А. Б. Мигдал

Дан метод нахождения волновой функции и функции Грина для трехмерных задач в квазиклассическом приближении. Идея метода иллюстрируется на задаче о надбарьерном отражении.

## 1. Введение

В задачах о рассеянии квазиклассическое приближение обычно используется для вычисления фаз, соответствующих различным угловым моментам частицы. Такой метод применим только в случае центрального поля.

В настоящей работе показано, что волновая функция может быть найдена без предположения о центральном характере потенциала поля, если известны траектории классической задачи.

Квазиклассическое приближение, хорошо изученное в одномерном случае, дает, как известно, не точное разложение, а асимптотический ряд по параметру квазиклассичности  $\xi$  ( $\xi = \lambda/l$ , где  $\lambda$  — длина волны частицы,  $l$  — длина, характеризующая ход потенциала). Квантовые эффекты, экспоненциально убывающие с уменьшением  $\xi$ , не могут быть получены ни в каком приближении этого асимптотического ряда, так как ошибка асимптотического представления превышает искомый эффект.

Рассмотрим, например, задачу о вычислении коэффициента отражения от потенциального барьера  $V$ , когда условие квазиклассичности выполнено во всем пространстве (кинетическая энергия нигде не обращается в нуль). Нетрудно видеть, что ни первое, ни следующие приближения по  $\xi$  не содержат членов, соответствующих отраженной волне. Аналогичные вопросы возникают и в трехмерной задаче. Например, в том случае, когда отклонение на большие углы запрещено в классической механике, рассеяние на эти углы экспоненциально убывает с уменьшением  $\xi$  и не может быть найдено при помощи асимптотического разложения по  $\xi$ .

В настоящей работе дан метод улучшения квазиклассического приближения, который позволяет найти решение упомянутых задач. Этот метод состоит в следующем: волновая функция задачи записывается в виде  $\psi = \psi_0 + \psi_1$ , причем  $\psi_0$  — обычное квазиклассическое решение; для  $\psi_1$  получается неоднородное уравнение, решение которого находится при помощи функции Грина. В работе указано, как получить приближенную функцию Грина, если известны траектории классической задачи.

## 2. Одномерная задача

1. Требуется найти решение уравнения Шредингера

$$\begin{aligned} \psi'' + k^2(x) \psi &= 0, \\ k^2 &= 2[E - V(x)], \quad m = \hbar = 1, \end{aligned} \quad (1)$$

описывающее отражение от потенциального барьера  $V(x)$  при условии, что во всех точках выполняется условие применимости квазиклассического приближения ( $d\lambda/dx \ll 1$ ).



Решение задачи можно искать в виде:

$$\psi_0 = A e^{iS}. \quad (2)$$

Функция  $S$  удовлетворяет уравнению

$$S'^2 - (A''/A) = k^2; \quad A = \sqrt{k_0/S'}. \quad (3)$$

Уравнение (3) есть точное следствие (1) и (2). Считая  $A''/A$  малой величиной и находя  $S$  методом последовательных приближений, получим (для частиц, идущих слева)

$$\varphi_0 = \sqrt{k_0/k} \exp \left\{ i \int^x k dx \right\} \{ 1 + \xi F_1(x) + \xi^2 F_2(x) + \dots \}, \quad (4)$$

где  $\xi = \hbar/l$  — параметр квазиклассичности.

Решение (4) при  $x \rightarrow -\infty$  не содержит членов вида  $e^{-ih_0 x}$  ни в каком приближении по  $\xi$ , что соответствует отсутствию отраженной волны. Для нахождения коэффициента отражения положим  $\psi = \psi_0 + \psi_1$ , где

$$\psi_0 = A e^{iS}, \quad A = \sqrt{k_0/S'}, \quad S = \int^x k dx.$$

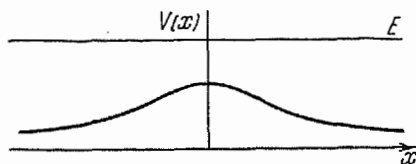


Рис. 1

Подставляя эти выражения в (1), получим

$$\psi_1'' + k^2(x) \psi_1 = -A'' e^{iS} = -f(x). \quad (5)$$

Пусть известны два линейно независимых решения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  уравнения (5) без правой части, тогда

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\Delta} \left\{ \varphi_1(x) \int_{-\infty}^x \varphi_2(x') f(x') dx' + \varphi_2(x) \int_x^{\infty} \varphi_1(x') f(x') dx \right\}, \quad (6)$$

где  $\Delta$  — определитель Вронского:  $\Delta = \varphi_1 \varphi_2' - \varphi_1' \varphi_2$ . Положим, что  $\varphi_1 \rightarrow e^{ih_0 x}$  при  $x \rightarrow +\infty$ ,  $\varphi_2 \rightarrow e^{-ih_0 x}$  при  $x \rightarrow -\infty$ ; тогда волновая функция имеет требуемый асимптотический вид:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 = e^{ih_0 x} + \frac{e^{-ih_0 x}}{\Delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_1 f dx' \quad (x \rightarrow -\infty),$$

$$\psi \rightarrow e^{ih_0 x} \left[ 1 + \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_2 f dx \right] \quad (x \rightarrow +\infty).$$

Коэффициент отражения дается формулой

$$R = \left| \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_1 f dx \right|^2. \quad (7)$$

Так как  $\Delta = \text{const}$ , вычислим  $\Delta$  при  $x \rightarrow \infty$ . Функция  $\varphi_1$  при  $x \rightarrow \infty$  имеет вид  $e^{ih_0 x}$ , функция же  $\varphi_2$  в силу малости коэффициента отражения приближенно равна

$$\varphi_2 \rightarrow e^{-ih_0 x + i\alpha}.$$

Отсюда следует, что  $|\Delta| = 2k_0$ .

Для вычисления интеграла в формуле (7) можно использовать для  $\varphi_1$  квазиклассическое выражение в первом приближении. Легко видеть, что уточнение  $\varphi_1$  приводит к малым поправкам в  $R$  (порядка  $\epsilon$ ). Поэтому выражение для  $R$  имеет вид:

$$R = \frac{1}{4k_0^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} A'' A e^{2iS} dx \right|^2. \quad (8)$$

2. Для вычисления интеграла в формуле (8) следует перейти к интегрированию в комплексной плоскости. Предварительно сделаем следующее преобразование:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} A'' A e^{2iS} dx = A' A e^{2iS} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} (A' A 2iS' + A'^2) e^{2iS} dx.$$

Первый член обращается в нуль, так как  $V' \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \pm \infty$ . Второе слагаемое под знаком интеграла мало по сравнению с первым в силу квазиклассичности задачи. Выражая  $A$  через  $S'$ , получим

$$I \approx ik_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S''}{S'} e^{2iS} dx = \frac{ik_0}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V'}{E-V} e^{2iS} dx. \quad (9)$$

Интегрирование в (9) удобно производить в комплексной плоскости. Интеграл по бесконечной полуокружности в верхней полуплоскости равен нулю, так как при  $x \rightarrow \infty$   $S(x) \rightarrow +kx$ . Таким образом задача сводится к исследованию особых точек подинтегрального выражения (9).

### 3. Трехмерная задача

1. Найдем выражение для волновой функции в квазиклассическом приближении в трехмерном случае. В волновом уравнении

$$\Delta \psi + 2(E - V(\mathbf{r})) \psi = 0$$

сделаем подстановку  $\psi = A e^{iS}$ , где  $A$  и  $S$  — вещественные функции. Из условия обращения в нуль мнимой части получаем  $\text{div}(A^2 \nabla S) = 0$  или

$$\int A^2 \frac{\partial S}{\partial n} d\sigma = 0, \quad (10)$$

где интегрирование проводится по замкнутой поверхности. Приравнявая нулю действительную часть, находим

$$(\Delta A/A) - (\nabla S)^2 + k^2 = 0, \quad k^2 = 2(E - V).$$

Условие применимости квазиклассического приближения заключается в малости первого члена  $\Delta A/A$ . Пренебрегая этим членом, получаем для  $S$  уравнение Гамильтона — Якоби классической механики

$$(\nabla S)^2 = 2(E - V).$$

Если известны траектории для этой классической задачи, то

$$S(\mathbf{r}) = \int^{\mathbf{r}} k dl, \quad (11)$$

причем  $k = \sqrt{2(E - V)}$  и интегрирование производится вдоль классической траектории.

В дальнейшем нам понадобится квазиклассическое выражение для функции Грина  $G(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ . Квазиклассическое выражение для  $G$  может быть найдено, если известны классические траектории, выходящие из точки  $\mathbf{r}$  и приходящие в окрестность точки  $\mathbf{r}'$ . Тогда  $G = Ae^{iS}$ , где  $S$  определяется выражением (11). Значение  $A$  можно найти, если воспользоваться формулой (10). Поверхность интегрирования должна быть выбрана так, чтобы она ограничивала пучок траекторий, идущих из точки  $\mathbf{r}$  внутри бесконечно малого телесного угла и приходящих в окрестность точки  $\mathbf{r}'$ . Вдоль такой поверхности  $\partial S/\partial n$  обращается в нуль, так как  $\partial S/\partial n$  есть слагающая импульса, нормальная к траектории. Отсюда находим, что  $A^2(\mathbf{r}\mathbf{r}')k(\mathbf{r}')df(\mathbf{r}')$  не зависит от  $\mathbf{r}'$  ( $df$  — поперечное сечение пучка траекторий), и, следовательно, при  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$  (длина траектории стремится к нулю)  $A^2$  имеет особенность вида  $a/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2$ . Постоянная  $a$  должна быть выбрана равной единице, чтобы при  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$

$$G \rightarrow e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|.$$

При такой нормировке  $A = \sqrt{[k(\mathbf{r})/k(\mathbf{r}')] d\omega/df(\mathbf{r})}$  ( $d\omega$  — элемент телесного угла пучка траектории вблизи  $\mathbf{r}$ ).

Если имеются две или несколько траекторий, соединяющих точки  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , то, как следует из принципа суперпозиции, функция Грина равна:

$$G = \sum A_\lambda e^{iS_\lambda}; \quad A_\lambda = \sqrt{[k(\mathbf{r})/k(\mathbf{r}')] (d\omega/df)_\lambda}; \quad (12)$$

где знак  $\lambda$  означает номер траектории.

2. Перейдем к нахождению квазиклассических волновых функций для задачи рассеяния, имеющих асимптотический вид  $e^{ik_0 r} + \frac{F}{r} e^{ik_0 r}$ . Чтобы найти такие волновые функции в квазиклассическом приближении, необходимо знать классические траектории, идущие из бесконечности в направлении вектора  $\mathbf{k}_0$ . Соответствующие волновые функции имеют вид  $\psi_{\mathbf{k}_0} = \sum A'_\lambda e^{iS_\lambda}$ , где сумма распространена по различным траекториям, приходящим в данную точку из бесконечности.

Рассмотрим асимптотическое поведение  $\psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ . При  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$  вдоль некоторого направления, характеризуемого единичным вектором  $\mathbf{n}$ ,  $A'_\lambda$  убывают как  $1/r$ . Исключение составляет один член ( $\lambda = \lambda_0$ ), соответствующий частицам, проходящим далеко от рассеивающего центра, для которых сечение трубки траекторий и величина импульса постоянны (рис. 2). В этом случае при указанной нормировке  $\psi_{\mathbf{k}_0}$  имеем  $A'_{\lambda_0} = 1$ . Согласно (10) для остальных  $\lambda$  при  $r \rightarrow \infty$   $A'_\lambda = \sqrt{df_0/df_\lambda}$ , где  $df_0$  — сечение пучка траекторий при  $\mathbf{k}_0 \mathbf{r} \rightarrow -\infty$ ,  $df_\lambda = r^2 d\Omega$ ,  $d\Omega$  — телесный угол рассеянного пучка. Очевидно, что  $df_0/d\Omega = \sigma_\lambda$  — классическое дифференциальное сечение. Таким образом  $A'_\lambda$  для  $\lambda \neq \lambda_0$  равно  $A'_\lambda = (1/r)\sqrt{\sigma_\lambda}$ . Волновая функция при  $r \rightarrow \infty$  состоит, как и должно быть, из суммы двух членов: плоской волны (траектория  $\lambda_0$ ) и расходящейся волны

$$\psi \rightarrow e^{ik_0 r} + \sum_{\lambda \neq \lambda_0} A'_\lambda e^{iS_\lambda} = e^{ik_0 r} + \frac{e^{ihr}}{r} \sum_{\lambda} \sqrt{\sigma_\lambda} e^{i\varphi_\lambda}, \quad (13)$$

где  $\sigma_\lambda$  — рассчитанное для траектории типа  $\lambda$  классическое дифферен-

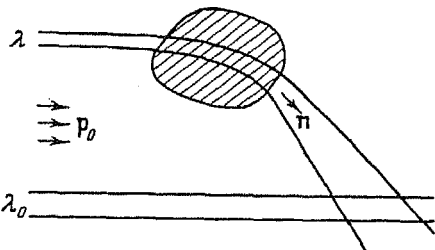


Рис. 2

циальное сечение, а  $\varphi_\lambda$ , как следует из (11), равно

$$\varphi_\lambda = \int k dl_\lambda - k_0 \int dl^* + \gamma_\lambda \frac{\pi}{2}. \quad (14)$$

Второй интеграл берется вдоль двух лучей: из  $-\infty$  вдоль  $\mathbf{k}_0$  до нуля и от нуля до  $\infty$  вдоль  $\mathbf{n}$ ; бесконечности в каждом из интегралов взаимно уничтожаются. Интеграл по лучу, параллельному  $\mathbf{n}$ , возник из-за выделения множителя  $e^{ikr}$ , тогда как интегрирование вдоль  $\mathbf{k}_0$  возникло из-за умножения  $\psi$ -функции на множитель, приводящий фазу плоской волны к нулю при  $r=0$ . Последний член в формуле (14) обусловлен следующим обстоятельством. В трехмерной задаче квазиклассическое приближение оказывается неприменимым вблизи тех точек пучка траекторий, где сечение пучка обращается в нуль ( $A \rightarrow \infty$ )<sup>1</sup>.

Можно убедиться, что при переходе через такую точку появляется дополнительная фаза, равная  $-\pi/2$ . В (14)  $\gamma_\lambda$  — число таких точек на траектории типа  $\lambda$ .

Согласно (13) сечение рассеяния обращается в нуль для углов рассеяния, недостижимых для классической механики. Амплитуда рассеяния для этих углов может быть получена методом, аналогичным использованному в задаче об отражении от барьера.

3. Будем искать волновую функцию в виде

$$\psi = \psi_0 + \psi_1,$$

где  $\psi_0 = \sum_\lambda A'_\lambda e^{iS_\lambda}$ . Для  $\psi_1$  получаем

$$\Delta \psi_1 + k^2(\mathbf{r}) \psi_1 = - \sum_\lambda \Delta A'_\lambda e^{iS_\lambda}.$$

Если известна функция Грина, удовлетворяющая условию излучения, то решение волнового уравнения есть

$$\psi = \psi_0 + \frac{1}{4\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_\lambda \Delta A'_\lambda(\mathbf{r}') e^{iS_\lambda(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}'. \quad (15)$$

Выражение для волновой функции может быть получено и другим способом. Ищем волновую функцию в виде

$$\psi = e^{ik_0 r} + \psi_1.$$

Тогда для  $\psi_1$  получаем уравнение

$$\Delta \psi_1 + k^2(\mathbf{r}) \psi_1 = 2 V e^{ik_0 r};$$

при помощи функции Грина получаем волновую функцию, имеющую требуемый асимптотический вид

$$\psi = e^{ik_0 r} - \frac{1}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{ik_0 r'} d\mathbf{r}'. \quad (16)$$

Для функции Грина достаточно использовать квазиклассическое выражение (12). Выбирая в качестве исходного выражения не  $\psi_0$ , а  $\psi$ , можно получить следующее приближение по параметру  $\xi$ .

4. Рассмотрим более подробно случай, когда потенциал мал по сравнению с энергией частицы ( $|V| \ll E = k^2/2$ ). Это условие, как известно, не означает применимости теории возмущений. Критерием применимости теории возмущений является требование:

$$\frac{|V|}{E} \frac{l}{\lambda} \ll 1,$$

где  $l$  — длина, характеризующая ход потенциала,  $\lambda$  — длина волны частицы.

<sup>1</sup> Этим замечанием авторы обязаны В. С. Кудрявцеву.

В случае  $V \ll E$  траектории близки к прямолинейным и вычисления значительно упрощаются. Легко показать, что для получения членов, линейных относительно потенциала, в функции  $S$  можно ограничиться интегрированием по прямолинейным траекториям. Действительно, пусть  $k_0$  — импульс частицы, движущейся в потенциале  $V_0$ ,  $dl_0$  — элемент длины траектории. Изменение  $S$  при изменении потенциала на величину  $\delta V$  будет

$$\delta S = \int \delta k dl_0 + \int k_0 \delta dl.$$

Второе слагаемое представляет изменение  $S$  от вариации траектории при неизменном потенциале. В силу стационарности  $S$  этот член квадратичен по  $\delta l$  и, следовательно, по  $\delta V$ . Поэтому с точностью до членов второго порядка по  $\delta V$

$$\delta S = \int \frac{\delta V}{k_0} dl_0.$$

Таким образом  $\delta S$  определяется интегралом по невозмущенной траектории.

Так как в изучаемом случае для невозмущенной задачи (свободное движение) имеется только одна прямолинейная траектория, соединяющая точки  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$ , то функция Грина приобретает вид:

$$G = \frac{e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \exp \left\{ i \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}'} (k - k_0) dl \right\}. \quad (17)$$

Интегрирование производится по прямой, соединяющей точки  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$ .

При помощи функции Грина (17) находим из (16)

$$\psi = e^{ik_0\mathbf{r}} - \frac{1}{2\pi} \int \frac{e^{ik_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \exp \left\{ ik_0\mathbf{r}' - \frac{i}{k_0} \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{r}'} V dl_1 \right\} d\mathbf{r}', \quad (18)$$

где  $dl_1$  — элемент прямолинейной траектории, соединяющей точки  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$ . Волновую функцию можно представить в виде:

$$\psi = e^{ik_0\mathbf{r}} \left( 1 - \frac{1}{2\pi} \int \frac{e^{ik_0\vec{\rho}}}{\rho} V(\mathbf{r} + \vec{\rho}) \exp \left\{ ik_0\vec{\rho} - \frac{i}{k_0} \int_0^{\rho} V\left(\mathbf{r} + l_1 \frac{\vec{\rho}}{\rho}\right) dl_1 \right\} d\vec{\rho} \right).$$

Здесь вектор  $\vec{\rho} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ .

Произведем интегрирование по углам вектора  $\vec{\rho}$ , пользуясь тем, что при изменении угла между  $\vec{\rho}$  и  $\mathbf{k}_0$  наиболее быстро осциллирует множитель  $e^{ik_0\vec{\rho}}$ . Интегрируя по частям и сохраняя первый член ряда по степеням  $\xi = 1/k_0 l$ , получим

$$\psi = e^{ik_0\mathbf{r}} \left( 1 + \frac{i}{k_0} \int_0^{\infty} \exp \left\{ ik_0\rho - \frac{i}{k_0} \int V dl_1 \right\} \left\{ V\left(\mathbf{r} + \rho \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}\right) e^{ik_0\rho} - \right. \right. \\ \left. \left. - V\left(\mathbf{r} - \rho \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}\right) e^{-ik_0\rho} \right\} d\rho \right).$$

С точностью до величины  $\xi$  следует отбросить член под интегралом, содержащий быстро осциллирующий множитель  $e^{2ik_0\rho}$ . Поэтому получаем

$$\begin{aligned}
 \psi &= e^{ik_0 r} \left( 1 - \frac{i}{k_0} \int_0^\infty d\rho V\left(\mathbf{r} - \rho \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}\right) \exp \left\{ -\frac{i}{k_0} \int_0^\rho V\left(\mathbf{r} - \rho_1 \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}\right) d\rho_1 \right\} \right) = \\
 &= e^{ik_0 r} \left( 1 - 1 + \exp \left\{ -\frac{i}{k_0} \int_0^\infty V\left(\mathbf{r} - \rho_1 \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}\right) d\rho_1 \right\} \right) = \\
 &= \exp \left\{ ik_0 r - \frac{i}{k_0} \int_{-\infty}^{\mathbf{r}} V dl_0 \right\}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Формула (19) есть известное выражение для квазиклассической функции на конечных расстояниях от рассеивающего центра [1].

Получим асимптотический вид волновой функции при  $r \rightarrow \infty$ . Из формулы (19) находим

$$\psi = e^{ik_0 r} - \frac{e^{ik_0 r}}{r} \left[ \frac{1}{2\pi} \int \exp \left\{ i\mathbf{q}\mathbf{r}' + \frac{i}{k_0} \int_{\mathbf{r}'}^\infty V dl_1 \right\} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \quad (\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - k_0 \mathbf{n}),$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор направления  $\mathbf{r}$ ,  $dl_1$  — элемент прямолинейной траектории, параллельной  $\mathbf{n}$ . Интеграл в показателе экспоненты можно записать также и в виде

$$\int_{\mathbf{r}'}^\infty V dl_1 = \int_0^\infty V(\mathbf{r}' + r_1 \mathbf{n}) dr_1.$$

Таким образом амплитуда рассеяния дается выражением

$$f = -\frac{1}{2\pi} \int \exp \left\{ i\mathbf{q}\mathbf{r}' + \frac{i}{k_0} \int_0^\infty V(\mathbf{r}' + r_1 \mathbf{n}) dr_1 \right\} V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (20)$$

которое при достаточно малом  $V$  совпадает с результатом теории возмущений.

Рассеяние на большие углы для  $V \ll E$ , не содержащееся в классическом решении задачи, может быть найдено из формулы (20). Для этого произведем интегрирование по частям по косинусу угла между векторами  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{q}$ , учитывая, что выражение  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'}$  быстро осциллирует, и ограничимся первым членом ряда по степеням  $\xi = 1/k_0 l$ :

$$\begin{aligned}
 f &= -\int \exp \left\{ i\mathbf{q}\mathbf{r}'x + \frac{i}{k_0} \int_{r_1}^\infty V dl_1 \right\} V(\mathbf{r}') dx r'^2 dr' \approx \\
 &\approx -\int_0^\infty \frac{r'^2 dr'}{i\mathbf{q}\mathbf{r}'} \left[ V\left(r' \frac{\mathbf{q}}{q}\right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'} \exp \left\{ \frac{i}{k_0} \int_0^\infty V\left(r' \frac{\mathbf{q}}{q} + r_1 \mathbf{n}\right) dr_1 \right\} - \right. \\
 &\quad \left. - V\left(-r' - \frac{\mathbf{q}}{q}\right) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} \exp \left\{ \frac{i}{k_0} \int_0^\infty V\left(-r' \frac{\mathbf{q}}{q} + r_1 \mathbf{n}\right) dr_1 \right\} \right].
 \end{aligned}$$

Два слагаемых в квадратной скобке могут быть объединены, тогда

$$f = \frac{i}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} r' dr' V\left(r' \frac{\mathbf{q}}{q}\right) \exp \left\{ i\mathbf{q}\mathbf{r}' + \frac{i}{k_0} \int_0^\infty V\left(r' \frac{\mathbf{q}}{q} + r_1 \mathbf{n}\right) dr_1 \right\}. \quad (21)$$

Выражение (21) напоминает формулу для коэффициента отражения в одномерной задаче и весьма удобно для интегрирования в комплексной плоскости.

Поступила в редакцию  
26 апреля 1954 г.

#### Литература

[1] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, ч. I, стр. 184, ГИТТЛ, 1948.

## ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ

А. И. Губанов

Предложенная ранее автором зонная теория одномерной модели жидкости [1] распространена на трехмерную модель. Путем решения уравнения Шредингера в деформированной системе координат показано, что при плавлении кристалла энергетический спектр электрона сохраняет зонную структуру, что находится в соответствии с опытными фактами.

## 1. Введение

Как известно, энергетический спектр электронов в твердом теле имеет структуру зон. Это позволяет правильно объяснить электропроводность металлов и полупроводников и ряд других явлений. Теоретически наличие зон доказывается для движения электрона в строго периодическом поле, т. е. при наличии дальнего порядка. Между тем при плавлении металлов и полупроводников их электропроводность сохраняется, несмотря на исчезновение дальнего порядка. Это наводит на мысль, что зонная структура энергетического спектра связана не с дальним, а с ближним порядком расположения атомов в теле.

В статье [1]<sup>1</sup> для простейшей модели одномерной цепочки атомов нами было теоретически показано, что при малом нарушении ближнего порядка и исчезновении дальнего порядка энергетический спектр сохраняет зонный характер. В настоящей статье теория распространяется на более реальный случай трехмерной модели. Все представления и метод расчета такие же, как и для одномерной модели, поэтому мы повторим рассуждения лишь очень кратко, отмечая особенности трехмерного случая.

Пусть первоначально имелся кристалл с правильным расположением атомов, причем потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле кристалла являлась периодической функцией  $V(x_1, x_2, x_3)$  декартовых координат  $x_1, x_2, x_3$ , связанных с кристаллом. Эту периодичность следует понимать в том смысле, что потенциал периодичен вдоль некоторых кристаллографических направлений, которые либо совпадают с осями  $x_1, x_2, x_3$ , либо, как в случае кристаллов низших сингоний, описываются в системе координат  $x_1, x_2, x_3$  линейными уравнениями.

Рентгенографические и электронографические исследования показывают, что жидкость имеет ближний порядок в расположении атомов. При плавлении может оказаться, что ближний порядок почти сохраняется, либо же он может измениться скачком, при этом, как, например, в случае воды, меняется число ближайших соседей атома. Мы примем, что ближний порядок при плавлении всегда меняется весьма незначительно. Если реальный кристалл имеет существенно иной ближний порядок, чем жидкость, рассмотрим плавление некоторого гипотетического кристалла с тем же ближним порядком, что и жидкость. В соответствии с этим считаем, что каждая элементарная ячейка кри-

<sup>1</sup> В дальнейшем все формулы работы [1] цитируются с римской цифрой I.

сталла при плавлении испытывает лишь малую деформацию, в результате которой слегка изменяется длина ребер ячейки и углы между ними. Относительная деформация ячейки имеет порядок малой величины  $\epsilon$  и является случайной величиной. Для простоты допустим, что при плавлении не происходит макроскопических деформаций кристалла, в частности, изменения его объема. В этом случае все деформации с равной вероятностью могут быть одного или другого знака.

Как показано в [1], в результате накопления малых деформаций ячеек по закону суммирования случайных знакопеременных величин, дальний порядок в расположении атомов исчезает на расстояниях порядка  $1/\epsilon^2$  элементарных ячеек. В трехмерном случае это означает не только то, что вероятность нахождения каждого атома размазана в области, превышающей элементарную ячейку, но также и то, что удаленные ячейки повернуты относительно друг друга на какие угодно углы.

При плавлении вследствие деформации решетки поле потенциала  $V(x_1, x_2, x_3)$  испытывает искажения двух родов. Во-первых, все максимумы и минимумы  $V$  смещаются в пространстве параллельно смещению атомов. Во-вторых, благодаря малым нарушениям ближнего порядка значение  $V$  изменяется на малую величину  $\Delta V$ . Как и в одномерном случае, искажения второго рода не уничтожают полностью периодичности потенциала, но лишь вводят малые добавки к периодическому полю, что можно легко учесть обычной теорией возмущений. Поэтому мы вовсе не будем учитывать эти искажения и примем, что все изменение потенциального поля при плавлении сводится к смещению в пространстве точек с определенным значением потенциала параллельно смещению атомов. Такое допущение равноценно гипотезе деформируемых ионов, дающей хорошее приближение при вычислении взаимодействия между волнами решетки и электронами в теории металлов.

Введем деформированную координатную систему  $\xi^1, \xi^2, \xi^3$  такую, чтобы координатные линии проходили в жидкости через точки с теми же значениями потенциала, что и соответствующие координатные прямые  $x_1, x_2, x_3$  в кристалле. Подбирая должным образом переменные масштабы координат  $\xi$ , можно добиться периодичности потенциала в системе координат  $\xi$  в том смысле, что потенциал будет периодичен вдоль некоторых кристаллографических линий (кривых), которые либо совпадают с координатными линиями  $\xi$ , либо описываются в этой системе координат линейными уравнениями. Координаты  $\xi$  являются слегка неортогональными.

Ввиду того что соответствующие элементы координатных линий  $x_\alpha$  и  $\xi^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) могут быть повернуты относительно друг друга на значительные углы, в трехмерном случае нельзя ввести соотношения между  $dx_\alpha$  и  $d\xi^\alpha$  типа (5), I. Однако для дальнейшего не требуется знать полностью переход от координат  $x$  к координатам  $\xi$ , но достаточно задать метрический тензор системы координат  $\xi$ . Поскольку каждый элемент кристалла при плавлении испытывает малые случайные деформации, диагональные и недиагональные компоненты метрического тензора должны иметь вид:

$$g_{\alpha\alpha} = 1 + \epsilon\gamma_{\alpha\alpha}; \quad (g_{\alpha\beta})_{\alpha \neq \beta} = \epsilon\gamma_{\alpha\beta}; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_{\alpha\beta}$  — случайные функции координат, по порядку величины равные единице. (Некоторые из них могут иметь меньший порядок величины или быть равными нулю.) В отличие от одномерного случая здесь нельзя нормировать все  $\gamma_{\alpha\beta}$  точно, так как пропорции между ними зависят от структуры жидкости.



Заметим, что функции  $\gamma_{\alpha\beta}$  определены несколько иначе, чем функция  $\gamma$  в одномерном случае, а именно, на основании (1) вместо (5), I следовало бы записать

$$d\xi/dx = 1/\sqrt{1 + \varepsilon\gamma}. \quad (2)$$

Вследствие этого, если из выведенных ниже формул настоящей статьи сделать переход к одномерному случаю, получим результат, отличающийся от соответствующих формул в [1] числовым коэффициентом  $1/2$  в первом и  $1/3$  во втором приближении.

## 2. Волновое уравнение в деформированной системе координат

Метод расчета заключается в том, что уравнение Шредингера для электрона решается в деформированной системе координат  $\xi$ , в которой потенциальная энергия электрона является периодической функцией. Как и в одномерном случае, задача решается в адиабатическом приближении — для заданного мгновенного расположения атомов. Воспользуемся стационарным уравнением Шредингера

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi + V\psi = E\psi, \quad (3)$$

где обозначения обычные.

Оператор Лапласа в криволинейной косоугольной системе координат имеет вид

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{Vg} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial\xi^\alpha} \left( g^{\alpha\beta} \sqrt{g} \frac{\partial\psi}{\partial\xi^\beta} \right), \quad (4)$$

где  $g$  — определитель, составленный из ковариантных компонент метрического тензора, контравариантные компоненты которого равны

$$g^{\alpha\beta} = G_{\beta\alpha}/g; \quad (5)$$

$G_{\beta\alpha}$  — алгебраическое дополнение элемента  $g_{\beta\alpha}$  в определителе, т. е. соответствующий минор, умноженный на  $(-1)^{\alpha+\beta}$ .

Подстановка (5) в (4) и (4) в (3) и разложение по степеням  $\varepsilon$  приводит уравнение Шредингера к виду

$$\hat{H}\psi = E\psi; \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{W} + \varepsilon^2\hat{w} + \dots; \quad (6)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^{\alpha^2}} + V(\xi^1, \xi^2, \xi^3); \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \hat{W} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \gamma_{\alpha\alpha} \frac{\partial^2}{\partial\xi^{\alpha^2}} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial\xi^\alpha} (\gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\gamma\gamma} - \gamma_{\alpha\alpha}) \frac{\partial}{\partial\xi^\alpha} - \right. \\ \left. - (-1)^{\beta+\gamma} \left( \gamma_{\beta\gamma} \frac{\partial^2}{\partial\xi^\beta \partial\xi^\gamma} + \frac{\partial\gamma_{\beta\gamma}}{\partial\xi^\beta} \frac{\partial}{\partial\xi^\gamma} + \frac{\partial\gamma_{\beta\gamma}}{\partial\xi^\gamma} \frac{\partial}{\partial\xi^\beta} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  — циклические перестановки индексов 1, 2, 3. Оператор  $\hat{W}$  содержит только знакопеременные члены с первой степенью случайных функций  $\gamma_{\alpha\beta}$ .

Оператор  $\hat{w}$  можно разбить на две части

$$\hat{w} = \hat{w}' + \hat{w}'' \quad (9)$$

$\hat{w}'$  состоит из знакопостоянных членов, содержащих квадраты функций  $\gamma_{\alpha\beta}$ , и равен

$$\hat{w}' = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 (\gamma_{\alpha\alpha}^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2 + \gamma_{\alpha\gamma}^2) \frac{\partial^2}{\partial \xi^{\alpha^2}}; \quad (10)$$

$\hat{w}''$  состоит только из знакопеременных членов. Выражение для него довольно громоздко и не имеет практического значения, так как  $\hat{w}''$  — того же порядка величины, что и  $\hat{W}$ , и так же знакопеременен, но умножается на  $\epsilon^2$ , а не на  $\epsilon$ .

Операторы  $\epsilon \hat{W}$  и  $\epsilon^2 \hat{w}$  или  $\epsilon^2 \hat{w}'$  считаем возмущением. Как и в однородном случае, они не являются самосопряженными.

Так как  $V(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$  — периодическая функция, решение невозмущенного уравнения  $\hat{H}_0 \psi = E \psi$  представляет собой известное решение задачи об электроне в периодическом поле. Пусть основная область включает  $G^3$  элементарных ячеек, как это обычно принимается в теории металлов. Чтобы имело место существенное нарушение дальнего порядка, необходимо выполнение условия

$$G \gg 1/\epsilon^2. \quad (11)$$

Энергетический спектр невозмущенной задачи состоит из ряда разрешенных зон, и в каждой зоне волновой вектор электрона  $\mathbf{k}$  может принимать  $G^3$  значений. Каждому значению соответствует волновая функция Блоха:

$$\psi_{nk}^0 = u_{nk} \exp \left( i \sum_{\alpha=1}^3 k_{\alpha} \xi^{\alpha} \right). \quad (12)$$

Здесь  $n$  означает номер зоны,  $k_{\alpha}$  — коэффициенты, задающие состояние в зоне,  $u_{nk}$  — модулирующие функции с периодичностью решетки.

Решение возмущенной задачи ищем в виде линейной комбинации функций (12)

$$\psi(\xi^1, \xi^2, \xi^3) = \sum_{n, \mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}^0, \quad (13)$$

где коэффициенты разложения определяются из системы уравнений:

$$\begin{aligned} (E_{n\mathbf{k}}^0 + \epsilon W_{n\mathbf{k}n\mathbf{k}} + \epsilon^2 w'_{n\mathbf{k}n\mathbf{k}} - E) c_{n\mathbf{k}} + \\ + \sum_{n', \mathbf{k}' \neq n, \mathbf{k}} (\epsilon W_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'} + \epsilon^2 w'_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'} ) c_{n'\mathbf{k}'} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Суммирование по  $\mathbf{k}$  означает суммирование по всем возможным  $G^3$  значениям трех коэффициентов  $k_1, k_2, k_3$ .

Матричные элементы  $W_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}$  и  $w_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}$  вычисляются с весовой функцией, равной множителю ортогональности функций нулевого приближения, т. е. единице. Функции  $\psi_{n\mathbf{k}}^0$  нормированы к единице, т. е.

$$\int |\psi_{n\mathbf{k}}^0|^2 d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3 = 1, \quad (15)$$

где интегрирование производится по всей основной области, т. е. по  $G^3$  элементарным ячейкам.

### 3. Оценка матричных элементов возмущения

Согласно выражениям (8) и (12), матричный элемент оператора  $\hat{W}$  имеет вид

$$W_{nk n' k'} = \frac{\hbar^2}{2m} \int u_{nk}^* B_{n' k'} \exp \left[ i \sum_{\alpha=1}^3 (k'_\alpha - k_\alpha) \xi^\alpha \right] d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3. \quad (16)$$

Явное выражение для функции  $B_{n' k'}$  несколько громоздко, но для определения порядка величины  $W_{nk n' k'}$  достаточно заметить, что  $B_{n' k'}$  состоит из членов типа

$$\gamma_{\alpha\beta} u_{n' k'} k'_\alpha k'_\beta, \quad \gamma_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{n' k'}}{\partial \xi^\alpha} k'_\beta, \quad \gamma_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 u_{n' k'}}{\partial \xi^\alpha \partial \xi^\beta},$$

$$\frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \xi^\alpha} \frac{\partial u_{n' k'}}{\partial \xi^\beta} \text{ и } \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \xi^\alpha} u_{n' k'} k'_\beta.$$

Функции  $u_{n' k'}$  имеют периодичность решетки, а функции  $\gamma_{\alpha\beta}$ , равные по порядку величины единице, существенно меняются от ячейки к ячейке. Поэтому дифференцирование  $u_{n' k'}$  и  $\gamma_{\alpha\beta}$  по  $\xi^\alpha$  по порядку величины дает множитель  $1/a$ , где  $a$  — постоянная решетки. Среднее значение  $k'_\alpha$  также имеет порядок величины  $1/a$ . Из условия нормировки (15) имеем  $u_{n' k'} \approx 1/G^{1/2} a^{1/2}$ . Следовательно, каждый из членов, входящих в состав  $B_{n' k'}$ , по порядку величины равен  $(1/a^2) u_{nk} \approx \approx 1/G^{1/2} a^{1/2}$ . Таков же порядок величины и функции  $B_{n' k'}$ , которая состоит из конечного числа членов.

Для оценки интеграла в (16) разобьем его на сумму интегралов по  $G^3$  элементарным ячейкам. В пределах одной элементарной ячейки функции  $\gamma_{\alpha\beta}$  и их производные имеют более или менее определенные значения. Поэтому, если  $u_{nk}$  и  $u_{n' k'}$  близки друг к другу, а множитель  $\exp \left[ i \sum_{\alpha=1}^3 (k'_\alpha - k_\alpha) \xi^\alpha \right]$  близок к единице, интегрирование по элементарной ячейке по порядку величины сводится к умножению на  $a^3$ , и, следовательно, интеграл  $I_l$  по  $l$ -ой элементарной ячейке имеет порядок величины

$$|I_l| \approx \frac{1}{G^3 a^5} a^3 = \frac{1}{G^3 a^2}. \quad (17)$$

В действительности, благодаря множителям  $\exp \left[ i \sum_{\alpha=1}^3 (k'_\alpha - k_\alpha) \xi^\alpha \right]$  и неравенству функций  $u_{nk}$  и  $u_{n' k'}$  величина  $I_l$  несколько меньше и тем меньше, чем больше разности  $k_\alpha - k'_\alpha$ . Все  $I_l$  являются знакопеременными случайными величинами. Как это подробно обсуждалось в [1], на основании теоремы Ляпунова сумма знакопеременных случайных величин подчиняется распределению Гаусса, среднее значение ее равно нулю, а среднее квадратичное пропорционально квадратному корню из числа слагаемых. Поэтому, произведя суммирование по  $G^3$  элементарным ячейкам, получим, что среднее квадратичное матричного элемента  $W_{nk n' k'}$  по порядку величины равно

$$\sqrt{W_{nk n' k'}^2} = \sqrt{G^3} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{G^3 a^2} = \frac{\hbar^2}{2m G^{1/2} a^2} \quad (18)$$

и убывает с ростом разности  $k_\alpha - k'_\alpha$ .

Совершенно таким же путем можно произвести оценку матричного элемента оператора  $\hat{w}$ . Для порядка величины интеграла по элементарной ячейке также справедливо выражение (17). При этом интегралы

по элементарным ячейкам, входящие в состав недиагонального матричного элемента  $w'_{nk n' k'}$ , знакопеременны благодаря наличию множителей  $\exp\left[i \sum_{\alpha=1}^3 (k'_\alpha - k_\alpha) \xi^\alpha\right]$ , и, значит, среднее квадратичное значение их по порядку величины также равно выражению (18).

Наоборот, интегралы, входящие в состав диагонального матричного элемента  $w'_{nk nk}$ , знакопостоянны. Вынося за знак каждого интеграла значения  $\gamma_{\alpha\beta}^2$  в данной элементарной ячейке и учитывая, что

$$\int |u_{nk}|^2 d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3 = \frac{1}{G^3}, \quad \int u_{nk}^* \frac{\partial u_{nk}}{\partial \xi^\alpha} d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3 \approx 0, \quad (19)$$

$$\int u_{nk}^* \frac{\partial^2 u_{nk}}{\partial \xi^{\alpha^2}} d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3 \approx -\frac{1}{G^3 a^2},$$

где интегралы берутся по элементарной ячейке (см. аналогичные оценки в [1]), получаем

$$w'_{nk nk} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{G^3} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l=1}^{G^3} (\gamma_{\alpha\alpha}^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2 + \gamma_{\alpha\gamma}^2)_l \left( \frac{1}{a^2} + k_\alpha^2 \right), \quad (20)$$

где значения функций  $\gamma_{\alpha\beta}$  берутся в  $l$ -ой ячейке. Выполняя суммирование по  $l$ , имеем

$$w'_{nk nk} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 (\overline{\gamma_{\alpha\alpha}^2} + \overline{\gamma_{\alpha\beta}^2} + \overline{\gamma_{\alpha\gamma}^2}) \left( \frac{1}{a^2} + k_\alpha^2 \right). \quad (21)$$

Черта означает среднее по всем ячейкам значение. В случае кубической решетки, очевидно,  $\overline{\gamma_{11}^2} = \overline{\gamma_{22}^2} = \overline{\gamma_{33}^2}$ ;  $\overline{\gamma_{12}^2} = \overline{\gamma_{13}^2} = \overline{\gamma_{23}^2}$ , следовательно,

$$w'_{nk nk} \approx \frac{\hbar^2}{2m} (\overline{\gamma_{\alpha\alpha}^2} + 2\overline{\gamma_{\alpha\beta}^2}) \left( \frac{3}{a^2} + k^2 \right). \quad (22)$$

Наконец, если положить  $\overline{\gamma_{\alpha\alpha}^2} = \overline{\gamma_{\alpha\beta}^2} = 1$ , то

$$w'_{nk nk} \approx \frac{3\hbar^2}{2m} \left( \frac{3}{a^2} + k^2 \right). \quad (23)$$

Сравнивая выражения (18) и (21)–(23) и учитывая неравенство (11), видим, что в уравнении (14) можно пренебречь диагональным элементом  $\varepsilon^2 W'_{nk nk}$  по сравнению с  $\varepsilon^2 w'_{nk nk}$ ; наоборот, недиагональным элементом  $\varepsilon^2 w'_{nk n' k'}$  можно пренебречь по сравнению с  $\varepsilon W_{nk n' k'}$ .

#### 4. Решение по методу относительного вырождения

Если невозмущенная энергия электрона в некоторой зоне, отсчитываемая от нижнего края зоны, пропорциональна  $\Sigma k_\alpha^2$  (изотропное приближение), легко показать, что минимальное расстояние между соседними уровнями в зоне равно

$$\Delta E_{\text{мин}} = 2\pi^2 \hbar^2 / a^2 G^2. \quad (24)$$

Действительно, если, например, фиксировать  $k_1$  и  $k_2$  и придать  $k_3$  соседние значения — нуль и  $\pm 2\pi/aG$ , получим два значения энергии, отличающиеся на величину (24). При этом уровни являются многократно вырожденными, так как их число по порядку величины не превышает  $G^3$ , а общее число состояний электрона в зоне равно  $G^3$ . Если учесть анизотропию, это вырождение частично снимается, так что получаются еще более близкие энергетические уровни.

Сравнивая (18) и (24) и учитывая (11), видим, что недиагональные матричные элементы возмущения больше расстояний между соседними уровнями нулевого приближения, значит, нельзя пользоваться обычной теорией возмущения, а следует вести расчет, как и в одномерном случае, по методу относительного вырождения. Система уравнений нулевого приближения совершенно аналогично (23), I будет иметь вид

$$(E'_k - E) c_k + \varepsilon \sum_{k' \neq k} W_{kk'} c_{k'} = 0, \quad (25)$$

где опущены индексы  $n$  и введено обозначение

$$E'_k = E_k^0 + \varepsilon^2 w'_{kk}. \quad (26)$$

Приравняв нулю определитель системы (25) и разлагая его по формуле Лапласа, получим уравнение, отличающееся от (26), I лишь тем, что суммирование ведется по векторным индексам, пробегающим  $G^3$  значений

$$1 - \varepsilon^2 \sum_k \sum_{k'} \frac{W_{kk'} W_{k'k}}{(E'_k - E)(E'_{k'} - E)} + \varepsilon^3 \sum_k \sum_{k'} \sum_{k''} \frac{W_{kk'} W_{k'k''} W_{k''k}}{(E'_k - E)(E'_{k'} - E)(E'_{k''} - E)} - \dots$$

$$\dots + (-1)^{r+1} \varepsilon^r \sum_k \sum_{k'} \dots \sum_{k^{(r)}} \frac{\prod_{j=1}^r W_{kk^{(j)}}}{\prod_{j=1}^r (E'_{k^{(j)}} - E)} + \dots = 0 \quad (27)$$

Пока  $r \ll G^3$ , число членов суммы, стоящей множителем при  $\varepsilon^r$ , по порядку величины равно  $G^{3r}$ .

Как и в одномерном случае, можно показать, что  $\overline{W_{kk'}} \overline{W_{k'k}} > 0$ .

Для этого разложим оператор  $\hat{W}$  на самосопряженный  $\hat{W}'$  и антисамосопряженный  $\hat{W}''$

$$\hat{W}' = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \gamma_{\alpha\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \xi^{\alpha^2}} + \frac{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}{\partial \xi^\alpha} \frac{\partial}{\partial \xi^\alpha} + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 (\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\gamma\gamma})}{\partial \xi^{\alpha^2}} - \right.$$

$$\left. - (-1)^{\beta+\gamma} \left( \gamma_{\beta\gamma} \frac{\partial^2}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \gamma_{\beta\gamma}}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} \right) \right]; \quad (28)$$

$$\hat{W}'' = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial (\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\gamma\gamma})}{\partial \xi^\alpha} \frac{\partial}{\partial \xi^\alpha} - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 (\gamma_{\alpha\alpha} + \gamma_{\beta\beta} + \gamma_{\gamma\gamma})}{\partial \xi^{\alpha^2}} - \right.$$

$$\left. - (-1)^{\beta+\gamma} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \gamma_{\beta\gamma}}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} + \frac{\partial \gamma_{\beta\gamma}}{\partial \xi^\beta} \frac{\partial}{\partial \xi^\gamma} + \frac{\partial \gamma_{\beta\gamma}}{\partial \xi^\gamma} \frac{\partial}{\partial \xi^\beta} \right) \right]. \quad (29)$$

При суммировании случайных величин складываются их квадраты. Поэтому, поскольку в (29) стоят члены, аналогичные членам выражения (28), но некоторые из них с коэффициентом  $1/2$ , можно заключить, что

$$|\overline{W'_{kk'}}|^2 > |\overline{W''_{kk'}}|^2, \quad (30)$$

а значит,

$$\overline{W_{kk'} W_{k'k}} = |\overline{W'_{kk'}}|^2 - |\overline{W''_{kk'}}|^2 > 0. \quad (31)$$

Следовательно, здесь можно повторить все рассуждения, приведенные в [1]. Если энергия  $E$  лежит вне полосы значений  $E_k$ , то согласно (18) каждый член суммы при  $\varepsilon^r$  в уравнении (27) по порядку величины равен  $G^{-3r/2}$ . При нечетных степенях  $\varepsilon$  все суммы знакопеременны, и среднее квадратичное значение суммы вместе с множителем  $\varepsilon^r$  имеет порядок  $\varepsilon^r$  ( $r > 2$ ), значит, этими суммами можно пренебречь. Наоборот, суммы при четных степенях  $\varepsilon$  имеют знакопостоянные члены числом порядка  $G^{3r}$ , следовательно, эти суммы образуют ряд типа  $1 - \varepsilon^2 G^3 - \varepsilon^4 G^6 - \dots$ . Значит, уравнение (27) не может быть удовлетворено значением  $E$ , лежащим вне зоны  $E_k$ .

Итак, при плавлении кристалла зонная структура энергетических уровней сохраняется, только каждый уровень смещается на величину  $\varepsilon^2 \omega'_{\text{пллк}}$ .

Волновые функции нулевого приближения являются линейными комбинациями всех  $G^3$  функций Блоха, относящихся к данной зоне. Однако в [1] было показано на основании уравнения (25), что в каждом из решений лишь доля, равная  $\varepsilon^2$  всех функций, имеет коэффициенты, существенно отличные от нуля. Эта оценка остается справедливой и здесь. Следовательно, каждая волновая функция нулевого приближения представляет собой пакет приблизительно из  $\varepsilon^2 G^3$  функций Блоха, соответствующих значениям энергий  $E_k$ , близким к  $E$ , но разнообразным значениям коэффициентов  $k_\alpha$ . Однако, как отмечалось выше, матричный элемент возмущения  $W_{kk'}$  убывает с ростом разности  $k_\alpha - k_{\alpha'}$ , поэтому в каждом волновом пакете будут преобладать функции, группирующиеся вокруг определенных значений  $k_1, k_2, k_3$ . Благодаря этому электроны в жидкости описываются не стоячими волнами, а волновыми пакетами, движущимися в определенных направлениях, т. е. имеет место электропроводность.

Неточность составляющей импульса в направлении результирующего движения пакета имеет порядок

$$\Delta p = (\hbar/a)\varepsilon^2, \quad (32)$$

если считать, что в пакет входят  $\varepsilon^2 G$  соседних значений этой составляющей импульса. Из соотношения неточностей тогда получается, что пакет локализован в области размером

$$\Delta \xi = a/\varepsilon^2, \quad (33)$$

т. е. как раз на том отрезке, на котором начинает существенно сказываться нарушение дальнего порядка.

Можно было бы сделать расчет в следующем приближении и учесть взаимодействие между зонами, но при этом не получилось бы ничего нового, по сравнению с одномерной теорией [формулы (32)–(34), I].

В заключение пользуясь случаем выразить искреннюю благодарность А. И. Ансельму и И. М. Шмушкевичу за обсуждение работы.

Ленинградский физико-технический  
институт Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 марта 1954 г.

#### Литература

- [1] А. И. Губанов. ЖЭТФ, 26, 139, 1954.

## ЭНТРОПИЯ СИСТЕМ СО СЛУЧАЙНЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

Р. Л. Стратонович

На основе представления об энтропии как о неопределенности находится количество энтропии, заключающейся в объеме, содержащем случайное число частиц.

Энтропия системы, состоящей из фиксированного числа  $N$  частиц (лишенных внутренних степеней свободы), определяется известной формулой<sup>1</sup>

$$S = - \int p_N \ln p_N d\Omega + \text{const}, \quad (1)$$

где  $p_N$  — плотность распределения вероятностей для изображающей точки в  $6N$ -мерном фазовом пространстве  $\Omega$ . Однако, насколько нам известно, еще не решен вопрос о том, чему равна энтропия в объеме  $V$ , являющемся частью всего доступного частицам пространства. Формулу вида (1) в этом случае применить нельзя, так как само число  $n$  частиц в объеме  $V$  является недетерминированным (случайным). Если положить, например,  $n$  равным математическому ожиданию  $\bar{n}$ , то можно найти энтропию  $S_V$  в объеме  $V$  по формуле, аналогичной (1). Однако  $S_V$  будет энтропией не первоначальной системы, а энтропией объема  $V$  для некоторой другой системы, а именно системы, в которой объем  $V$  окружен непроницаемой перегородкой. Чтобы правильно определить энтропию в объеме  $V$  для первоначальной системы, нужны новые представления, подсказываемые пониманием энтропии как неопределенности.

К предмету настоящей работы можно подойти с другой стороны. Оперирование с плотностью распределения в  $6N$ -мерном пространстве оправдывается при рассмотрении термодинамически равновесных состояний, так как в этом случае  $p_N$  непосредственно выражается формулой Гиббса. При рассмотрении же неравновесных состояний использование  $p_N$  становится чисто формальным, ввиду невозможности аналитически определить закон изменения  $p_N$  во времени. Решение дифференциального уравнения, где число независимых переменных порядка числа Авогадро, понятно, невысказуемо. Чтобы быть в состоянии проводить расчеты неравновесных процессов (громоздкие, может быть, но выполнимые), приходится обращаться к рассмотрению функций распределения. Последние используются, в частности, в работе [1]. Удобнее всего иметь дело с функциями распределения, которые характеризуют локальные статистические свойства, как например, функции, определенные в работе [2]. Вместо функций распределения можно брать также систему функций корреляции распределения, в свою очередь, адекватно описывающих статистическую систему частиц. Последние функции имеют перед функциями распределения следующие преимуще-

<sup>1</sup> Энтропию мы будем записывать в безразмерных единицах, опуская постоянную Больцмана.

ства. При отсутствии корреляций между частицами функция распределения переходит в произведение низших функций распределения. Функция же корреляции распределения при этом обращается в нуль. Для обычных физических систем функция корреляции распределения отлична от нуля лишь тогда, когда ее аргументы достаточно близки друг к другу. Среди функций распределения и функций корреляции распределения важнейшими являются низшие функции. Задаваясь определенной точностью рассмотрения, можно пренебрегать высшими корреляциями, начиная с некоторого порядка  $k$ , зависящего от точности рассмотрения. Но пренебрежение высшими корреляциями означает, что высшие функции распределения берутся в виде произведения низших функций распределения, высшие же функции корреляции распределения полагаются равными нулю. Последнее, разумеется, значительно упрощает рассмотрение. В свете сказанного имеется гораздо больше оснований обрывать ряды, составленные из функций корреляции распределения, чем из функций распределения. Можно сказать, что переход к функциям корреляции распределения (от функций распределения) делает более быстрой сходимость рядов.

Итак, при расчете неравновесных состояний целесообразно (вместо  $p_N$ ) рассматривать функции корреляции распределения и находить их изменение во времени. Вследствие того что они полно описывают физическую систему, по ним можно вычислять все интересующие нас физические параметры системы (плотность, флуктуации, энергию, давление, энтропию и пр.). Таким образом в связи с применением в статистической физике (неравновесных процессов) нового аппарата — функций распределения и функций корреляции распределения возникает вопрос, как выражается энтропия через указанные функции. Этот вопрос и рассматривается в настоящей работе.

Энтропию мы, вместе с Шенноном [3], будем понимать как меру неопределенности („дезинформации“), заключающейся в данной физической системе, или, другими словами, как показатель величины статистического разброса.

Определим энтропию конечной полной совокупности несовместимых событий  $A_1, \dots, A_n$  формулой

$$S = - \sum_{i=1}^n P(A_i) \ln \frac{P(A_i)}{Q(A_i)}, \quad (2a)$$

где  $P(A_i)$  — вероятность события  $A_i$ ;  $Q(A_i)$  — его „объем“.

Введение „объемов“ событий позволяет рассматривать энтропию как характеристику объекта, описываемого вероятностным способом, как характеристику статистического коллектива. Обычной же формулой

$$S = - \sum_{i=1}^n P(A_i) \ln P(A_i)$$

(см. [3]) энтропия сопоставляется выбранной системе несовместимых событий и меняется при переходе к другой полной системе несовместимых событий, даже при сохранении самого объекта (включая его вероятностные характеристики) неизменным.

Величина „объемов“ событий выводится из существа рассматриваемого физического объекта. Например, если рассматривается правильная игральная кость, то „объем“ события, заключающегося в выпадении четного числа, в три раза больше, чем „объем“ выпадения единицы. С другим, не столь тривиальным примером, читатель ознакомится в дальнейшем.



В общем случае, включающем непрерывные распределения, энтропия определяется формулой

$$S = - \lim_{Q(A_i) \rightarrow \min} \sum_i P(A_i) \ln \frac{P(A_i)}{Q(A_i)}. \quad (2)$$

Здесь суммирование производится по несовместимым событиям, образующим в сумме достоверное событие; предельный переход соответствует максимально-возможному дроблению событий.

Если применить (2) к системе частиц, состояние которой изображается случайной точкой  $M$  в фазовом пространстве  $\Omega$ , то будем иметь

$$S = - \int p_N(M) \ln \frac{p_N(M)}{q_N(M)} d\Omega_M. \quad (3)$$

Здесь  $p_N$  — плотность вероятности для точки  $M$  в  $\Omega$ ,  $q_N$  — плотность „объема“ в пространстве  $\Omega$ . Отсюда, принимая во внимание третий закон термодинамики вместе с принципом неопределенности квантовой механики, можно прийти, как показано в другой работе, к выводу, что в пространстве канонически сопряженных переменных

$$S = - \int p_N \ln (h^{3N} p_N) d\Omega. \quad (4)$$

Тем самым аддитивная постоянная формулы (1) определена через постоянную Планка  $h$ . Согласно идее вывода, формула (4) справедлива как для равновесных, так и для неравновесных распределений.

Мы будем интересоваться, как меняется энтропия, если увеличивать (или уменьшать)  $N$  без изменения локальной статистической структуры (при пропорциональном изменении объема  $V$ ). Для подобных исследований целесообразно разложить энтропию (дезинформацию)  $S$  на две части — на конфигурационную и обменную дезинформации:

$$S = S_k + S_o. \quad (5)$$

Обменная дезинформация  $S_o$  соответствует неопределенности, возникающей в результате возможности обмена между частицами при фиксации всех  $N$  точек, в которых выпадают частицы (какие бы то ни было). Является неопределенным, какое распределение частиц по точкам осуществляется из  $N!$  различных возможных перестановок. Каждому распределению, очевидно, следует приписать одинаковую вероятность и одинаковый „объем“. Поэтому вероятность каждого распределения равна  $1/N!$ . Обозначая „объем“ каждого распределения через  $Q_1$ , будем иметь согласно (2)

$$S_o = \ln N! + \ln Q_1.$$

Обменная дезинформация должна отсутствовать (равняться нулю), когда имеется всего одна частица ( $N=1$ ). Из этого условия определяем

$$Q_1 = 1,$$

вследствие чего

$$S_o = \ln N! \quad (6)$$

Соответственно этому конфигурационная энтропия равна

$$S_k = - \int p_N \ln (N! h^{3N} p_N) d\Omega. \quad (7)$$

Рассмотрим так называемый парадокс Гиббса, заключающийся в том, что при разделении (хотя бы умозрительном) одного объема на

несколько частей сумма энтропий частных объемов не равна энтропии совокупного объема. Например, если разделить объем  $V_1$  на два равных объема  $V_2 = V_1/2$ , то энтропия общего объема будет превосходить сумму энтропий половинных объемов на  $N_1 \ln 2$ , т. е.

$$S(V_1) - 2S(V_2) = (R/k) n_1 \ln 2, \quad (8)$$

где  $n_1$  — число граммолекул вещества в объеме  $V_1$ ;  $N_1 = (R/k) n_1$  — число молекул в том же объеме.

Разрешение этого парадокса легко получить, принимая во внимание, что энтропия, фигурирующая в (8), есть сумма обменной и конфигурационной энтропий. Парадокс Гиббса обязан именно обменной части. В самом деле, учитывая (6) и применяя формулу Стирлинга, имеем

$$\begin{aligned} S_o(V_1) &= \ln N_1! \approx N_1 (\ln N_1 - 1); \\ S_o(V_2) &= \ln \left(\frac{N_1}{2}\right)! \approx \frac{N_1}{2} \left(\ln \frac{N_1}{2} - 1\right), \end{aligned}$$

откуда

$$S_o(V_1) - 2S_o(V_2) \approx N_1 \ln 2.$$

Следовательно, для конфигурационной энтропии, описывающей статистическую структуру без индивидуализации молекул, парадокс Гиббса не имеет места и

$$S_k(V_1) \approx 2S_k(V_2).$$

Согласно принципу неразличимости частиц квантовой механики нельзя требовать знания индивидуальности частиц, занимающих заданные положения (состояния), поэтому неопределенность распределения частиц по заданным состояниям вовсе не является действительной неопределенностью. Существующая же в действительности неопределенность — это неопределенность в положении (состоянии) неиндивидуализованных частиц, т. е. конфигурационная дезинформация.

Таким образом принцип неразличимости частиц предписывает ограничиться рассмотрением только конфигурационной дезинформации, что снимает парадокс Гиббса. В дальнейшем мы будем рассматривать лишь конфигурационную энтропию, опуская, однако, ради простоты индекс „к“. Конфигурационная энтропия, в свою очередь, является не вполне аддитивной (о чем будет речь ниже), но эта неаддитивность, возникающая вследствие статистической корреляции, совершенно другой природы, чем неаддитивность обменной энтропии.

Возвратимся к выражению (7). Обозначим через  $B$  событие, заключающееся в том, что первая из  $N$ -частиц попадает в элемент объема  $d\omega_1$  6-мерного фазового пространства канонических переменных, расположенный вблизи точки  $L_1$ ; в то же время вторая частица попадает в элемент  $d\omega_2$ , третья — в  $d\omega_3$  и т. д. Вероятность события  $B$

$$dP_N = p_N(L_1, \dots, L_N) d\omega_1 \dots d\omega_N. \quad (9)$$

Так как формулы (2), (3) имеют универсальное значение, то событие  $B$  имеет конфигурационный „объем“, равный

$$dQ_N = q_k d\omega_1 \dots d\omega_N. \quad (10)$$

Здесь, как это следует из сравнения выражений (3) и (7),

$$q_k = \frac{1}{N!} h^{-3N} \quad (11)$$

— плотность конфигурационного „объема“.

Суммируя элементарные события указанного типа, мы можем вычислить конфигурационный „объем“ события, состоящего в попадании в область  $W$  пространства  $\omega$  именно  $N$  частиц. Он равен<sup>2</sup>

$$Q_W(N) = \int_W \dots \int_W q_N d\omega_1 \dots d\omega_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{W}{h^3} \right)^N. \quad (12)$$

Отметим, что „объем“ события, заключающегося в попадании внутрь области  $W$  любого числа частиц, выражается формулой

$$Q_W = \sum_{N=0}^{\infty} Q_W(N) = \exp \{W/h^3\}, \quad (13)$$

откуда следует, что при сложении геометрических объемов абстрактные „объемы“ соответствующих достоверных событий перемножаются.

Перейдем от  $p_N$  к рассмотрению функций  $e_N(L_1, \dots, L_N)$  ( $N = 1, 2, \dots$ ), которые определяют вероятность

$$dP_N = e_N(L_1, \dots, L_N) d\omega_1, \dots, d\omega_N \quad (14)$$

того события (обозначим его  $C$ ), что какая-либо (любая) частица окажется в элементе  $d\omega_1$ , и в то же время какая-либо другая частица окажется в элементе  $d\omega_2$  и т. д. при условии, что всего в  $W$  выпадает именно  $N$  частиц. Как нетрудно убедиться, указанные функции выражаются через функции, фигурирующие в (9), следующим образом

$$e_N(L_1, \dots, L_N) = \sum p_N(L_{\alpha_1}, \dots, L_{\alpha_N}), \quad (15)$$

где суммирование распространяется на всевозможные  $(N!)$  перестановки аргументов функции  $p_N$ . Когда  $p_N$  симметрична, (15) переходит в равенство

$$e_N = N! p_N. \quad (15a)$$

Аналогичным образом получаем, что „объем“ события  $C$  равен

$$dQ_N = h^{-3N} d\omega_1, \dots, d\omega_N. \quad (16)$$

Рассмотрим, как нужно суммировать события типа  $C$ , чтобы получить событие  $A_N$ , заключающееся в выпадении внутри  $W$  именно  $N$  частиц. Если мы перенумеруем частицы по величине какой-либо координаты  $x$  (из шести координат, подразумеваемых под  $L$ ), то для получения события  $A_N$  мы должны производить суммирование событий типа  $C$ , подчиненных условию  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N$ , чтобы избежать повторяемости элементарных событий. Соответственно этому

$$P_W(N) = \int \dots \int_{x_1 \leq \dots \leq x_N} e_N(L_1, \dots, L_N) d\omega_1 \dots d\omega_N.$$

Если снять упорядочение по координате  $x$ , то мы в силу симметрии функции  $e_N$  получим в  $N!$  раз большую величину. Отсюда следует, что

$$P_W(N) = \frac{1}{N!} \int_W \dots \int_W e_N(L_1, \dots, L_N) d\omega_1 \dots d\omega_N, \quad (17)$$

Выписанные нами равенства справедливы в общем случае, когда число частиц  $N$  в объеме  $W$  является случайным. События  $A_N$  можно представлять себе как сумму событий типа  $B$  или типа  $C$ . В обоих

<sup>2</sup> Объем области мы обозначаем той же буквой, что и самую область.

случаях мы получим, конечно, одинаковые значения вероятности  $P_W(N)$ , „объема“  $Q_W(N)$  и энтропии.

Согласно (2), чтобы перейти от предварительной формулы для энтропии

$$S_W = - \sum_N P_W(N) \ln \frac{P_W(N)}{Q_W(N)}$$

к точной формуле, нужно совершить предельный переход к элементарным событиям (типа  $B$  или типа  $C$ ), т. е.

$$S_W = - \sum_N \int dP_N \ln \frac{dP_N}{dQ_N}.$$

Подставляя сюда (9), (10), (11) или (14), (16), получим

$$S_W = - \sum_{N=0}^{\infty} \int_W \dots \int_W p_N \ln (N! h^{3N} p_N) d\omega_1 \dots d\omega_N \quad (18)$$

или

$$S_W = - \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_W \dots \int_W e_N \ln (h^{3N} e_N) d\omega_1 \dots d\omega_N. \quad (18')$$

Полученное выражение переходит в (7), когда число  $N$  является детерминированным. В этом случае отлична от нуля только одна функция  $p_N$  и  $e_N$ .

Обычно интересуются энтропией, заключенной внутри определенной, имеющей объем  $V$  области трехмерного конфигурационного пространства (которое мы обозначим  $\omega^*$ ) с координатами  $q_1, q_2, q_3$ . Соответственно этому область  $W$  будет иметь проекцию  $V$  на пространство  $\omega^*$  и простирается до бесконечности в пространстве импульсов:

$$-\infty < p_1, p_2, p_3 < \infty.$$

Рассмотрим тот частный случай, когда распределение по импульсам статистически не связано с распределением по координатам, так что

$$e_N = e_N^*(q_1^1, \dots, q_3^N) \varphi(p_1^1, p_2^1, p_3^1) \dots \varphi(p_1^N, p_2^N, p_3^N), \quad (19)$$

где  $\varphi(p_1, p_2, p_3)$  — функция распределения по импульсам для одной частицы;  $e_N^*$  — функция, имеющая тот же смысл, что и  $e_N$ , но относящаяся к трехмерному пространству  $\omega^*$ . Для того чтобы была полная тождественность формул для обеих функций, в частности, чтобы вероятность выпадения в  $V$  именно  $N$  частиц находилась по формуле:

$$P_V^*(N) = \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e_N^* d\omega_1^* \dots d\omega_N^* = P_W(N), \quad (20)$$

аналогичной (17), нужно нормировать  $\varphi(p_1, p_2, p_3)$  на единицу.

Подставляя (19) в (18) и учитывая (20), а также условие нормировки, получаем

$$S_W = S_q + \bar{N} S_1, \quad (21)$$

где  $\bar{N}$  — среднее значение числа  $N$ ;

$$S_1 = \iiint \varphi(p_1, p_2, p_3) \ln [h^3 \varphi(p_1, p_2, p_3)] dp_1 dp_2 dp_3, \quad (22)$$

$$S_q = - \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e_N^* \ln e_N^* d\omega_1^* \dots d\omega_N^*. \quad (23)$$

Выражение (23) имеет тот же вид, что и выражение (18) (если не принимать во внимание аддитивную постоянную). Мы займемся его рассмотрением, опуская в целях простоты звездочку и помня, что аналогичные выкладки могут быть проделаны непосредственно для (18).

Функции  $e_N$  не являются локальными характеристиками распределения частиц, так как зависят от выбранного объема  $V$ . Однако их можно выразить через функции распределения или функции корреляции распределения, которые уже описывают именно локальные статистические свойства. Каждая функция распределения  $f_N(M_1, \dots, M_N)$  ( $M$  — точка в пространстве  $\omega$ ) определяется аналогично (14) с той лишь разницей, что отбрасывается условие относительно попадания в  $V$  именно  $N$  частиц. Следуя методам, примененным в [2], можно получить

$$e_N(M_1, \dots, M_N) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \int_V \dots \int_V f_{N+s}(M_1, \dots, M_{N+s}) d\omega_{N+1} \dots d\omega_{N+s}. \quad (24)$$

Таким образом, зная функции распределения, статистически полно описывающие систему частиц, мы можем по формулам (23), (24) вычислить энтропию любой области  $V$ . Как было указано во введении, вместо функций распределения удобнее рассматривать функции корреляции распределения  $g_N$  ( $N=1, 2, \dots$ ), определяемые равенством

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\alpha_i} f_n(M_{\alpha_1}, \dots, M_{\alpha_n}) z_{\alpha_1} \dots z_{\alpha_n} = \\ & = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\alpha_i} g_n(M_{\alpha_1}, \dots, M_{\alpha_n}) z_{\alpha_1} \dots z_{\alpha_n} \right\}, \end{aligned} \quad (25)$$

где  $z_{\alpha}$  — произвольные числа;  $f_0 = 1$ . Отсюда, придавая  $z_{\alpha}$  нужные значения, можно получить

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\alpha_i} e_k(M_{\alpha_1}, \dots, M_{\alpha_k}) z_{\alpha_1} \dots z_{\alpha_k} = \\ & = \exp \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\alpha_i} h_k(M_{\alpha_1}, \dots, M_{\alpha_k}) z_{\alpha_1} \dots z_{\alpha_k} \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь

$$h_k(M_1, \dots, M_k) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \int_V \dots \int_V g_{k+s}(M_1, \dots, M_{k+s}) d\omega_{k+1} \dots d\omega_{k+s}; \quad (27)$$

$e_k(M_1, \dots, M_k)$  — выражаются формулой (24).

Равенство (26) отличается по форме от (25) лишь тем, что в экспоненте присутствует член  $h_0$ . Поэтому, положив

$$e_k = e_k^0 e^{h_0}, \quad (28)$$

мы получим для функций  $e_h^0$  и  $h_h$  формулу, вполне аналогичную (25). Подобное равенство (которое встречается также в теории случайных функций, связывая моментные функции с корреляционными) дает всегда одинаковые формулы связи:

$$\begin{aligned} e_1^0(M_1) &= h_1(M_1); \\ e_2^0(M_1, M_2) &= h_2(M_1, M_2) + h_1(M_1)h_1(M_2); \\ &\dots\dots\dots \\ e_h^0(M_1, \dots, M_h) &= \sum_{n_1+2n_2+\dots=h} \mathbf{S} \frac{h!}{n_1! n_2! (2!)^{n_2} \dots} h_1^{(n_1)} h_2^{(n_2)} \dots, \end{aligned} \quad (29)$$

где

$$h_i^{(n)} = \overbrace{h_i h_i \dots h_i}^{n \text{ раз}}.$$

Символом  $\mathbf{S}$  обозначено суммирование по всевозможным перестановкам аргументов ( $M$ ) функций  $h_i$ , дающим не совпадающие тождественно результаты. Число подобных перестановок указано снизу в скобках (при подсчете их следует учитывать симметрию функций  $h_i$ ).

Если известны функции корреляции распределения, то, последовательно применяя формулы (27), (29) и подставляя последние в выражение

$$S = -h_0 - e^{h_0} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V e_N^0 \ln e_N^0 d\omega_1 \dots d\omega_N, \quad (30)$$

следующее из (23), (28), мы сможем вычислить энтропию объема  $V$ .

Перейдем к рассмотрению важного частного случая, когда корреляции между частицами имеют место только на достаточно близких расстояниях. Если расстояния между рассматриваемыми точками много больше  $r$  — некоторого расстояния корреляции, — то выпадения частиц в этих точках мы предполагаем статистически независимыми. Очевидно, именно такое положение дел имеет место в физических системах (например, в газах), причем  $r$  — порядка радиуса действия межмолекулярных сил.

Сделаем еще одно предположение: будем считать нашу систему однородной. Это предположение менее принципиально, отказ от него (при условии, что неоднородности мало меняются на расстояниях  $r$ ) лишь несколько усложнил бы формулы. Для указанной системы частиц  $g_n(M_1, \dots, M_n)$  заметно отлична от нуля лишь при сближении всех точек  $M_1, M_2, \dots, M_n$  на расстояние порядка  $r$ , т. е. при

$$|M_1 - M_i| \leq r \quad (i = 2, \dots, n).$$

Отсюда следует, что (при достаточно быстром исчезновении  $g_n$  с возрастанием  $|M_i - M_j|$ ) интеграл

$$\int_V \dots \int_V g_n(M_1, \dots, M_n) d\omega_1 \dots d\omega_n$$

по области  $V$ , линейные размеры  $D$  которой много больше, чем  $r$ , приблизительно пропорционален объему  $V$ , т. е.

$$\int_V \dots \int_V g_n(M_1, \dots, M_n) d\omega_1 \dots d\omega_n = G_n V \left[ 1 + O\left(\frac{r}{D}\right) \right], \quad (31)$$

где

$$G_n = \int_V \dots \int_V g_n(M_1, M_2, \dots, M_n) d\omega_2 \dots d\omega_n$$

(точка  $M_1$  фиксирована, но находится внутри  $V$ ).

В то же время вследствие (27), (31)

$$\int_V \dots \int_V h_n(M_1, \dots, M_n) d\omega_1 \dots d\omega_n \approx H_n V. \quad (32)$$

Здесь

$$H_n = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} G_{n+s}. \quad (33)$$

Займемся последовательным рассмотрением членов суммы по  $N$  в правой части равенства (30). Член, соответствующий  $N=0$ , равен нулю. Второй член, который соответствует  $N=1$ , пропорционален  $V$ :

$$\int_V e_1^0 \ln e_1^0 d\omega = R_1 V, \quad (34)$$

где, вследствие (29),

$$R_1 = h_1 \ln h_1.$$

Рассмотрим следующий член. Согласно (29) везде, кроме гиперслоя, для которого  $|M_1 - M_2| \leq r$ , справедливы равенства

$$\begin{aligned} e_2^0(M_1, M_2) &= h_1(M_1) h_1(M_2) = h_1^{(2)}; \\ \ln e_2^0(M_1, M_2) &= \ln h_1(M_1) + \ln h_1(M_2) = (2) \ln h_1; \\ e_2^0 \ln e_2^0 &= (2) h_1^{(2)} \ln h_1 \quad (|M_1 - M_2| \gg r). \end{aligned} \quad (35)$$

Сокращения, подобные использованным здесь, мы будем применять в дальнейшем. Несправедливость равенств (35) в слое  $|M_1 - M_2| \leq r$  приводит при интегрировании  $e_2^0 \ln e_2^0$  к появлению добавочного (по сравнению с интегралом от  $(2) h_1^{(2)} \ln h_1$ ) члена, пропорционального  $V$ . Поэтому

$$\int_V \int_V e_2^0 \ln e_2^0 d\omega_1 d\omega_2 = 2h_1 R_1 V^2 + R_2 V, \quad (36)$$

где через  $R_2$  обозначен соответствующий коэффициент пропорциональности.

Рассмотрим член, соответствующий  $N=3$ . Когда все три точки  $M_1, M_2, M_3$  далеки друг от друга (число одиночных точек  $n_1=3$ ), то

$$\begin{aligned} e_3^0 &= e_1^{(3)}; \\ e_3^0 \ln e_3^0 &= (3) e_1^{(3)} \ln e_1^0. \end{aligned} \quad (37)$$

Вследствие этого интеграл от  $e_3^0 \ln e_3^0$  будет содержать член, равный

$$3h_1^2 R_1 V^3.$$

Имеются три следующих гиперслоя: 1) точки  $M_1$  и  $M_2$  сближены,  $M_3$  остается удаленной; 2)  $M_1$  и  $M_3$  близки,  $M_2$  удалена от них; 3)  $M_2$  и  $M_3$  близки,  $M_1$  удалена. Эти слои характеризуются тем, что число одиночных точек  $n_1=1$ , число пар точек  $n_2=1$ . Для них

$$\begin{aligned} e_3^0 &= e_1^0 e_2^0; \\ e_3^0 \ln e_3^0 &= e_1^0 e_2^0 \ln e_1^0 + e_1^0 e_2^0 \ln e_2^0. \end{aligned} \quad (38)$$

В указанных слоях наблюдается некоторое превышение (38) над (37), которое равно

$$\begin{aligned} & e_1^0 e_2^0 \ln e_1^0 + e_1^0 e_2^0 \ln e_2^0 - (3) e_1^{(3)} \ln e_1^0 = \\ & = e_1^0 [e_2^0 - e_1^{(2)}] \ln e_1^0 + e_1^0 [e_2^0 \ln e_2^0 - e_1^{(2)} \ln e_1^{(2)}]. \end{aligned} \quad (39)$$

Но в силу (29)

$$e_2^0 - e_1^{(2)} = h_2;$$

превышение же

$$e_2^0 \ln e_2^0 - e_1^{(2)} \ln e_1^{(2)}$$

является как раз тем превышением, которое давало в (36) добавку  $R_2 V$ . Учитывая это, а также (32), получаем, что интеграл от (39) равен

$$(H_2 V)(R_1 V) + (h_1 V)(R_2 V).$$

Найденное выражение следует утроить, имея в виду, что существуют три гиперслоя указанного типа.

Наконец, вследствие того, что (38) несправедливо в гиперслое, в котором все три точки сближены ( $n_1 = 0$ ,  $n_2 = 0$  число групп по три точки  $n_3 = 1$ ), следует ввести добавочный член, пропорциональный  $V$ , с коэффициентом, который мы обозначим через  $R_3$ . В итоге будем иметь

$$\iiint e_3^0 \ln e_3^0 d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 = 3h_1^3 R_1 V^3 + 3H_2 R_1 V^2 + 3h_1 R_2 V^2 + R_3 V. \quad (40)$$

Аналогичный метод может быть применен при рассмотрении интеграла от  $e_4^0 \ln e_4^0$  (и высших интегралов).

Если та область, в которой все точки удалены друг от друга, приносит в этот интеграл член  $4h_1^3 R_1 V^4$ , то слои, соответствующие сближенным точкам, вносят добавки, пропорциональные  $V^3$  и  $V^2$ . Эти добавки, имеющие ту же природу, что и добавки  $R_2 V$ ,  $R_3 V$ , выражаются через последние. Наконец, остается еще добавить член  $R_4 V$ , пропорциональный объему в первой степени, не выражающийся через  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $h_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ .

Проведем подобное рассмотрение для общего интеграла указанного вида — интеграла от  $e_k^0 \ln e_k^0$ . Выберем гиперслой, определяемый совокупностью чисел  $n_1, n_2, \dots$ . Последние имеют тот же смысл, что и ранее ( $n_i$  — число групп по  $i$  сближенным точкам), поэтому  $\sum i n_i = k$ . Для этого слоя

$$e_k^0 = e_1^{(n_1)} e_2^{(n_2)} \dots e_h^{(n_h)};$$

$$e_k^0 \ln e_k^0 = (n_1) e_1^{(n_1)} e_2^{(n_2)} \dots \ln e_1^0 + (n_2) e_1^{(n_1)} e_2^{(n_2)} \dots \ln e_2^0 + \dots$$

Указанному слою при вычислении интеграла будет соответствовать член

$$[n_1 h_1^{n_1-1} H_2^{n_1} \dots R_1 + n_2 h_1^{n_1} H_2^{n_1-1} \dots R_2 + \dots] V^{n_1+n_2+\dots}$$

Число подобных слоев, имеющих ту же структуру (ту же совокупность чисел  $n_1, n_2, \dots$ ), равно

$$\frac{k!}{n_1! n_2! (2!)^{n_2} \dots n_h! (k!)^{n_h}}.$$

Следовательно, производа суммирование по различным слоям, будем иметь



$$\int_V \dots \int_V e_k^0 \ln e_k^0 d\omega_1 \dots d\omega_k =$$

$$= \sum_{n_1+2n_2+\dots=k} \frac{k! V^{n_1+n_2+\dots}}{n_1! n_2! (2!)^{n_2} \dots} \sum_j n_j R_j H_j^{n_j-1} \prod_{i \neq j} H_i^{n_i}, \quad (41)$$

где  $H_1 = h_1$ .

Если произвести суммирование (41) по  $k = 0, 1, 2, \dots$ , то отпадет ограничение  $n_1 + 2n_2 + \dots = k$ . Обозначая

$$v_i = \begin{cases} n_i, & i \neq j; \\ n_j - 1, & i = j, \end{cases}$$

будем иметь, меняя порядок суммирования

$$\sum_{h=0}^{\infty} \frac{1}{h!} \int \dots \int e_k^0 \ln e_k^0 d\omega_1 \dots d\omega_k = V \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} R_j \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{v_i=0}^{\infty} \frac{1}{v_i!} \left( \frac{H_i V}{i!} \right)^{v_i} =$$

$$= V \left( \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} R_j \right) \exp \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} H_i V \right\}. \quad (42)$$

Подставляя полученное выражение в (30) и учитывая, что сумма в экспоненте исчезает:

$$h_0 + V \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} H_i = V \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{i! s!} G_{i+s} = 0,$$

вследствие (27), (33), и того, что

$$\sum_{i+s=r} \frac{(-1)^s}{i! s!} = \frac{1}{(i+s)!} (1-1)^{i+s} = 0,$$

получим в результате

$$S = -h_0 - V \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} R_j = -V \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} [R_j + (-1)^j G_j] \quad (G_1 = g_1). \quad (43)$$

Найденная формула, при выводе которой использовались равенства типа (32), имеющие погрешность порядка  $r/D$ , справедлива для достаточно больших областей  $V$ , когда  $D \gg r$ . Для больших объемов, следовательно, имеет место аддитивность энтропии. Если же размеры областей сравнимы с расстоянием корреляции, то аддитивность не имеет места. Аналогично, энергию системы взаимодействующих частиц можно считать аддитивной лишь для таких областей, линейные размеры которых значительно больше радиуса действия межмолекулярных сил, иначе существенную часть будет составлять энергия взаимодействия областей. Неаддитивность энтропии имеет своим источником наличие корреляции между частицами различных областей. Когда объемы велики ( $D \gg r$ ), то коррелированность, имеющая место преимущественно вблизи границ областей, очень незначительна по сравнению с общей массой некоррелированности, и в той степени, в какой коррелированностью можно пренебречь, выступает аддитивность энтропии. Энтропия становится пропорциональной объему. Плотность энтропии (о которой можно говорить для достаточно больших объемов), согласно (43), равна

$$s = \frac{S}{V} = - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} [R_j + (-1)^j G_j]. \quad (44)$$

Строго аддитивна энтропия лишь в случае пуассоновского закона распределения, соответствующего отсутствию всяких корреляций. В этом случае, если  $\beta$  — плотность частиц, то

$$G_1 = \beta; \quad G_2 = G_3 = \dots = 0; \quad R_1 = \beta \ln \beta; \quad R_2 = R_3 = \dots = 0;$$

поэтому в силу (44)

$$s = \beta(1 - \ln \beta). \quad (45)$$

Эту формулу можно, впрочем, получить другими способами, например, пользуясь выражением (23).

Закон Пуассона соответствует совершенно некоррелированным частицам и является поэтому экстремальным. Ему соответствует максимальная плотность энтропии при заданной плотности частиц  $g_1$ . Если класс сравнимых распределений ограничить фиксированием плотности энергии, то в качестве экстремального распределения будет выступать, конечно, уже не закон Пуассона. Для непуассоновского распределения наиболее важными корреляциями являются парные корреляции, описываемые функцией  $g_2(M_1, M_2)$ . Найдем в качестве примера выражение энтропии для того случая, когда тройные и высшие корреляции отсутствуют, т. е. когда  $g_3 = g_4 = \dots = 0$ . В этом случае, согласно (27),

$$\begin{aligned} h_1 &= g_1 - G_2; \quad h_2 = g_2; \quad h_3 = h_4 = \dots = 0; \quad H_2 = G_2; \\ H_3 &= \dots = 0; \quad G_2 = \int_{\omega_2} g_2(M_1, M_2) d\omega_2, \end{aligned} \quad (46)$$

где точка  $M_1$  фиксирована.

Метод вычисления величин  $R_1, R_2, R_3, \dots$  следует из способа их определения. Из (36) получаем

$$R_2 = \frac{1}{V} \iint_V \left[ g_2 \ln(h_1^2 + g_2) + h_1^2 \ln\left(1 + \frac{g_2}{h_1^2}\right) \right] d\omega_1 d\omega_2.$$

Зафиксировав точку  $M_1$ , понизим число интегралов, нужных для определения  $R_2$ :

$$R_2 = \int_{\omega_2} \left[ g_2 \ln(h_1^2 + g_2) + h_1^2 \ln\left(1 + \frac{g_2}{h_1^2}\right) \right] d\omega_2, \quad (47)$$

где  $g_2 = g_2(M_1, M_2)$ . Соответствующие выкладки для  $R_3$  приводят к интегралу

$$\begin{aligned} R_3 &= h_1 \int_{\omega_2} \int_{\omega_3} \left\{ g_2^{12} \ln \frac{A}{h_1^2 + g_2^{12}} + g_2^{23} \ln \frac{A}{h_1^2 + g_2^{23}} + g_2^{31} \ln \frac{A}{h_1^2 + g_2^{31}} + \right. \\ &\quad \left. + h_1^2 \ln \frac{h_1^4 A}{(h_1^2 + g_2^{12})(h_1^2 + g_2^{23})(h_1^2 + g_2^{31})} \right\} d\omega_2 d\omega_3, \end{aligned} \quad (48)$$

где

$$A = h_1^2 + g_2^{12} + g_2^{23} + g_2^{31};$$

$$g_2^{12} = g_2(M_1, M_2); \quad g_2^{23} = g_2(M_2, M_3); \quad g_2^{31} = g_2(M_3, M_1).$$

Легко убедиться, что подинтегральное выражение обращается в нуль при нарушении близости всех трех точек. В самом деле, при этом два расстояния из трех:  $|M_1 - M_2|$ ,  $|M_2 - M_3|$ ,  $|M_3 - M_1|$  становятся большими (по сравнению с  $r$ ), поэтому две величины из  $g_2^{12}$ ,

$g_2^{23}, g_2^{31}$  обращаются в нуль, что приводит к исчезновению всего под-интегрального выражения и, следовательно, к сходимости интеграла. Аналогичное явление имеет место для  $R_4, R_5, \dots$

Плотность энтропии равна

$$s = g_1 - \frac{1}{2} G_2 - h_1 \ln h_1 - \frac{1}{2} R_2 - \frac{1}{6} R_3 - \dots,$$

где соответствующие величины определены формулами (46), (47), (48). В частных случаях между  $g_1, g_2$  и  $G_2$  могут существовать соотношения малости, которыми можно воспользоваться для облегчения вычислений по указанным формулам.

Результаты настоящей работы можно распространить на те случаи, когда частицы (молекулы) обладают внутренними степенями свободы.

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
19 января 1954 г.

### Литература

- [1] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, ГИТТЛ, 1946. — [2] П. И. Кузнецов, Р. Л. Стратонович и В. И. Тихонов. Журн. техн. физ., 24, 103, 1954. — [3] Теория передачи электрических сигналов при наличии помех. Сб. перев. под ред. Н. А. Железнова, ИИЛ, М., 1953.
-

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СКОРОСТЯМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В. М. Файн

Найдена функция распределения электронов по скоростям в присутствии переменного электрического поля и постоянного магнитного поля. Рассмотрены два случая: 1) электрическое поле гармонически зависит от времени; 2) электрическое поле модулировано по амплитуде.

### 1. Введение

Задача о нахождении функции распределения электронов по скоростям при упругих столкновениях электронов с атомами газа решалась рядом авторов [1-5]. Основной работой по этому вопросу является работа Давыдова [1]. В этой работе получена функция распределения электронов в присутствии постоянных электрического и магнитного полей. В работе [3] рассматривалось действие переменного электрического поля. Влияние постоянного магнитного поля в присутствии переменного электрического поля рассматривалось в работе [6]. Однако там не учитывалось действие компоненты электрического поля, параллельной направлению магнитного поля.

В указанных работах не учитывалось влияние столкновений электронов между собой. Между тем учет влияния междуэлектронных столкновений необходим, как показано в [6], для постоянного электрического поля, если концентрация электронов велика.

В разделе 2 мы дадим вывод функции распределения электронов по скоростям в присутствии электрического поля, гармонически зависящего от времени, и постоянного магнитного поля.

В разделе 3 мы рассмотрим действие модулированного по амплитуде электрического поля.

### 2. Распределение электронов в присутствии гармонического электрического поля и постоянного магнитного поля

Кинетическое уравнение в предположении пространственной однородности газа имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + a \nabla_v f = \frac{\delta}{\delta t} f, \quad (1)$$

где  $f(v, t)$  — функция распределения электронов по скоростям,  $a$  — ускорение, сообщаемое полем электронам,  $\partial f / \partial t$  означает скорость изменения функции распределения из-за наличия поля,  $(\delta / \delta t) f$  — из-за столкновений электронов с атомами газа (влияние столкновений электронов между собой не учитываем)<sup>1</sup>,  $\nabla_v$  — градиент в пространстве

<sup>1</sup> Влияние междуэлектронных столкновений несущественно в случае не очень больших концентраций электронов и больших частот поля [6, 8].

скоростей. В нашем случае

$$\mathbf{a} = \frac{e}{m} E_0 \Theta + \frac{e}{mc} [\mathbf{vH}] \equiv \vec{\Gamma} \Theta + \frac{e}{mc} [\mathbf{vH}], \quad (2)$$

где  $E_0$  — амплитуда электрического поля,  $\Theta = \cos \omega t$ ,  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля.

Решение уравнения (1), как обычно, ищем в виде ряда по полиномам Лежандра. Ограничиваясь первыми двумя членами, положим

$$f(\mathbf{v}, t) = f_0(v, t) + \mathbf{v} \mathbf{f}'(v, t). \quad (3)$$

Разложим  $\mathbf{f}'$  по трем взаимно перпендикулярным направлениям:

$$\mathbf{f}' = \vec{\Gamma}_\perp \varphi + [\mathbf{H} \vec{\Gamma}] \psi + \vec{\Gamma}_\parallel \xi, \quad (4)$$

где  $\vec{\Gamma}_\perp$  и  $\vec{\Gamma}_\parallel$  — компоненты  $\vec{\Gamma}$ , соответственно перпендикулярная и параллельная магнитному полю  $\mathbf{H}$ . В случае упругих соударений [1]:

$$\frac{\delta}{\delta t} f_0 = \frac{1}{v^2} \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^4 f_0}{l} \right) + \frac{kT}{M v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^3}{l} \frac{\partial f_0}{\partial v} \right), \quad (5)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} \mathbf{v} \mathbf{f}' = -\mathbf{v} \frac{v}{l} \mathbf{f}', \quad (5')$$

где  $l$  — длина свободного пробега электронов,  $M$  — масса атомов газа. Подставим (2) — (5') в (1). Приравнявая в полученном результате члены при четных степенях  $\mathbf{v}$  и усредняя по всем направлениям, найдем

$$\frac{1}{3v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 (\Gamma_\perp^2 \varphi + \Gamma_\parallel^2 \xi) \Theta\} + \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{1}{v^2} \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^4}{l} f_0 \right) + \frac{kT}{M v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^3}{l} \frac{\partial f_0}{\partial v} \right), \quad (6)$$

приравнявая же члены при первой степени  $\mathbf{v}$  и беря проекции на выбранные направления, получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} \Theta - \frac{e}{mc} H^2 \psi = -\frac{v}{l} \varphi, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} \Theta = -\frac{v}{l} \xi, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{e}{mc} \varphi = -\frac{v}{l} \psi. \quad (9)$$

Легко проверить, что система уравнений (6) — (9) эквивалентна уравнениям, полученным Давыдовым [1].

Будем искать решение уравнений (6) — (9) в виде суммы гармоник с частотами, кратными  $\omega$ :

$$f_0 = \frac{F_0}{2} + \sum_h F_h \cos k\omega t + G_h \sin k\omega t = \sum_h \Phi_h e^{ikh\omega t}, \quad (10)$$

где

$$\Phi_0 = \frac{F_0}{2}, \quad \Phi_h = \frac{1}{2} (F_h - iG_h) = \Phi_{-h}^*.$$

Аналогично

$$\varphi = \sum_h \varphi_h e^{ikh\omega t}, \quad \psi = \sum_h \psi_h e^{ikh\omega t}, \quad \xi = \sum_h \xi_h e^{ikh\omega t}, \quad (11)$$

где

$$\varphi_h = \frac{1}{2} (f_h - i g_h) = \varphi_{-h}^*, \quad \psi_h = \frac{1}{2} (q_h - i r_h) = \psi_{-h}^*, \\ \xi_h = \frac{1}{2} (h_h - i p_h) = \xi_{-h}^*.$$

Подставляя (10), (11) в (6)–(9) и приравнявая члены при  $e^{ih\omega t}$ , найдем

$$ik\omega\Phi_k + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 [\Gamma_{\perp}^2 (\varphi_{k-1} + \varphi_{k+1}) + \Gamma_{\parallel}^2 (\xi_{k-1} + \xi_{k+1})]\} = \frac{\delta\Phi_k}{\delta t}; \quad (12)$$

$$ik\omega\varphi_k + \frac{1}{2v} \left( \frac{\partial\Phi_{k-1}}{\partial v} + \frac{\partial\Phi_{k+1}}{\partial v} \right) - \frac{e}{mc} H^2 \psi_k = -\frac{v}{l} \varphi_k, \quad (13)$$

$$ik\omega\xi_k + \frac{1}{2v} \left( \frac{\partial\Phi_{k-1}}{\partial v} + \frac{\partial\Phi_{k+1}}{\partial v} \right) = -\frac{v}{l} \xi_k, \quad (14)$$

$$ik\omega\psi_k + \frac{e}{mc} \varphi_k = -\frac{v}{l} \psi_k. \quad (15)$$

Из уравнений (13)–(15) находим выражения для  $\varphi_k$ ,  $\xi_k$  и  $\psi_k$ :

$$\varphi_k = -\frac{1}{2v} \left( \frac{\partial\Phi_{k-1}}{\partial v} + \frac{\partial\Phi_{k+1}}{\partial v} \right) \frac{ik\omega + v}{(ik\omega + v)^2 + \omega_H^2}, \quad \psi_k = -\frac{e}{mc} \frac{1}{ik\omega + v} \varphi_k, \quad (16)$$

$$\xi_k = -\frac{1}{2v} \left( \frac{\partial\Phi_{k-1}}{\partial v} + \frac{\partial\Phi_{k+1}}{\partial v} \right) \frac{1}{ik\omega + v},$$

где  $v = \frac{v}{l}$ ;  $\omega_H = \left| \frac{e}{mc} H \right|$ .

Таким образом мы получили бесконечную систему линейных дифференциальных уравнений с бесконечным числом неизвестных функций. Эту систему мы можем разрешить в некоторых частных случаях.

Очевидно, что переменное электрическое поле не создает постоянной составляющей в несимметричной части функции распределения, т. е.  $\varphi_0 = \psi_0 = \xi_0 = 0$ . Из уравнения (13) тогда следует  $\Phi_1 = 0$ , что, в свою очередь, ведет к равенствам  $\varphi_2 = \psi_2 = \xi_2 = 0$ . Легко показать в общем случае, что

$$\Phi_1 = \Phi_3 = \dots = \Phi_{2h+1} = 0, \quad \varphi_{2h} = \psi_{2h} = \xi_{2h} = 0. \quad (17)$$

Систему уравнений (12)–(15) можно решать методом последовательных приближений. В первом приближении пренебрежем всеми гармониками, кроме  $\Phi_0$ ,  $\varphi_1$ ,  $\xi_1$ ,  $\psi_1$ . Из (11) и (16) тогда найдем

$$f_1 = -\frac{\partial\Phi_0}{\partial v} \frac{1}{A}, \quad h_1 = -\frac{l}{\omega^2 l^2 + v^2} \frac{\partial\Phi_0}{\partial v}, \quad q_1 = \frac{e}{mc} \frac{1}{\omega^2 + v^2} (\omega g_1 - v f_1), \quad (18)$$

$$g_1 = B \frac{\partial\Phi_0}{\partial v}, \quad p_1 = -\frac{\omega}{\omega^2 + v^2} \frac{1}{v} \frac{\partial\Phi_0}{\partial v}, \quad r_1 = -\frac{e}{mc} \frac{1}{\omega^2 + v^2} (\omega f_1 + v g_1),$$

где

$$A = \frac{l^2 \omega^2 (1-z)^2 + v^2 (1+z)^2}{l(1+z)}, \quad z = \frac{\omega_H^2}{\omega^2 + v^2}, \quad B = \frac{\omega}{v} \frac{(z-1)l^2}{\omega^2 l^2 (1-z)^2 + v^2 (1+z)^2}.$$

Интегрируя уравнение (12) при  $k=0$ , найдем

$$\Phi_0 = C \exp \left\{ -\int_0^v \frac{mv dv}{kT + [\Gamma_{\perp}^2 Ml/6A] + [\Gamma_{\parallel}^2 Ml^2/6(\omega^2 l^2 + v^2)]} \right\}. \quad (19)$$

Постоянная  $C$  определяется из условия нормировки:

$$4\pi \int \Phi_0 v^2 dv = 1. \quad (20)$$

Таким образом в первом приближении функция распределения имеет вид

$$f(\mathbf{v}, t) = \Phi_0 + v [\vec{\Gamma}_\perp (f_1 \cos \omega t + g_1 \sin \omega t) + \\ + [\mathbf{H} \vec{\Gamma}] (q_1 \cos \omega t + r_1 \sin \omega t) + \vec{\Gamma}_\parallel (h_1 \cos \omega t + p_1 \sin \omega t)]. \quad (21)$$

При отыскании второго приближения необходимо подставить найденное решение в исходные уравнения (12)–(15). Тогда найдем

$$i2\omega\Phi_2 + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 [\Gamma_\perp^2 \varphi_1 + \Gamma_\parallel^2 \xi_1]\} = \frac{\delta\Phi_2}{\delta t}. \quad (22)$$

Отсюда, переходя к действительной записи, получаем

$$2\omega G_2 + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 [\Gamma_\perp^2 f_1 + \Gamma_\parallel^2 h_1]\} = \frac{\delta F_2}{\delta t}; \quad (23)$$

$$2\omega F_2 - \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 [\Gamma_\perp^2 g_1 + \Gamma_\parallel^2 p_1]\} = -\frac{\delta G_2}{\delta t}. \quad (24)$$

Ниже будет показано, что при условии (28) правые части этих уравнений малы. Предполагая малость правых частей уравнений (23), (24), сразу получаем приближенные выражения для  $G_2$  и  $F_2$ , удовлетворяющие условию нормировки на нуль. Эти выражения можно подставить в правые части (23) и (24), чтобы получить второе приближение для  $G_2$  и  $F_2$  и т. д. Полученные таким образом решения хорошо сходятся. В первом приближении  $G_2$  имеет вид

$$G_2 = \frac{1}{12\omega v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \frac{\Gamma_\perp^2}{A} + \frac{\Gamma_\parallel^2}{\omega^2 v^2 + v^2} \right] \frac{\partial \Phi_0}{\partial v} \right\}, \quad (25)$$

а  $F_2$  во втором приближении имеет вид

$$F_2 = \frac{1}{12\omega v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ B\Gamma_\perp^2 - \frac{\omega}{v} \frac{1}{\omega^2 + v^2} \Gamma_\parallel^2 \right] \frac{\partial \Phi_0}{\partial v} \right\} - \frac{1}{2\omega} \frac{\delta G_2}{\delta t}, \quad (26)$$

где оператор  $\delta/\delta t$  определяется соотношением (5).

Теперь необходимо выяснить условие малости  $F_2$  и  $G_2$  по сравнению с  $\Phi_0$  [так же как и условие малости правых частей в (23) и (24)], так как это условие необходимо для применимости метода последовательных приближений, которым мы воспользовались при определении функций  $\Phi_0$ ,  $\varphi_1$ ,  $\xi_1$ ,  $\psi_1$ . Заметим, что функция распределения электронов существенно отлична от нуля только в области скоростей  $v$  порядка средней скорости  $v_{\text{ср}} = v_{\text{ср}}(T, E, H)$ . Поэтому представляет интерес рассмотрение только этой области скоростей. В дальнейшем изложении все оценки будем делать именно в этой области значений  $v$ .

Из уравнений (23)–(26) легко убедиться, что

$$G_2 \sim \frac{\delta v}{\omega} \Phi_0, \quad F_2 \sim \left[ \delta + \left( \frac{\delta v}{\omega} \right)^2 \right] \Phi_0, \quad (27)$$

$$\frac{\delta F_2}{\delta t} \sim \delta v F_2, \quad \frac{\delta G_2}{\delta t} \sim \delta v G_2,$$

где  $v \sim v_{\text{ср}}$ . При условии

$$\delta v(v_{\text{ср}}) \ll \omega \quad (28)$$

$G_2$  и  $F_2$  будут малы по сравнению с  $\Phi_0$ , и ими можно пренебречь, а правые части в (23), (24) будут малы по сравнению с членами, стоящими в левых частях. Можно видеть, что поправки следующего приближения к функциям  $\Phi_0$ ,  $F_2$ ,  $G_2$ , так же как и функции  $F_4$ ,  $G_4$  и т. д., являются малыми высшего порядка по отношению к  $\delta v/\omega$ . Таким образом соотношение (28) является условием применимости метода последовательных приближений. Заметим, что это условие накладывает некоторое ограничение на напряженность поля, так как  $v_{\text{ср}}$  зависит от поля.

Оценим порядок  $v_{\text{ср}}$  в случае, когда магнитное поле  $H=0$ , а влиянием температуры молекул на функцию распределения электронов можно пренебречь по сравнению с влиянием электрического поля  $E$ . Пусть также длина свободного пробега  $l = \text{const}$ . Очевидно, что  $v_{\text{ср}}$  по порядку величины совпадает с теми значениями  $v$ , при которых показатели экспоненты в (19) — порядка единицы. Такая оценка дает следующее значение  $v_{\text{ср}}$ :

$$v_{\text{ср}}^2 \sim \sqrt{\left(\frac{\omega^2 l^2}{2}\right)^2 + \frac{\Gamma_{\parallel}^2 l^2}{3\delta}} - \frac{\omega^2 l^2}{2}. \quad (29)$$

При этом условие (28) принимает вид

$$\frac{\delta^2}{l^2} \left( \sqrt{\left(\frac{\omega^2 l^2}{2}\right)^2 + \frac{\Gamma_{\parallel}^2 l^2}{3\delta}} - \frac{\omega^2 l^2}{2} \right) \ll \omega^2. \quad (30)$$

Это условие хорошо выполняется при  $\omega = 10^7 \text{ сек.}^{-1}$ ,  $E \leq 10^{-1} \text{ В/см}$  или при  $\omega = 10^6 \text{ сек.}^{-1}$ ,  $E \leq 10^{-2} \text{ В/см}$  ( $l = 1 \text{ см}$ ).

Если положить  $H=0$  в формулах (19)–(21), то найденное распределение совпадает с распределением Маргенау [3], который не учитывал влияния магнитного поля. Формула, выведенная в работе [5], ошибочно не содержит члена  $\Gamma_{\parallel}^2 M l^2 / 6(\omega^2 l^2 + v^2)$  в (19) и членов с  $\Gamma_{\parallel}$  в (21).

В квазистационарном случае ( $\omega \ll \delta v$ ; см. [9]) функция распределения совпадает с функцией распределения в постоянном электрическом поле (нужно только заменить постоянное электрическое поле  $E_0$  на  $E_0 \cos \omega t$ ). Чтобы найти функцию распределения в постоянном поле, нельзя просто положить в формулах (18), (19)  $\omega = 0$ , как это сделано в работе [5], так как формулы (18), (19) выведены в предположении (28)<sup>2</sup>.

В постоянном поле ( $df/dt = 0$ ;  $\Theta = 1$ ) уравнения (6)–(9) принимают вид

$$\frac{1}{3v^2} \frac{\partial}{\partial v} \{v^3 (\Gamma_{\perp}^2 \varphi + \Gamma_{\parallel}^2 \xi)\} = \frac{1}{v^2} \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^4}{l} f_0 \right) + \frac{kT}{Mv^2} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{v^3}{l} \frac{\partial f_0}{\partial v} \right), \quad (6')$$

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} - \frac{e}{mc} H^2 \psi = -\frac{v}{l} \varphi, \quad (7')$$

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} = -\frac{v}{l} \xi, \quad (8')$$

$$\frac{e}{mc} \varphi = -\frac{v}{l} \psi. \quad (9')$$

Отсюда

$$\varphi = -\frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{v}{\omega_H^2 + v^2}, \quad \psi = -\frac{e}{mcv} \varphi, \quad \xi = -\frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v},$$

$$f_0 = C \exp \left\{ - \int_0^v \frac{mv dv}{kT + (\Gamma_{\perp}^2 M l / 3A') + (\Gamma_{\parallel}^2 M l^2 / 3v^2)} \right\}, \quad (31)$$

$$A' = \frac{v^2}{l} (1 + z'), \quad z' = \frac{\omega_H^2}{v^2}.$$

Легко убедиться, что эта функция распределения совпадает с распределением Давыдова [1].

Мы пока не делали никаких предположений о зависимости  $l$  от скорости. В ряде работ [4, 6, 9] принимались в расчет две простейшие

<sup>2</sup> Авторы работы [5] утверждают, что при  $\omega = 0$  полученное ими распределение совпадает с распределением, полученным в [7] для постоянного поля, что не соответствует действительности.



возможности:  $l = \text{const}$  и  $l = \text{const} \cdot v$ ; во втором случае постоянной остается частота столкновений  $\nu = v/l$ . При выполнении условия:

$$\left(\frac{1-z}{1+z}\right)^2 \frac{\omega^2}{\nu^2} \gg 1,$$

распределение (19) превращается в максвелловское [независимо от вида зависимости  $l(v)$ ]:

$$\Phi_0 = \left(\frac{m}{2\pi k T_{\text{эфф}}}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k T_{\text{эфф}}}\right\}, \quad (19')$$

где

$$T_{\text{эфф}} = T \left[ 1 + \frac{M}{6kT} \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2 (1+z)}{\omega^2 (1-z)^2} + \frac{\Gamma_{\parallel}^2}{\omega^2} \right) \right], \quad z = \frac{\omega_{\text{FH}}^2}{\omega^2}.$$

Если число столкновений постоянно, то распределение (19) опять превращается в максвелловское с эффективной температурой

$$T_{\text{эфф}} = T \left[ 1 + \frac{\Gamma_{\perp}^2 M (1+z)}{6kT (\omega^2 (1-z)^2 + \nu^2 (1+z)^2)} + \frac{\Gamma_{\parallel}^2 M}{6kT (\omega^2 + \nu^2)} \right]. \quad (32)$$

Предположим, как это делается в работе [4], что  $\nu = v_{\text{ср}}/\tilde{l}$ , где  $\tilde{l}$  не зависит от скорости, поля и температуры, а  $v_{\text{ср}}$  есть некоторая средняя скорость, выражающаяся через эффективную температуру, например, следующим образом<sup>3</sup>

$$v_{\text{ср}}^2 = k T_{\text{эфф}} / m. \quad (33)$$

Тогда эффективная температура определяется уравнениями (32) и (33). В этом случае распределение (31) совпадает с распределением, полученным в работе [4], если в (31) положить  $\Gamma_{\parallel}^2 = 0$  ( $E \perp H$ )<sup>4</sup>.

### 3. Распределение электронов в присутствии модулированного электрического и постоянного магнитного полей

Иногда необходимо знать функцию распределения электронов в присутствии электромагнитной волны, модулированной по амплитуде (например, при рассмотрении ионосферной кросс-модуляции). Здесь следует различать два случая.

В первом случае, когда частота модуляции<sup>5</sup>

$$\Omega \ll \delta\nu, \quad (34)$$

можно просто заменить во всех формулах предыдущего раздела  $\vec{\Gamma}$  на  $\vec{\Gamma}(1 + \mu \cos \Omega t)$ , так как условие (34) является условием квазистационарности.

Во втором случае, когда

$$\Omega \gg \delta\nu, \quad (35)$$

необходимо провести интегрирование системы уравнений (6) — (9), при этом нужно положить

$$\theta = \cos \omega t (1 + \mu \cos \Omega t).$$

<sup>3</sup> Заметим, что не существенно, какую среднюю скорость мы подставим в соотношение  $v = v_{\text{ср}}/\tilde{l}$ , так как это отразится только на величине  $\tilde{l}$ .

<sup>4</sup> Формула (25) работы [4] неверна; так как из нее следует, что температура плазмы изменится при наложении магнитного поля даже в том случае, когда  $E = 0$ .

<sup>5</sup> Соотношение (35) и другие аналогичные соотношения имеют тот же смысл, что и в разделе 2, т. е. они должны выполняться в области скоростей порядка  $v_{\text{ср}}$ .

Будем искать функцию распределения в виде

$$f(\mathbf{v}, t) = \sum_{n, k} \Phi_{n, k} e^{i\omega_{n, k} t} + \mathbf{v} \sum_{n, k} (\vec{\Gamma}_{\perp} \varphi_{n, k} + [\mathbf{H}\vec{\Gamma}] \psi_{n, k} + \vec{\Gamma}_{\parallel} \xi_{n, k}) e^{i\omega_{n, k} t}, \quad (36)$$

где

$$\omega_{n, k} = n\omega + k\Omega, \quad \Phi_{n, k} = \Phi_{-n, -k}^*, \quad \varphi_{n, k} = \varphi_{-n, -k}^*,$$

$$\psi_{n, k} = \psi_{-n, -k}^*, \quad \xi_{n, k} = \xi_{-n, -k}^*.$$

Подставив распределение (36) в систему (6) — (9) и принимая во внимание, что

$$\Theta = \cos \omega t (1 + \mu \cos \Omega t) \equiv \frac{1}{2} e^{i\omega_{1,0} t} + \frac{1}{2} e^{-i\omega_{1,0} t} + \\ + \frac{\mu}{4} (e^{i\omega_{1,-1} t} + e^{-i\omega_{1,-1} t} + e^{i\omega_{1,1} t} + e^{-i\omega_{1,1} t}),$$

получим следующие уравнения для определения  $\Phi_{n, k}$ ,  $\psi_{n, k}$ ,  $\varphi_{n, k}$ ,  $\xi_{n, k}$ :

$$i\omega_{n, k} \Phi_{n, k} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \left( \varphi_{n-1, k} + \varphi_{n+1, k} + \frac{\mu}{2} \varphi_{n-1, k-1} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu}{2} \varphi_{n+1, k-1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{n-1, k+1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{n+1, k+1} \right) + \Gamma_{\parallel}^2 \left( \xi_{n-1, k} + \xi_{n+1, k} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu}{2} \xi_{n-1, k-1} + \frac{\mu}{2} \xi_{n+1, k-1} + \frac{\mu}{2} \xi_{n-1, k+1} + \frac{\mu}{2} \xi_{n+1, k+1} \right) \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{n, k}}{\delta t}; \quad (37)$$

$$\varphi_{n, k} = -\frac{1}{2v} \frac{i\omega_{n, k} + v}{(i\omega_{n, k} + v)^2 + \omega_{HF}^2} L_{n, k}; \quad (38)$$

$$\psi_{n, k} = -\frac{e}{mc} \frac{1}{i\omega_{n, k} + v} \varphi_{n, k}; \quad (39)$$

$$\xi_{n, k} = -\frac{1}{2v} \frac{1}{i\omega_{n, k} + v} L_{n, k}, \quad (40)$$

где

$$L_{n, k} = \frac{\partial \Phi_{n-1, k}}{\partial v} + \frac{\partial \Phi_{n+1, k}}{\partial v} + \frac{\mu}{2} \left( \frac{\partial \Phi_{n-1, k-1}}{\partial v} + \frac{\partial \Phi_{n+1, k+1}}{\partial v} + \right. \\ \left. + \frac{\partial \Phi_{n-1, k+1}}{\partial v} + \frac{\partial \Phi_{n+1, k-1}}{\partial v} \right).$$

Будем искать решение системы (37) — (40) методом последовательных приближений. Далее мы будем предполагать, что выполняется условие

$$\omega \gg \Omega. \quad (41)$$

В первом приближении пренебрежем в  $L_{n, k}$  всеми  $\Phi_{n, k}$  кроме  $\Phi_{0,0}$ . Тогда из (38) — (40) найдем [используя при этом условие (41)]:

$$\varphi_{1,0} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi_{0,0}}{\partial v} \left( \frac{1}{A} + iB \right), \quad \varphi_{1,1} = \varphi_{1,-1} = \frac{\mu}{2} \varphi_{1,0}, \\ \xi_{1,0} = -\frac{1}{2v} \frac{\partial \Phi_{0,0}}{\partial v} \frac{v - i\omega}{\omega^2 + v^2}, \quad \xi_{1,-1} = \xi_{1,1} = \frac{\mu}{2} \xi_{1,0}, \quad (42) \\ \psi_{n, k} = -\frac{e}{mc} \frac{v - i\omega}{\omega^2 + v^2} \varphi_{n, k},$$

где  $A$  и  $B$  имеют те же значения, что и в предыдущем разделе. Интегрируя уравнение (37) при  $n = 0$ ,  $k = 0$ , находим

$$\Phi_{0,0} = C \exp \left\{ - \int_0^v \frac{mvdv}{kT + [\Gamma_{\perp}^2 Ml(1 + \mu^2/2)/6A] + [\Gamma_{\parallel}^2 Ml^2(1 + \mu^2/2)/6(\omega^2 l^2 + v^2)]} \right\}. \quad (43)$$

Для определения  $\Phi_{0,1}$ ,  $\Phi_{0,2}$ ,  $\Phi_{2,0}$ ,  $\Phi_{2,\pm 1}$ ,  $\Phi_{2,\pm 2}$  в первом приближении имеем следующие уравнения:

$$i\omega_{0,1} \Phi_{0,1} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \left( \varphi_{-1,1} + \varphi_{1,1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{1,0} + \frac{\mu}{2} \varphi_{-1,0} \right) + \Gamma_{\parallel}^2 \left( \xi_{-1,1} + \xi_{1,1} + \frac{\mu}{2} \xi_{1,0} + \frac{\mu}{2} \xi_{-1,0} \right) \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{0,1}}{\delta t}; \quad (44)$$

$$i\omega_{0,2} \Phi_{0,2} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \left( \frac{\mu}{2} \varphi_{1,1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{-1,1} \right) + \Gamma_{\parallel}^2 \left( \frac{\mu}{2} \xi_{1,1} + \frac{\mu}{2} \xi_{-1,1} \right) \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{0,2}}{\delta t}; \quad (45)$$

$$i\omega_{2,0} \Phi_{2,0} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \left( \varphi_{1,0} + \frac{\mu}{2} \varphi_{1,-1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{1,1} \right) + \Gamma_{\parallel}^2 \left( \xi_{1,0} + \frac{\mu}{2} \xi_{1,-1} + \frac{\mu}{2} \xi_{1,1} \right) \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{0,2}}{\delta t}; \quad (46)$$

$$i\omega_{2,\pm 1} \Phi_{2,\pm 1} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \left( \varphi_{1,\pm 1} + \frac{\mu}{2} \varphi_{1,0} \right) + \Gamma_{\parallel}^2 \left( \xi_{1,\pm 1} + \frac{\mu}{2} \xi_{1,0} \right) \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{2,\pm 1}}{\delta t}; \quad (47)$$

$$i\omega_{2,\pm 2} \Phi_{2,\pm 2} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 \frac{\mu}{2} \varphi_{1,\pm 1} + \Gamma_{\parallel}^2 \frac{\mu}{2} \xi_{1,\pm 1} \right] \right\} = \frac{\delta \Phi_{2,\pm 2}}{\delta t}. \quad (47')$$

Чтобы найти коэффициенты при  $\cos \omega_n, h t$  и  $\sin \omega_n, h t$  в функции распределения, нужно перейти от комплексной записи к действительной и учесть соотношения, аналогичные соотношениям (10) и (11). Тогда с точностью до членов порядка  $(\partial v / \Omega) \Phi_{0,0}$  найдем

$$\Omega G_{0,1} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 (f_{1,-1} + f_{1,1} + \mu f_{1,0}) + \Gamma_{\parallel}^2 (h_{1,-1} + h_{1,1} + \mu h_{1,0}) \right] \right\} = 0; \quad (48)$$

$$\Omega F_{0,1} = 0; \quad (49)$$

$$2\Omega G_{0,2} + \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{\mu}{2} v^3 \left[ \Gamma_{\perp}^2 (f_{1,-1} + f_{1,1}) + \Gamma_{\parallel}^2 (h_{1,-1} + h_{1,1}) \right] \right\} = 0, \quad (50)$$

$$2\Omega F_{0,2} = 0. \quad (51)$$

Отсюда

$$G_{0,1} = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{3v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{\parallel}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \mu v^3 \frac{\partial \Phi_{0,0}}{\partial v} \right\}, \quad (52)$$

$$G_{0,2} = \frac{\mu}{8} G_{0,1}, \quad F_{0,1} = F_{0,2} = 0.$$

Аналогично находятся функции  $F_{2,0}$ ,  $G_{2,0}$  и т. д. в первом приближении. Эти функции малы по сравнению с  $\Phi_{0,0}$ ,  $G_{0,1}$  и  $G_{0,2}$  в силу условия (41). В случае, когда нет магнитного поля ( $H = 0$ ), первый член разложе-

ния (52) по степеням  $\Gamma_{||}^2$  совпадает с решением, приведенным в [9] (стр. 355) для слабого электрического поля.

Первое неисчезающее приближение для функций  $F_{0,1}$ ,  $F_{0,2}$ ,  $F_{0,3}$  и  $F_{0,4}$ , которые будут иметь порядок  $(\delta v / \Omega)^2 \Phi_{0,0}$ , можно найти, если подставить в уравнения (37)–(40) найденные функции  $\Phi_{0,0}$ ,  $G_{0,1}$  и  $G_{0,2}$  и пренебречь остальными  $\Phi_{n,h}$ . Приведем полученные таким образом формулы:

$$F_{0,1} = -\frac{1}{6v^2\Omega} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{||}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \left( 1 + \frac{3\mu^2}{8} \right) \frac{\partial G_{0,1}}{\partial v} \right\} - \frac{1}{\Omega} \frac{\delta G_{0,1}}{\delta t}, \quad (53)$$

$$F_{0,2} = -\frac{1}{12v^2\Omega} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{||}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \mu \left( \frac{9}{8} + \frac{\mu^2}{16} \right) \frac{\partial G_{0,1}}{\partial v} \right\} - \frac{\mu}{16\Omega} \frac{\delta G_{0,1}}{\delta t}, \quad (54)$$

$$F_{0,3} = -\frac{1}{18v^2\Omega} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{||}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \frac{3\mu^2}{8} \frac{\partial G_{0,1}}{\partial v} \right\}, \quad (55)$$

$$F_{0,4} = \frac{\mu}{16} F_{0,3}. \quad (56)$$

Здесь оператор  $\delta / \delta t$  определяется соотношением (5). Выпишем также функции  $G_{0,3}$  и  $G_{0,4}$ , имеющие в первом неисчезающем приближении порядок  $(\delta v / \Omega)^3 \Phi_{0,0}$

$$G_{0,3} = \frac{1}{3\Omega} \frac{1}{6v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{||}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \left( \frac{\mu^2}{4} \frac{\partial F_{0,1}}{\partial v} + \mu \frac{\partial F_{0,2}}{\partial v} + \left( 1 + \frac{\mu^2}{2} \right) \frac{\partial F_{0,3}}{\partial v} + \frac{\mu^2}{4} \frac{\partial F_{0,4}}{\partial v} \right) \right\} + \frac{1}{3\Omega} \frac{\delta F_{0,3}}{\delta t}, \quad (57)$$

$$G_{0,4} = \frac{1}{24\Omega v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ v^3 \left( \frac{\Gamma_{\perp}^2}{A} + \frac{\Gamma_{||}^2 l}{\omega^2 l^2 + v^2} \right) \left[ \left( 1 + \frac{\mu^2}{2} \right) \frac{\partial F_{0,4}}{\partial v} + \mu \frac{\partial F_{0,3}}{\partial v} + \frac{\mu^2}{4} \frac{\partial F_{0,2}}{\partial v} \right] \right\} + \frac{1}{4\Omega} \frac{\delta F_{0,4}}{\delta t}. \quad (58)$$

Функции  $\varphi_{n,h}$ ,  $\psi_{n,h}$ ,  $\xi_{n,h}$  легко найти из соотношений (38)–(40), подставляя туда найденные функции  $\Phi_{n,h}$ . Функции  $F_{0,1}$ ,  $G_{0,1}$ ,  $F_{0,2}$ ,  $G_{0,2}$  и т. д., как видно из соответствующих формул, нормированы на нуль. Нормировке, следовательно, нужно подвергать только функцию  $\Phi_{0,0}$ .

В заключение выражаю глубокую благодарность С. А. Жевакину за руководство и постоянный интерес к работе, а также В. Л. Гинзбургу, который просмотрел рукопись и дал ряд ценных указаний.

Горьковский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
9 марта 1954 г.

#### Литература

- [1] Б. И. Давыдов. ЖЭТФ, 7, 1069, 1937.—[2] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 7, 203, 1937.—[3] Н. Margenau. Phys. Rev., 73, 297, 1948. Н. Margenau и L. M. Hartman. Phys. Rev., 73, 309, 1948.—[4] Ю. Л. Климонтович. ЖЭТФ, 21, 1284, 1951.—[5] R. Jancel и Т. Кахан. C.R., 236, 788, 1953.—[6] J. Салп. Phys. Rev., 75, 346, 1949.—[7] S. Шарман и Т. Сьюинг. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1952, стр. 355.—[8] В. Л. Гинзбург. ЖТФ, 21, 943, 1951.—[9] Я. Л. Альперт, В. Л. Гинзбург и Е. Л. Фейнберг. Распространение радиоволн, Гостехиздат, 1953.

## К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ СВЕЯЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОНА. IV

А. А. Соколов и И. М. Тернов

Находится выражение для квантовых поправок к траектории движения релятивистского электрона в аксиально-симметричном магнитном поле.

1. Как было показано в ряде работ, посвященных теории «светящегося» электрона [1-3], излучение электромагнитных волн электроном, движущимся в магнитном поле, становится особенно интенсивным при больших скоростях движения. Радиационные потери энергии естественным образом ведут к сокращению радиуса орбиты.

Квантово-механическое рассмотрение проблемы показывает, что помимо сокращения радиуса орбиты излучение возбуждает радиальные колебания электрона (эффект отдачи при излучении), которые приводят к уширению траектории. Эти вопросы для случая движения электрона в постоянном магнитном поле ( $H = \text{const}$ ) были исследованы нами в предыдущих работах по квантовой теории светящегося электрона [4-6].

В настоящей работе, пользуясь методом, разработанным в [4-6], мы обобщаем наши результаты на случай неоднородного магнитного поля с осевой симметрией, когда магнитное поле вблизи устойчивой орбиты изменяется по закону

$$H_x = H_y = 0, \quad H_z = H_0 r^{-q}, \quad 0 < q < 1, \quad z = 0. \quad (1)$$

При этом наши старые результаты можно получить, полагая  $q = 0$ .

Составляющие вектор-потенциала  $A$  удобно выбрать в виде:

$$A_x = -yH_0/r^q (2-q), \quad A_y = xH_0/r^q (2-q), \quad A_z = 0. \quad (2)^1$$

Пренебрегая величинами порядка  $\hbar^2$ , мы можем не учитывать спинные эффекты, т. е. можем воспользоваться релятивистским скалярным волновым уравнением

$$\{E^2 + c^2 \hbar^2 \nabla^2 - e^2 A^2 - \frac{2ec\hbar}{i} (\mathbf{A} \vec{\nabla}) - m^2 c^4\} \psi = 0, \quad (3)$$

где  $E$  — энергия электрона, а  $m$  — его масса покоя. В дальнейшем мы ограничимся исследованием движения электрона в плоскости его орбиты

<sup>1</sup> Как известно, вблизи плоскости орбиты  $z = 0$  не должно существовать внешних токов, создающих магнитное поле, т. е. должно соблюдаться условие  $\text{rot } \mathbf{H} = 0$ . Это достигается, если мы учтем, что вектор-потенциал  $A$  зависит от  $z$ :

$$A_x = -\frac{yH_0}{r^q (2-q)} \left(1 + \frac{q(2-q)}{2r^2} z^2\right), \quad A_y = \frac{xH_0}{r^q (2-q)} \left(1 + \frac{q(2-q)}{2r^2} z^2\right), \quad A_z = 0. \quad (2a)$$

Тогда легко показать, что

$$\text{rot } \mathbf{H}|_{z=0} = 0.$$

При  $z = 0$  выражение (2a) переходит в (2).

вращения, когда решение уравнения (3) следует искать в виде:

$$\psi = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{r^{2\pi}}} \sqrt{\frac{mc^2}{E}} \frac{1}{r} u(r). \quad (4)$$

В этом случае радиальные функции  $u$  нормируются на единицу

$$\int_0^\infty u^2(r) dr = 1. \quad (5)$$

Азимутальное число  $l$  в интересующем нас случае должно принимать большие целые значения ( $l \gg 1$ ).

Волновое уравнение для определения радиальных функций принимает вид:

$$u'' + f(r) u = 0, \quad (6)$$

где

$$f(r) = \frac{E^2 - m^2 c^4}{c^2 \hbar^2} - \gamma^2 r^{2(1-q)} - 2\gamma l r^{-q} - \frac{l^2 - 1/4}{r^2}, \quad (7)$$

$$\gamma = eH_0 / c \hbar (2 - q), \text{ а } u' = du/dr.$$

Разложим далее функцию  $f(r)$  в ряд Тейлора в окрестности ее максимума

$$f'(a) = 0. \quad (8)$$

Из последнего условия мы найдем выражение для величины радиуса устойчивой орбиты

$$a = \left[ \frac{l}{\gamma(1-q)} \right]^{1/(2-q)} \quad (9)$$

(при выводе этого соотношения мы опустили  $1/4$  в (7) по сравнению с  $l^2$ ).

Ограничиваясь в указанном разложении членами, пропорциональными  $x^2 = (r - a)^2$ , найдем, что функция  $u$  удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$u'' + (\alpha - \lambda^2 x^2) u = 0, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= f(a) = \frac{E^2 - m^2 c^4}{c^2 \hbar^2} - \gamma^2 (2 - q)^2 a^{2(1-q)}, \\ \lambda^2 &= -\frac{1}{2} f''(a) = \gamma^2 (2 - q)^2 (1 - q) a^{-2q}. \end{aligned} \quad (11)$$

Со сравнительно большой точностью мы можем принять, что величина  $x$  изменяется в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ , поэтому (10) тождественно совпадает с уравнением, описывающим колебания гармонического осциллятора. Нетрудно определить частоту  $\Omega$  радиальных колебаний электрона около стационарной орбиты из соотношения

$$\lambda^2 = \mu^2 \Omega^2 / \hbar^2, \quad (12)$$

где  $\mu = E/c^2$  — релятивистская масса электрона. Из формул (11), (12) следует, что полученное выражение для

$$\Omega = (v/a) \sqrt{1 - q} \quad (13)$$

совпадает с известным результатом работы [7], полученным на основе классической теории.

2. При помощи выражения (9) можно легко показать, что в случае отсутствия излучения радиус  $a$  будет оставаться постоянной величиной (независимо от значения магнитного поля) только в случае выполнения условия Видерое. В самом деле, заметим, что согласно известному адиабатическому принципу Эренфеста квантовое число  $l - l_0$  должно оставаться постоянной величиной также и в том случае, когда магнитное поле медленно нарастает с течением времени. Из уравнения (9) находим

$$\frac{d}{dt} = \frac{d(l-l_0)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{ea^2}{c\hbar} \left[ H(a) - \frac{1}{2} \bar{H}(a) \right], \quad (14)$$

где  $H(a)$  и  $\bar{H}(a)$  представляют собой соответственно магнитное поле, а также его среднее значение на устойчивой орбите

$$a^2 \bar{H}(a) = 2 \int_0^a H(r) r dr + \frac{2c\hbar l_0}{e}, \quad (15)$$

причем постоянная величина зависит от закона изменения магнитного поля вне области стационарной орбиты. Из (14) следует, что только при условии  $H(a) = \frac{1}{2} \bar{H}(a)$  радиус  $a$  может иметь одно и то же значение при любых изменениях величины  $H_0$ .

3. Из волнового уравнения (10) находим собственные значения энергии и собственные функции, характеризующие радиальные колебания [см. также [4], формула (45)]:

$$\frac{\alpha}{\lambda} = 2s + 1,$$

$$E = c\hbar \sqrt{(2-q) \frac{\gamma}{a^q} \left[ 2l + a^{2-q} q\gamma + (2s+1) \sqrt{1-q} \right] + m^2 c^2 \hbar^{-2}}, \quad (16)$$

$$u_s = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \frac{1}{V^{2s+1}} e^{-(\lambda/2)(r-a)^2} H_s(V\lambda(r-a)). \quad (17)$$

Здесь  $H_s$  — полиномы Чебышева — Эрмита, а  $s = 0, 1, 2, \dots$  — радиальное квантовое число.

Воспользовавшись собственными функциями (17), нетрудно найти выражение для квадратичной флуктуации радиуса, характеризующей ширину траектории:

$$\xi^2 = \bar{x}^2 = \int_0^\infty x^2 u_s^2 dr \approx \int_{-\infty}^\infty x^2 u_s^2 dx = s/2\gamma', \quad (18)$$

где

$$\gamma' = \frac{eH(a)}{2c\hbar} \sqrt{1-q}.$$

Значение для  $\xi^2$  в случае постоянного магнитного поля ( $q=0$ ) переходит в выражение  $\xi^2 = s/2\gamma$ , установленное нами ранее [6].

4. Найдем круговую частоту излучения  $\omega_{\nu, \nu'}$  и вероятность  $w_{\nu, \nu'}$ , характеризующие переходы электрона из состояния  $l, s$  в состояние  $l', s'$  ( $\nu = l - l'$ ,  $\nu' = s - s'$ ), сохраняя при этом лишь члены порядка  $\nu^2/l$ . Тогда

$$\omega_{\nu, \nu'} = \omega_0 (\nu + \nu' \sqrt{1-q}), \quad (19)$$

$$w_{\nu, \nu'} = \frac{1}{\hbar \nu \omega_0} W_{\nu, \nu'} = \frac{1}{\hbar \nu \omega_0} J_{s, s'}^2(x) \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{e^2 c}{a^2} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^4 y dy \int_y^\infty K_{1/2}(z) dz. \quad (20)$$

Здесь  $W_{\nu, \nu'}$  — интенсивность излучения,

$$y = \frac{2}{3} \nu \left( \frac{mc^2}{E} \right)^3, \quad x = \frac{\nu^2}{2(2-q) \sqrt{1-q}} \frac{1}{T}, \quad \omega_0 = \frac{v}{a}, \quad (21)$$

а функция  $I_{s, s'}(x)$  связана с полиномами Лагерра  $Q_{s'}^{\nu'}(x)$  соотношением

$$I_{s, s'}(x) = (-1)^{\nu'} \frac{x^{\nu'/2} e^{-x/2}}{\sqrt{s! s'!}} Q_{s'}^{\nu'}(x). \quad (22)$$

Нетрудно заметить, что интенсивность излучения (20) отличается от соответствующего классического выражения (в данном приближении) наличием множителя  $I_{s, s'}^2$ , который, как мы неоднократно показывали (см., например, [9]), при суммировании по всем конечным радиальным состояниям  $s'$  обращается в единицу. Поэтому в данном приближении

$$W_{\nu} = \sum_{\nu'} W_{\nu, \nu'} = W_{\text{класс}}. \quad (23)$$

5. Определим далее квантовым способом выражение, характеризующее изменение радиуса орбиты вследствие излучения. Заметим, что при одном переходе квантовое число  $l$  изменяется на величину  $\Delta l_1 = l' - l = -\nu$ . Умножая последнее выражение на  $w_{\nu, \nu'} dt$  и суммируя по всевозможным переходам, получаем изменение  $dl$  в течение времени  $dt$ :

$$dl = - \sum_{\nu, \nu'} \nu w_{\nu, \nu'} dt = - \frac{2}{3} \frac{e^2}{r} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^4 \frac{1}{\hbar} dt. \quad (24)$$

Отсюда, принимая во внимание, что

$$e \left\{ \frac{\bar{H}(r, t)}{2} - H(r, t) \right\} = - \frac{e \Delta r}{a} \frac{\partial a H(a, t)}{\partial a} = - \frac{\Delta r}{a} \frac{\partial E}{\partial a} \quad (25)$$

(см. [3]), где  $\Delta r = r - a$ , а также соотношения (14) и (15), получаем выражение для радиационного сокращения радиуса, известное из классической теории (см., например, [3] стр. 260):

$$\Delta r = - \frac{2}{3} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^3 \frac{a^2 B^2(a)}{mce(1-q)} \frac{1}{\omega'} F_1(\omega' t), \quad (26)$$

где

$$F_1(y) = \frac{1}{\sin y} \int_0^y \sin^4 z dz = \frac{3}{8} \left\{ \frac{y}{\sin y} - \cos y - \frac{2}{3} \sin^2 y \cos y \right\}. \quad (27)$$

В последнем случае мы предполагаем, что магнитное поле  $H$  медленно нарастает со временем

$$H = B \sin \omega' t, \quad E = E_0 \sin \omega' t, \quad \omega' \ll \omega_0 = v/a,$$

т. е. магнитное поле остается практически постоянным за время одного оборота электрона.

6. Для случая постоянного магнитного поля ( $q=0$ ) нами было показано [9], что квантовые поправки к интенсивности излучения и сжатию радиуса по сравнению с классическими величинами имеют порядок  $(E/mc^2)^2 (\hbar/mca)$ , т. е. на фоне больших соответствующих классических величин они могут стать заметными лишь в области энергий, сравнимых с  $E_{1/2} = mc^2 (mca/\hbar)^{1/2}$ . В связи с этим особый интерес, с точки зрения исследования квантовых поправок, пред-



ставляет вопрос об изменении ширины траектории (квадратичная флуктуация радиуса), которая характеризуется радиальным квантовым числом  $s$ .

В самом деле, как видно из формулы (18), при адиабатическом увеличении магнитного поля  $H(a)$  величина  $s$  должна оставаться без изменений. Поэтому квадрат ширины траектории  $\xi^2$  должен уменьшаться (см. [7]) обратно пропорционально  $H(a)$ , поскольку согласно (18)

$$\xi^2 H(a) = s \hbar / e \sqrt{1-q} = \text{const.}$$

Однако, как нами было показано в случае постоянного поля, начиная с энергией порядка  $E_{1/2} = mc^2 (mca / \hbar)^{1/2}$  возможны чисто квантовые переходы с изменением радиального числа  $s$ . Эти переходы должны приводить (в противоположность классической теории) к увеличению ширины траектории  $\sqrt{\xi^2}$ , причем квантовый эффект уширения траектории уже при сравнительно низких энергиях  $E = \alpha E_{1/2}$  ( $\alpha$  около трех) начнет перекрывать классическое сжатие ширины траектории. Этот эффект уширения траектории соответствует увеличению амплитуды радиальных колебаний вследствие отдачи при излучении фотонов.

Соответствующие формулы для увеличения  $\xi^2$  были получены нами при рассмотрении движения электрона в постоянном магнитном поле [6].

В настоящей статье мы обобщаем эти формулы на случай магнитного поля, обладающего аксиальной симметрией, адиабатически изменяющегося со временем.

В этом случае согласно (18) и (20) имеем

$$ds = - \sum_{v, v'} v' w_{v, v'} dt = \frac{55}{48\sqrt{3}} \frac{e^2}{mc r^2} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^6 \frac{dt}{(1-q)^{3/2}}, \quad (28)$$

где  $v' = s - s'$ . Кроме того, мы приняли во внимание соотношение, характеризующее изменение величины  $\Delta \xi^2$  при излучении одного фотона с энергией  $\Delta E$ :

$$\Delta \xi^2 = \frac{1}{2v'} \sum_{s'} (s' - s) I_{s, s'}^2(x) = \frac{2a^2}{(2-2q)^2} \left( \frac{\Delta E}{E} \right)^2, \quad (29)$$

которое, повидимому, останется справедливым при действии на электрон сил по направлению касательной к его траектории и других мгновенных сил. Отсюда получаем выражение, характеризующее изменение ширины траектории

$$\xi^2 = \xi_0^2 \frac{\beta_0 E_0 r}{E(t) a} + \frac{55}{48\sqrt{3}} \frac{e^2 \hbar r}{m (1-q)^2 E(t)} \int_0^t \left( \frac{E(t)}{mc^2} \right)^6 \frac{1}{r^2} dt, \quad (30)$$

где  $s\beta_0$ ,  $E$  и  $a$  представляют собою соответственно значения для начальной скорости, энергии и радиуса. Последнее выражение при  $q = 0$  дает изменение  $\xi^2$  для случая постоянного магнитного поля, найденное нами ранее [6].

В частности, при увеличении энергии по закону  $E = E_0 \sin \omega' t$  квантовое уширение будет равно

$$\xi_{\text{кв}}^2 = \frac{55}{48\sqrt{3}} \frac{1}{(1-q)^2} \frac{e^2}{mc} \frac{\hbar}{mca} \left( \frac{E_0}{mc^2} \right)^5 \frac{1}{\omega'} F_2(\omega' t), \quad (31)$$

где

$$F_2(y) = \frac{1}{\sin y} \int_0^y \sin^6 z dz =$$

$$= \frac{1}{\sin y} \left\{ \frac{5}{16} y - \frac{15}{64} \sin 2y + \frac{3}{64} \sin 4y - \frac{1}{192} \sin 6y \right\}. \quad (32)$$

Максимальное значение для  $F_2$  мы получим, полагая  $\omega't = \pi/2$ . В этом случае  $F_2^{\text{макс}} = F_2(\pi/2) = (5/32)\pi$ .

Из формулы (30) видно, что с увеличением энергии первый член, который может быть получен методами классической теории, дает уменьшение квадрата ширины траектории, обратно пропорциональное энергии; второй же член, который может быть получен лишь методами квантовой теории, наоборот, дает уширение для величины  $\xi^2$ , пропорциональное  $E^5$ .

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
23 марта 1954 г.

*Примечание при корректуре.* В только что появившейся статье Сандса (Phys. Rev., 97, 470, 1955) исследуется влияние квантовых флуктуаций на радиально-фазовые колебания в синхротроне. Подобный механизм квантового возбуждения радиальных макроскопических колебаний был рассмотрен нами в ряде работ по квантовой теории светящегося электрона (см., например, [6]). Окончательная формула Сандса (23) может быть получена из нашей формулы (18) (ДАН СССР, 97, 823, 1954) или из формулы (30) настоящей статьи, если ограничить действие более сильных по суммарному эффекту бетатронных колебаний, к которым непосредственно применима наша теория, временем затухания радиально-фазовых колебаний синхротрона, поскольку это время затухания меньше времени полного ускорения электронов.

### Литература

- [1] Д. Д. Иваненко и И. Я. Померанчук. ДАН СССР, 44, 343, 1944. —
- [2] Д. Д. Иваненко и А. А. Соколов. ДАН СССР, 59, 1551, 1948. —
- [3] Д. Д. Иваненко и А. А. Соколов. Классическая теория поля<sup>2</sup>, Гостехиздат, 1951. — [4] А. А. Соколов, Н. П. Клепиков и И. М. Тернов. ЖЭТФ, 23, 632, 1952. — [5] А. А. Соколов, Н. П. Клепиков и И. М. Тернов. ЖЭТФ, 24, 249, 1953; см. также ДАН СССР, 89, 665, 1953. — [6] А. А. Соколов и И. М. Тернов. ЖЭТФ, 25, 698, 1953; см. также ДАН СССР, 92, 537, 1953. — [7] D. Kerst a. R. Serber. Phys. Rev., 60, 53, 1941; см. также Научно-реферативный сборник «Бетатрон», ИИЛ, 1948.

<sup>2</sup> В монографии [3] дана подробная литература, связанная с развитием классической теории светящегося электрона.

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ФАЗЫ. II

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА УСТОЙЧИВОСТИ

И. З. Фишер

На основе общей теории, развитой в [1], дан критерий устойчивости однородной фазы. Проведен анализ основных свойств систем вблизи предельных точек устойчивости. Рассмотрены два примера применения критерия устойчивости.

## 1. Критерий устойчивости

Определение границ устойчивости однородной фазы, в частности, жидкого состояния представляет собой одну из важнейших задач статистической термодинамики молекулярных систем. В связи с теорией кристаллизации этот вопрос рассматривался в работах Тябликова [2] и Власова [3]. Однако «критерии кристаллизации», данные в этих работах, ошибочны. Здесь мы не можем подробно на этом останавливаться, но достаточно указать, что теория Власова приводит к положительным значениям  $dv/dT$  вдоль кривой кристаллизации (см. рис. 4, стр. 198, [3]), что явно противоречит эксперименту [4]. Аналогичная трудность возникает и в теории Тябликова.

В данной статье будет показано, что задача о пределе устойчивости однородной фазы может быть решена в общем виде, исходя из теории жидкого состояния, основанной на изучении радиальной функции распределения. Ниже везде используются результаты и обозначения предыдущего сообщения [1].

Мы будем исходить из основного результата работы [1], согласно которому абсолютный предел устойчивости однородной фазы при заданной температуре  $T$  определяется как край сплошной полосы спектра собственных значений объемного параметра  $\lambda$  в уравнении Боголюбова для радиальной функции распределения  $g(r)$ , при «граничном условии»  $r(g(r) - 1) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . Это приводит к следующему критерию устойчивости однородной фазы: предельное значение  $\lambda = \lambda_0$  есть такое значение параметра  $\lambda$ , при котором корень уравнения

$$\lambda L(\gamma) = 1 \quad (\lambda > 0) \quad (1)$$

с наименьшей по абсолютной величине мнимой частью оказывается вещественным, т. е.

$$\text{Im} \{\gamma_1(\lambda_0)\} = 0, \quad (2)$$

но существует такая окрестность  $\delta\lambda$  точки  $\lambda_0$ , что

$$|\text{Im} \{\gamma_1(\lambda_0 + \delta\lambda)\}| > 0. \quad (3)$$

При этом в окрестности  $\delta\lambda$ , где выполнено (3), фаза еще устойчива. Возможны два случая:

1. Условие (3) выполнено только по одну сторону от  $\lambda_0$ , т. е. возможно только  $\delta\lambda > 0$  или только  $\delta\lambda < 0$ . Тогда мы имеем «нормальную» предельную точку типа кристаллизации, испарения или газовой конден-

сации, когда однородная фаза возможна только при меньших (больших) плотностях и невозможна при больших (меньших) плотностях.

2. Условие (3) выполнено по обе стороны от  $\lambda_0$ . Точка  $\lambda_0$  есть изолированная неустойчивая точка на изотерме. Это есть неустойчивость типа критической точки.

В (1) обозначено (см. [1]):

$$L(\gamma) = \int_{-\sigma}^{\sigma} K(z) e^{i\gamma z} dz; \quad \lambda = 2\pi a^3 / v; \quad (4)$$

$$K(z) = 1/2 \int_{|z|}^{\sigma} (e^{-\Phi(t)/kT})' u(t) (z^2 - t^2) dt. \quad (5)$$

Поскольку в  $L(\gamma)$  в качестве параметра содержится температура  $T$ , то условия (2), (3) определяют  $\lambda_0 = \lambda_0(T)$  или по (4) определяют предельную линию устойчивости системы на ее  $v-T$  плоскости:  $v = v_{пр}(T)$ . Тогда при помощи известного выражения для давления [5], которое в наших обозначениях имеет вид

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \frac{\lambda}{3} \int_0^{\sigma} (e^{-\Phi(r)/kT})' u(r) r^3 dr, \quad (6)$$

мы можем найти также и предельную линию устойчивости системы на ее  $p-T$  плоскости:  $p = p_{пр}(T)$ . Эти линии на  $v-T$  и  $p-T$  плоскостях системы определяют абсолютный предел устойчивости однородной фазы (т. е. газа или жидкости), иными словами, определяют предел ее возможного существования, включая метастабильные (перегретые и переохлажденные) состояния. Линии равновесных фазовых переходов, т. е. границы относительной устойчивости, определяются, как всегда, сравнением химических потенциалов различных фаз. Если  $g(r)$  известно, то последняя задача не вызывает принципиальных трудностей (см., например, [6]). Мы бы хотели, однако, отметить, что для простейших систем типа аргона, для которых только и применима теория жидкостей в излагаемой форме, знание абсолютных границ устойчивости системы дает одновременно и достаточно точное знание линий фазовых переходов, поскольку для этих систем области метастабильных состояний сравнительно узки.

Оказывается, что условия (2), (3) приводят к существованию предельных точек двух типов, отличающихся между собой тем, что при  $\text{Im} \{\gamma_1(\lambda_0)\} = 0$  окажется одновременно либо  $\text{Re} \{\gamma_1(\lambda_0)\} = 0$ , либо  $\text{Re} \{\gamma_1(\lambda_0)\} \neq 0$ . Анализ этих случаев проводится ниже отдельно. Как и в [1], мы ограничиваемся анализом лишь в той мере, в какой это возможно без фактического решения нелинейного уравнения Боголюбова для  $g(r)$ , исходя лишь из знания поведения  $g(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ .

## 2. Предельные точки первого типа

Если  $L(\gamma)$  таково, что  $L(0) > 0$ , то может оказаться, что  $\gamma_1(\lambda_0) = 0$ , причем согласно (1) само  $\lambda_0$  тогда равно

$$\lambda_0 = [L(0)]^{-1}. \quad (7)$$

Это определяет  $\lambda_0(T)$  или  $v_{пр}(T)$ . Отсюда нетрудно получить также и общее выражение для  $p = p_{пр}(T)$ . Интегрируя (4) по частям и учитывая (5), нетрудно получить выражение

$$L(0) = -2/3 \int_0^{\sigma} (e^{-\Phi(t)/kT})' u(t) r^3 dr. \quad (8)$$

Поэтому имеем из (6)

$$pv/kT = 1 - 1/2 \lambda L(0) \quad (9)$$

и, сравнивая с (7), находим

$$(pv)_{пр} = 1/2 kT. \quad (10)$$

Рассмотрим теперь малую окрестность  $\delta\lambda$  точки  $\lambda_0$ . В силу четности  $K(z)$  имеем  $L'(0) = 0$ , и уравнение (1) запишется

$$(\lambda_0 + \delta\lambda) \{L(0) + 1/2 L''(0) \gamma_1^2 + \dots\} = 1. \quad (11)$$

Считаем пока, что  $L''(0) \neq 0$  и пренебрегаем зависимостью  $L(0)$  от  $\lambda$ , которая имеется из-за наличия  $u(t)$  в  $K(z)$  по (5). Ниже будет показано, что при малых  $\gamma$  эта зависимость не существенна, и уравнение (11) точное. Учитывая (7), мы из (11) для малых  $\delta\lambda$  и  $\gamma_1$  находим

$$\gamma_1(\lambda) = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{2}{L''(0)} (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (12)$$

Обозначим, как в [1],  $\gamma_1 \equiv \beta_1 + i\alpha_1$ . Тогда возможны два случая: 1.  $L''(0) < 0$ . Из 12 имеем, что

$$\begin{aligned} \beta_1 &\equiv 0; \alpha_1 = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{2}{L''(0)} (\lambda - \lambda_0)}, \text{ если } \lambda < \lambda_0, \\ \alpha_1 &\equiv 0; \beta_1 = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{2}{L''(0)} (\lambda_0 - \lambda)}, \text{ если } \lambda > \lambda_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Согласно замечанию к уравнению (3), в соответствии с общей теорией [1] мы имеем в (13) предельную точку типа границы переохлажденного пара: фаза существует при  $\lambda < \lambda_0$ , и фаза невозможна при  $\lambda > \lambda_0$ .

2.  $L''(0) > 0$ . Тогда  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  в уравнениях (13) поменяются местами, и мы имеем в этом случае предельную точку типа границы перегретой жидкости: фаза существует при  $\lambda > \lambda_0$ , и фаза невозможна при  $\lambda < \lambda_0$ .

Таким образом предельные точки рассматриваемого типа таковы, что по одну сторону от них (см. [1])

$$g(r) = 1 + \frac{A_1}{r} e^{-|\alpha_1| r} \quad (r \gg \sigma) \quad (14)$$

(устойчивые состояния), по другую —

$$g(r) = 1 + \frac{A_1}{r} \cos(\beta_1 r + \delta_1) \quad (r \gg \sigma) \quad (15)$$

(абсолютно неустойчивые состояния). В самой предельной точке  $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ . Функция  $g(r)$  вида (14) постулирована в теории критической опалесценции [7-9]. Ей соответствует отклонение плотности свободной энергии от равновесного значения при флуктуациях числа частиц, равное

$$f - f_0 = B \{(\vec{\nabla}\varphi)^2 + \alpha_1^2 \varphi^2\} \quad (16)$$

(см. ([10]), где  $\varphi$  — относительное уплотнение, причем  $\alpha_1^2 B$  пропорционально  $(-dp/dv)_T$ . Так как при  $\lambda \rightarrow \lambda_0$  имеем  $\alpha_1 \rightarrow 0$ , то в самой предельной точке имеем  $(-dp/dv)_T = 0$ , в соответствии с общей термодинамической теорией предельных точек (см. [10]).

Таким образом, предел устойчивости однородной фазы, определенный условиями (2), (3), совпадает с общим термодинамическим определением предела устойчивости, так как вдоль линии  $p = p_{\text{пр}}(T)$  оказывается  $(-\partial p / \partial v)_T = 0$ .

Покажем теперь, что  $(\partial L / \partial \lambda)_{\lambda_0} = 0$ , и, следовательно, уравнение (11) точное. Из (4), (5) имеем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} = 2 \int_0^{\sigma} \left(\frac{\partial K}{\partial \lambda}\right)_{\lambda_0} dz = \int_0^{\sigma} dz \int_{|z|}^{\sigma} (e^{-\Phi(t)/kT})' \left(\frac{\partial u(t)}{\partial \lambda}\right)_{\lambda_0} (z^2 - t^2) dt \quad (17)$$

и интегрированием по частям, аналогично (8), находим

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} = -\frac{2}{3} \int_0^{\sigma} (e^{-\Phi(r)/kT})' \left(\frac{\partial u(r)}{\partial \lambda}\right)_{\lambda_0} r^3 dr. \quad (18)$$

Правая часть здесь тождественна, в силу (6), с выражением

$$-2 \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left( \frac{pv}{kT} - 1 \right) \right\} \right]_{\lambda=\lambda_0} = \frac{2}{\lambda_0^3} \left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{pv^2}{kT} - v \right) \right]_{\text{пр}}, \quad (19)$$

которое по вычислении оказывается равным нулю, если учесть (10) и то, что  $(-\partial p / \partial v)_{\text{пр}} = 0$ . При этом существенно, что обращение в нуль  $(-\partial p / \partial v)_{\text{пр}}$  вытекает из (14) и (16) независимо от того, учтены ли в (11) член с  $(\partial L / \partial \lambda)$  или нет.

Рассмотрим в заключение особый случай, который появляется при  $L''(0) = 0$ . Тогда в (11) надо учесть дальнейшие члены разложения, что дает

$$(\lambda_0 + \delta \lambda) \{ L(0) + \frac{1}{24} L^{(IV)}(0) \gamma_1^2 + \dots \} = 1. \quad (20)$$

Учитывая (7), находим отсюда, что

$$\gamma_1(\lambda) = \sqrt[4]{\frac{24}{\lambda_0^3 L^{(IV)}(0)} (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (21)$$

Допустим для определенности, что  $L^{(IV)}(0) < 0$ . Тогда при  $\lambda < \lambda_0$  все четыре значения корня в (21) будут комплексными, так что  $\alpha_1(\lambda) \neq 0$ , и эти состояния устойчивые. При  $\lambda > \lambda_0$  среди корней (21) имеются два чисто вещественных, для которых  $\alpha_1 \equiv 0$ , и два чисто мнимых, для которых  $\alpha_1(\lambda) \neq 0$ . Следовательно, наименьший по абсолютной величине мнимой части корень будет  $\gamma_1(\lambda)$  с  $\alpha_1 \equiv 0$  и это состояние неустойчиво. Легко видеть, что аналогичное положение окажется, если  $L^{(IV)}(0) = 0$ , но  $L^{(VI)}(0) \neq 0$  и т. д.

Таким образом, предельные точки рассматриваемого первого типа, т. е. определенные (7), таковы, что они всегда являются границей раздела двух областей состояний системы — устойчивых и неустойчивых. Изолированные неустойчивые точки здесь появиться не могут, и, следовательно, термодинамическая особенность типа критической точки (см. выше, конец раздела 1) не может быть предельной точкой первого типа. Особое значение этого обстоятельства будет впоследствии обсуждено отдельно.

### 3. Пример системы с предельными точками первого типа. Сублимация

В качестве примера системы, приводящей к предельным точкам рассмотренного типа, возьмем систему точечных притягивающихся

частиц, межмолекулярный потенциал которых может быть изображен прямоугольной потенциальной ямой, так что

$$\Phi(r) = -\varepsilon \text{ при } r < 1; \quad \Phi(r) = 0 \text{ при } r > 1. \quad (22)$$

Единицы длины здесь безразмерные;  $a$  в (4) есть тогда ширина потенциальной ямы, а  $\sigma = 1$  (точнее,  $\sigma = 1 + 0$ ). При этом

$$(e^{-\Phi(r)/kT})' = -(e^{\varepsilon/kT} - 1)\delta(r-1). \quad (23)$$

Ядро  $K(z)$  и его фурье-изображение  $L(\gamma)$  равны соответственно

$$K(z) = \frac{1}{2} E u(1)(1 - z^2), \quad (24)$$

$$L(\gamma) = 2Eu(1)\gamma^{-3}(\sin \gamma - \gamma \cos \gamma), \quad (25)$$

где обозначено  $E \equiv e^{\varepsilon/kT} - 1 > 0$ . Разложением в ряд по степеням  $\gamma$  находим, что

$$L(0) = \frac{2}{3} Eu(1) > 0; \quad L''(0) = -\frac{2}{15} Eu(1) < 0. \quad (26)$$

Отсюда ясно, что уравнение (1) имеет решение  $\gamma = 0$  типа точки газовой конденсации при

$$\frac{2}{3} \lambda_0 Eu(1) = 1. \quad (27)$$

Ниже будет показано, что все остальные решения уравнения (1) с  $\alpha(\lambda) = 0$  для нашей системы приводят к большим значениям плотности, чем (27) (см. ниже раздел 5). Если поэтому двигаться вдоль оси  $\lambda$  от  $\lambda = 0$  в сторону возрастающих  $\lambda$ , то решение  $\gamma(\lambda)$  уравнения (1), обращающееся в точке  $\lambda_0$  по (27) в нуль, действительно обладает при  $\lambda < \lambda_0$  наименьшей по абсолютной величине мнимой частью, т. е. оно есть  $\gamma_1(\lambda)$ . Поэтому  $\lambda_0$  из (27) действительно определяет предел устойчивости нашей системы, и с учетом (4) имеем

$$v_{\text{пр}}(T) = \frac{4\pi a^3}{3} (e^{\varepsilon/kT} - 1) u(1). \quad (28)$$

Предельное давление по (10) равно

$$p_{\text{пр}}(T) = 3kT/8\pi a^3 u(1) (e^{\varepsilon/kT} - 1). \quad (29)$$

Для знания точного вида  $v_{\text{пр}}(T)$  и  $p_{\text{пр}}(T)$  надо еще знать зависимость  $u(1)$  от  $\lambda$  и  $T$ , т. е.  $u(1; \lambda; T)$ , для чего требуется знание точного решения нелинейного уравнения Боголюбова для  $g(r)$  или  $u(r)$ . Но, поскольку оказывается, что всегда  $u(r) \sim 1$ , то приближенно можно в (28) и (29) отбросить множитель  $u(1)$ . Это тем более верно для низких температур, когда  $(\varepsilon/kT) \gg 1$ . Тогда  $v_{\text{пр}}(T)$  велико (сильно разреженный газ), и равенство  $u(1) \approx 1$  выполняется с очень большой точностью, так как для идеального газа  $u(r) \equiv 1$ . Таким образом при  $(\varepsilon/kT) \gg 1$  можем записать

$$v_{\text{пр}}(T) \approx \frac{4\pi a^3}{3} e^{\varepsilon/kT}; \quad p_{\text{пр}}(T) \approx \frac{3kT}{8\pi a^3} e^{-\varepsilon/kT}. \quad (30)$$

Рассмотренная система, несмотря на ее крайнюю схематизацию, может служить моделью реальной молекулярной системы, если плотность последней достаточно мала. Действительно, пренебрежение силами отталкивания между частицами, действующими на очень малых расстояниях, допустимо, если среднее расстояние между частицами велико. Одновременное пренебрежение силами притяжения недопустимо, так как тогда не будет причин для потери устойчивости, что

противоречило бы свойствам реальных систем. Так как по (28) случай малых плотностей соответствует низким температурам, то можно полагать, что соотношения (30) достаточно точно описывают предельную линию устойчивости реальной газовой фазы при низких температурах, например, ниже тройной точки;  $p_{пр}(T)$  есть тогда давление сублимации.

То, что уравнения (30) вполне приемлемы количественно, видно из следующего примера. Для аргона температура и давление в тройной точке равны соответственно  $83^\circ\text{K}$  и  $0,68\text{ атм} = 66,7 \cdot 10^3$  абс. ед. Если затем взять для  $\epsilon/kT$  в тройной точке значение 1,43, как это следует из значения потенциала Леннарда-Джонса [11], то из (30) находим для радиуса действия межмолекулярных сил величину  $a = 7,7 \cdot 10^{-8}$  см, что примерно вдвое превосходит диаметр атома аргона и является вполне приемлемым результатом, хотя, возможно, несколько завышенным. Но надо учесть, что действительное давление в предельной точке на изотерме  $T = T_{тр}$  заметно больше, чем  $p_{тр}$ , и поэтому более точная оценка для  $a$  оказалась бы меньше указанной величины  $7,7 \cdot 10^{-8}$  см.

Заметим в заключение, что полученное нами давление  $p_{пр}$  и объем  $v_{пр}$  хорошо согласуются с соответствующими величинами, рассчитанными для равновесной сублимации [12]

$$p_{субл}(T) = \frac{(2\pi\tilde{\nu}^2)^{3/2}}{V \cdot kT} e^{-\epsilon/kT}; (pv)_{субл} \approx kT, \quad (31)$$

где  $\tilde{\nu}$  есть среднегеометрическая частота собственных колебаний кристаллической решетки.

#### 4. Предельные точки второго типа

Мы будем называть предельную точку  $\lambda = \lambda_0$ , определенную по (2), (3), предельной точкой второго типа, если  $\text{Re} \{ \gamma_1, (\lambda_0) \} \neq 0$ .

Рассмотрим некоторое значение  $\lambda$ , близкое к  $\lambda_0$  и удовлетворяющее условию (3). Обозначим  $\gamma_1 = \beta + i\alpha$  (индекс 1 опускаем). При  $\lambda$ , близком к  $\lambda_0$ ,  $\alpha$  мало, и можно написать

$$L(\gamma) = \left\{ L(\beta) - \frac{\alpha^2}{2} L''(\beta) + \dots \right\} + i\alpha \left\{ L'(\beta) - \frac{\alpha^2}{6} L'''(\beta) + \dots \right\}. \quad (32)$$

В силу четности функции  $K(z)$  окажется, что  $L(\beta)$ ,  $L'(\beta)$  и т. д., согласно (4), чисто вещественны. Подставляя (32) в (1) и отделяя действительную и мнимую части, получим

$$\lambda \left\{ L(\beta) - \frac{\alpha^2}{2} L''(\beta) + \dots \right\} = 1, \quad (33)$$

$$L'(\beta) - \frac{\alpha^2}{6} L'''(\beta) + \dots = 0.$$

В самой предельной точке  $\alpha = 0$  и, следовательно,

$$\lambda_0 L(\beta_0) = 1; L'(\beta_0) = 0. \quad (34)$$

Эти уравнения и определяют предельную точку второго типа. Так как  $L(\beta)$  содержит в качестве параметра температуру  $T$ , то отсюда находим предельную линию устойчивости системы на ее  $\lambda - T$  или  $v - T$  плоскостях:  $\lambda = \lambda_0(T)$  или  $v = v_{пр}(T)$ , а при помощи (6) находим также предельную линию устойчивости системы на ее  $p - T$  плоскости:  $p = p_{пр}(T)$ .

Рассмотрим теперь поведение  $\alpha(\lambda)$  и  $\beta(\lambda)$  вблизи предельной точки.



Полагая в (33)  $\lambda = \lambda_0 + \delta\lambda$  и  $\beta = \beta_0 + \delta\beta$ , получим

$$\begin{aligned} (\lambda_0 + \delta\lambda) \{ L(\beta_0) + (\partial L / \partial \lambda)_0 \delta\lambda + 1/2 L''(\beta_0) ((\delta\beta)^2 - \alpha^2) + \dots \} &= 1, \\ (\partial L'(\beta) / \partial \lambda)_0 \delta\lambda + L''(\beta_0) \delta\beta - (\alpha^2/6) L'''(\beta_0) + \dots &= 0. \end{aligned} \quad (35)$$

Будем считать, что  $L''(\beta_0) \neq 0$ . Решая тогда получающуюся систему уравнений относительно  $\alpha$  и  $\delta\beta$ , получим для малых  $\delta\lambda$

$$\alpha(\lambda) = \sqrt{\frac{2[1 + \lambda_0^2 (\partial L / \partial \lambda)_0]}{\lambda_0^2 L''(\beta_0)}} (\lambda - \lambda_0); \quad (36)$$

$$\delta\beta = \frac{1}{3\lambda_0^2 [L''(\beta_0)]^2} \left\{ L'''(\beta_0) + \lambda_0^2 \left[ L'''(\beta_0) \left( \frac{\partial L}{\partial \lambda} \right)_0 - 3L''(\beta_0) \left( \frac{\partial L'}{\partial \lambda} \right)_0 \right] \right\} (\lambda - \lambda_0). \quad (37)$$

Таким образом, в окрестности предельной точки  $\lambda_0$  (со стороны устойчивых состояний) всегда имеем

$$\beta(\lambda) = \beta_0 + C(\lambda - \lambda_0). \quad (38)$$

Что же касается  $\alpha(\lambda)$ , то возможны два случая:

1.  $L''(\beta_0)$  и  $1 + \lambda_0^2 (\partial L / \partial \lambda)_0$  противоположных знаков. Тогда однородная фаза устойчива при  $\lambda < \lambda_0$  ( $\alpha_1 \neq 0$ ), и однородная фаза невозможна при  $\lambda > \lambda_0$  ( $\alpha_1 \equiv 0$ ). Мы имеем предельную точку типа газовой конденсации или кристаллизации.

2.  $L''(\beta_0)$  и  $1 + \lambda_0^2 (\partial L / \partial \lambda)_0$  одинаковых знаков. Тогда однородная фаза устойчива при  $\lambda > \lambda_0$ , и однородная фаза невозможна при  $\lambda < \lambda_0$ . Мы имеем предельную точку типа испарения.

Особые случаи возникают, когда  $L''(\beta_0) = 0$  или  $1 + \lambda_0^2 (\partial L / \partial \lambda)_0 = 0$ . Они связаны с критической точкой. Ввиду важности и особенного физического интереса, который представляют эти случаи, они будут специально изучены в отдельном сообщении, и теперь мы их рассматривать не будем.

Таким образом, предельные точки второго типа таковы, что по одну сторону от них

$$g(r) = 1 + \frac{A_1}{r} e^{-|\alpha_1| r} \cos(\beta_1 r + \delta_1) \quad (r \gg \sigma) \quad (39)$$

(устойчивые состояния), по другую

$$g(r) = 1 + \frac{A_1}{r} \cos(\beta_1 r + \delta) \quad (r \gg \sigma) \quad (40)$$

(абсолютно неустойчивые состояния). В самой предельной точке  $\alpha_1(\lambda_0) = 0$ , но  $\beta_1(\lambda_0) \neq 0$ . Наряду с этим возможны и особые случаи, отмеченные выше, когда точка  $\lambda_0$  является изолированной неустойчивой точкой, и по обе ее стороны справедливо (39).

Очень важен вопрос о термодинамических свойствах системы вблизи предельной точки. Но, к сожалению, теперь, в отличие от случая, разобранный в разделе 2, наш метод, основанный лишь на изучении поведения  $g(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ , почти ничего не дает в этом отношении. Если воспользоваться, как это обычно делается, соотношением

$$\frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr = \frac{kT}{v^2 (-\partial p / \partial v)_T} - 1, \quad (41)$$

то отсюда будет вытекать, что в предельной точке  $(-\partial p/\partial v)_T = 0$ , в соответствии с термодинамической теорией [10]. Но как мы видели в [1], соотношение (41) нельзя считать обоснованным в окрестности предельной точки. Очень возможно, что это соотношение в виде (41) или с небольшими изменениями действительно справедливо, однако доказательство этого представляет весьма трудную задачу.

Рассмотрим в заключение вопрос о распределении предельных точек на оси  $\lambda$ . При  $\lambda \rightarrow 0$ , как мы видели, все  $|\alpha_n| \rightarrow \infty$ . При росте  $\lambda$  первая предельная точка будет всегда типа газовой конденсации или кристаллизации. Если затем  $\alpha_1(\lambda)$  нигде не перестает быть равным нулю, то мы имеем случай, изображенный на рис. 1, а. Однородная фаза возможна только на участке  $0 \leq \lambda < \lambda_0^{(1)}$  (на рисунке заштриховано). Это соответствует поведению реальных систем при  $T > T_{кр}$  или

$T < T_{тр}$ . Однако возможно, что  $\alpha_1(\lambda)$ , равное нулю на некотором участке  $\lambda_0^{(1)} \leq \lambda \leq \bar{\lambda}_0^{(1)}$ , затем оказывается опять отличным от нуля, и при этом  $\bar{\lambda}_0^{(1)}$  лежит левее первого нуля  $\alpha_2(\lambda)$ . Этот случай изображен на рис. 1, б. Спектр собственных значений параметра  $\lambda$  состоит теперь из двух сплошных полос  $0 \leq \lambda < \lambda_0^{(1)}$  и  $\bar{\lambda}_0^{(1)} < \lambda < \lambda_0^{(2)}$ , где однородная фаза возможна. Это соответствует поведению реальных систем при  $T_{тр} < T < T_{кр}$ . Левая полоса соответствует газу, правая — жидкости. Заметим, что для ясности мы ввели на рис. 1, б обозначения не в полном соответствии с общей теорией, так как при тех  $\lambda$ , где  $|\alpha_1| > |\alpha_2|$  (см. рисунок), меньшему номеру  $\gamma_n$  соответствует большее  $|\alpha_n|$ . Строго говоря, следовало бы на этом участке переименовать  $\alpha_2$  в  $\alpha_1$ , и наоборот.

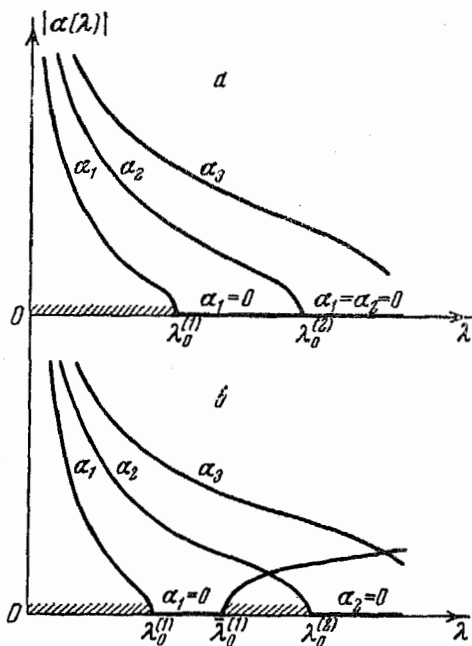


Рис. 1

Положения точек  $\lambda_0^{(1)}$ ,  $\bar{\lambda}_0^{(1)}$  и  $\lambda_0^{(2)}$  на оси  $\lambda$  зависят от температуры. При изменении последней может случиться, что точки  $\lambda_0^{(1)}$  и  $\bar{\lambda}_0^{(1)}$  совпадут. Это соответствует, очевидно, критической температуре, а плотность  $\lambda = \lambda_0^{(1)} = \bar{\lambda}_0^{(1)}$  есть плотность жидкости в критической точке. Может случиться также, что при изменении температуры совпадут точки  $\bar{\lambda}_0^{(1)}$  и  $\lambda_0^{(2)}$ , что соответствует, очевидно, тройной точке (вернее, ее аналогу на линии предела устойчивости, так как буквально тройная точка лежит на линии равновесного фазового перехода).

## 5. Пример системы с предельными точками второго типа

Рассмотрим задачу об определении минимального объема, при котором система большого числа твердых не взаимодействующих шариков диаметра  $a$ , находящихся в «тепловом движении», может еще быть однородной (т. е. неупорядоченной). Эта задача была решена ранее другим способом [13-15], и здесь мы ее приводим в целях иллюстрации развитой выше теории. Но следует отметить, что правиль-

ный результат был получен в [13-15] не безупречным образом, а именно: предельное значение  $\lambda_0$ , имеющее смысл максимальной возможной плотности системы, было получено из анализа приближенного уравнения, справедливого лишь для малых плотностей, и поэтому нельзя быть уверенным, что это  $\lambda_0$  сохранится при переходе к большим плотностям в более строгой теории.

В безразмерных единицах длины для  $\Phi(r)$  имеем

$$\Phi(r) = +\infty, \text{ если } r < 1; \Phi(r) = 0, \text{ если } r > 1, \quad (42)$$

так что

$$(e^{-\Phi(r)/kT})' = \delta(r-1), \quad (43)$$

и число  $\sigma$  равно  $1 + 0$ . Далее по (4) и (5) находим

$$K(z) = \frac{1}{2} u(1)(z^2 - 1), \quad (44)$$

$$L(\gamma) = 2u(1)\gamma^{-3}(\gamma \cos \gamma - \sin \gamma). \quad (45)$$

Так как  $L(0) = -\frac{2}{3}u(1) < 0$ , то предельных точек первого типа нет и  $\gamma \neq 0$ . Основные для отыскания  $\lambda_0$  уравнения (34) запишутся в виде

$$\begin{aligned} 2\lambda u(1)\beta^{-3}(\beta \cos \beta - \sin \beta) &= 1, \\ \beta^{-4}((3 - \beta^2) \sin \beta - 3\beta \cos \beta) &= 0. \end{aligned} \quad (46)$$

Задача сводится к решению трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg} \beta = 3\beta/(3 - \beta^2). \quad (47)$$

Его решения равны

$$\beta_n = n\pi \left\{ 1 - \frac{3}{(n\pi)^2} - \frac{9}{(n\pi)^4} - \frac{81}{5(n\pi)^6} - \frac{1701}{16(n\pi)^8} - \dots \right\}, \quad (48)$$

причем  $n = 2, 3, 4, \dots$ . Это приводит, согласно первому из уравнений (46), к результату

$$(2\lambda u(1))_n = (-1)^n \left\{ (n\pi)^2 - \frac{9}{2} - \frac{43}{8(n\pi)^2} - \frac{4991}{112(n\pi)^4} - \dots \right\}. \quad (49)$$

Чтобы определить нужное значение  $n$ , замечаем, что все нечетные  $n$  отпадают, как приводящие к отрицательным плотностям. Среди четных  $n$  надо выбрать то, которое дает наименьшее  $\lambda_0$  (рис. 1, а). Это определяет выбор  $n = 2$ , так что

$$(2\lambda u(1))_{\text{пр}} = 4\pi^2 - \frac{9}{2} - \frac{43}{32\pi^2} - \frac{4991}{1792\pi^4} - \dots = 34,812. \quad (50)$$

Если воспользоваться результатами прямого численного интегрирования уравнения Боголюбова для  $g(r)$  рассматриваемой задачи [15], то окажется, что при  $2\lambda u(1) = 34,8$  значение  $u(1)$  равно 2,90, что приводит по (4) к следующему значению предельного объема:

$$v_{\text{пр}} = (\pi a^3/3) = 2v_0, \quad (51)$$

где  $v_0$  есть объем одной частицы-шарика. Предельный объем от температуры не зависит. По (6), (33) и (51) находим предельное давление равным

$$p_{\text{пр}}(T) = \frac{3,4}{v_0} kT \quad (52)$$

(«кривая плавления» системы твердых невзаимодействующих шариков).

В заключение отметим, что уравнения рассмотренной в разделе 3 задачи, если в них формально положить  $E = -1$ , переходят в только что рассмотренные уравнения. В связи с этим становится очевидным сделанное в разделе 3 без доказательства утверждение, что (27) дает наименьшее значение  $\lambda_0$ , при котором  $\alpha_n = 0$ . Действительно, полагая в (49)  $n = 3, 5, 7, \dots$ , мы придем к больши́м, чем в (27), значениям плотности  $\lambda_0$ .

Белорусский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
20 марта 1954 г.

#### Литература

- [1] И. З. Фишер. ЖЭТФ, 28, 171, 1955.— [2] С. В. Тябликов. ЖЭТФ, 17, 386, 1947.— [3] А. А. Власов. Теория многих частиц, Гостехиздат, 1950.— [4] П. Бриджмен. Физика высоких давлений, Гостехиздат, 1935.— [5] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.— [6] J. Kirkwood, V. Levinson a. B. Mann. Journ. Chem. Phys., 20, 929, 1952.— [7] L. Ornstein u. F. Zernicke. Phys. ZS., 19, 134, 1918.— [8] L. Ornstein u. F. Zernicke. Phys. ZS., 27, 761, 1926.— [9] М. А. Леонтович. Статистическая физика, Гостехиздат, 1944.— [10] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.— [11] Ж. де-Бур. Усп. физ. наук, 51, 41, 1953.— [12] М. Борн и М. Гепперт-Майер. Теория твердого тела, Гостехиздат, 1933.— [13] J. Kirkwood. Journ. Chem. Phys., 7, 919, 1939.— [14] J. Kirkwood a. E. Monroe. Journ. Chem. Phys., 10, 394, 1942.— [15] J. Kirkwood, B. Mann a. B. Alder. Journ. Chem. Phys., 18, 1040, 1950.

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ФАЗЫ. III ТЕОРИЯ КРИВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н. З. Фишер

Дано теоретическое обоснование эмпирического закона Симона для давления вдоль линии плавления простых веществ. Проведено сравнение теории с опытом.

### 1. Введение

Наиболее важной и физически интересной задачей теории устойчивости жидкого состояния является исследование потери устойчивости жидкости в связи с ее кристаллизацией. Это — проблема «теории кристаллизации» или «теории плавления». Для простых веществ типа аргона существует эмпирическое уравнение Симона, дающее уравнение «кривой плавления» на  $p$  —  $T$  плоскости в виде [1]

$$p_{пл}(T) = -A + BT^m, \quad (1)$$

справедливое с достаточной точностью в очень широкой области температур и давлений. Здесь  $A$ ,  $B$ ,  $m$  — постоянные величины. Например, для аргона

$$A = 3000 \text{ кг/см}^2; B = 2,73 \text{ кг/см}^2 (\text{град.})^m; m = 1,288. \quad (2)$$

Более поздние экспериментальные исследования подтвердили справедливость уравнения Симона [2,3].

Главной задачей «теории кристаллизации» должно быть теоретическое обоснование уравнения (1). В работе [4] дана физическая интерпретация уравнения (1) в терминах известной теории плавления [5,6], рассматривающей плавление как разупорядочивание «бинарного сплава» атомов и дырок. Поскольку физические основы этой последней теории сомнительны, то по существу уравнение (1) остается теоретически не обоснованным.

В настоящем сообщении будет показано, что задача о теоретическом обосновании эмпирического уравнения (1) может быть решена при помощи теории предела устойчивости однородной фазы, развитой в [7,8].

### 2. Предел устойчивости однородной фазы в инверсивной модели

Рассмотрим систему частиц с межмолекулярным потенциалом вида

$$\Phi(r) = 4\varepsilon (a_0/r)^n \quad (3)$$

(«инверсивная модель»). Здесь  $\varepsilon$  — постоянная размерности энергии,  $a_0$  — постоянная размерности длины,  $n$  — некоторое число, которое будем считать достаточно большим. Введем безразмерные длины, выбрав в качестве единицы длины величину  $a = a_0 (4\varepsilon/kT)^{1/n}$ , так что

$$r \rightarrow \rho = \frac{r}{a} \left( \frac{kT}{4\varepsilon} \right)^{1/n}. \quad (4)$$

Тогда

$$e^{-\Phi(r)/kT} = e^{-1/\rho^n}, \quad (5)$$

а параметр  $\lambda$  общей теории [7,8] равен

$$\lambda = \frac{2\pi a^3}{v} = \frac{2\pi a_0^3}{v} \left( \frac{4\epsilon}{kT} \right)^{3/n}. \quad (6)$$

Далее, ядро  $K(\zeta)$  интегрального уравнения, определяющего ход радиальной функции распределения  $g(\rho)$  на бесконечности, окажется равным (см. [7])

$$K(\zeta) = 1/2 \int_{|\zeta|}^{\infty} (e^{-1/\rho^n})' u(\tau) (\zeta^2 - \tau^2) d\tau. \quad (7)$$

Если число  $n$  достаточно велико, то функция  $(e^{-1/\rho^n})'$  имеет резкий максимум возле точки  $\rho = 1$  и очень быстро исчезает для всех остальных  $\rho$ . Кроме того, интеграл от этой функции, взятый от  $\rho = 0$  до  $\rho = \infty$ , равен, очевидно, единице, так что имеет место соотношение

$$(e^{-1/\rho^n})' \rightarrow \delta(\rho - 1), \text{ если } n \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Если  $n$  конечное, но достаточно большое, то в первом приближении можно в (7) заменить  $(e^{-1/\rho^n})'$  через  $\delta$ -функцию, и в итоге получим

$$K(\zeta) \approx 1/2 u(1) (\zeta^2 - 1), \text{ если } \zeta \leq 1, \\ K(\zeta) \approx 0, \text{ если } \zeta > 1. \quad (9)$$

В таком приближении ядро  $K(\zeta)$  совпадает с ядром  $K(z)$  задачи о твердых не взаимодействующих шариках, подробно рассмотренной в [8], так что можем сразу написать

$$(2\lambda u(1))_{\text{пр}} = 34,81; (u(1))_{\text{пр}} = 2,90 \quad (10)$$

(см. [8]). Воспользовавшись (6), находим тогда, что

$$v_{\text{пр}}(T) \approx \frac{\pi a_0^3}{3} \left( \frac{4\epsilon}{kT} \right)^{3/n}. \quad (11)$$

Далее, для давления имеем по общей теории

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \frac{\lambda}{3} \int_0^{\infty} (e^{-1/\rho^n})' u(\rho) \rho^3 d\rho \approx 1 + \frac{\lambda}{3} u(1), \quad (12)$$

так что, согласно (10),  $(pv/kT)_{\text{пр}} = 6,80$  и при помощи (11) находим

$$p_{\text{пр}}(T) \approx \frac{20,4}{\pi a_0^3} \frac{(kT)^{1+3/n}}{(4\epsilon)^{3/n}}. \quad (13)$$

Уравнения (11) и (13) исчерпывающим образом описывают предел устойчивости однородной фазы в инверсивной модели при больших значениях  $n$ . При  $n \rightarrow \infty$  полученные уравнения, как и должно быть, переходят в точные выражения задачи о твердых шариках. Полученный результат допускает элементарную физическую интерпретацию [9]. Частицы, согласно (3), обладают свойством собственной сжимаемости, и их эффективный диаметр, т. е. наименьшее расстояние, на которое могут сблизиться две частицы, зависит от энергии сталкивающихся

частиц. Очевидно, что для эффективного диаметра  $a_{\text{эфф}}$  можно написать

$$\Phi(a_{\text{эфф}}) \sim kT, \quad (14)$$

что по (3) дает нам

$$a_{\text{эфф}} \sim a_0 (4\varepsilon/kT)^{1/n}; \quad (v_0)_{\text{эфф}} \sim v_0 (4\varepsilon/kT)^{3n}. \quad (15)$$

Так как для шариков постоянного собственного объема  $v_0$  имеем по [8]  $v_{\text{пр}} = 2v_0$ , то из (15) находим

$$v_{\text{пр}}(T) \sim 2(v_0)_{\text{эфф}} \sim 2v_0 (4\varepsilon/kT)^{3n}, \quad (16)$$

т. е. прежний результат. Отсюда и из уравнения «кривой плавления» системы твердых шариков  $p_{\text{пл}} = (3,4/v_0)kT$  (см. [8]) вытекает элементарное доказательство соотношения (13).

### 3. Переход к реальным системам и сравнение с опытом

Рассмотренная модель отличается от реальных систем главным образом тем, что в ней не учтены межмолекулярные силы притяжения. Последние можно было бы учесть, если взять вместо потенциала (3) часто применяемый потенциал вида

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \{(a_0/r)^n - (a_0/r)^6\}, \quad (17)$$

где добавлен, по сравнению с (3), член с  $r^{-6}$ . Сколько-нибудь строгое решение задачи для такого потенциала связано с весьма большими математическими трудностями. Однако задача может быть приближенно решена, если учесть в качестве главного члена в (17) только отталкивание, а затем ввести поправку на притяжение. Это совершенно оправдано при высоких температурах, когда кристаллизация (и тем более абсолютная потеря устойчивости жидкости) происходит при очень больших давлениях, так что плотность частиц оказывается также очень большой. В таких условиях силы отталкивания частиц (сильно сжатых внешним давлением) играют главную роль, а притяжение — второстепенную.

В этом случае главным членом для давления на пределе устойчивости жидкости явится (13), и к нему надо добавить поправку на силы притяжения между частицами. Эта поправка есть, очевидно, «внутреннее давление» жидкости, отрицательное по знаку, так что

$$p_{\text{пр}}(T) \approx -|p^{(\text{вн})}| + \frac{20,4}{\pi a_0^3} \frac{(kT)^{1+3/n}}{(4\varepsilon)^{3/n}}, \quad (18)$$

Что касается самого внутреннего давления, то при тех больших плотностях, которые имеют место при кристаллизации (и тем более на пределе устойчивости), оно окажется слабо зависящим от температуры. В первом приближении его можно принять равным постоянной величине, и тогда соображения размерности приводят к оценке  $p^{(\text{вн})} \sim (\varepsilon/a_0^3)$ . Таким образом получаем окончательно

$$p_{\text{пр}}(T) \approx -\gamma \frac{\varepsilon}{a_0^3} + \frac{20,4}{\pi a_0^3} \frac{(kT)^{1+3/n}}{(4\varepsilon)^{3/n}}, \quad (19)$$

где  $\gamma$  — некоторый безразмерный коэффициент порядка единицы.

Прямое сравнение теории с опытом невозможно из-за отсутствия количественных данных о ходе предельной линии устойчивости переохлажденных жидкостей. Но можно полагать, что различие в ходе

этой линии и линии равновесного фазового перехода жидкость — кристалл несущественно, по крайней мере, для жидкостей типа аргона. Тогда появляется возможность интерпретировать результаты (11) и (19), как относящиеся к кривой кристаллизации, и сравнить их с опытными данными. Как известно, потенциал (17) наилучшим образом соответствует опытными данным для сжатых газов при  $n \sim 10 \div 12$  [10]. Для  $\alpha_0$  и  $\epsilon$  изучение второго вириального коэффициента приводит, например для аргона, к значениям [10]:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 3,50 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \epsilon = 13,9 \cdot 10^{-15} \text{ эрг, если } n = 10, \\ \alpha_0 &= 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \epsilon = 16,5 \cdot 10^{-15} \text{ эрг, если } n = 12. \end{aligned} \quad (20)$$

Воспользуемся этими данными для проверки теории, считая (11) и (19) относящимися к кривой плавления.

Данные для давления. Прежде всего, очевидно, что теоретическое выражение (19) для температурной зависимости  $p_{\text{пл}}$  совпадает с экспериментальным законом (1). Для постоянной  $m$  в (1) находим

$$m = 1 + \frac{3}{n} = \begin{cases} 1,30, & \text{если } n = 10, \\ 1,25, & \text{если } n = 12, \end{cases} \quad (21)$$

что очень хорошо согласуется с опытными данными (2). Для коэффициентов  $A$  и  $B$  в (1) имеем

$$A = \frac{\gamma \epsilon}{\alpha_0^3}; \quad B = \frac{20,4 \cdot k^{1+3/n}}{\pi \alpha_0^3 (4\epsilon)^{3/n}}. \quad (22)$$

Подстановка значений (20) приводит тогда к оценке величины  $\gamma \sim 7 \div 9$ , что является вполне удовлетворительным. Наконец, численная оценка для  $B$  оказывается равной

$$B = \begin{cases} 3,47 \text{ кг/см}^2 \text{ (град.)}^{1,30}, & \text{если } n = 10, \\ 4,54 \text{ кг/см}^2 \text{ (град.)}^{1,25}, & \text{если } n = 12. \end{cases} \quad (23)$$

Совпадение с опытными данными (2) по порядку величины оказывается хорошим, но численные значения несколько завышены. Частично

Таблица 1

$T^\circ\text{К}$	$(v_{\text{ж пл}}) \cdot 10^{22} \text{ см}^3$ эксперимент	$(v_{\text{ж пр}}) \cdot 10^{22} \text{ см}^3$ теория	
		$n = 10$	$n = 12$
83,9	4,63	7,20	6,41
126,3	4,33	6,39	5,82
162,0	4,20	5,94	5,49
193,1	4,14	5,53	5,24

это может быть объяснено за счет того, что (19), строго говоря, относится к предельному давлению переохлажденной жидкости, которое и должно быть больше давления равновесной кристаллизации.

Данные для объема. Сравнение теоретического результата (11) с опытными данными для объема жидкости при равновесной кристаллизации дано в табл. 1. Второй столбец таблицы рассчитан по данным [11]. Третий и четвертый столбцы рассчитаны по (11) с учетом (20).

Таким образом мы видим, что теория верно описывает общий ход изменения предельного объема жидкости и дает верную оценку предельного объема по порядку величины. Численно объем, рассчитанный по теоретической формуле, оказывается несколько завышенным.



Данные для  $(pv)$ . Экспериментальные данные для кривой плавления приводят к линейной зависимости от температуры величины  $[(p + A) v]_{пл}$ , где  $A$  есть «внутреннее давление» из (1):

$$[(p + A) v]_{пл} = CT. \quad (24)$$

В этом нетрудно убедиться при помощи численных данных из [11]. Развитая выше теория приводит к такому же выводу. Из (11) и (19) находим, что по теоретической оценке должно быть

$$\left[ \left( p + \gamma \frac{\varepsilon}{a_0^3} \right) v \right]_{пр} = 6,8 kT. \quad (25)$$

Сравнение коэффициентов при  $T$  в правых частях (23) и (24) приводит к их совпадению по порядку величины, что ясно из уже сделанных оценок для  $p$  и  $v$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Результаты сравнения теории с экспериментом показывают, что инверсивная модель может быть принята в качестве первого приближения для описания свойств кривой плавления реальных жидкостей. Заранее ясно, как уже отмечалось в начале раздела 3, что инверсивная модель непригодна при низких температурах и должна оказаться тем лучше, чем выше температура. Это подтверждается данными табл. 1. Остающееся расхождение в численных значениях объемов  $v_{пл}$  и  $v_{пр}$  можно, по крайней мере частично, объяснить тем, что наряду с поправкой на «внутреннее давление» для  $p_{пр}(T)$  следовало бы ввести поправку такого же происхождения для  $v_{пр}(T)$ . Физически очевидно, что это уменьшит численные значения  $v_{пр}$  и тем самым улучшит согласие с опытом.

Источником неточностей в численных оценках результатов теории является также и то, что значения  $a_0$  и  $\varepsilon$  заимствованы нами из данных для не сильно сжатых газов. Пользование этими данными для жидкостей, вообще говоря, неправильно, так как «коллективное взаимодействие» частиц в жидкости приведет к тому, что взаимный потенциал пары частиц в жидкости окажется не таким, каким он был бы для изолированной пары частиц.

Поэтому в итоге можно утверждать, что развитая в [7, 8] общая теория предела устойчивости однородной фазы в основном правильно отображает свойства кривой плавления (кристаллизации) реальных систем.

Белорусский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
26 марта 1954 г.

#### Литература

- [1] F. Simon, M. Ruhemann и A. Edwards. ZS. phys. Chem., B6, 331, 1930. — [2] П. Бриджмен. Физика высоких давлений, ОНТИ, М. — Л., 1935. — [3] П. Бриджмен. Новейшие исследования в области высоких давлений. ИИЛ, М. — Л., 1948. — [4] C. Domb. Phil. Mag., 42, 1316, 1951. — [5] J. Lennard-Jones, а. A. Devonshire. Proc. Roy. Soc., A, 169, 317, 1939. — [6] J. Lennard-Jones а. A. Devonshire. Proc. Roy. Soc., A, 170, 469, 1939. — [7] И. З. Фишер. ЖЭТФ, 28, 171, 1955. — [8] И. З. Фишер. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 437. — [9] И. Фишер. Усп. физ. наук, 51, 71, 1953. — [10] Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика, ИИЛ, М. — Л., 1949. — [11] O. Rice. Journ. Chem. Phys., 7, 136, 1939.

## ДВУХКОНФИГУРАЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ДВУХ НИЗШИХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМА БОРА

Г. К. Цюнайтис и А. П. Юцис

Приведены решения уравнений самосогласованного поля без учета квантового обмена для конфигураций  $1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2s^2 3s$  атома бора. При помощи этих решений определены значения полной энергии как в одноконфигурационном, так и в двухконфигурационном приближении  $1s^2 2s^2 2p^k 3s^{1-k} - 1s^2 2p^{k+2} 3s^{1-k}$  ( $k = 1, 0$ ). Приведены выражения для специфического смещения энергии и полной силы диполя в двухконфигурационном приближении. При помощи решений уравнений самосогласованного поля без учета квантового обмена определены эффект массы, полная сила диполя и вероятность перехода для перехода  $1s^2 2s^2 3s - 1s^2 2s^2 2p$  как в одноконфигурационном, так и в двухконфигурационном приближении.

### 1. Введение

Настоящая работа посвящена применению многоконфигурационного приближения к двум низшим конфигурациям  $1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2s^2 3s$  атома бора при помощи решений уравнений самосогласованного поля без учета квантового обмена. Способ рассмотрения, приведенный в [1], показывает, что пока мы используем одноэлектронные волновые функции, определенные в одноконфигурационном приближении, многоконфигурационное приближение практически сводится к двухконфигурационному приближению  $1s^2 2s^2 2p^k 3s^{1-k} - 1s^2 2p^{k+2} 3s^{1-k}$ , где  $k = 1$  и  $0$ .

В качестве исходных функций для решения уравнений самосогласованного поля без учета квантового обмена использованы приближенные решения для основной конфигурации, приведенные в [2]. Для обеих конфигураций решение доведено до степени самосогласованности  $\eta = 0,0015$  (ср. формулу (2,8) работы [3]). Ортонормированные решения приводятся в табл. 1. Ортогонализация выполнена при помощи формул (2.2) и (2.3) работы [4], причем значения констант  $c_{ik}$  включены в табл. 1.

### 2. Численное определение энергии

Недиагональный матричный элемент энергии, соединяющий исследуемую конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^k 3s^{1-k}$  с учитываемой  $1s^2 2p^{k+2} 3s^{1-k}$ , можно представить в следующем виде:

$$E_{12} = (-1)^{k+1} \frac{\sqrt{3-k}}{3} G_1(2s, 2p)_{12} N^2(1s, 1s)_{12} N^k(2p, 2p)_{12} N^{1-k}(3s, 3s)_{12},$$

$$k = 1, 0. \quad (1)$$

Здесь радиальный интеграл  $G_1$  имеет то же самое определение, как и в (3.7) работы [1], а  $N(nl, nl)_{ij}$  совпадает с  $C_{nl ij}$ , определенным в (3.4) работы [1]. Диагональные матричные элементы энергии выражаются общеизвестным методом через радиальные интегралы  $I$ ,  $F$  и  $G$ , определения которых также приведены в [1].

Таблица 1

Ортонормированные решения уравнений самосогласованного поля без учета квантового обмена для двух низших конфигураций атома бора

r	P(1s r)	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 3s	
		P'(2s r)	P'(2p r)	P(2s r)	P'(3s r)
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,01	0,1976	0,0339	0,0002 <sub>a</sub>	0,0371	0,0061
0,02	0,3761	0,0645	0,0010 <sub>a</sub>	0,0706	0,0117
0,03	0,5367	0,0921	0,0022 <sub>b</sub>	0,1006	0,0167
0,04	0,6810	0,1167	0,0039	0,1275	0,0211
0,06	0,9255	0,1579	0,0084	0,1728	0,0289
0,08	1,1187	0,1899	0,0142	0,2079	0,0350
0,10	1,2684	0,2139	0,0213	0,2340	0,0394
0,12	1,3815	0,2309	0,0294	0,2525	0,0424
0,14	1,4637	0,2417	0,0383	0,2643	0,0442
0,16	1,5197	0,2472	0,0479	0,2702	0,0451
0,18	1,5539	0,2481	0,0582	0,2711	0,0453
0,20	1,5700	0,2450	0,0691	0,2678	0,0447
0,22	1,5711	0,2385	0,0804	0,2607	0,0434
0,24	1,5599	0,2290	0,0922	0,2502	0,0416
0,26	1,5387	0,2169	0,1043	0,2368	0,0393
0,28	1,5093	0,2025	0,1166	0,2209	0,0367
0,30	1,4733	0,1861	0,1292	0,2028	0,0337
0,32	1,4323	0,1681	0,1419	0,1830	0,0304
0,34	1,3875	0,1486	0,1547	0,1617	0,0269
0,36	1,3398	0,1279	0,1675	0,1389	0,0231
0,38	1,2901	0,1062	0,1804	0,1150	0,0191
0,40	1,2391	0,0837	0,1934	0,0903	0,0149
0,42	1,1874	0,0606	0,2063	0,0648	0,0106
0,44	1,1355	0,0370	0,2191	0,0388	0,0062
0,46	1,0838	0,0129	0,2319	0,0123	0,0018
0,48	1,0326	-0,0115	0,2446	-0,0144	-0,0027
0,50	0,9824	-0,0361	0,2572	-0,0413	-0,0073
0,52	0,9333	-0,0607	0,2697	-0,0682	-0,0119
0,54	0,8855	-0,0853	0,2820	-0,0952	-0,0164
0,56	0,8390	-0,1098	0,2941	-0,1221	-0,0209
0,58	0,7941	-0,1341	0,3060	-0,1488	-0,0254
0,60	0,7510	-0,1582	0,3177	-0,1752	-0,0299
0,65	0,6499	-0,2172	0,3461	-0,2396	-0,0411
0,70	0,5598	-0,2737	0,3729	-0,3011	-0,0516
0,75	0,4800	-0,3273	0,3981	-0,2593	-0,0613
0,80	0,4099	-0,3775	0,4216	-0,4138	-0,0704
0,85	0,3488	-0,4241	0,4434	-0,4641	-0,0788
0,90	0,2959	-0,4670	0,4635	-0,5101	-0,0864
0,95	0,2505	-0,5061	0,4819	-0,5518	-0,0932
1,00	0,2115	-0,5414	0,4985	-0,5892	-0,0992
1,05	0,1781	-0,5730	0,5135	-0,6224	-0,1044
1,10	0,1497	-0,6011	0,5270	-0,6514	-0,1089
1,15	0,1256	-0,6255	0,5390	-0,6764	-0,1126
1,20	0,1053	-0,6466	0,5496	-0,6978	-0,1154
1,25	0,0882	-0,6646	0,5588	-0,7155	-0,1175
1,30	0,0737	-0,6796	0,5667	-0,7297	-0,1189
1,35	0,0615	-0,6918	0,5734	-0,7407	-0,1197
1,40	0,0514	-0,7014	0,5790	-0,7488	-0,1198
1,45	0,0429	-0,7086	0,5836	-0,7542	-0,1192
1,50	0,0358	-0,7135	0,5872	-0,7570	-0,1180
1,55	0,0299	-0,7164	0,5898	-0,7575	-0,1162
1,6	0,0250	-0,7173	0,5916	-0,7560	-0,1139
1,7	0,0174	-0,7142	0,5929	-0,7472	-0,1079
1,8	0,0121	-0,7054	0,5915	-0,7321	-0,1001
1,9	0,0084	-0,6920	0,5878	-0,7120	-0,0906
2,0	0,0058	-0,6749	0,5822	-0,6880	-0,0797
2,1	0,0040	-0,6549	0,5750	-0,6610	-0,0675

Таблица 1 (продолжение)

r	P(1s r)	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p		1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 3s	
		P'(2s r)	P(2p r)	P'(2s r)	P'(3s r)
2,2	0,0028	-0,6327	0,5664	-0,6320	-0,0543
2,3	0,0019	-0,6090	0,5566	-0,6017	-0,0402
2,4	0,0013	-0,5841	0,5459	-0,5705	-0,0253
2,5	0,0009	-0,5587	0,5344	-0,5390	-0,0099
2,6	0,0007	-0,5330	0,5223	-0,5076	0,0059
2,7	0,0005	-0,5073	0,5097	-0,4767	0,0222
2,8	0,0003	-0,4818	0,4967	-0,4465	0,0389
2,9	0,0002	-0,4566	0,4835	-0,4172	0,0558
3,0	0,0001	-0,4319	0,4701	-0,3889	0,0729
3,2		-0,3851	0,4430	-0,3360	0,1070
3,4		-0,3414	0,4159	-0,2882	0,1404
3,6		-0,3012	0,3891	-0,2456	0,1728
3,8		-0,2648	0,3630	-0,2082	0,2037
4,0		-0,2320	0,3377	-0,1758	0,2330
4,2		-0,2026	0,3134	-0,1478	0,2603
4,4		-0,1764	0,2902	-0,1237	0,2853
4,6		-0,1533	0,2682	-0,1032	0,3081
4,8		-0,1330	0,2473	-0,0859	0,3285
5,0		-0,1152	0,2277	-0,0713	0,3464
5,2		-0,0996	0,2092	-0,0591	0,3620
5,4		-0,0859	0,1919	-0,0488	0,3752
5,6		-0,0740	0,1758	-0,0402	0,3860
5,8		-0,0636	0,1609	-0,0331	0,3947
6,0		-0,0546	0,1470	-0,0273	0,4013
6,5		-0,0371	0,1167	-0,0169	0,4097
7,0		-0,0252	0,0919	-0,0104	0,4076
7,5		-0,0170	0,0720	-0,0064	0,3974
8,0		-0,0115	0,0561	-0,0039	0,3810
8,5		-0,0078	0,0435	-0,0024	0,3600
9,0		-0,0052	0,0336	-0,0015	0,3361
9,5		-0,0035	0,0259	-0,0010	0,3105
10,0		-0,0024	0,0198	-0,0006	0,2842
10,5		-0,0016	0,0151	-0,0004	0,2581
11		-0,0011	0,0115	-0,0002	0,2327
12		-0,0005	0,0067	-0,0001	0,1857
13		-0,0002	0,0039		0,1452
14		-0,0001	0,0023		0,1116
15		-0,0000 <sub>6</sub>	0,0013		0,0845
16			0,0008		0,0632
17			0,0005		0,0469
18			0,0003		0,0346
19			0,0001 <sub>5</sub>		0,0254
20			0,0000 <sub>8</sub>		0,0187
22			0,0000 <sub>3</sub>		0,0102
24					0,0055
26		c <sub>12</sub> = 0,0431		c <sub>12</sub> = 0,0472	0,0029
28				c <sub>13</sub> = 0,0151	0,0015
30				c <sub>23</sub> = 0,119	0,0008
32					0,0004
34					0,0002

В качестве одноэлектронных волновых функций учитываемой конфигурации мы используем соответствующие функции исследуемой конфигурации. При таких условиях

$$N(nl, nl)_{ij} = 1. \quad (2)$$

Кроме того, в качестве функции  $P(2p|r)$  конфигурации  $1s^2 2p^2 3s$  мы используем значения соответствующей функции конфигурации  $1s^2 2s^2 2p$ . Такое использование обосновано тем, что учитываемая конфигурация является ответственной лишь за поправку к энергии, которая мала по сравнению со значением полной энергии. Поэтому изменение поправки на несколько процентов влечет за собою мало заметное изменение в значениях полной энергии исследуемой конфигурации, определенной в двухконфигурационном приближении.

Результаты численного определения энергии приведены в табл. 2, где включены также и экспериментальные значения энергии, взятые из [5] и [6].

Таблица 2

Значения множителей Лагранжа, радиальных интегралов и энергии для конфигураций  $1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2s^2 3s$  атома бора в атомных единицах

	$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 3s$		$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 3s$
$\varepsilon_{1s, 1s}$	15,494	16,025	$G_0(1s, 2s)$	0,0299	0,0354
$\varepsilon_{2s, 2s}$	0,8897	1,3428	$G_0(1s, 3s)$		0,0010
$\varepsilon_{2p, 2p}$	0,4533		$G_0(2s, 3s)$		0,0039
$\varepsilon_{3s, 3s}$		0,2021	$G_1(1s, 2p)$	0,0327	
$I(1s)$	-12,437	-12,437	$G_1(2s, 2p)$	0,2459	
$I(2s)$	-2,5121	-2,6262	$G_1(2p, 3s)^*$	0,0128	
$I(2p)$	-2,1098		$E_{11}$	-24,526	-24,336
$I(3s)$		-0,7088	$E_{22}$	-24,022	-23,758
$F_0(1s, 1s)$	2,8838	2,8838	$E_{12}$	0,116	-0,142
$F_0(2s, 2s)$	0,4386	0,4749	$\Delta E$	-0,025	-0,033
$F_0(2p, 2p)$	0,3670		$a_{12}$	-0,22	0,23
$F_2(2p, 2p)$	0,1629		$E_{\text{теор.}}$	-24,551	-24,369
$F_0(1s, 2s)$	0,6093	0,6532	$E_{\text{опыт.}}$	-24,655	-24,472
$F_0(1s, 3s)$		0,1532			
$F_0(2s, 3s)$		0,1485			
$F_0(1s, 2p)$	0,5382				
$F_0(2s, 2p)$	0,3992				
$F_0(2p, 3s)^{**}$		0,1460			

Примечание. Звездочка указывает, что первая функция относится к конфигурации  $1s^2 2s^2 2p$ , а вторая — к  $1s^2 2s^2 3s$ .  $E_{11}$  означает энергию в одноконфигурационном приближении,  $E_{\text{теор.}}$  — в двухконфигурационном приближении  $1s^2 2s^2 2p^k 3s^{1-k} - 1s^2 2p^k + 2 3s^{1-k}$  ( $k=1,0$ ).

### 3. Определение эффекта массы

Эффект массы для перехода  $1s^2 2s^2 3s - 1s^2 2s^2 2p$  атома бора в одноконфигурационном приближении при помощи приближенных функций самосогласованного поля без учета квантового обмена определен в [7]. Мы определим здесь этот эффект в двухконфигурационном приближении при помощи радиальных волновых функций, приведенных в табл. 1.

Для специфического смещения энергии исследуемых конфигураций в двухконфигурационном приближении  $1s^2 2s^2 2p^k 3s^{1-k} - 1s^2 2p^k + 2 3s^{1-k}$

способом, приведенным в [8], получаем следующее выражение:

$$\Delta_c E = \frac{1}{M} \frac{1}{1 + a_{12}^2} [kK(1s, 2p)_{11} + kK(2s, 2p)_{11} + 2(-1)^{h+1} \sqrt{3-k} \times \\ \times a_{12} K(2s, 2p)_{12} N^2(1s, 1s)_{12} N^h(2p, 2p)_{12} N^{1-h}(3s, 3s)_{12} + \\ + (k+2) a_{12}^2 K(1s, 2p)_{22} + (1-k) a_{12}^2 K(2p, 3s)], \quad (3)$$

причем все обозначения берутся из [8]. Численные результаты приводятся в табл. 3. Для определения смещения спектральной линии использована формула (3.1) работы [8].

Таблица 3

Результаты определения эффекта массы для конфигураций  $1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2s^2 3s$  атома бора ( $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ , остальные величины — в атомных единицах)

	$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 3s$		$1s^2 2s^2 3s - 1s^2 2s^2 2p$	
				$M_2=11$	$M_2=12$
$K(1s, 2p)$	-0,2587		$\Delta_c \nu(M_2, 10) \quad \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	-0,357	-0,655
$K(2s, 2p)$	-0,0675			-0,372	-0,683
$K(2s, 2p)^*$	-0,0783		$\Delta_n \nu(M_2, 10) \quad \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	0,208	0,382
$K(2p, 3s)^*$	-0,0075			0,199	0,365
$M \Delta_c E \quad \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} -0,326 \\ -0,307 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0,033 \end{array}$	$\Delta \nu(M_2, 10) \quad \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ v \end{array} \right.$	-0,149	-0,273
$M \Delta_n E \quad \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 24,526 \\ 24,551 \end{array}$	$\begin{array}{l} 24,336 \\ 24,369 \end{array}$		-0,173	-0,317
				-0,17	

Примечание. Звездочка указывает, что первая функция относится к конфигурации  $1s^2 2s^2 2p$ , а вторая — к  $1s^2 2s^2 3s$ , а — в одноконфигурационном приближении, б — в двухконфигурационном приближении, в — опытные данные [9].

#### 4. Определение величин теории перехода

Для полной силы диполя (ср. [10]) в двухконфигурационном приближении получаем выражение:

$$S(1s^2 2s^2 3s^2 S, 1s^2 2s^2 2p^2 P) = \frac{2}{(1 + a_{12}^2)(1 + a_{12}'^2)} [N(r2p, 3s)_{11'} \times \\ \times N^2(1s, 1s)_{11'} N^2(2s, 2s)_{11'} - V \sqrt{2/3} a_{12} a_{12}' N(r2p, 3s)_{22'} \times \\ \times N^2(1s, 1s)_{22'} N^2(2p, 2p)_{22'}]^2. \quad (4)$$

Здесь интеграл  $N(rnl, n'l')_{ij}$  имеет определение (2.5) работы [10]. Значки 1 и 2 относятся к конфигурациям  $1s^2 2s^2 2p$  и  $1s^2 2p^3$ , а 1' и 2' — к  $1s^2 2s^2 3s$  и  $1s^2 2p^2 3s$ , соответственно;  $a_{12}$  относится к первым двум конфигурациям,  $a_{12}'$  — к последним двум конфигурациям.

Для получения (4) удобно использовать метод, приведенный в [11], так как в случае многоконфигурационного приближения знаки перед значениями матричных элементов электрического дипольного момента (в первой степени) должны быть учтены. Следует отметить, что в (4) знак перед вторым членом, стоящим в квадратных скобках, зависит

посредством  $a_{12}$  и  $a'_{12}$  от знаков недиагональных матричных элементов энергии в (1).

В (4) члены с одним  $a_{12}$  или  $a'_{12}$  не появляются. Поэтому в данном случае двухконфигурационное приближение влияет на величины теории перехода незначительно.

В нашем приближении

$$N(r\ 2p, 3s)_{11'} = N(r\ 2p, 3s)_{22'} \text{ и } N(nl, nl)_{11'} = 1. \quad (5)$$

Интеграл  $N(r\ 2p, 3s)$  определяем при помощи волновых функций табл. 1. Численные результаты приводятся в табл. 4. При этом вероятность перехода определяется согласно формуле (4.3) работы [10].

## 5. Выводы

Из табл. 2 видно, что поправка к энергии на двухконфигурационное приближение составляет  $-0,025$  ат. ед. для конфигурации  $1s^2 2s^2 2p$  и  $-0,033$  ат. ед. для конфигурации  $1s^2 2s^2 3s$ .

Данные табл. 3 показывают, что эффект массы для перехода  $1s^2 2s^2 3s - 1s^2 2s^2 2p$ , определенный в двухконфигурационном приближении, покрывает все наблюдаемое изотопическое смещение данной линии.

Как видно из табл. 4, двухконфигурационное приближение уменьшает вероятность перехода примерно на 14% по сравнению с ее значением, определенным в одноконфигурационном приближении. Это уменьшение происходит главным образом вследствие уменьшения значения разности между энергиями комбинирующих термов, которое в выражение для вероятности перехода входит в третьей степени.

Вильнюсский государственный университет  
Физико-технический институт  
Академии наук Литовской ССР

Таблица 4

Вероятность перехода  $1s^2 2s^2 3s\ ^2S - 1s^2 2s^2 2p\ ^2P$  в случае атома бора

(вероятность в единицах  $10^8 \text{ сек.}^{-1}$ , остальные величины — в атомных единицах)

$N(r\ 2p, 3s) = 1,676$			
	$S(^2S, ^2P)$	$E(^2S) - E(^2P)$	$W(^2S, ^2P)$
a	5,62	0,190	4,11
b	5,52	0,182	3,54

Примечание. а — в одноконфигурационном приближении, б — в двухконфигурационном приближении.

Поступила в редакцию  
24 марта 1954 г.

## Литература

- [1] А. П. Юцис и В. И. Кавецкис. ЖЭТФ, 21, 1139, 1951. — [2] F. W. Brown, J. H. Bartlett a. C. G. Dunn. Phys. Rev., 44, 296, 1933. — [3] А. П. Юцис и Г. К. Цюнайтис. ЖЭТФ, 23, 512, 1952. — [4] Г. К. Цюнайтис и А. П. Юцис, ЖЭТФ, 25, 679, 1953. — [5] M. Morse, L. A. Young a. E. S. Hanrwitz. Phys. Rev., 48, 948, 1935. — [6] R. F. Bacher a. S. Goudsmit. Atomic Energy States, New York, 1932. — [7] M. Opershowski a. D. A. de Vries. Physica, 6, 913, 1939. — [8] А. П. Юцис, А. С. Наконечный и Г. К. Цюнайтис. ЖЭТФ, 25, 683, 1953. — [9] S. Mrozowski. ZS. f. Phys., 112, 223, 1939. — [10] А. Б. Болотин и А. П. Юцис. ЖЭТФ, 24, 537, 1953. — [11] G. Racah. Phys. Rev., 62, 438, 1942; 63, 367, 1943.

## К ВОПРОСУ О СОСТОЯНИИ АКТИВАТОРА МЕДИ В ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ

А. А. Черепнев

На основании исследования люминесцентных свойств  $\text{ZnS}_{\text{Cu}}$ -люминофоров, полученных при низких температурах термической обработки (до  $600^\circ\text{C}$ ) и при повторном прокаливании, предложена схема процесса внедрения активатора, согласующаяся с предположением о дисперсном состоянии меди в системе люминофора.

1. В целях получения характеристики поведения активатора меди в  $\text{ZnS}$ -люминофорах были использованы два пути: а) приготовление  $\text{ZnS}_{\text{Cu}}$ -люминофоров согласно типичному технологическому процессу, но при низких температурах (ниже  $600^\circ\text{C}$ ) и б) исследование проникновения меди в уже готовую кристаллическую систему  $\text{ZnS}$ , полученную путем прокалики.

Для приготовления люминофоров был применен сульфид цинка в виде сухого аморфного порошка, полученного осаждением сероводородом нагретого слабокислого раствора сернокислой соли. В сульфид вводился водный раствор активатора. После подсушивания, добавки кристаллического плавня и тщательного размешивания состав вносился в кварцевый тигель, крышка которого промазывалась тестом из каолина. Тигли с содержимым предварительно нагревались до  $300\text{--}320^\circ\text{C}$ , а затем вставлялись в разогретую до нужной температуры печь, где выдерживались определенное время. Свечение исследовалось при комнатной температуре, при возбуждении светом  $\lambda = 365$  мк ртутной лампы на расстоянии 25 см (лампа ПРК4 с фильтром УФС2); яркости измерялись фотометром Пульфриха, спектры изучались на визуальном спектрофотометре.

2. При термической обработке аморфного сульфида [1] образование кристаллов и внедрение активатора могут происходить при сравнительно низкой температуре (порядка  $400^\circ\text{C}$ ). Однако в этих условиях указанные процессы протекают медленно, требуя многих часов. Прогрев  $\text{ZnS}$  без добавки меди с плавнем  $\text{NaCl}$  при  $400^\circ\text{C}$  в течение 1 часа дает составы еще без заметного свечения, но уже при  $450^\circ\text{C}$  возникает желтая флуоресценция (возможно, от  $\text{ZnO}$  [2]). При  $500^\circ\text{C}$  появляется голубоватое свечение, развивающееся до яркого при  $600^\circ\text{C}$  при нагревании в течение 1 часа.

Прогрев  $\text{ZnS}$  с  $\text{Cu}$  ( $10^{-4}$  г/г) и плавнем  $\text{NaCl}$  (5%) при  $350^\circ\text{C}$  в течение длительного времени (до 30 час.) дает очень слабо люминесцирующие образцы оранжево-желтого свечения с постепенным ростом яркости, по мере роста длительности нагревания. Повышение температуры термической обработки до  $400^\circ\text{C}$  вызывает уже заметные яркости оранжевого свечения, что, видимо, связано с образованием  $\text{Cu}_2\text{S}$  [3] или двойных сульфидов цинка и меди. С ростом длительности прогрева яркость свечения растет (табл. 1); при этом несколько меняется цвет, переходя от темнооранжевого к желтому и даже желто-зеленому (рис. 1). Растет и послесвечение. При последующем подъеме температуры прокалики наблюдается повышение яркости и выявление



Таблица 1

Рост яркости свечения ZnSCu-состава с длительностью прогрева при 400° С

Время в часах . . . . .	1	2	4	6	8	10	14	18	22
$I_{отп}$ . . . . .	2,4	6	22	42	57	71	83	90	100

желто-зеленого свечения: после 4-часового прогрева при 450° С получают образцы с желто-зеленой люминесценцией с послесвечением. При 600° С это явление развивается в полной мере, так что при дальнейшем подъеме температуры образуются типичные ZnSCu-люминофоры.

В случае плавления  $H_3BO_3$  процессы выявления свойств свечения протекают значительно слабее и медленнее. При отсутствии меди бледное свечение начинает наблюдаться только при 600° С, а голубое — при 700° С. В присутствии меди ( $10^{-4}$  г/г) при 400° С имеет место темнооранжевое свечение, хотя и наблюдается постепенный рост яркости с длительностью прокалики. При 600° С желто-зеленая люминесценция проявляется не сразу и заметные яркости достигаются через длительное время (табл. 2 и рис. 2). Образцы, полученные при прокалике при 700° С (в течение 30 мин.), дают бледножелтое свечение, послесвечение слабое; при прокалике при 800° С (30 мин.) возникает голубое свечение, а послесвечение почти исчезает.

Для уяснения природы оранжевого свечения ZnSCu были приготовлены при различных температурах две серии образцов с одновалентным и двухвалентным хлоридами меди при большом избытке активатора (в расчете на 5% Cu). В случае  $Cu^{++}$ , когда, в первую очередь, образуется  $CuS$ , затем уже диссоциирующий [3], процесс протекает медленнее, чем с  $Cu^+$ , когда  $Cu_2S$  возникает сразу, а поэтому образец, полученный путем прокалики при 400° С, в течение 30 мин., в случае одновалентной меди люминесцирует более ярко (красным цветом). При 500° С для состава с одновалентной медью имеем желто-зеленую люминесценцию, для состава же с двухвалентной — желтую. Рис. 3 дает спектральные характеристики свечения обоих образцов, приготовленных при 600° С (длительность прокалики 30 мин.). При более высокой температуре прокалики люминесценция почти исчезает. Подобная же картина наблюдается при прокалике с добавкой отдельно изготовленных  $CuS$  и  $Cu_2S$ .

3. Для исследования процессов, протекающих в кристаллическом ZnS, были поставлены три серии опытов:

а) В качестве исходного препарата использовался типичный ZnSCu-люминофор с зеленой люминесценцией, приготовленный с  $10^{-4}$  г/г Cu и плавнем — хлоридом, отмытым после прокалики; вторично он был прогрет с плавнем  $H_3BO_3$ . После получасовой прокалики при 1100° С появляется голубая флуоресценция, тогда как фосфоресценция еще остается

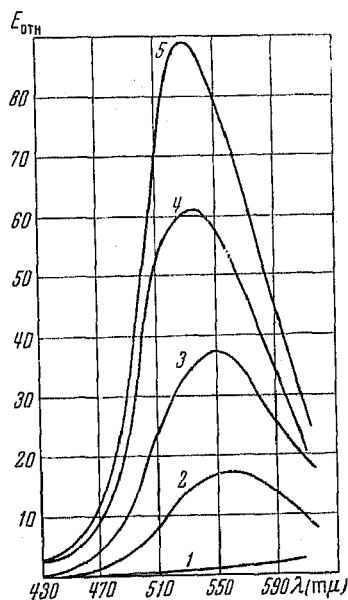


Рис. 1. Спектры свечения ZnSCu-NaCl люминофоров разной длительности прогрева при 400° С: 1—1, 2—4, 3—8, 4—18, 5—22 часа

зеленой. При удлинении времени вторичной прокалки послесвечение исчезает и остается голубая флуоресценция.

б) За исходный препарат был взят  $\text{ZnSCu}$  — состав, приготовленный с избытком активатора ( $10^{-4}$  г/г  $\text{Cu}$ ) и плавнем  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , т. е. с голубой флуоресценцией [4]. При его прогреве с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 %) в течение 1 часа при  $500^\circ\text{C}$  он дает зеленое свечение. В случае же плавня  $\text{NaCl}$  (10 %) при  $500^\circ\text{C}$  даже 4-часовой прогрев не дает состава с зеленой люминесценцией, однако при  $600^\circ\text{C}$  через 1 час состав обнаруживает зеленое свечение.

Таблица 2

Относительные яркости свечения  $\text{ZnSCu}$ -составов, прокаленных разное время при  $450$  и  $600^\circ\text{C}$  с плавнями  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Время прокалики	$450^\circ\text{C}$		$600^\circ\text{C}$	
	$\text{NaCl}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
30 мин.	—	—	84	0,36
1 час	11	0,15	100	0,48
2 часа	21	0,18	106	0,60
4 " "	31	0,20	—	0,72
8 час.	—	—	—	1,02
12 "	—	—	—	1,64
16 "	—	—	—	2,34

в) Применена методика [5, 6] активации уже прокаленного чистого  $\text{ZnS}$  с последующим прогревом. Предварительно приготовлены  $\text{ZnSZn}$ -препараты путем прокалики аморфного  $\text{ZnS}$  при  $900^\circ$  и  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.: два из них с плавнем  $\text{NaCl}$ , другие два — с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по 5 %. Составы, прокаленные при  $900^\circ\text{C}$ , обладали ярко-голубой лю-

минесценцией, составы при  $1100^\circ\text{C}$  — слабым голубоватым свечением с небольшой зеленой фосфоресценцией от остаточной, трудно удаляемой меди. Эти составы вторично прогревались по 30 мин. с добавкой акти-

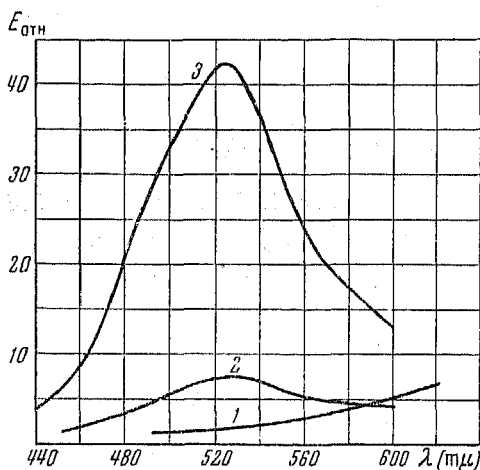


Рис. 2

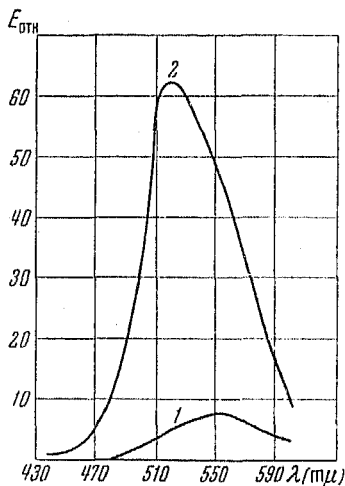


Рис. 3

Рис. 2. Спектры свечения  $\text{ZnSCu.H}_3\text{BO}_3$ -люминофоров разной длительности прокалики при  $600^\circ\text{C}$ : 1—30 мин.; 2—4, 3—16 час.

Рис. 3. Спектры свечения  $\text{ZnS}$ -люминофоров, прокаленных при  $600^\circ\text{C}$ , с добавками: 1 —  $\text{CuCl}_2$ , 2 —  $\text{CuCl}$

ватора меди ( $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  г/г) и того же плавня (5 %), какой применялся при первичной прокалке. Был получен ряд новых светящихся образцов, которые представлены в табл. 3 с характеристикой цветности их свечения.

Как видно из таблицы, плавни оказывают влияние на окончательный результат. С ростом температуры вторичного прогрева плавень  $\text{NaCl}$  вызывает специфичную для меди желто-зеленую люминесценцию

Цвет свечения ZnS-люминофоров с плавнями NaCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> при повторной активации медью и вторичном прогреве

Температура первичн. прокалки		900 °C								1100 °C							
		10 <sup>-5</sup>				10 <sup>-4</sup>				10 <sup>-5</sup>				10 <sup>-4</sup>			
Плавень		NaCl		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		NaCl		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		NaCl		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		NaCl		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	
Температура вторичного прогрева	300°	г	ф	г	ф	бл г	ф	г	—	г	ф	бл г	ф	сер г	ф	сер г	ф
	350°	г	ф	г	ф	бл	ф	г	—	г	ф	бл г	ф	г	ф	г	ф
	400°	бл	ф	бл	сильн. ф	бл	ф	бл г	сильн. ф	г	ф	бл г	ф	г	ф	бл г	ф
	500°	бл ж	ф	ж	сильн. ф	ж	ф	бел	б—п	г ж	ф	бл г	ф	г	ф	бл г	ф
	600°	ж	ф	ж	ярк. ф	ж з	ф	син	б—п	ж	ф	ж з	ф	ж з	сильн. ф	син	б—п

Обозначения: ф — фосфоресценция, б — п — без послесвечения, г — голубой, син — синий, сер — серый, бл — бледный, бел — белый, ж — желтый, з — зеленый.

и послесвечение, пламень же  $H_3BO_3$  выявляет это свечение лишь при малых количествах активатора, в случае же большого его содержания приводит к синему свечению без послесвечения.

4. Для объяснения вышеприведенного опытного материала делаются следующие предположения [4, 7, 8]. При образовании  $ZnS$ -люминофоров в системе, подвергаемой термической обработке, возможен ряд химических реакций выделения металлов путем взаимодействия сульфидов с окисленными соединениями [8, 3]. Источником кислорода являются окисные соединения, возникающие в технологическом процессе ( $ZnO$ ,  $ZnSO_4$ ), кислородные плавни, влага, атмосферный кислород, абсорбированный или проникший в систему извне (объяснение опытов Грийо [9]). Плавни облегчают как протекание реакций, так и образование металлов в дисперсной фазе (расплавленные хлориды содействуют диспергированию металлов [10]). Экспериментальный факт активации медью при низких температурах [1] может быть объяснен электролитическим вытеснением диффундирующей медью сверхстехиометрического цинка, образование которого объясняется указанными реакциями (главным образом из окиси и сульфида [11]) или удалением серы в результате диссоциации [12]. Естественно предположить, что медь может оказаться в разном дисперсном состоянии; мелкодисперсная, приближающаяся к атомарной, обуславливает зеленое свечение, а также послесвечение из-за возникновения образований, связанных с появлением «мест захвата» электронов. Укрупнение частичек меди до размера коллоидных уничтожает ее люминесцентные свойства. Степень дисперсности металла меди может изменяться под влиянием вторичного действия хлоридов. Таким образом плавни могут играть большую, но вспомогательную роль.

Выражаю благодарность М. А. Константиновой-Шлезингер за ряд ценных замечаний и М. В. Даниловой за помощь в измерениях.

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

Поступила в редакцию  
24 марта 1954 г.

### Литература

- [1] F. Tiede u. F. Weiss. Chem. Ber., **65**, 364, 1932.— [2] Н. Ф. Жиров. Люминофоры, Оборонгиз, 1941, стр. 307. F. A. Kroegea. J. A. M. Dikhoff. Journ. Electrochem. Soc., **99**, 144, 1952.— [3] Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, ОНТИ, 1933, вып. 1, стр. 163, вып. 2, стр. 40.— [4] А. А. Черепнев и Т. С. Добролюбская. ДАН СССР, **66**, 621, 1949.— [5] Н. Риль и Г. Ортман. ДАН СССР, **66**, 613, 841, 1949. N. Riehl u. H. Ortmann. ZS. phys. Chem. (A), **188**, 109, 1941.— [6] F. A. Kröger, J. E. Hellingman a. N. W. Smith. Physica, **15**, 990, 1949. F. N. Garlick. Luminescent Materials, Oxford, 1949, стр. 65.— [7] А. А. Черепнев. ЖЭТФ, **21**, 322, 1951.— [8] А. А. Черепнев. Изв. АН СССР, серия физич., **15**, 742, 1951.— [9] E. Grillo et M. Bance-Grillot. C. R., **231**, 966, 1950.— [10] R. Lorenz u. W. Eitel. Pyrosole, Leipzig, 1926.— [11] В. М. Гугель. Журн. общ. химии, **20**, 1376, 1950.— [12] А. А. Бундель и А. И. Русанова. Изв. АН СССР, серия физич., **13**, 173, 1949.

К КИНЕТИКЕ РАЗРУШЕНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ<sup>1</sup>

А. А. Галкин и П. А. Безуглый

Исследована кинетика разрушения сверхпроводимости оловянного цилиндрического образца в переменных магнитных полях звуковой частоты и проведено сравнение экспериментальных данных с теорией. Установлена область значений надкритичностей, в которой фазовый переход в образце осуществляется путем движения границы. Оценены времена запаздывания в возникновении зародышей нормальной и сверхпроводящей фаз.

Вопросам кинетики разрушения сверхпроводимости магнитным полем посвящен ряд экспериментальных работ [1,2]. Однако на основании опубликованных данных произвести сравнение эксперимента с теорией, разработанной Лифшицем [3,4], представляется затруднительным<sup>2</sup>. Казалась поэтому целесообразной постановка опытов, данные которых позволили бы провести более полное сравнение эксперимента с теорией. Для этой цели была применена в несколько измененном виде разработанная ранее методика трансформатора со сверхпроводящим сердечником [6].

## Описание прибора

На полученный в стеклянном капилляре монокристаллический образец олова исходной чистоты 99,99% наматывалась вторичная обмотка трансформатора. Затем свободная от обмотки поверхность стекла страгивалась плавиковой кислотой. Ввиду того что обмотка занимала лишь около 20% общей поверхности образца, последний во время измерений находился в хорошем тепловом контакте с окружающим его жидким гелием. Это обстоятельство в соединении с высокой температуропроводностью образца обеспечивало изотермичность процессов разрушения и восстановления сверхпроводимости.

В дальнейшем трансформатор со сверхпроводящим сердечником был усовершенствован в том отношении, что вторичная обмотка наматывалась непосредственно на обмотку соленоида, а образец, полностью освобожденный от стекла, располагался вдоль оси трансформатора. Перенос вторичной обмотки с образца на соленоид не только улучшал изотермичность процессов разрушения и восстановления сверхпроводимости, но и устранял систематические ошибки в определении надкритичности воздействовавшего на образец переменного магнитного поля. Указанные ошибки возникали вследствие экранирующего действия наводимых во вторичной обмотке вихревых токов, приводя к зависимости постоянной соленоида от частоты проходящего через него переменного тока.

<sup>1</sup> Настоящая работа была доложена на сессии Академии наук Украинской ССР 18 апреля 1952 г.

<sup>2</sup> В работе [5], согласующейся с теорией, вопросы кинетики разрушения сверхпроводимости переменным магнитным полем, а также вопросы, касающиеся границ применимости теории, не нашли своего отражения.

Составлявший первичную обмотку трансформатора соленоид 1 (рис. 1) питался от генератора звуковой частоты 12 мощностью в 50 W, позволявшего получать поля с амплитудным значением до 200 Ое. Импульсы напряжения, возникающие на вторичной обмотке трансформатора 2 в момент разрушения и восстановления сверхпроводимости оловянного сердечника 3, регистрировались при помощи осциллографа 9. При работе на средних и на предельных звуковых частотах указанные импульсы в значительной степени были искажены синусоидальной кривой напряжения, образующей на осциллограмме своеобразный фон. Наличие фона «напряжения» обуславливалось тем, что не все поперечное сечение вторичной катушки было заполнено сверхпроводником.

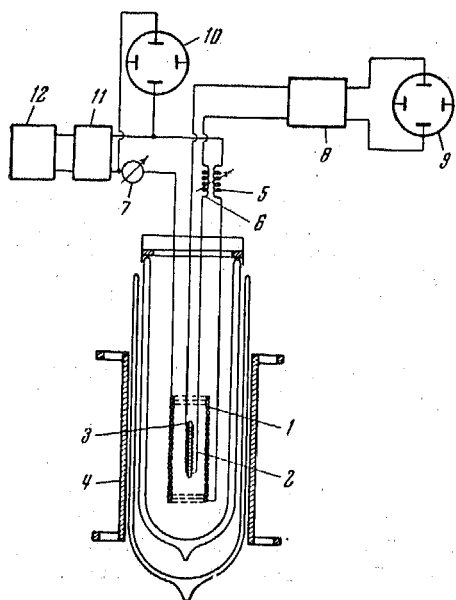


Рис. 1. Схема прибора

Для устранения фона в схему был введен компенсирующий трансформатор. Компенсация фона осуществлялась в условиях нахождения образца в сверхпроводящем состоянии путем изменения коэффициента связи между обмотками 5, 6 компенсирующего трансформатора. При тех частотах, для которых осуществлялась компенсация э. д. с. не только по амплитуде, но и по фазе, фон устранялся практически до

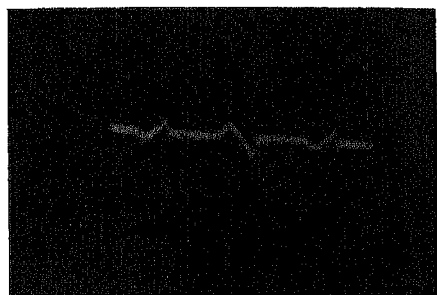
нуля. В других случаях он был значительно ослаблен.

Синусоидальность формы тока в первичной цепи трансформатора 1 в процессе эксперимента контролировалась специальным осциллографом 10. Необходимость гармоничности колебаний тока обуславливалась тем, что при наличии гармоник нельзя было произвести хорошую компенсацию фона.

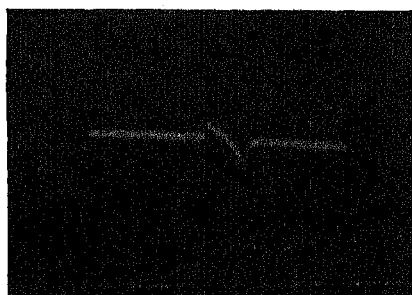
Питание задающего генератора, усилителя мощности 11 и широкополосного усилителя 8 производилось от аккумуляторных батарей. Этим исключалась модуляция системы 50-периодным током и облегчались условия синхронизации линейной развертки на осциллографе 9. Сила тока в первичной обмотке трансформатора измерялась обычным прибором переменного тока 7. Частотная характеристика этого прибора снималась несколько раз. При этом было установлено, что показания прибора практически не изменяются с частотой.

Градуировка прибора переменного тока производилась следующим образом. При температуре гелиевой ванны ниже  $T_k$  на образец подавалось поле вида  $H = H_{\text{пост}} + H_0 \sin \omega t$  со значением  $H_{\text{пост}} + H_0 < H_k$ . Затем при неизменной амплитуде переменного поля  $H_0$  напряженность постоянного поля  $H_{\text{пост}}$  увеличивалась до таких значений, при которых во вторичной обмотке возникали импульсы напряжения, вызываемые переходами образца из сверхпроводящего в нормальное состояние и обратно. Начало возникновения импульсов отвечало выполнению условия  $H_{\text{пост}} + H_0 = H_k$ . Так как зависимость  $H_k$  от  $T$  была определена предварительными экспериментами, то по величине  $H_{\text{пост}}$ , установленной по показаниям прецизионного прибора постоянного тока, можно было найти истинное значение  $H_0$ , а значит, и отвечающую этому значению амплитуду переменного тока  $I_0$ . По величине  $I_0$  можно было опреде-

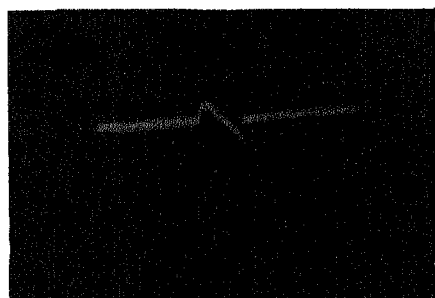
К статье А. А. Галкина и П. А. Безуглого „К кинетике разрушения сверхпроводимости магнитным полем“



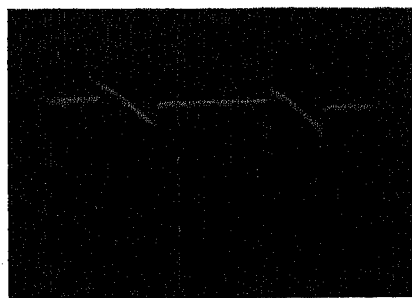
*a*



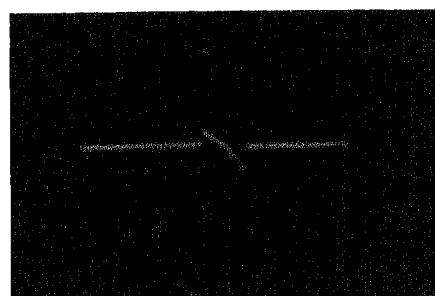
*z*



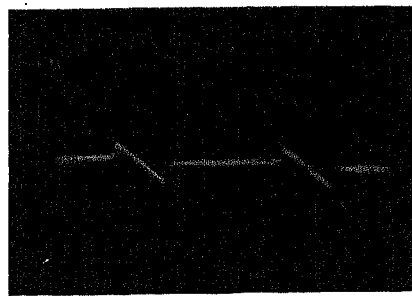
*б*



*д*



*в*

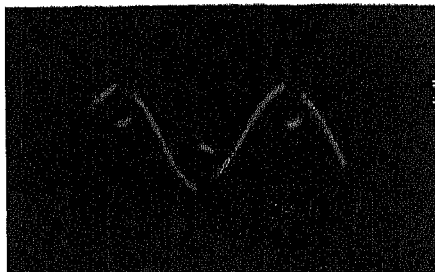


*е*

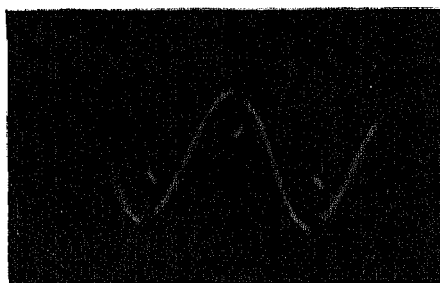
Рис. 2. Осциллограммы  $E(t)$  при  $\nu = 200$  гц,  $T = 3,821^\circ\text{K}$  и  $H_0 = 16,1$  Ое;  $H_{\text{пост}}$  (Ое) равно: *a* — 0; *б* — 0,96; *в* — 1,18; *z* — 1,65; *д* — 3,76; *е* — 4,55



*a*



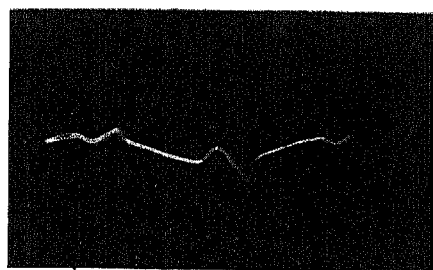
*б*



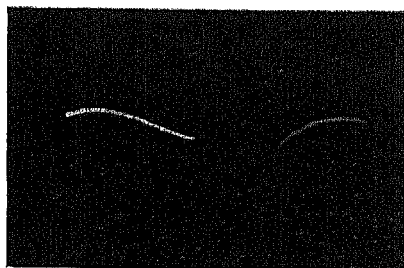
*в*

Рис. 4. Осциллограммы  $E(t)$  при  $\nu = 200$  гц,  $T = 3,624^\circ\text{K}$ .  $H_0$  (Oe) равно: *a* — 24,6;  
*б* — 34,2; *в* — 46,7

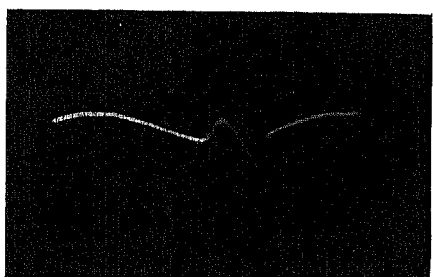




*a*



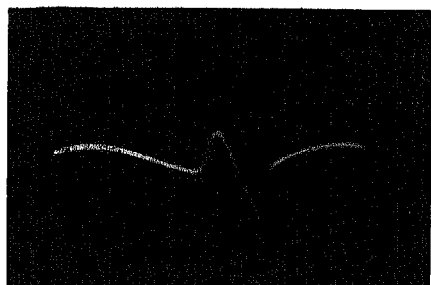
*б*



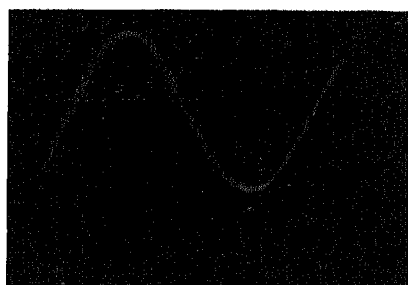
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 5. Осциллограммы  $E(t)$  при  $\nu = 4000$  гц,  $T = 3,621^\circ\text{K}$  и  $H_0 \sim H_R$ ;  $H_{\text{пост}}$  (Ое) равно: *a* — 0, *б* — 0,7; *в* — 1,18; *г* — 1,95; *д* — 2,71; *е* — при нахождении образца в нормальном состоянии



лить поправку к показаниям амперметра переменного тока. Так градуировалась вся шкала прибора переменного тока на всех рабочих частотах.

### Результаты измерений

Для частот  $10^2 - 2 \cdot 10^4$  гц при различных температурах образца и различных надкритичностях  $u = (H - H_k)/H_k$  магнитного поля фотографировались осциллограммы э. д. с. во вторичной обмотке трансформатора  $E(t)$ . Ряд таких осциллограмм, полученных при частоте 200 гц и температуре  $3,621^\circ \text{K}$ , в порядке возрастания надкритичности приведен на рис. 2,

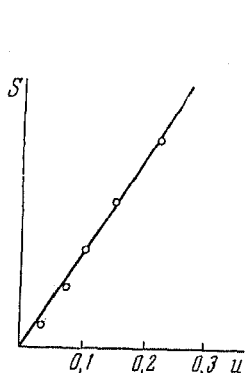


Рис. 3. Зависимость  $S = \int E dt$  от надкритичности  $u$  при  $\nu = 200$  гц

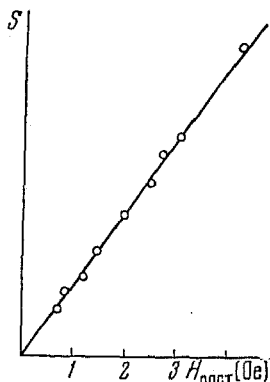


Рис. 6. Зависимость  $S = \int E dt$  от надкритичности  $u$  при  $\nu = 4000$  гц

$\alpha - e$  (вклейка). Из этих осциллограмм следует, что до надкритичностей, меньших 0,5, соблюдается «правило площадей», а именно —

площадь  $S_1 = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$ , охватываемая импульсом, возникающим при

разрушении сверхпроводимости, равна площади  $S_2 = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$ , охваты-

ваемой импульсом, возникающим при восстановлении сверхпроводимости. При этом величина площади  $S = \int E(t) dt$  линейно зависит от максимальной надкритичности  $u$  (рис. 3).

При больших надкритичностях (рис. 4,  $\alpha - e$ , вклейка) осциллограммы резко отличаются своему виду от осциллограмм, полученных при малых надкритичностях. На этих осциллограммах видны резкие сбросы э. д. с. при переходе образца из сверхпроводящего состояния в нормальное, и обратно. Создается впечатление, что переход из одного состояния в другое происходит практически без «выталкивания» поля. Иначе говоря, эффекты разрушения развиваются в очень тонком поверхностном слое с «замораживанием» поля внутри образца.

На рис. 5,  $\alpha - e$  (вклейка) изображены осциллограммы, полученные при частоте 4 000 гц и  $T = 3,621^\circ \text{K}$ . Амплитуда переменного магнитного поля все время поддерживалась постоянной и равной  $\sim H_k$ . Напряженность постоянного поля менялась от нуля до  $H_k$ . На рис. 5,  $e$  изображена осциллограмма для нормального состояния образца при напряженности поля  $H_{\text{пост}} > H_k$ . Из осциллограммы рис. 5,  $\alpha - d$  также следует симметрия площадей  $\int E(t) dt$  для процессов разрушения и восстано-

ния сверхпроводимости, причем с увеличением  $H_{\text{пост}}$  растет надкритичность  $i_c$ , а вместе с ней линейно растет и площадь  $\int E(t)dt$  (рис. 6).

Характерно, что при малых  $H_{\text{пост}}$  имеется некоторая асимметрия осциллограмм для первого и второго полупериодов: импульсы, отвечающие разрушению и восстановлению сверхпроводимости для первого полупериода, неравны соответствующим импульсам для второго полупериода. Подобное явление, как выяснилось, связано с наличием магнитного поля Земли. Действительно, если катушками Гельмгольца компенсировать поле Земли, то осциллограммы становятся совершенно симметричными. По причине технических трудностей компенсацию поля Земли при фотографировании осциллограмм мы не производили.

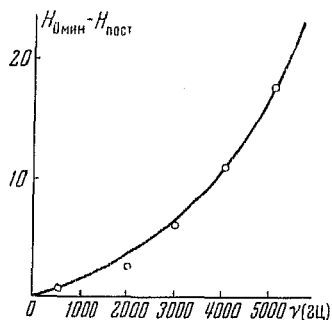


Рис. 7. Зависимость разности  $H_{0 \text{ мин}} - H_{\text{пост}}$  (в произвольных единицах) от частоты поля

Из теории Лифшица следует, что при значениях поля  $H_{\text{пост}} > H_k$  и частотах, удовлетворяющих условию  $\delta_{\text{ск}} < r$ , не должен наблюдаться переход образца в сверхпроводящее состояние в те моменты времени, когда  $|H_{\text{пост}} + H(t)| < H_k$ . Для проверки этого следствия теории был проведен следующий эксперимент. Образец помещался в постоянное магнитное поле  $H_{\text{пост}} > H_k$ . На это поле накладывалось переменное магнитное поле, амплитуду и частоту которого можно было менять. Оказалось, что при любых применявшихся частотах осуществ-

ляются переходы в сверхпроводящее состояние, которые можно было наблюдать по нерегулярностям в изменении э. д. с. во вторичной обмотке трансформатора. Более того, для каждой частоты была найдена своя минимальная амплитуда переменного поля  $H_{0 \text{ мин}}$ , при которой еще наблюдаются переходы образца в сверхпроводящее состояние. Заметим, что с увеличением частоты значение  $H_{0 \text{ мин}} - H_{\text{пост}}$  увеличивается, что иллюстрируется рис. 7.

### Обсуждение результатов

Теория Лифшица справедлива, если существует сильное различие во времени образования зародышей нормальной и сверхпроводящей фаз. В этом случае процесс разрушения и восстановления сверхпроводимости образца, помещенного в продольное магнитное поле, идет путем передвижения границы вдоль радиуса. Из теории легко получить величины, дающие возможность количественного сравнения ее с экспериментом. Действительно, Лифшицем было показано, что зависимость величины потока  $\Phi$ , пронизывающего контур, образованный внутри образца, от максимальной надкритичности  $i_c$  выражается формулой  $\Phi = \alpha i_c^{3/4}$ . Эксперимент дает значение  $\Phi \sim i_c$ . Следует отметить, что отступление от закона  $\Phi = \alpha i_c^{3/4}$  дают также другие независимые измерения [2], в которых было установлено, что скорости передвижения границы зависят от надкритичностей несколько сильнее, чем линейно. Таким образом сравнение экспериментальных данных с теорией приводит к заключению, что зависимость глубины разрушения от надкритичности должна быть более сильной, чем это следует из теории. Подобное отклонение установлено и на основании данных экспериментов по затуханию индуцированного тока в кольце [6].

Ввиду того что имеется некоторое расхождение между теорией и экспериментом, остановимся более подробно на сравнении экспериментальных результатов с теоретическими, для чего обратимся к чис-

ленным значениям величин, в частности, к численным значениям скорости передвижения границы.

Рассмотрим поток  $\Phi_1$ , входящий в образец при разрушении сверхпроводимости, и средний поток  $\Phi_2$ , пронизывающий тот же контур в нормальном состоянии за четверть периода. Эти потоки легко определить из осциллограмм. С другой стороны, величины  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  для малых надкритичностей определяются выражениями

$$\Phi_1 = 2\pi r d H_k; \quad \Phi_2 = 2\pi r \frac{4}{T} \int_0^{T/4} \int_0^\infty H_0 \sin \omega t dt e^{-x/\delta} dx = 4r\delta H_0.$$

Здесь  $d$  — максимальная глубина разрушения сверхпроводимости, а  $\delta$  — скин-глубина проникновения переменного магнитного поля в образец. Так как в нашем случае  $H_0 \approx H_k$ , то  $d/\delta = (2/\pi) \Phi_1/\Phi_2$ .

В табл. 1 приведено сравнение отношений  $d/\delta$ , полученных из эксперимента, с  $d/\delta$ , вычисленными на основании формул Лифшица.

Таблица 1

$d/\delta$	Величина надкритичности $u$			
	$0,22 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
Теоретич.	0,44	0,48	0,49	0,60
Эксперим.	$0,38 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,07$

Так как после выполнения всех измерений над образцом была определена его электропроводность на постоянном токе ( $\sigma = 1,2 \times 10^{20}$  CGSE), то по значениям  $E(t)$  и  $\sigma$  могли быть вычислены скорости перемещения границы в зависимости от надкритичности. При этом оказалось, что с повышением надкритичности увеличивается и расхождение между вычисленными и найденными из эксперимента значениями скоростей, что находится в согласии с расхождениями, найденными для максимальной глубины разрушения. В то же время закон  $v \sim \sqrt{\omega}$ , установленный теоретически, подтверждается для всех значений максимальных надкритичностей  $u < 0,6$  на частотах 100—4 000 гц (олово) и 50—500 гц (ртуть). Следует отметить, что если обработать осциллограммы для ртути [6] и олова, полученные при одинаковых  $u$ , то получается, что  $v_{Hg} > v_{Sn}$ , причем отношение  $v_{Hg}/v_{Sn} = 4,85$ . Такой же величине 4,85 равно отношение  $\sqrt{\sigma_{Sn}/\sigma_{Hg}}$ . Следовательно, из данных для двух металлов мы получаем, что  $v$  пропорционально  $\sigma^{-1/2}$ , что в соединении с соотношением  $v \sim \omega^{1/2}$  дает  $v \sim \sqrt{\omega/\sigma}$ .

Обращает на себя внимание исключительная четкость осциллограмм и отсутствие дополнительных размытий их в местах, отвечающих переходам из одного состояния в другое при всех применявшихся частотах вплоть до частоты  $1,5 \cdot 10^4$  гц.

Попытаемся произвести оценку верхнего значения времени  $\tau_n$  образования зародыша нормальной фазы, исходя из соображения, что время образования зародыша должно быть меньше, чем величина размытия линии осциллограммы, т. е.  $\tau_n < T(\Delta t/T)$ . Здесь  $\Delta t/T$  — относительная ширина размытия линии осциллограммы. Так как  $\Delta t/T \approx 1/60$ , то  $\tau_n < 10^{-6}$  сек. Естественно, что это значение должно относиться к определенной величине надкритичности, поскольку с ростом надкритичности время образования зародыша должно уменьшаться. Принимая,

что  $u = 0,5$ , найдем величину надкритичности в точке перехода  $u_{s \rightarrow n} = 0,5/10 = 5 \cdot 10^{-2}$ .

Для объяснения четкости осциллограмм можно было бы предположить, что  $\tau_n > 10^{-3}$  сек. Однако тогда на поверхности образца всегда существовала бы корочка нормальной фазы, возникшая в момент включения переменного магнитного поля. Наличие корочки нормальной фазы привело бы к двум следствиям, которые не подтверждены экспериментально: 1) к существованию нерегулярностей в осциллограммах в момент включения поля с невозможностью синхронизации единичных актов разрушения, 2) к сильной частотной зависимости скорости передвижения границы:  $v \sim \omega^n$ , где  $n > 1$ .

Если полагать время образования зародыша нормальной фазы меньшим  $10^{-6}$  сек., то время уничтожения подобного зародыша может быть значительно большим. Действительно, из экспериментов по осциллографированию кривой перехода [7] было установлено, что если через образец протекает переменный ток, то при температурах ниже критической возможно наблюдать сохранение нормального состояния образца и в те отрезки периода  $t$ , когда  $I(t) < I_n$  (рис. 8). Это означает, что за  $1/4$  периода нормальное состояние не может быть разрушено. Следовательно, время уничтожения зародыша нормальной фазы  $\tau_n > 10^{-4}$  сек. Таким образом можно говорить о том, что время образования  $\tau_n$  и свертывания  $\tau'_n$  зародышей нормальной фазы различно.

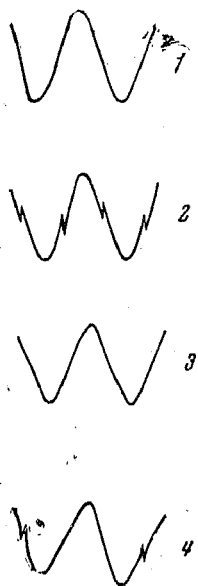


Рис. 8. Осциллограммы  $E(t)$ , наблюдаемые при пропускании через образец синусоидального переменного тока, при температуре: 1 —  $3,725^\circ$ ; 2 —  $3,741^\circ$ ; 3 —  $3,709^\circ$ ; 4 —  $3,7085^\circ$  K. Кривые без изломов отвечают пребыванию образца в течение всего периода только в нормальном состоянии

Рассмотрим вторую возможность объяснения четкости осциллограмм. Можно допустить, что на поверхности образца всегда существуют зародыши нормальной фазы, дислоцированные в местах его наибольшей кривизны. Например, в случае монокристаллов поверхность представляет ступенчатую структуру, причем из-за размагничивающего фактора эти ступеньки могут находиться в промежуточном состоянии [8]. Это означает, что часть объема монокристалла будут составлять зародыши нормальной фазы, из-за которых и будет осуществляться почти безинерционное движение границы.

Здесь, однако, мы сталкиваемся со следующим рода затруднением. Для устойчивости зародыша необходимо, чтобы он обладал некоторым минимальным объемом. Согласно оценкам работы [9],  $V_{\min} = \frac{4}{27} 32^{\frac{1}{3}} \frac{\pi^{\frac{1}{3}} \alpha^3}{H_K^{\frac{1}{3}}}$ .

Здесь  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения между нормальной и сверхпроводящей фазами. Для нашего случая  $V_{\min} \sim 10^{-6}$  см<sup>3</sup>, что хорошо согласуется с данными, полученными Алексеевским [10].

Как уже указывалось, перейти в нормальное состояние может только та часть поверхности образца, где реализуется промежуточное состояние, т. е. в областях ступенчатой структуры. Предполагая, что подобная структура ориентирована так, что она имеет максимальный коэффициент размагничивания, возможно оценить объем каждой ступеньки  $V_1$ , который оказывается равным  $10^{-8} - 10^{-9}$  см<sup>3</sup>.

В силу условия  $V_1 \ll V_{\text{мин}}$  образование устойчивого зародыша новой фазы, таким образом, исключается.

Экспериментально вопрос о возможности образования зародышей на нерегулярностях поверхности может быть решен путем проведения исследований с образцами, обработанными различным образом. В случае травленной поверхности условия образования зародышей будут оптимальными; наоборот, для полированной поверхности образование зародышей затруднено. Если время образования зародышей нормальной фазы  $\tau_n < 10^{-6}$  сек., то в этом случае полировка образцов должна была бы привести при некоторых частотах к размытию осциллограмм. Однако измерения на оловянных образцах, находящихся в стеклянной оболочке, и на образцах, подвергнутых травлению, не дают существенно различных картин. Поэтому мы склонны оценивать время образования зародыша нормальной фазы  $\tau_n < 10^{-6}$  сек.

Как уже указывалось, теория дает правильную частотную зависимость скорости передвижения границы при малых надкритичностях. Начиная с максимальной надкритичности  $u > 0,6$  наблюдается существенное отклонение экспериментальных данных от теоретических<sup>3</sup>. Это особенно отчетливо проявляется на тонких образцах, для которых отклонение начинается еще при меньших надкритичностях.

Из осциллограмм, снятых при  $u > 0,6$ , следует, что большую часть времени образец находится в нормальном состоянии. Действительно, если на осциллограмму, полученную в этих условиях, наложить осциллограмму, отвечающую нахождению образца в нормальном состоянии, то эти осциллограммы совпадают друг с другом практически на протяжении всего периода. Переходы же из состояния в состояние являются кратковременными и не сопровождаются большими импульсами э. д. с. На узких участках осциллограмм, отвечающих переходу из нормального в сверхпроводящее состояние, э. д. с. уменьшается до значений, соответствующих сверхпроводящему состоянию. Такой характер осциллограмм может быть объяснен тем, что если поле на поверхности образца становится меньше критического (а внутри образца  $H = H_k$ ), то создаются условия для образования зародышей сверхпроводящей фазы, которые прорастают по всей поверхности и запирают внутреннее магнитное поле. Вследствие этого процесс разрушения и восстановления сверхпроводимости происходит в слое  $d$ , толщина которого значительно меньше скин-глубины  $\delta_{\text{ск}}$ . Таким образом механизм разрушения, рассмотренный Лифшицем, по видимому, здесь непригоден.

Исследуя процесс разрушения сверхпроводимости переменным магнитным полем различных надкритичностей, принципиально можно установить режим, начиная с которого механизм движения границы замещается зародышевым механизмом, и, таким образом, оценить время образования зародыша сверхпроводящей фазы. Однако в связи с тем, что измерения зависимости  $\int \dot{E}(t) dt$  от надкритичности не дают уверенности в точном определении начала перехода от одного механизма к другому, время образования зародыша сверхпроводящей фазы следует оценивать, на наш взгляд, исходя из следующих соображений.

При  $H_{\text{пост}} > H_k$  происходит неограниченное поступательное движение границы внутрь сверхпроводника. Наличие переменной составляющей поля  $H(t)$  приводит к наложению осцилляций границы на ее

<sup>3</sup> Следует заметить, что область надкритичностей, для которой можно ожидать справедливости теории Лифшица, ограничена не только сверху, но и снизу. Ее нижним значением является  $\Delta H / H_k$ , где  $\Delta H$  — ширина интервала напряженности поля, в котором осуществляется переход сверхпроводника из одного состояния в другое. Нам кажется, что ряд результатов исследований последнего времени [6] может быть объяснен тем, что в этих исследованиях применялись надкритичности  $u < \Delta H / H_k$ .

поступательное движение. В случае цилиндрического образца при полях, больших  $H_k$ , он полностью будет находиться в нормальном состоянии. В некоторые промежутки времени поле на поверхности образца будет меньше критического, и создадутся условия для перехода его в сверхпроводящее состояние.

Исследования, проведенные в этом направлении, показали, что значения поля  $H'_0$ , при котором начинает осуществляться переход в сверх-

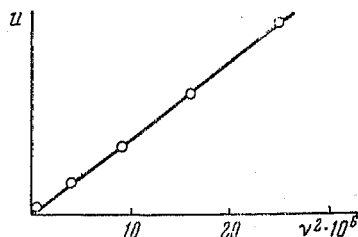


Рис. 9

проводящее состояние, связано с частотой зависимостью  $u' = (H_k - H'_0)/H_k = \alpha\omega^2$  или  $u'T^2 = \text{const}$ . Из кривой рис. 9 можно найти время, необходимое для образования зародыша сверхпроводящей фазы в случае мгновенного снятия магнитного поля. Длительность образования зародыша сверхпроводящей фазы в этих условиях оказывается равной  $\tau_s = 1,5 \cdot 10^{-4}$  сек.

### Выводы

1. Показано, что скорость передвижения границы между нормальным и сверхпроводящим состояниями в согласии с теорией следует закону  $v \sim \sqrt{\omega/\sigma}$ .

2. Глубина разрушения сверхпроводимости переменным магнитным полем линейно зависит от надкритичности, что расходится с зависимостью, предсказанной теорией ( $d \sim u'^{1/4}$ ).

3. Имеющиеся расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями скорости передвижения границы могут быть объяснены линейной зависимостью глубины разрушения от надкритичности.

4. Экспериментально установлено различие времен образования зародышей нормальной  $\tau_n$  и сверхпроводящей  $\tau_s$  фаз. В согласии с предположением теории Лифшица найдено, что  $\tau_s \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau_n < 10^{-6}$  сек.

5. Экспериментально доказана асимметричность процессов роста и свертывания зародышей нормальной фазы.

В заключение выражаем глубокую благодарность проф. Б. Г. Лазареву и проф. И. М. Лифшицу за интерес к работе и дискуссию полученных результатов, а также А. И. Бердовскому за помощь в измерениях.

Физико-технический институт  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
23 марта 1954 г.

### Литература

- [1] Н. Е. Алексеевский. ДАН СССР, 60, 37, 1948. — [2] Т. Е. Faber. Nature, 164, 277, 1949. — [3] И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 20, 834, 1950. — [4] И. М. Лифшиц. ДАН СССР, 90, 363, 1953. — [5] Т. Е. Faber. Proc. Roy. Soc., 219, 75, 1953. — [6] А. А. Галкин, Б. Г. Лазарев и П. А. Безуглый. ЖЭТФ, 29, 1145, 1950. — [7] А. А. Галкин и Б. Г. Лазарев. ЖЭТФ, 18, 833, 1948. — [8] Н. Е. Алексеевский. ЖЭТФ, 16, 870, 1946. — [9] Ю. П. Булашевич. ЖЭТФ, 8, 1267, 1938. — [10] Н. Е. Алексеевский. Диссертация, Ин-т физ. проблем АН СССР, М., 1948.



1955

## СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ И СПИНЫ ЯДЕР $U^{233}$ И $Pu^{239}$

*Л. А. Коростылева, А. Р. Стриганов и Н. М. Яшин*

Сверхтонкая структура в спектре  $U^{233}$  исследована на 12 линиях. У четырех линий обнаружена полностью разрешенная шестикомпонентная структура. Установлено, что спин  $I_{233} = 5/2$ . Обнаружено отклонение от правила интервалов, что объясняется наличием у ядра  $U^{233}$  квадрупольного момента.

В спектре  $Pu^{239}$  найдено около 70 линий с дублетной сверхтонкой структурой. Спин  $I_{239} = 1/2$ , ширина сверхтонкого расщепления колеблется от 0,04 до 0,2  $cm^{-1}$ . У одних спектральных линий более яркая компонента располагается с длинноволновой стороны, у других линий, наоборот, — с коротковолновой. Для правильных подуровней это соответствует переходам с верхнего нерасщепленного уровня на нижний расщепленный уровень, и наоборот.

### 1. Введение

Исследование сверхтонкой структуры спектральных линий актинидных элементов представляет большой интерес. Известно, что по сверхтонкой структуре линий во многих случаях удается надежно определять ядерные моменты, которые необходимы для дальнейшего развития оболочечной структуры ядра, теории изомерии и  $\beta$ -распада, а также для ряда других вопросов ядерной физики. Следует, однако, отметить, что до сих пор сверхтонкая структура и ядерные моменты изотопов актинидных элементов исследованы далеко не полно. Согласно опубликованным в иностранной литературе данным, к началу текущего года были определены спины ядер  $Ra^{231}$  [1],  $U^{235}$  [2],  $Np^{237}$  [3],  $Am^{241}$  [4]. Кроме того, в конце 1952 г. и в начале 1953 г. нами, а также независимо С. Э. Фришем, Н. И. Калитиевским и М. П. Чайка были измерены спины ядер  $U^{233}$  и  $Pu^{239}$ . Годом позже наши результаты были подтверждены в работах [5, 6]. В работе [5] опубликованы также данные о магнитном и квадрупольном моментах  $U^{235}$ . В настоящей работе изложены результаты определения спинов  $U^{233}$  и  $Pu^{239}$ , а также дальнейшие наши исследования сверхтонкой структуры линий упомянутых изотопов.

### 2. Экспериментальная часть

Для возбуждения спектров урана и плутония была использована разрядная трубка с полым катодом. Схематическое изображение этой трубки дано на рис. 1. Основной частью трубки является цельнометаллический алюминиевый цилиндр  $M$ , имеющий в донной части цилиндрическое углубление  $K$  диаметром 5 мм и глубиной 10 мм, в которое закладывается исследуемая проба. Цилиндр  $M$  является катодом, в полости которого сосредоточивается электрический разряд. Анод  $A$  также сделан из алюминия. Он представляет собой цилиндрическую чашечку с отверстием в доннышке для прохождения пучка света. Такая конструкция анода позволяет проводить более полную регенерацию вещества, так как вещество в основном осаждается на доннышке. Через от-



прибора предварительной дисперсии использовался трехпризменный стеклянный спектрограф Штейнхель с фокусным расстоянием объектива камеры  $F = 640$  мм. Эталон Фабри — Перо ставился между источником света и щелью спектрографа. Интерференционная картина проектировалась на расширенную щель спектрографа при помощи высококачественного объектива «Тессар» ( $F = 600$  мм).

Для исследования сверхтонкой структуры спектральных линий  $U^{233}$  и  $Pu^{239}$  были использованы чистые изотопы в виде окисных соединений:  $U_3O_8$  и  $PuO_2$ . В трубку закладывались пробы весом от 3,5 до 8 мг. Оказалось, что окись-закись урана и окись плутония непосредственно в разрядной трубке не возбуждаются, хотя для наполнения последней и были использованы различные инертные газы: He, Ar, Kr, и их смеси. Для того чтобы возбудить спектры урана и плутония, нам пришлось вначале восстанавливать окись-закись урана и окись плутония до металлов. Восстановление производилось в разрядной трубке атомарным водородом в условиях электрического разряда при давлении водорода порядка 2 мм рт. ст. и силе разрядного тока около 0,3 А. Время, в течение которого происходит восстановление до металла, — порядка 1–5 час. Трубка питалась постоянным током от высоковольтного выпрямителя. Оптимальными условиями возбуждения урана и плутония являются: давление аргона 2 мм рт. ст. и сила тока порядка 0,2 А. Сверхтонкая структура в спектре урана была сфотографирована с промежутками между пластинами эталона в 6, 10 и 15 мм, с экспозицией в 20 мин. Сверхтонкая структура в спектре плутония была получена с промежутками в 10 и 15 мм, с экспозицией в 30 мин.

Сверхтонкая структура линий урана и плутония промерялась на компараторе Аббе. Для промера сверхтонкой структуры линий урана были использованы центральные кольца, расположенные с одной стороны интерференционной картины. Для нахождения диаметров колец в этом случае был использован метод Ритчела—Шрамена [7,8]. Обработка результатов измерений проводилась методом «прямоугольных таблиц» [8]. Для промера сверхтонкой структуры линий плутония были использованы нецентральные кольца. Для обработки результатов измерений был применен приближенный метод Макнира [8].

### 3. Результаты

#### а) Сверхтонкая структура линий $U^{233}$

Тщательный анализ спектрограмм  $U^{233}$  позволил нам обнаружить заметную сверхтонкую структуру на 12 линиях. Среди них полностью разрешенная шестикомпонентная сверхтонкая структура найдена на пяти линиях: 6826,93; 5976,34; 5915,40; 4515,28 и 4174,59 Å. На остальных линиях наблюдается либо частичное разрешение компонент, либо сильное уширение контуров линий. Сводные данные о сверхтонкой структуре этих линий приведены в табл. 1. В четвертом столбце этой таблицы представлена измеренная нами для некоторых линий полная ширина расщепления, в пятом столбце указан вид расщепления. «Полное» расщепление означает, что на спектрограммах наблюдаются раздельно шесть компонент; «частичное» расщепление показывает, что структура линий в наших условиях разрешается неполностью. В шестом столбце отмечено направление падения интенсивности компонент. «Красное» падение означает, что интенсивность компонент уменьшается в сторону уменьшения волновых чисел; «фиолетовое» падение означает, что интенсивность компонент уменьшается в сторону возрастания волновых чисел. Из таблицы видно, что расщепление на искровых линиях больше, чем на дуговых. Среди дуговых линий наибольшая

Таблица 1

Сверхтонкая структура в спектре  $U^{233}$ 

Длина волны в Å	Тип атома	Классификация [°]	Полная ширина расщепления (см <sup>-1</sup> )	Вид расщепления	Направление падения интенсивности
6826,93	I	$f_3ds^2 \quad {}^5L_6^0 - 146_6$	~0,15	Полное	Фиолетовое
6449,16	I	${}^5K_5^0 - 161_4$	~0,18	Частичное	"
6077,29	I	${}^5K_6^0 - 170_6$	—	"	—
5976,34	I	$A_7^0 - 205_9$	~0,25	Полное	Красное
5915,40	I	${}^5L_6^0 - 169_7$	0,323	"	"
5564,17	I	$A_7^0 - 218_6$	~0,2	Частичное	Фиолетовое
4543,63	II	$f_3ds \quad K^{\circ}_{1/2} - 229^{11}_{1/2}$	~0,5	"	Красное
4515,28	II	$L^{11}_{1/2} - 224^{11}_{1/2}$	~0,7	Полное	"
4472,33	II	$L^{11}_{1/2} - 226^{11}_{1/2}$	—	Частичное	"
4341,69	II	$L^{11}_{1/2} - 233^{11}_{1/2}$	—	"	"
4171,59	II	$L^{11}_{1/2} - 257^{11}_{1/2}$	~0,6	Полное	Фиолетовое
4090,13	II	$L^{11}_{1/2} - 261^{11}_{1/2}$	~0,5	Частичное	—

ширина расщепления (0,32 см<sup>-1</sup>) наблюдается для линии 5915,40 Å, среди искровых линий наибольшее расщепление испытывает линия 4515,28 Å (около 0,7 см<sup>-1</sup>).

Основываясь на шестикомпонентной сверхтонкой структуре четырех полностью разрешенных линий, нетрудно сделать заключение о величине ядерного спина  $U^{233}$ . Если предположить, что  $J < I$ , то термы должны расщепляться на  $2J + 1$  подуровней. Это значит, что каждая из рассматриваемых линий урана расщеплялась бы не на шесть компонент, а на значительно большее и притом разное число компонент. Легко видеть, что дуговые линии расщеплялись бы на нечетное число компонент, искровые линии на четное число компонент. Поскольку это противоречит опыту, то предположение  $J < I$  следует считать неверным. Остается другая возможность, а именно  $I < J$ . В этом случае каждый терм будет расщепляться на  $2J + 1$  подуровней сверхтонкой структуры. Если считать, что при каждом переходе заметное расщепление испытывает либо верхний, либо нижний уровень, то расщепленные линии должны состоять из  $2I + 1$  компонент. На основании нашего опыта следует, что  $2I + 1 = 6$ , отсюда спин ядра  $U^{233}$  равен 5/2.

Наиболее подробно была изучена нами сверхтонкая структура  $U^{233}$  на дуговой линии 5915,40 Å. На рис. 3 (вклейка) приведена спектрограмма этой линии, полученная с промежутком 10 мм между пластинами интерферометра. На следующем рис. 4 представлена микрофотограмма сверхтонкой структуры этой линии, записанная при помощи регистрирующего микрофотометра. На приведенных фотографиях отчетливо видна разрешенная структура с шестью компонентами постепенно уменьшающейся интенсивности в сторону уменьшения волновых чисел. На рис. 5 вверху дана схема переходов, а внизу представлена схематическая структура линии 5915,40 Å. Схема переходов построена на основе экспериментально найденного направления падения интенсивностей компонент сверхтонкой структуры, принимая во внимание правило интенсивностей и считая, что расщепление испытывает только верхний терм. Исходя из этой схемы, видим, что терм 169, является нормальным. Наше предположение о расщеплении в случае линии 5915,40 Å верхнего терма подтверждается тем, что линия 6826,93 Å с тем же самым нижним термом (табл. 1) имеет в два раза меньшую ширину расщепления и обратное падение интенсивности в компонентах сверхтонкой структуры.

Используя марки почернений, мы нашли соотношение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры для линии  $5915,40 \text{ \AA}$ , которое оказалось равным:  $i_1 : i_2 : i_3 : i_4 : i_5 : i_6 = 34 : 30 : 28 : 25 : 21 : 19$ . Поскольку времени экспозиций при нанесении марок почернений и съемке структу-

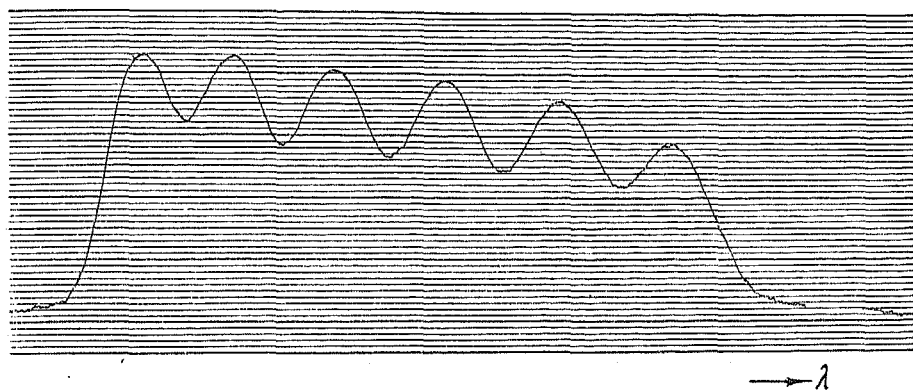


Рис. 4. Микрофотограмма линии UI 5915,40 Å

ры были различными, то учитывалась константа Шварцшильда. Кроме того, было учтено изменение интенсивностей в интерференционной картине от порядка к порядку, и была сделана поправка на наложение контуров компонент сверхтонкой структуры друг на друга. Распределение интенсивности по контуру интерференционного максимума находилось по нерасщепленной линии аргона, расположенной вблизи исследуемой линии урана. Найденное соотношение интенсивностей показывает, что в пределах погрешности измерений правило интенсивностей соблюдается.

Интервалы между компонентами сверхтонкой структуры, начиная с длинноволновой компоненты, оказались равными:  $0,056; 0,064; 0,070; 0,068; 0,065 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5). Полная ширина структуры составляет  $0,323 \text{ см}^{-1}$ . Если исходить из расщепления верхнего терма, то, согласно правилу интервалов, соотношение расстояний между компонентами должно быть равно:  $56 : 66,2 : 76,4 : 86,5 : 96,7$ . Из сравнения экспериментальных и теоретических данных видно, что найденные расстояния между компонентами не укладываются в правило интервалов. Это можно объяснить наличием у ядра  $U^{233}$  квадрупольного момента. Если пренебречь возмущениями подтермов сверхтонкой структуры, то найденные интервалы для линии  $5915,40 \text{ \AA}$  укладываются в формулу [10]:

$$\Delta T = \frac{A}{2} C + B \frac{3/8 C(C+1) + 1/2 IJ(J+1)(I+1)}{IJ(2I-1)(2J-1)}$$

при  $A = +0,009$  и  $B = -3,8 \cdot 10^{-2}$ . В этой формуле  $\Delta T$  есть смещение подтерма, выраженное в  $\text{см}^{-1}$ ,  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ ,

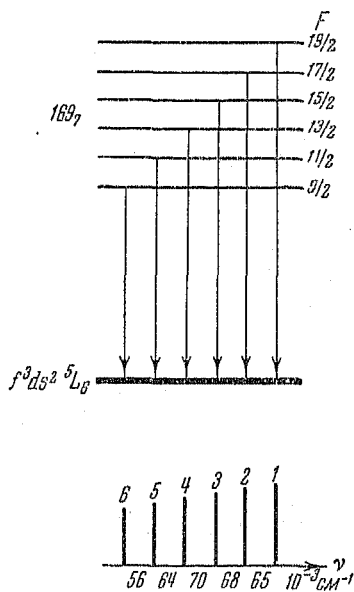


Рис. 5. Схема переходов и сверхтонкая структура линии UI 5915,40 Å

$A$  — константа, характеризующая магнитное взаимодействие ядра с электронной оболочкой,  $B$  — константа электрического квадрупольного взаимодействия.

Сравнивая данные работы [2] о сверхтонкой структуре линии 5915,40 Å для  $U^{235}$  и наши данные для  $U^{233}$ , можно сделать вывод, что магнитные моменты этих изотопов имеют противоположные знаки. Согласно [5] магнитный момент ядра  $U^{235}$  имеет отрицательный знак, следовательно, магнитному моменту  $U^{233}$  можно приписать положительный знак. Судя по полной ширине расщепления линии 5915,40 Å для  $U^{233}$  и  $U^{235}$  [2], можно сказать, что магнитный момент  $U^{233}$  примерно в 1,5 раза больше магнитного момента  $U^{235}$ .

### б) Сверхтонкая структура линий $Pu^{239}$

Тщательный анализ спектрограмм, снятых для исследования сверхтонкой структуры в спектре плутония, показал, что около 70 линий расщепляются на две компоненты. Из них наиболее яркими являются следующие линии: 4196,16; 4206,37; 4289,10; 4393,87; 4396,31; 4406,73; 4441,57; 4456,61; 4468,48; 4472,70; 4504,80; 4535,95; 4630,82; 4664,10 Å. В качестве примера на рис. 6 мы приводим один из участков спектра плутония с линиями, обладающими характерной дублетной сверхтонкой структурой.

Исходя из дублетной сверхтонкой структуры спектральных линий плутония, легко определить механический момент ядра. Предположим, что  $J < I$ , тогда термы должны расщепляться на  $2J + 1$  подуровней. Если считать, что при каждом переходе заметное расщепление испытывает либо верхний, либо нижний уровень, то и линии должны расщепляться на  $2J + 1$  компонент. Поскольку в спектре плутония присутствуют как дуговые, так и искровые линии, имеющие различные целочисленные и полуцелые значения  $J$ , то различные линии должны расщепляться на различное число компонент (дуговые линии на нечетное число компонент, искровые — на четное число компонент). В нашем же случае все расщепленные линии имеют только две компоненты. Следовательно, предположение  $J < I$  отпадает и остается другая возможность, что  $J > I$ . В этом случае каждый терм будет расщепляться на  $2I + 1$  подуровней сверхтонкой структуры. Отсюда механический момент ядра  $Pu^{239}$  равен  $1/2$ .

Для всех линий со структурой нами были промерены интервалы между компонентами. Результаты измерений представлены в табл. 2. Оказалось, что полная ширина сверхтонкой структуры колеблется от 0,04 до 0,2 см<sup>-1</sup>. Наибольшее расщепление обнаружено у линий 4097,51; 4468,48; 4472,70; 4504,80 Å и наименьшее у линий 4753,47; 5549,49; 5562,06; 6091,92; 6119,25; 6488,84 Å. Около сотни линий плутония не дают в условиях нашего опыта сверхтонкого расщепления. Из них наиболее яркими являются: 4101,91; 4167,57; 4189,97; 4335,91; 4385,37; 4419,34; 4627,39; 4689,40; 4731,02 Å.

Большинство расщепленных линий плутония имеют близкие по интенсивности компоненты. Однако у ряда линий компоненты сверхтонкой структуры сильно различаются по интенсивности, причем у некоторых из них более яркой является длинноволновая компонента, тогда как у других, наоборот, более яркой является коротковолновая компонента. В качестве примера на рис. 7 приведены микрофотограммы сверхтонкой структуры линий 4206,37 и 4393,87 Å в двух порядках, полученные при помощи регистрирующего микрофотометра Цейса. Такие микрофотограммы были использованы нами для определения разности почернений и относительной интенсивности компонент сверхтонкой структуры.

Результаты измерений для пяти линий плутония представлены в табл. 3. Во втором столбце даны разности почернений между длин-

К статье Л. А. Коростылевой, А. Р. Стриганова и Н. М. Яшина  
 „Сверхтонкая структура спектральных линий и спины ядер  $U^{233}$   
 и  $Pu^{239\alpha}$ “

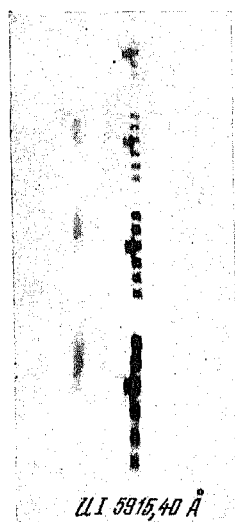


Рис. 3. Сверхтонкая  
 структура линий  
 LI 5915,40 Å

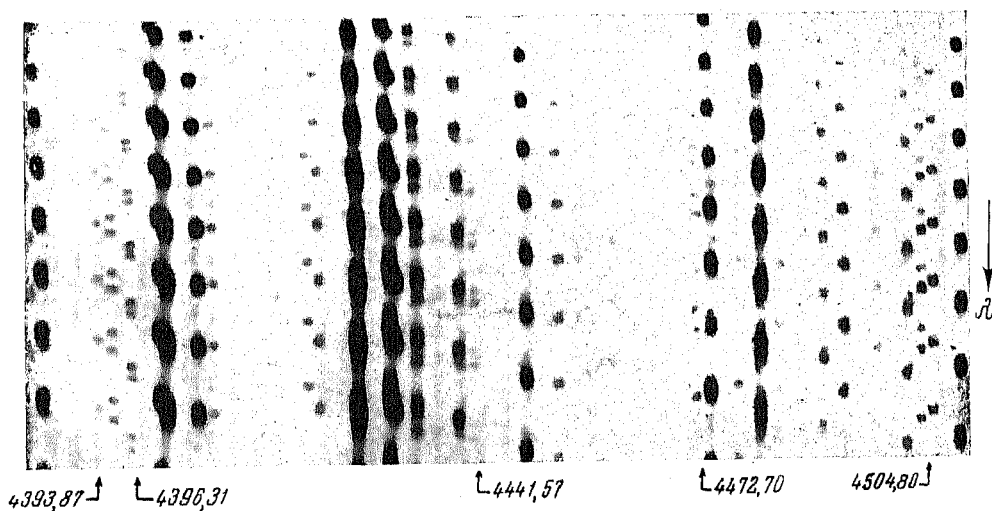


Рис. 6. Сверхтонкая структура линий плутония





Таблица 2

## Линии плутония, обладающие сверхтонкой структурой

Длина волны в Å	Интенсивность в дуге	Ширина сверхтонкой структуры		Длина волны в Å	Интенсивность в дуге	Ширина сверхтонкой структуры	
		в $cm^{-1}$	в Å			в $cm^{-1}$	в Å
4064,65	4	0,098	0,016	4691,96	2	0,154	0,034
4097,51	4	0,198	0,033	4698,63		0,101	0,022
4141,22	4	0,158	0,027	4701,04	5	0,121	0,027
4196,16	7	0,111	0,019	4715,64	2	0,08	0,018
4206,37	7	0,128	0,023	4720,62	2	0,06	0,013
4211,96	3	0,119	0,021	4735,31	2	0,097	0,022
4224,02	2	0,116	0,021	4741,82	1	0,089	0,020
4229,63	5	0,130	0,023	4753,47	1	0,048	0,011
4249,63	3	0,118	0,021	4808,89	3	0,116	0,027
4269,64	2	0,073	0,013	4810,54	3	0,061	0,014
4289,10	2	0,115	0,021	4823,04	7	0,133	0,031
4316,61	3	0,143	0,027	4842,40		0,167	0,039
4326,23	2	0,136	0,025	4957,4		0,161	0,040
4358,00	6	0,139	0,026	5014,15		0,136	0,034
4392,73	4	0,089	0,017	5023,28	5	0,089	0,022
4393,87	8	0,134	0,026	5270,01		0,114	0,032
4396,31	8	0,09	0,017	5328,35		0,149	0,042
4406,73	8	0,066	0,013	5341,98		0,149	0,042
4441,57	7	0,101	0,020	5358,44	1	0,074	0,021
4456,61	5	0,127	0,025	5498,42		0,081	0,024
4468,48	4	0,161	0,032	5549,49	2	0,038	0,012
4472,70	10	0,167	0,033	5562,06	4	0,052	0,016
4491,61	3	0,091	0,018	5570,43	3	0,121	0,037
4496,73	2	0,154	0,031	5667,29	1	0,100	0,032
4504,80	10	0,165	0,033	5733,19		0,059	0,019
4507,63		0,078	0,016	5838,92	2	0,054	0,018
4512,75		0,094	0,019	5864,83	1	0,062	0,021
4527,57	2	0,097	0,020	6091,92	4	0,050	0,018
4606,81	4	0,236	0,050	6100,32	5	0,060	0,022
4625,62	2	0,142	0,030	6119,25	4	0,044	0,016
4630,82	4	0,163	0,035	6176,21	4	0,071	0,027
4639,28	3	0,142	0,031	6192,63	7	0,039	0,015
4664,10	6	0,139	0,030	6449,6		0,064	0,027
4676,18	1	0,092	0,020	6488,84	5	0,048	0,020
4689,40	2	0,067	0,015	6542,1		0,051	0,022

новолновой и коротковолновой компонентами сверхтонкой структуры ( $S_g - S_k$ ). Знак (+) означает, что длинноволновая компонента является более интенсивной по сравнению с коротковолновой компонентой, знак (—) означает обратное соотношение интенсивностей. Зная величину почернения компонент сверхтонкой структуры, мы оценили относительную интенсивность этих компонент  $I_g/I_k$  (см. третий столбец табл. 3), воспользовавшись характеристическими кривыми, построенными по маркам почернения спектра железа, снятого через девятиступенчатый ослабитель.

Тот факт, что у некоторых линий более яркой является длинноволновая компонента, а у других, наоборот, эта компонента является более слабой, можно объяснить расщеплением разных уровней (верхних или нижних). Для правильных подуровней сверхтонкой структуры более яркая длинноволновая компонента получается в результате перехода с верхнего нерасщепленного уровня на нижний расщепленный уровень (рис. 8, а) и, наоборот, более яркая коротковолновая компонента соответствует переходу с верхнего расщепленного уровня на нижний нерасщепленный (рис. 8, б). В первом случае  $I_g/I_k > 1$ , во втором, наоборот,  $I_g/I_k < 1$ .

Если сверхтонкая структура линий определяется расщеплением лишь одного уровня, то интенсивности сверхтонких компонент будут пропорциональны статистическим весам сверхтонких подуровней. В этом случае можно записать (рис. 8):

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{2F_2 + 1}{2F_1 + 1}.$$

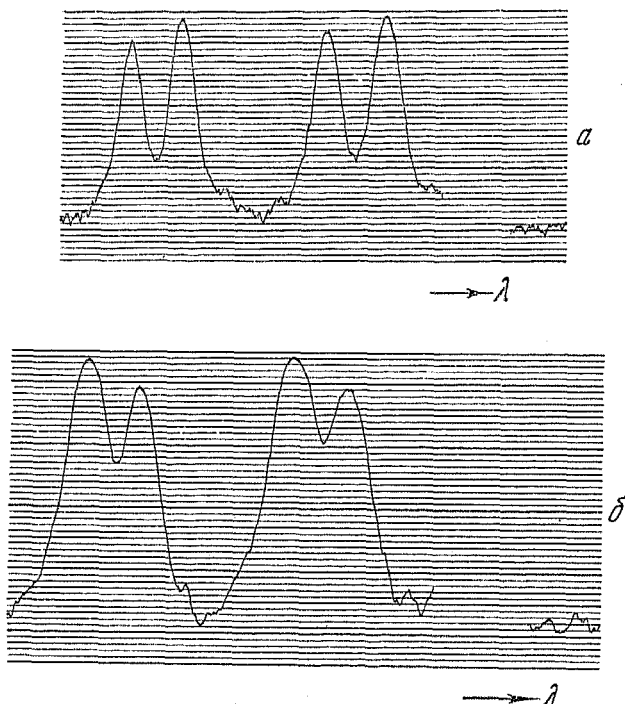


Рис. 7. Микрофотограммы линий плутония: а —  $\lambda = 4393,87 \text{ \AA}$ ;  
б —  $\lambda = 4206,37 \text{ \AA}$

Таблица 3

Длина волны в $\text{\AA}$	Разность почернений $S_g - S_k$	Относительная интенсивность	
		$I_g/I_k$	$I_B/I_A$
4206,37	-0,33	0,49	2,04
4393,87	+0,08	1,25	1,25
4396,31	-0,14	0,75	1,33
4468,48	+0,12	1,37	1,37
4504,80	+0,29	1,87	1,87

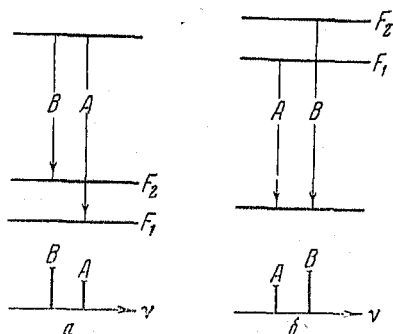


Рис. 8

Так как для ядра плутония  $I = 1/2$ , то  $F_1 = J - 1/2$ ,  $F_2 = J + 1/2$ . Отсюда получаем:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{J + 1}{J}.$$

Таким образом, зная точное соотношение интенсивностей двух компонент сверхтонкой структуры, можно найти численное значение квантового числа  $J$  для расщепленного уровня и на основе этого числа определить квантовые числа  $F_1, F_2$ , характеризующие полный момент количества движения всего атома. Из приведенных формул следует, что если  $I_B/I_A \approx 1$  (приблизительно равноинтенсивные компоненты), то расщепленный уровень данной линии будет характеризоваться большим значением квантового числа  $J$ ; и наоборот, если  $I_B/I_A > 1$  и достигает значений 3,0—1,5 (сильно отличающиеся по интенсивности компоненты), то расщепленный уровень будет иметь небольшое по величине значение  $J$ .

Из приведенных нами данных следует, что если термы правильные, то в случае переходов, соответствующих линиям 4206,37 и 4396,31 Å, расщеплен верхний терм и, наоборот, в случае линий 4393,87; 4468,48; 4504,80 Å расщеплен нижний терм. Можно, повидимому, считать, что для верхнего терма линии 4206,37 Å и нижнего терма линии 4504,80 Å квантовые числа равны  $J = 1$ ,  $F_1 = 1/2$  и  $F_2 = 3/2$ . Следует, однако, отметить, что поскольку большинство расщепленных линий плутония имеют близкие по интенсивности компоненты, то большая часть термов характеризуется большими по величине числами  $J$ .

Весьма простые соображения показывают, что при дублетной структуре уровней переходы между расщепленными уровнями могут давать в некоторых случаях трех- и четырехкомпонентную структуру линий. Внимательно просматривая наши спектрограммы, мы нашли лишь одну линию с четырьмя компонентами (4521,04 Å) и одну с тремя (4535,95 Å). Следует, однако, более обстоятельно исследовать структуру этих линий, так как надо иметь в виду, что в каждом из этих случаев, возможно, имеет место наложение двух различных линий, близких по длине волны.

Если исходить из найденной величины спина  $Pu^{239}$ , то, в соответствии с теорией, квадрупольный момент этого ядра равен нулю.

Поступила в редакцию  
27 июля 1954 г.

#### Литература

- [1] H. Schüler u. H. Gollnow. Naturwiss., 22, 511, 1934.—[2] O. E. Anderson a. H. E. White. Phys. Rev., 71, 911, 1947; G. L. Stukenbrocker a. J. R. McNally. Journ. Opt. Soc. Am., 40, 336, 1950.—[3] F. S. Tomkins. Phys. Rev., 73, 1214, 1948.—[4] M. Fred, a. F. S. Tomkins. Phys. Rev., 89, 318, 1953.—[5] K. L. V. Sluis, a. J. R. McNally. Journ. Opt. Soc. Am., 44, 87, 1954.—[6] M. vanden Berg P. F. A. Klinkenberg a. P. Regnaut. Physica, 20, 37, 1954.—[7] R. Ritschel. ZS. f. Phys., 79, 1, 1932.—[8] S. Tolansky. High. Resolution Spectroscopy, London, 1947, гл. 9.—[9] C. C. Kiess, C. J. Humphreys a. D. D. Laun. J. Res. Nat. Bureau Stand., 37, 57, 1946. J. C. Van den Bosch Physica, 15, 503, 1949.—[10] H. Casimir. Physica. 2, 719, 1935.

## ИЗОТОПИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ В СПЕКТРЕ ПЛУТОНИЯ

А. Р. Стриганов, Л. А. Коростылева и Ю. П. Донцов

В области 4100—6500 Å обнаружено изотопическое смещение у 19 линий плутония. Оказалось, что из них 13 линий обладают чисто изотопической структурой и 6 линий—изотопической и сверхтонкой структурой. Все линии, за исключением 6192,63 Å, испытывают отрицательное смещение. Величина изотопического смещения для исследованных линий изменяется от 0,08 до 0,29 см<sup>-1</sup>. На основе данных об изотопическом смещении и сверхтонком расщеплении линий установлены схемы переходов для линий, обладающих только сверхтонкой структурой, или только изотопической структурой, или той и другой вместе. Кроме того, для некоторых уровней этих переходов предсказаны, более или менее достоверно, электронные конфигурации.

## 1. Введение

Большое внимание уделяется в настоящее время исследованию изотопического смещения в спектрах элементов актиноидного ряда. Наиболее подробно изотопическое смещение исследовано в спектре урана. Впервые этот эффект в спектре урана был обнаружен в работе [1], а затем подробно исследован в работе [2]. Недавно изотопическое смещение было открыто и изучено в спектре тория [3].

В процессе проведения нашей работы появилась статья об изотопическом смещении в спектре плутония [4]. Авторы сфотографировали на большом 9-метровом дифракционном спектрографе (дисперсия 0,92 Å/мм) спектры двухизотопных проб плутония ( $\text{Pu}^{238} + \text{Pu}^{242}$  и  $\text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{240}$ ) и исследовали ультрафиолетовую область спектра в интервале 3350—4050 Å, где обнаружили около 20 линий с заметным изотопическим смещением между компонентами  $\text{Pu}^{238}$  и  $\text{Pu}^{240}$ . Из них только на четырех линиях найдено измеримое смещение между компонентами  $\text{Pu}^{239}$  и  $\text{Pu}^{240}$ . Разрешающая способность установки цитированной работы была примерно в шесть раз меньше разрешающей способности нашей установки. Поэтому авторам [4] не удалось обнаружить сверхтонкой структуры линий изотопа  $\text{Pu}^{239}$ , что сказилось, конечно, на точности измерения величины изотопического смещения для некоторых линий.

Целью настоящей работы, выполненной в середине 1953 г., являлось исследование изотопического смещения в спектре плутония. В задачу входило измерение интервалов между компонентами изотопической структуры и определение соотношения интенсивностей компонент изотопической структуры.

## 2. Экспериментальная часть

Для возбуждения спектров плутония была использована такая же разрядная трубка с полым катодом и такая же вакуумная система, какие применялись нами для исследования сверхтонкой структуры линий  $\text{U}^{233}$  и  $\text{Pu}^{239}$  [5]. В качестве прибора высокой разрешающей силы использовался эталон Фабри—Перо, скрещенный с трехпризмным стеклянным спектрографом Штейнхель. Эталон Фабри—Перо ставился между источником света и щелью спектрографа. Интерференционная

картина проектировалась на щель спектрографа при помощи объектива Тессар ( $f = 600$  мм).

Для исследования изотопической структуры спектра плутония была использована смесь двух изотопов  $\text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{240}$  в виде окиси. В трубку закладывалась проба весом около 8 мг. Окись плутония восстанавливалась до металла атомарным водородом в условиях электрического разряда [5]. Возбуждение осуществлялось при давлении аргона 1–2 мм рт. ст. и силе разрядного тока 0,2 А. Были сняты два спектра в области 4100–6500 Å с временем экспозиции 60 мин. и с промежутками между пластинами эталона в 10 и 15 мм.

### 3. Результаты

Внимательно рассматривая полученные спектрограммы, мы нашли около двух десятков линий с признаками изотопической структуры. Некоторые из найденных нами линий состояли из двух компонент, другие — из трех компонент. Сравнивая визуально структуру этих линий на спектрограммах двух-изотопной пробы  $\text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{240}$  со структурой тех же линий на спектрограммах одноизотопной пробы  $\text{Pu}^{239}$ , мы установили, что одна из компонент в структуре этих линий принадлежит изотопу  $\text{Pu}^{240}$ . На рис. 1 приведена в качестве примера схематически структура двух линий 4493,67 и 4206,37 Å, одна из которых состоит из двух компонент, а другая из трех (на этом рисунке и на последующих компоненты изотопов отмечены массовыми числами). Нами были измерены интенсивности компонент ряда спектральных линий с изотопической структурой, что подтвердило наличие изотопического смещения в спектре плутония.

В изученной нами области спектра было обнаружено 13 линий плутония с чисто изотопической структурой и 6 линий с изотопической и сверхтонкой структурой. У всех линий найдено отрицательное смещение (т. е. компонента  $\text{Pu}^{240}$  смещается в сторону меньших волновых чисел), за исключением линии 6192,63 Å.

Для определения величины смещения были использованы нецентральные кольца. Обработка результатов измерений производилась по методу Макнира [6]. Окончательные результаты представлены в табл. 1, где в столбцах 3 и 4 дана величина расщепления между компонентами  $\text{Pu}^{239}$ , в столбце 5 приводится интервал между компонентой  $\text{Pu}^{240}$  и соседней компонентой  $\text{Pu}^{239}$ . В столбцах 6 и 7 приводится величина изотопического смещения между компонентами  $\text{Pu}^{239}$  и  $\text{Pu}^{240}$ , причем для линий с изотопической и сверхтонкой структурой оно вычислялось путем прибавления к интервалу между компонентами  $\text{Pu}^{239}$  и соседней компонентой  $\text{Pu}^{240}$  полуширины сверхтонкой структуры (столбцы 3 и 4) без учета центра тяжести. Полученные данные показывают, что величина изотопического смещения в спектре плутония лежит в пределах от 0,08 до 0,29  $\text{см}^{-1}$  при разности массовых чисел двух изотопов  $\Delta A = 1$ . Наибольшее смещение обнаружено на линиях: 4159,87; 4396,31; 4468,48; 4484,20; 4986,72 Å, наименьшее — на линиях: 4567,45; 5590,51; 6192,63 Å. Можно сказать с уверенностью, что линии 4393,87; 4441,57; 4491,61; 4504,80 Å не обладают изотопической структурой, так как эти линии не уступают по своей интенсивности в наших спектрах другим линиям, у которых найдена компонента  $\text{Pu}^{240}$ .

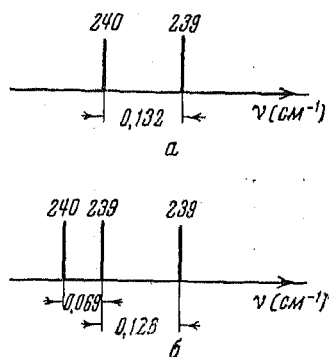


Рис. 1. Структура линий плутония: а —  $\lambda = 4493,67$  Å; б —  $\lambda = 4206,37$  Å

Таблица 1

## Спектральные линии плутония, обладающие изотопической структурой

Длина волны в Å	Интенсивность в дуге	Ширина сверхтонкой структуры		Интервал $\tau$ между $Pu^{240}$ и соседней компонентой $Pu^{239}$ в см	Изотопическое смещение $Pu^{239} - Pu^{240}$	
		в $cm^{-1}$	в Å		в $cm^{-1}$	в Å
4140,10	3	—	—	—	-0,197	-0,034
4151,38	4	—	—	—	-0,167	-0,029
4159,87	4	—	—	—	-0,261	-0,045
4206,37	7	0,128	0,023	0,069	-0,133	-0,023
4396,31	8	0,09	0,017	0,244	-0,289	-0,058
4468,48	4	0,161	0,032	0,172	-0,252	-0,050
4472,70	10	0,167	0,033	0,075	-0,158	-0,032
4478,63	1	—	—	—	-0,093	-0,019
4484,20	1	—	—	—	-0,239	-0,048
4493,67	10	—	—	—	-0,132	-0,027
4506,56	—	—	—	—	-0,195	-0,040
4567,28	1	—	—	—	-0,111	-0,023
4676,18	1	0,092	0,020	0,177	-0,223	-0,049
4798,93	1	—	—	—	-0,169	-0,039
4986,72	3	—	—	—	-0,235	-0,058
5044,53	2	—	—	—	-0,215	-0,055
5590,51	4	—	—	—	-0,122	-0,038
5630,48	6	—	—	—	-0,123	-0,039
6192,63	7	0,039	0,015	0,058	+0,077	+0,029

Изотопическое смещение в спектре плутония по своей величине близко к смещению в спектрах урана [2] и тория [3]. Если сравнить изотопическое смещение в спектрах актинидных элементов с изотопическим смещением в спектрах предшествующих тяжелых элементов (Hg, Tl, Pb), то легко видеть, что в области актинидных ядер имеет место „скачок“ изотопического смещения. Такие „скачки“ были уже обнаружены в случае церия, неодима, самария и европия, а также в случае свинца. В настоящее время установлено, что эти „скачки“ связаны с очень большим изменением формы ядра. Основываясь на этом, можно, повидимому, объяснить и относительно большое изотопическое смещение в спектрах актинидных элементов.

#### 4. К вопросу об электронных конфигурациях в атоме плутония

Все линии плутония, структура которых была нами исследована, можно разбить на четыре группы:

1. Линии, обладающие только сверхтонкой структурой (всего 65 линий) [5].
2. Линии, испытывающие чисто изотопическое смещение (13 линий).
3. Линии, обладающие сверхтонкой и изотопической структурой (6 линий).
4. Линии, не испытывающие сверхтонкого расщепления и изотопического смещения.

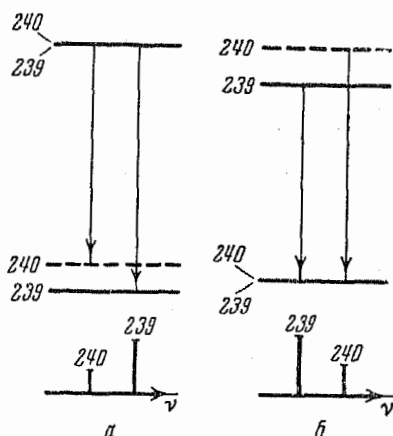
Сопоставляя  $PuI$  с  $SmI$ , по аналогии с  $UI$  и  $NdI$ , можно считать, что основное состояние нейтрального атома плутония относится к невозбужденной электронной конфигурации  $5f^56d7s^2$ . В соответствии с классификацией спектра урана можно предполагать, что более высокие возбужденные уровни принадлежат к конфигурациям:  $5f^56d^27s$ ,  $5f^56d7s7p$ ,  $5f^57s^27p$ ,  $5f^56d^27p$ ,  $5f^56d^3$ . В случае однажды ионизированного атома плутония имеются, повидимому, две системы энергетиче-

ских уровней. К одной из них принадлежат уровни конфигураций:  $5f^57s^2$ ,  $5f^56d7s$ ,  $5f^56d^2$ ,  $5f^57s7p$ ,  $5f^56d7p$ , к другой:  $5f^67s$ ,  $5f^66d$ ,  $5f^67p$ .

На основе наших экспериментальных данных не трудно высказать некоторые соображения об электронных конфигурациях, к которым принадлежат, повидимому, уровни некоторых переходов. Как известно, энергетические уровни атома, относящиеся к электронным конфигурациям с замкнутой группой электронов  $s^2$  и  $p^6$ , не испытывают сверхтонкого расщепления. Наибольшее расщепление испытывают уровни, относящиеся к конфигурациям с одним неуравновешенным  $s$ -электроном. Что касается изотопического смещения, то оно сильнее всего проявляется на уровнях, принадлежащих конфигурациям с группой проникающих  $s^2$ -электронов.

Исходя из этого можно считать, что линии первой группы, обладающие только сверхтонкой структурой, принадлежат к переходам между уровнями возбужденных конфигураций типа  $5f^56d^27p \rightarrow 5f^56d^27s$  (PuI) или  $5f^56d7p \rightarrow 5f^56d7s$  (PuII). Один из этих уровней испытывает дублетное расщепление. Линии этой группы не могут относиться к переходам на основное состояние невозбужденной конфигурации  $5f^56d7s^2$  или  $5f^57s^2$ , иначе бы они испытывали изотопическое смещение.

Рис. 2. Схема переходов, объясняющая изотопическое смещение. а — красное смещение, б — фиолетовое смещение компоненты  $Pu^{240}$



Линии второй группы, испытывающие только одно изотопическое смещение, относятся, очевидно, к переходам типа  $5f^56d^27p \rightarrow 5f^56d^27s^2$  (PuI) или  $5f^56d7p \rightarrow 5f^57s^2$  (PuII), которые оканчиваются или начинаются смещенными уровнями. Схема такого рода переходов представлена нами на рис. 2, а. Эта схема объясняет смещение компоненты  $Pu^{240}$  в структуре линий в красную сторону. На рис. 2, б дана также схема переходов с верхних смещенных уровней на нижние несмещенные, которая соответствует смещению компоненты  $Pu^{240}$  в структуре линий в фиолетовую сторону, что было обнаружено на некоторых линиях в [4].

Линии третьей группы, обладающие сверхтонкой и изотопической структурой, относятся, повидимому, к переходам типа  $5f^56d7s7p \rightarrow 5f^56d7s^2$  (PuI) или  $5f^57s7p \rightarrow 5f^57s^2$  (PuII). Уровни этих переходов испытывают одновременно и сверхтонкое расщепление, и изотопическое смещение. На рис. 3 даны четыре схемы, которые позволяют объяснить происхождение обнаруженных структур для всех шести линий этой группы. Очевидно, эти линии относятся к переходам между уровнями низких возбужденных конфигураций и уровнями невозбужденных конфигураций.

Линии четвертой группы относятся, повидимому, к переходам между уровнями конфигураций с непроникающими  $f$ -,  $d$ -,  $p$ -электронами, а также высокими уровнями конфигураций с  $s$ - и  $s^2$ -электронами, которые

не испытывают заметного сверхтонкого расщепления и изотопического смещения.

Мы видим, что, используя результаты исследования сверхтонкой структуры и изотопического смещения в спектре плутония, можно получить весьма важные данные, относящиеся к его классификации. Однако полная расшифровка спектра плутония возможна только на

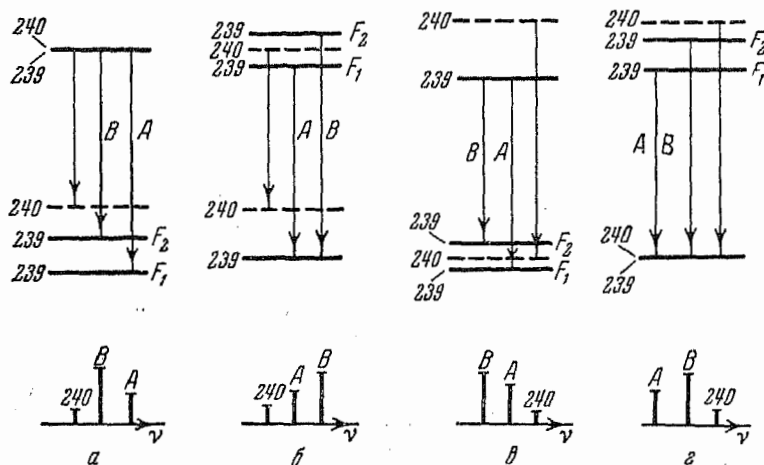


Рис. 3. Схема переходов, объясняющая смешанную структуру линий. а и б — красное смещение компоненты  $\text{Pu}^{240}$  с чередующимися по интенсивности компонентами А и В сверхтонкой структуры изотопа  $\text{Pu}^{239}$ ; в и г — фиолетовое смещение с чередующимися по интенсивности компонентами А и В сверхтонкой структуры

основе исследования эффекта Зеемана. Данные о сверхтонкой структуре и изотопическом смещении могут служить только вспомогательным средством для отнесения уровней к тем или иным электронным конфигурациям. В заключение заметим, что приведенные схемы переходов относятся к случаям нормального расположения термов изотопов в соответствии с объемной теорией изотопического эффекта (термы более легких изотопов расположены глубже). Надо иметь в виду, что в сложных атомах иногда в результате возмущений встречается и ненормальное расположение термов изотопов.

Поступила в редакцию  
27 июля 1954 г.

### Литература

- [1] O. E. Anderson, H. K. White. Phys. Rev., 71, 911, 1947. — [2] L. E. Burchart, G. Stukenbrocker a. S. Adams. Phys. Rev., 75, 83, 1949. J. R. McNally. Journ. Opt. Soc. Am., 39, 271, 1949; D. D. Smith, G. L. Stukenbrocker a. J. R. McNally. Phys. Rev., 84, 383, 1951. — [3] G. L. Stukenbrocker, J. R. McNally. Journ. Opt. Soc. Am., 43, 36, 1953. — [4] J. G. Conway a. M. Fred. Journ. Opt. Soc. Am., 43, 216, 1953. — [5] Л. А. Коростылева, А. Р. Стриганов и Н. М. Яшин. ЖЭТФ, этот выпуск, стр. 471. — [6] W. A. McNair Phil. Mag., 2, 613, 1926. S. Tolansky. High Resolution Spectroscopy, London, 1947.



## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ РАСТВОРОВ

М. Д. Галанин

Получены уточненные экспериментальные данные о влиянии концентрации на люминесценцию растворов флуоресцирующих красителей в связи с их оптическими свойствами. Показано, что применение теории резонансного переноса энергии возбуждения, связывающей вероятность переноса с оптическими свойствами взаимодействующих молекул, дает возможность приближенно вычислить константы, определяющие деполяризацию, которые вводились ранее как эмпирические, и указать соотношение между тушением и уменьшением длительности флуоресценции.

### 1. Введение

Влияние концентрации растворов на флуоресценцию, проявляющееся уже при сравнительно малых концентрациях в концентрационной деполяризации флуоресценции, концентрационном тушении и уменьшении длительности флуоресценции, объясняется индуктивным резонансным переносом энергии возбуждения между молекулами растворенного вещества. Общая полуфеноменологическая теория этих явлений была развита Вавиловым [1,6]. Константы, определяющие вероятности переноса, в теории Вавилова вводились как эмпирические. Дальнейшее развитие теории резонансного переноса энергии возбуждения позволило связать вероятность переноса от одной молекулы к другой с вероятностями электронных переходов в каждой молекуле и тем самым с их оптическими свойствами [3-6]. Однако до сих пор еще не проводилось количественное сравнение экспериментальных данных по концентрационным эффектам с теоретическим расчетом. Значение этого вопроса возросло за последнее время в связи с тем, что представлением о резонансном переносе теперь пользуются в ряде новых областей: например, для объяснения некоторых явлений при возбуждении люминесценции быстрыми заряженными частицами, а также явлений сенсibilизированной люминесценции кристаллофосфоров.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по концентрационным эффектам недостаточны для сравнения с теорией, так как в них отсутствуют точные измерения спектров. Желательно также уточнить некоторые детали методики измерения и, в особенности, данные по длительности флуоресценции.

В настоящей работе поставлена задача получить необходимые экспериментальные данные и сравнить их с результатами теории.

### 2. Теория влияния переноса энергии возбуждения на закон затухания люминесценции

Вычисление вероятности переноса энергии возбуждения между двумя молекулами с известными спектрами излучения и поглощения было проведено впервые в работах [3,4], и в несколько более общем виде в [6]; классическая интерпретация была дана в [5,7]. Если в обеих молекулах переходы дипольные, как в рассматриваемых ниже моле-

кулах красителей, то вероятность переноса в единицу времени от молекулы  $M_1$  к молекуле  $M_2$ , находящейся на расстоянии  $R$  от молекулы  $M_1$ , равна

$$W(R, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi) = \frac{9}{8\pi} \left( \frac{\bar{\lambda}}{2\pi n} \right)^4 \frac{\bar{\alpha}}{\tau_e} \frac{1}{R^6} (2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi)^2, \quad (1)$$

где  $\bar{\alpha}$  — «средний» коэффициент поглощения молекул  $M_2$  (рассчитанный на одну молекулу) в области спектра излучения  $M_1$ ,  $\bar{\lambda}$  — средняя длина волны области перекрытия этих спектров<sup>1</sup>,  $n$  — показатель преломления среды,  $\tau_e$  — средняя естественная длительность жизни возбужденных молекул  $M_1$ ,  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  — углы, составляемые осями диполей с направлением  $R$ ,  $\varphi$  — разность азимутальных углов диполей.

При применении (1) к вычислению влияния переноса энергии на свойства люминесценции необходимо произвести суммирование по всем молекулам  $M_2$ , окружающим данную возбужденную молекулу  $M_1$ , и усреднить суммарную вероятность по молекулам  $M_1$ . При этом возможны различные физические условия. В случае достаточно вязкого раствора среднее расстояние диффузионного смещения молекул за время возбужденного состояния мало, и молекулы можно считать неподвижными. В этом случае суммарная вероятность переноса не будет постоянной в течение времени возбужденного состояния, так как из-за статистических флуктуаций плотности расстояния  $R$  между различными  $M_1$  и  $M_2$  будут разными, и сильная зависимость вероятности переноса от  $R$  обусловит в начале времени возбужденного состояния большую суммарную вероятность переноса, чем в более поздние моменты. Это приведет к тому, что закон убывания числа возбужденных молекул  $M_1$  и, следовательно, закон затухания свечения  $M_1$  не будут экспоненциальными [4].

При использовании раствора со сравнительно малой вязкостью, когда средний диффузионный пробег сравним или больше, чем среднее расстояние между взаимодействующими молекулами, можно сделать предположение, что в течение времени возбужденного состояния  $M_1$  непрерывно осуществляется «перемешивание» молекул  $M_2$ , и суммарная вероятность переноса остается постоянной. Такой случай рассматривался в [5] для объяснения тушения флуоресценции поглощающими веществами.

Оба указанных случая должны вытекать как предельные из точного решения, учитывающего влияние диффузии молекул на кинетику переноса. Однако в применении к концентрационным эффектам, когда для наблюдения поляризации люминесценции опыты проводятся с очень вязким растворителем, первый случай очень близок к условиям опыта. Действительно, средний квадрат смещения молекулы при диффузионном движении за время возбужденного состояния ( $\tau \sim 5 \cdot 10^{-9}$  сек.) равен

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta} \frac{\tau}{r}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — вязкость,  $r$  — эффективный радиус молекулы. При вязкости около 5 пуаз (глицерин) получаем  $\sqrt{\overline{\Delta x^2}} \sim 1 \text{ \AA}$ , что значительно меньше среднего расстояния, на котором происходит перенос.

<sup>1</sup> Более точное выражение [3,6] должно включать  $\int \frac{\alpha(\nu) F(\nu)}{\nu^4} d\nu$ , где  $\alpha(\nu)$  — коэффициент поглощения  $M_2$ ,  $F(\nu)$  — нормированный спектр излучения  $M_1$ . Так как область перекрытия спектров поглощения  $\alpha(\nu)$  и излучения  $F(\nu)$  обычно невелика, то этот интеграл можно приближенно заменить на  $\frac{\bar{\lambda}^4}{c^4} \int \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda = \frac{\bar{\lambda}^4}{c^4} \bar{\alpha}$ .

Принимая, что молекулы неподвижны в течение времени возбужденного состояния и расположены в растворе хаотически, можно найти закон убывания числа  $n(t)$  возбужденных молекул  $M_1$  со временем:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - N \int (1 - e^{-W(R, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi)t}) dv \right\}, \quad (3)$$

где интеграл берется по всему объему,  $N$  — число молекул  $M_2$  в единице объема,  $\tau_0$  — среднее время возбужденного состояния при  $N = 0$ , которое может быть меньше  $\tau_e$  из-за каких-либо других процессов тушения второго рода.

Это выражение может быть получено методом, указанным Антоновым-Романовским для несколько другого случая (бимолекулярный процесс) [8]. Приведем здесь вывод, так как в [8] дан только результат.

Если обозначить  $n(t)$  — концентрацию возбужденных молекул  $M_1^*$  в зависимости от времени,  $n(r, t)$  — концентрацию возбужденных молекул, находящихся на расстоянии  $r$  от молекул  $M_2$ ,  $N(r, t)$  — концентрацию молекул  $M_2$ , находящихся на расстоянии  $r$  от  $M_1^*$ ,  $W(r)$  — вероятность переноса в единицу времени от  $M_1^*$  к  $M_2$  при расстоянии  $r$ ,  $N$  — концентрацию  $M_2$ ,  $1/\tau$  — вероятность излучения  $M_1$ , то

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \left\{ \frac{1}{\tau} + \int_0^\infty N(r, t) W(r) dv \right\} n(t). \quad (4)$$

Если в начальный момент времени молекулы  $M_1$  и  $M_2$  распределены статистически относительно друг друга, то для  $n(r, t)$  можно написать уравнение, учитывающее убыль числа пар  $M_1$  и  $M_2$ , находящихся на заданном расстоянии  $r$ .

$$\frac{dn(r, t)}{dt} = - \left\{ \frac{1}{\tau} + \int_0^\infty N(r, t) W(r) dv + W(r) \right\} n(r, t). \quad (5)$$

Принимая во внимание, что

$$n(t) N(r, t) = N n(r, t), \quad (6)$$

из (4) и (5) получим (3).

Подставив (1), можно вычислить интеграл в экспоненте <sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (1 - e^{-W(R, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi)t}) dv &= \iiint \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi \times \\ &\times \int_0^\infty (1 - e^{-\Phi^2(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi)t/R^2}) R^2 dR = \\ &= \iiint \frac{V \Phi^2(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi) t}{3} \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi \int_0^\infty (1 - e^{-1/x^2}) dx; \\ \int_0^\infty (1 - e^{-1/x^2}) dx &\approx 1,8. \end{aligned} \quad (7)$$

Для вычисления интеграла по углам необходимо учесть, что нужно взять абсолютное значение множителя, зависящего от углов  $\Phi(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi)$ . Поэтому при усреднении по  $\vartheta_2$  нужно, фиксируя  $\vartheta_1$ , направить по-

<sup>2</sup> При интегрировании по  $R$  нижний предел должен быть равен сумме радиусов  $2r_0$  взаимодействующих молекул. Замена на нуль не вносит большой ошибки, поскольку  $(2r_0)^3 \ll a^3$  (см. раздел 3).

лярную ось вдоль направления электрического поля первого диполя и отсчитывать  $\vartheta_2$  от этого направления, а затем проинтегрировать по  $\vartheta_1$ , приняв во внимание угловую зависимость абсолютной величины электрического поля диполя. Таким образом получаем

$$\begin{aligned} & \iiint |\Phi(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi)| \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi = \\ & = 2 \int_0^{\pi/2} \sqrt{3\cos^2 \vartheta_1 + 1} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi \approx 4\pi \cdot 0,69. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставив (7) и (8) в (3), получим закон затухания

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - 2q \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right\}, \quad (9)$$

$$q \approx 1,55 \left( \frac{\bar{\lambda}}{2\pi n} \right)^2 \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_e} \alpha} N. \quad (9')$$

Аналогичный закон затухания получен несколько иным путем в [4].

### 3. Влияние переноса энергии возбуждения на люминесценцию растворов

Из (9) можно найти зависимость выхода  $B$  люминесценции молекул  $M_1$  от концентрации молекул  $M_2$ . Обозначив  $t/\tau_0 = x$ , получим

$$\begin{aligned} B &= B_0 \int_0^{\infty} e^{-x-2q\sqrt{x}} dx = B_0 (1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx) \approx \\ &\approx B_0 (1 - \sqrt{\pi} q + 2q^2 + \dots). \end{aligned} \quad (10)$$

Средняя длительность жизни  $\tau$  возбужденных молекул определяется выражением:

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^{\infty} t n(t) dt / \int_0^{\infty} n(t) dt = \tau_0 \left( \int_0^{\infty} x e^{-x-2q\sqrt{x}} dx / \int_0^{\infty} e^{-x-2q\sqrt{x}} dx \right) = \\ &= \tau_0 \left[ \left( 1 + q^2 - (3 + 2q^2) q e^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx \right) / \left( 1 - 2qe^{q^2} \int_q^{\infty} e^{-x^2} dx \right) \right] \approx \\ &\approx \tau_0 \left( 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} q + \dots \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Эти результаты справедливы как в том случае, когда молекулы  $M_1$  и  $M_2$  разные (тушение или сенсibilизованная люминесценция), так и когда они одинаковые (концентрационные явления). В последнем случае возможен обратный перенос от  $M_2$  к  $M_1$ , но поскольку после переноса происходит быстрая релаксация в нормальное возбужденное состояние молекулы, этот перенос может рассматриваться независимо от предыдущего.

В случае одинаковых молекул тушение молекул  $M_1$  по (10) не определяет уменьшения выхода свечения раствора, так как большая часть переносов энергии не приводит к тушению, а вызывает только деполаризацию люминесценции.

Для определения относительного числа переносов, не приводящих к тушению, можно воспользоваться следующими соображениями. Естественнo сделать предположение, что уменьшение выхода люмине-

сценции в антистоксовой части спектра справедливо не только при возбуждении внешним излучением, но и для переносов энергии возбуждения, поскольку в обоих случаях участвуют одни и те же энергетические состояния молекул<sup>3</sup>. Поэтому для вычисления числа переносов без тушения и с тушением нужно найти среднее значение выхода в области перекрытия спектров  $\bar{\rho} = \int \rho(\lambda) \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda / \int \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda$ , где  $\rho(\lambda)$  — квантовый выход люминесценции, зависящий от длины волны возбуждающего света<sup>4</sup>. Отношение числа переносов с тушением к числу переносов без тушения равно  $(1 - \bar{\rho})/\bar{\rho}$ . Очевидно, что переносы без тушения не приводят к уменьшению суммарной длительности возбужденного состояния молекул. Уменьшение длительности, как и уменьшение выхода, определяется переносами с тушением. Деполяризация люминесценции зависит от относительных чисел молекул, излучающих до переноса и после одного или нескольких переносов. Если принять, что уже после одного переноса излучение полностью деполяризовано [3,9], то по общему правилу вычисления степени поляризации получим

$$P = \left( \sum \frac{2P_k}{3 - P_k} I_k \right) / \left( \sum \frac{2}{3 - P_k} I_k \right) \approx P_0 I_0 / \left( \sum I_k \right), \quad (12)$$

где  $P_k$  и  $I_k$  — поляризация и интенсивность после  $k$  переносов (принимая  $P_1 = P_2 = \dots = 0$ ;  $2/(3 - P_k) \approx 2/3$ ). Очевидно, что  $I_0$  пропорционально выходу излучения молекул, не испытавших переноса энергии, а  $\sum I_k$  — выходу люминесценции всех молекул.

На основании (10), (11) и (12) получаем следующие выражения для зависимости выхода, длительности и степени поляризации люминесценции от концентрации при малых концентрациях:

$$\begin{aligned} B/B_0 &= 1 - \sqrt{\pi} q (1 - \bar{\rho}), \\ \tau/\tau_0 &= 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\pi} q (1 - \bar{\rho}), \\ P/P_0 &= 1 - \sqrt{\pi} q, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $q$  определяется (9').

Сравнивая эти выражения с соответствующими формулами теории Вавилова [1,2], можем связать входящие в нее эмпирические константы с величинами, определяющими вероятность переноса. В теории Вавилова вводится отношение вероятности переноса без тушения к вероятности излучения  $\tau_0/k_2$ , соответствующее отношению для переносов с тушением  $\tau_0/k_1$ , и, кроме того, дополнительно постулируется, что существует «мгновенное» тушение, имеющее сферу действия  $\omega$ . Последнее необходимо для того, чтобы объяснить наблюдаемое на опыте непропорциональное изменение выхода и  $\tau$ . Из (13) получаем выражения для эмпирических констант:

$$\frac{\tau_0}{k_2} = 2,74 \left( \frac{\bar{\lambda}}{2\pi n} \right)^2 \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_e} \bar{\alpha}}; \quad \frac{\tau_0}{k_1} = \omega = \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{k_2} (1 - \bar{\rho}). \quad (14)$$

Согласно (13) изменение выхода не пропорционально изменению  $\tau$ ; при малых концентрациях выход убывает вдвое быстрее  $\tau$ . Таким образом концентрационное тушение не представляет собой чистого

<sup>3</sup> Смещение и расширение уровней вследствие взаимодействия в случае сложных молекул мало по сравнению с шириной спектров.

<sup>4</sup> При оценке абсолютного значения  $\rho$  нужно учитывать только «тушение первого рода», так как «тушение второго рода», конкурирующее с переносом, учитывается введением величины  $\tau_0$  вместо  $\tau_e$ .

«тушения второго рода» [2,9,4]. Этот результат получается в теории, без представления о «сфере действия мгновенного тушения». С изложенной точки зрения, представление о сфере действия дает аппроксимацию закона затухания (9) (с вероятностью переноса, изменяющейся в течение времени возбужденного состояния) мгновенным тушением с последующим экспоненциальным законом затухания, соответствующим постоянной вероятности переноса. Приведенные на рис. 1 закон затухания (9) для значения  $q = 0,5$  и экспоненциальный закон затухания с предшествующим мгновенным спадом (площади под кривыми равны) показывают степень такой аппроксимации. Радиусу сферы действия теории Вавилова можно сопоставить (см. также [4]) характеристическое расстояние  $a = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{q}{N}\right)^{1/3}$ . При такой концентрации, когда среднее расстояние между молекулами становится порядка  $a$ , вероятность переноса сравнима с вероятностью излучения.

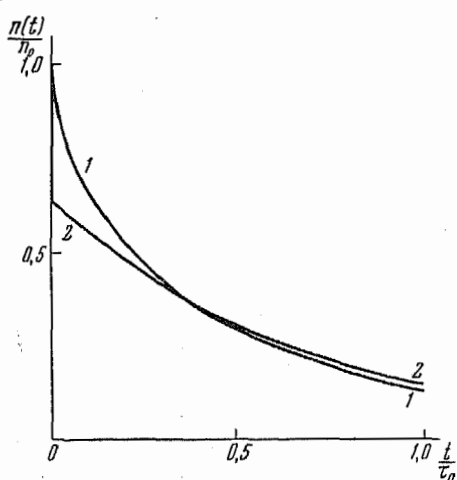


Рис. 1. Закон затухания люминесценции: 1 — по формуле (9) с  $q = 0,5$ ; 2 — экспоненциальный закон с мгновенным тушением вначале

#### 4. Методы измерений

При экспериментальном изучении влияния концентрации растворов на люминесценцию необходимо исключить или учитывать влияние реабсорбции

и вторичного излучения [2,10]. Реабсорбции можно избежать, применяя достаточно тонкие слои. Метод учета влияния вторичного излучения на деполаризацию люминесценции дан Вавиловым [11]. Аналогично можно учесть или избежать реабсорбцию при измерениях относительного выхода и длительности флуоресценции. Необходимо отметить, что до сих пор почти все измерения зависимости длительности флуоресценции от концентрации проводились в толстых слоях. Впервые в [9] было отмечено, что длительность флуоресценции растворов флуоресцеина значительно увеличивается благодаря реабсорбции и вторичному излучению. Этот эффект был недавно подробно количественно исследован в [12] и [13].

Ниже кратко описываются особенности методики измерений, применявшейся в настоящей работе.

а) Поляризация люминесценции. Поляризация люминесценции измерялась известным визуальным методом при помощи пластинки Савара и компенсирующей стеклянной стопы. Возбуждающий свет (ртутная лампа со светофильтрами, выделяющими линию 436 мμ или 546 мμ) поляризовался при помощи поляризационной призмы. Для исключения влияния вторичной флуоресценции измерения производились с тонкими слоями, которые получались путем зажимания капли раствора между двумя стеклами. Поглощение возбуждающего света в этих слоях составляло 5—10%. При больших концентрациях, когда получить такие слои было трудно, вводились поправки по методу Вавилова [11].

б) Относительный выход. Относительный выход измерялся по яркости люминесценции тонких слоев, измеренной в длинноволновой части спектра люминесценции. Для этих измерений использовался монохроматор УМ-2, за выходной щелью которого ставился фотоумно-

житель. Одновременно при помощи селенового фотоэлемента измерялось поглощение возбуждающего света в слое. Слои были такой толщины, что поглощение возбуждающего света составляло 10—20 %.

в) Спектры поглощения и люминесценции. Спектры поглощения измерялись в видимой области спектра на автоматическом (регистрирующем) спектрофотометре. Спектры люминесценции получались на спектрофотометрической установке, состоящей из монохроматора УМ-2 и фотоумножителя. Спектральная чувствительность установки определялась по лампе накаливания с известной цветовой температурой. Чтобы получить спектр, не искаженный реабсорбцией, измерения производились для тонкого слоя раствора небольшой концентрации.

В изучавшихся пределах концентраций спектры поглощения и люминесценции исследованных растворов не изменяются с концентрацией.

г) Зависимость выхода от длины волны возбуждающего света. Для определения зависимости выхода от длины волны возбуждающего света в области длинноволнового спада производилось возбуждение люминесценции растворов различными длинами волн, выделявшимися монохроматором УМ-2 (источник — лампа накаливания). Относительная яркость свечения растворов измерялась фотоумножителем через светофильтр, выделявший длинноволновую часть спектра люминесценции. В этих измерениях использовались растворы значительной концентрации в толстом слое, чтобы обеспечить полное поглощение возбуждающего света всех длин волн. Относительная энергия возбуждающего света разных спектральных участков измерялась при помощи термостолбика.

д) Длительность люминесценции  $\tau$ . Для измерения  $\tau$  применялся «фазовый флуорометр» [14]. Как уже отмечалось, наблюдаемое  $\tau$  сильно зависит от толщины слоя раствора из-за реабсорбции и вторичной флуоресценции. В табл. 1 приведены измеренные значения  $\tau$  для растворов флуоресцеина в глицерине с концентрациями  $10^{-4}$  г/мл и  $10^{-3}$  г/мл при возбуждении синей линией 436 мμ.

Таблица 1

Зависимость  $\tau$  растворов флуоресцеина от толщины слоя

Толщина слоя, мм	$\tau \cdot 10^9$ сек.	
	$c = 10^{-4}$ г/мл	$c = 10^{-3}$ г/мл
8	5,5	6,1
1	5,0	5,9
0,2	4,0	5,2
0,04	—	4,2

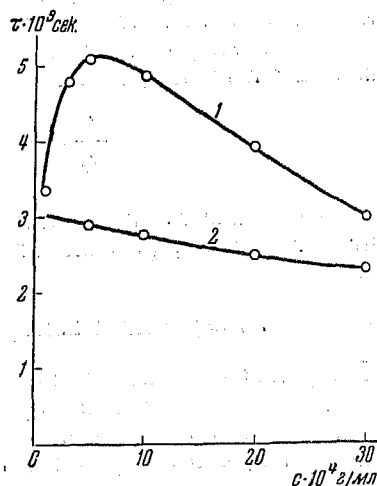


Рис. 2. Зависимость  $\tau$  растворов родамина 5G в глицерине от концентрации: 1 — толстые слои; 2 — тонкие слои

Зависимость  $\tau$  от концентрации может быть сильно искажена при измерениях на толстых слоях, что иллюстрируется на рис. 2 для растворов родамина 5G (ср. [12,13]).

Измерения концентрационной зависимости  $\tau$  производились на тонких слоях, аналогичных тем, которые применялись для измерений относительного выхода.

При измерениях длительности люминесценции фазовым методом с синусоидальной модуляцией нужно иметь в виду, что результат зависит от закона затухания и может быть сопоставлен со средним  $\tau$ , определяемым по (11), если этот закон известен. В нашем случае целесообразно пользоваться для перехода от сдвига фаз к  $\tau$  формулой, выведенной для экспоненциального закона затухания, и ввести поправку для закона затухания (9) при малых  $q$ . При возбуждении люминесценции синусоидально модулированным светом с частотой модуляции  $\Omega$ , сдвиг фазы  $\psi$  между возбуждением и люминесценцией с законом затухания (9) можно найти, определив фазу следующего выражения [9]:

$$\int_0^{\infty} e^{-x-2q\sqrt{x}} \cos(\Omega\tau_0 x) dx. \quad (15)$$

Вычисление дает

$$\operatorname{tg} \psi = \Omega\tau_{\text{фл}} = \Omega\tau_0 [1 - 1/2 \sqrt{\pi} q f(\Omega\tau_0)]. \quad (16)$$

Поправка к (11)

$$f(\Omega\tau_0) = \sqrt[4]{1 + (\Omega\tau_0)^2} / \sqrt[4]{1 + 9/4 (\Omega\tau_0)^2}$$

в нашем случае (при  $1/\Omega = 6,8 \cdot 10^{-9}$  сек.) имеет величину между 0,8 и 0,9.

е) Определение «естественной» длительности жизни возбужденных молекул. «Естественная» длительность жизни возбужденных молекул, т. е. длительность жизни в отсутствие каких-либо процессов тушения, определялась по площади первой полосы поглощения в предположении, что вероятности прямых и обратных переходов между основным и возбужденным электронными уровнями равны. Как известно, при таком предположении:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{8\pi c}{\lambda_1^4} \int \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (17)$$

где  $\lambda_1$  — средняя длина волны полосы поглощения, а  $\alpha(\lambda)$  — коэффициент поглощения, рассчитанный на одну молекулу.

## 5. Результаты измерений и сравнение с теорией

Измерения производились для глицериновых растворов трех флуоресцирующих красителей: флуоресцеина (щелочной раствор), родамина 5G и акридина оранжевого.

На рис. 3, 4 и 5 приведены кривые зависимости степени поляризации  $P$ , длительности флуоресценции  $\tau$  и относительного выхода  $B$  от концентрации растворов. Общий вид кривых качественно соответствует выражениям (10) и (11). Для количественного сравнения с теорией правильнее воспользоваться экспериментальными данными для малых концентраций, так как при более значительных концентрациях могут возникнуть осложнения, не учитываемые теорией. В табл. 2 приведены определенные по начальному наклону кривых коэффициенты, соответствующие эмпирическим константам (14) феноменологической теории, и величины, вычисленные по теории переноса (13).



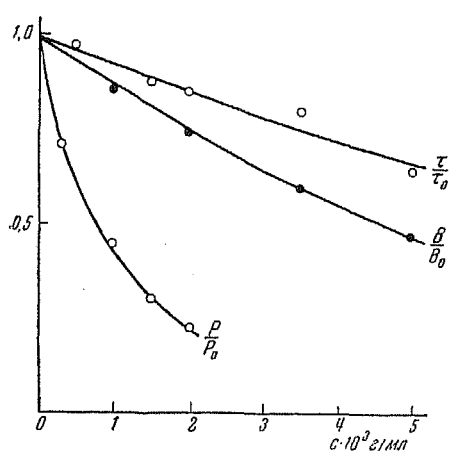


Рис. 3. Зависимость  $P$ ,  $\tau$  и  $B$  от концентрации растворов флуоресцеина ( $10^{-3}$  г/мл  $= 1,6 \cdot 10^{18}$  молекул/см<sup>3</sup>)

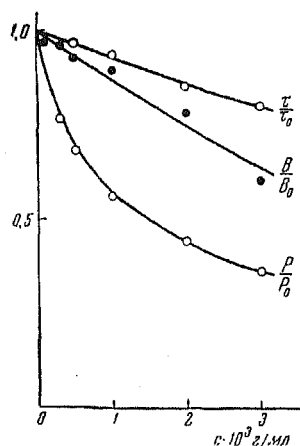


Рис. 4. Зависимость  $P$ ,  $\tau$  и  $B$  от концентрации растворов роданина 5G ( $10^{-3}$  г/мл  $= 1,3 \cdot 10^{18}$  молекул/см<sup>3</sup>)

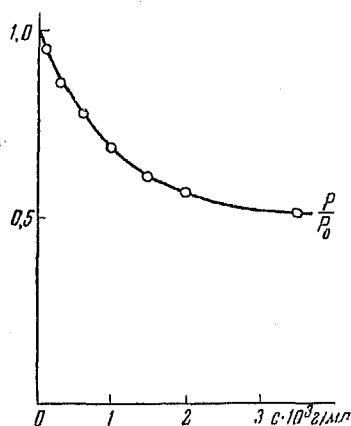
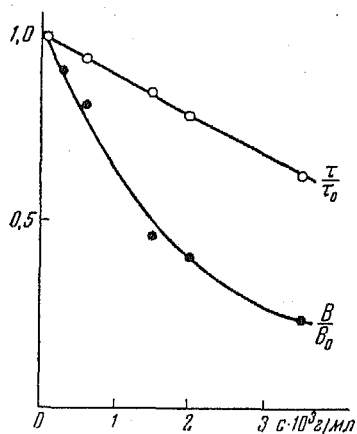


Рис. 5. Зависимость  $P$ ,  $\tau$  и  $B$  от концентрации растворов акридина оранжевого ( $10^{-3}$  г/мл  $= 1,8 \cdot 10^{18}$  молекул/см<sup>3</sup>)

Таблица 2

Вещество	$\tau_e \cdot 10^9$ сек.	$\tau_0 \cdot 10^9$ сек.	$\bar{\lambda}$ мμ	$\bar{\nu} \cdot 10^{-3}$ $\left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^{-1}$ см <sup>-1</sup>	$\frac{\tau_0}{h_2}$	$\frac{\tau_0}{h_2}$	$\frac{\tau_0}{h_1}$	$\frac{\tau_0}{h_1} + \omega$	$\frac{\tau_0}{h_1} + \omega$	$1 - \rho$	$\frac{\tau_0}{h_1} + \omega$	$a$ Å	
					(эксп.)	(теор.)	(эксп.)	(эксп.)			$\frac{\tau_0}{h_1} + \omega$		$\frac{\tau_0}{h_1}$
					$10^{20} \left( \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3} \right)^{-1}$						$\tau_0/h_2$		(эксп.)
Флуорес- цели	4,2	4,2	509	0,20	59	48	5,5	8,8	0,15	0,08	1,6	43	
Родамин 5G	6,2	3,0	544	0,24	54	42	6,2	10	0,18	0,06	1,6	42	
Акридин оранжев.	7,25	3,8	514	0,10	25	25	8,2	18	0,72	0,16	2,2	32	

Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин позволяет сделать следующие заключения:

1. Вычисленные по теории переноса вероятности ( $\tau_0/k_2$ ) (теор.) удовлетворительно согласуются с определенными из деполяризации люминесценции ( $\tau_0/k_2$ ) (эксп.).

2. Соотношение между относительным выходом и  $\tau$  (удвоенный наклон кривой выхода по сравнению с кривой  $\tau$  или в терминах теории, включающей сферу действия, равенство  $\tau_0/k_1 = \omega$ ) приблизительно соблюдается<sup>5</sup>. Отклонения от этого соотношения [см. отношение  $k_1(\tau_0/k_1 + \omega)/\tau_0$  в табл. 2] находятся в пределах ошибок опыта.

3. Соотношение между вероятностями переносов с тушением и без тушения для флуоресцеина согласуется по порядку величины с уменьшением выхода при «антистоксовом переносе». В других двух случаях вероятность переносов с тушением значительно больше, чем следует из зависимости выхода от длины волны возбуждающего света. Это связано, повидимому, с тем, что у флуоресцеина квантовый выход в стоксовой области близок к единице [15], а у двух других красителей выход меньше единицы, и возможно, что кроме «тушения второго рода» имеется «тушение первого рода». Поэтому в этих случаях неправильно нормировать выход к единице в стоксовой области, как это сделано при вычислении  $\bar{\rho}$  в области перекрытия спектров.

Таким образом теория переноса энергии возбуждения, связывающая вероятность переноса с оптическими свойствами взаимодействующих молекул, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными в случае концентрационных эффектов в флуоресцирующих растворах красителей. Некоторые наблюдающиеся расхождения можно отнести как к неточности экспериментальных данных (возможная ошибка во всей совокупности измерений, необходимых для сравнения с теорией, должна оцениваться не менее чем в 20—30%), так и к тому, что в теории не приняты во внимание некоторые усложняющие обстоятельства. Так, например, возможно, что в некоторых случаях на статистическое распределение расстояний между молекулами может влиять кулоновское отталкивание, когда молекулы являются ионами. Как отмечено в [4], это взаимодействие мало на тех расстояниях, на которых происходит перенос, тем более, что в нашем случае диэлектрическая проницаемость растворителя очень велика ( $\epsilon = 74$ ), по оно может быть существенным для двухзарядных ионов. Некоторого уточнения требует также рассмотрение влияния флуктуаций плотности на перенос энергии при таких концентрациях, когда нужно учитывать не только первый, но и последующие переносы. После первой передачи энергии, вследствие очень сильной зависимости вероятности переноса от расстояния, относительно возрастет число возбужденных молекул, имеющих вблизи невозбужденную молекулу, от которой была получена энергия возбуждения. Очевидно, что это обстоятельство должно иметь следствием более быстрое тушение, но более медленную деполяризацию. Нужно отметить также, что в теории не учитывалось влияние на деполяризацию большей вероятности переноса между молекулами, оси диполей которых составляют малый угол, и считалось, что уже первый акт переноса приводит к полной деполяризации.

Поправки, которые могут внести указанные уточнения, не должны, повидимому, быть велики и не могут повлиять на сделанное выше заключение о том, что концентрационные явления в области достаточно малых концентраций могут быть количественно объяснены теорией резонансного переноса энергии.

<sup>5</sup> В табл. 2 в значения ( $\tau_0/k_1$ ) (эксп.), определенные по кривой для  $\tau$ , введены поправки по (16).

Пользуясь случаем выразить искреннюю благодарность В. В. Антонову-Романовскому и М. В. Фоку за дружеское обсуждение этой работы.

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

Поступила в редакцию  
23 апреля 1954 г.

#### Литература

- [1] С. И. Вавилов. ЖЭТФ, **13**, 13, 1943.— [2] С. И. Вавилов. Микроструктура света, Изд-во АН СССР, М., 1950.— [3] Th. Förster. Ann. d. Phys., **2**, 55, 1948.— [4] Th. Förster. ZS. f. Naturforsch., **4a**, 321, 1949.— [5] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, **21**, 426, 1951.— [6] D. L. Dexter. Journ. Chem. Phys., **21**, 836, 1953.— [7] М. Д. Галанин и И. М. Франк. ЖЭТФ, **21**, 114, 1951.— [8] В. В. Антонов-Романовский. ДАН СССР, **2**, 93, 1936.— [9] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН СССР, **5**, 1950.— [10] С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и Ф. М. Пекерман. Изв. АН СССР, серия физич., **13**, 48, 1949.— [11] С. И. Вавилов. ДАН СССР, **16**, 263, 1937.— [12] E. A. Bailey and G. K. Rollefson. Journ. Chem. Phys., **21**, 1315, 1953.— [13] A. Schmillen. ZS. f. Phys., **135**, 294, 1953.— [14] Л. А. Тумерман. ЖЭТФ, **11**, 515, 1941. М. Д. Галанин. ДАН СССР, **73**, 925, 1950.— [15] М. Д. Галанин и З. А. Чижикова. ЖЭТФ, **26**, 624, 1954.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

## О СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ ЯДЕР

Г. Р. Хуцишвили

1. Получение мишеней с ориентированными ядрами представляет значительный интерес для ядерной физики, так как, проводя опыты с ориентированными ядрами, можно получить ценные сведения о спиновой зависимости ядерных сил, о спинах и магнитных моментах радиоактивных ядер и т. д. (см., например, [1]).

Ограничимся рассмотрением наиболее важного случая, когда квантование ядерного спина обладает аксиальной симметрией. В таком случае для количественного описания степени ориентации ядерных спинов обычно вводят величины  $f_k$ , которые выражаются следующим образом [2]:

$$f_k = \frac{(2I-k)!}{(2I)!} \sum_m a_m \left[ \sum_{v=0}^k (-1)^v \frac{(I-m)!(I+m)!}{(I-m-v)!(I+m-k+v)!} \binom{k}{v} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $m$  — проекция ядерного спина на ось квантования,  $I$  — максимальная проекция,  $a_m$  — относительная заселенность состояния с проекцией ядерного спина, равной  $m$ ;  $k$  принимает значения 1, 2, ...,  $2I$ . Величины  $f_k$  нормированы таким образом, чтобы максимальные значения их абсолютных величин равнялись единице. В частности, имеем (черта означает усреднение по совокупности ядер данного типа в образце)

$$f_1 = \bar{m} / I, \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{3}{I(2I-1)} \left[ \bar{m}^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right], \quad (3)$$

$$f_3 = \frac{5}{I(I-1)(2I-1)} \left[ \bar{m}^3 - \frac{1}{5} (3I^2 + 3I - 1) \bar{m} \right], \quad (4)$$

$$f_4 = \frac{35}{2I(I-1)(2I-1)(2I-3)} \left[ \bar{m}^4 - \frac{1}{7} (6I^2 + 6I - 5) \bar{m}^2 + \frac{3}{35} I(I-1)(I+1)(I+2) \right]. \quad (5)$$

В работах [3, 4] проведен расчет величин  $f_1$  и  $f_2$  для разных методов получения ориентированных ядер. Однако в этих работах рассмотрен случай, когда разности энергий состояний, соответствующих разным  $m$ , гораздо меньше, чем  $kT$ , т. е. когда степень ориентации ядер мала. Между тем важнее иметь выражения величин  $f_k$  для случая, когда степень ориентации велика. В работе [6] даны выражения для  $a_m$ , причем формулы справедливы и в случае сильной ориентации, но конечные формулы, выражающие разные эффекты с ориентированными ядрами (например, угловое распределение радиоактивного излучения ориентированных ядер), содержат величины  $f_k$ , а не  $a_m$ .

В настоящей работе мы дадим выражения величин  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  и  $f_4$  для трех методов получения ориентированных ядер.

2. В первую очередь получим выражения величин  $f_k$  при поляризации ядер внешним полем. Энергетические уровни ядерного спина во внешнем поле  $H$  имеют вид:

$$E_m = -m(\mu/I)H, \quad (6)$$

где  $\mu$  — магнитный момент ядра. Простой расчет дает

$$f_1 = B_I(\alpha I), \quad (7)$$

$$f_2 = \frac{2(I+1)}{2I-1} - \frac{3}{2I-1} \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2} B_I(\alpha I), \quad (8)$$

$$f_3 = \frac{5}{(I-1)(2I-1)} \left\{ \left[ \frac{3}{2} \operatorname{cth}^2 \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{5} \left( 2I^2 + 2I - \frac{3}{2} \right) \right] B_I(\alpha I) - (I+1) \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2} \right\}, \quad (9)$$

$$f_4 = \frac{4(I+1)(I+2)}{(2I-1)(2I-3)} - \frac{5 \operatorname{cth}(\alpha/2)}{2(I-1)(2I-1)(2I-3)} \times \\ \times \left\{ \left[ 21 \operatorname{cth}^2 \frac{\alpha}{2} + 8I^2 + 8I - 9 \right] B_I(\alpha I) - 14(I+1) \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (10)$$

При этом

$$\alpha = \mu H / IkT, \quad (11)$$

а  $B_I$  представляет собой так называемую функцию Бриллюэна:

$$B_I(y) = \frac{I + 1/2}{I} \operatorname{cth} \left( \frac{I + 1/2}{I} y \right) - \frac{1}{2I} \operatorname{cth} \left( \frac{y}{2I} \right). \quad (12)$$

3. Несколько лет тому назад были предложены два метода получения ориентированных ядер в парамагнитных солях [1, 6]. Эти методы основаны на взаимодействии спина ядра со спином электронной оболочки парамагнитного иона. Гамильтониан, описывающий парамагнитный ион (содержащий ядро, обладающее спином), находящийся во внешнем магнитном поле, имеет вид

$$V = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \\ + [A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)], \quad (13)$$

где  $I$  и  $S$  — соответственно спины ядра и электронной оболочки парамагнитного иона ( $S$  представляет собой так называемый эффективный спин),  $\beta$  — магнетон,  $A$ ,  $B$  и  $D$  — константы, определяемые из экспериментальных данных по сверхтонкой структуре парамагнитного резонанса. Формула (13) справедлива при аксиальной симметрии внутрикристаллического электрического поля на парамагнитном ионе (обычно симметрия бывает ромбоэдрической или тетрагональной, но довольно близкой к аксиальной),  $z$  — ось симметрии внутрикристаллического поля, которая играет роль оси квантования для спинов ядра и электронной оболочки парамагнитного иона. В формуле (13)  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  представляют собой  $g$ -факторы спина электронной оболочки парамагнитного иона, соответственно, вдоль и перпендикулярно оси  $z$ .

В случае парамагнитных солей кобальта, меди и марганца, а также некоторых редкоземельных элементов константы  $A$  и  $B$  — порядка  $10^{-2}$  см $^{-1}$ . При этом в большинстве случаев эффективный спин электронной оболочки  $S$  равен половине и член, пропорциональный  $D$  в формуле (13), выпадает. Мы ограничимся рассмотрением именно этого случая. Будем, кроме того, предполагать, что имеем монокристалл парамагнитной соли и что направления  $z$  одинаковы для всех рассматриваемых ионов (в случае тутоновских солей имеются две неэквивалентные группы парамагнитных ионов, и поэтому выражения величин  $f_h$ , которые будут нами получены ниже, надо еще усреднить по этим двум группам ионов).

4. Если  $A$  не равно  $B$ , то при сверхнизкой температуре, даже при отсутствии внешнего магнитного поля, ядра будут ориентированы [8]. При этом величины  $f_h$  с нечетными индексами обращаются в нуль (т. е. получаем так называемые «выстроенные» ядра). В частности, для большинства парамагнитных солей кобальта и меди  $A$  гораздо больше  $B$ . Рассмотрим сперва случай  $B=0$ ,  $S=1/2$ ,  $H=0$ . В таком случае (13) дает  $V = A S_z I_z$ , и получаем  $2I+1$  двукратно вырожденных уровней:

$$E_m = \pm 1/2 A m.$$

Простой расчет дает, что для величин  $f_h$  с четными [индексами] [получаются] те же выражения, что и при поляризации внешним полем, т. е. формулы (8) и (10), в которых, однако,  $\alpha$  дается следующим выражением:

$$\alpha = A / 2kT. \quad (14)$$

5. Пусть опять  $S=1/2$ ,  $H=0$ . В работе [8] показано, что при гамильтониане

$$V = A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \quad (15)$$

состояния с разными  $m$  перемешиваются; в частности, состояние  $m$ ,  $M=1/2$  перемешивается с состоянием  $m+1$ ,  $M=-1/2$  ( $M$  — проекция спина электронной оболочки парамагнитного иона на ось  $z$ ). В той же работе были получены соответствующие энергетические уровни

$$E_m = -1/4 A \pm 1/2 \sqrt{A^2 K^2 + B^2 [(I + 1/2)^2 - K^2]}, \quad (16)$$

где  $K = M + m$ .

Пусть  $B$  гораздо меньше, чем  $A$  и  $kT$ . Найдем  $f_2$  с точностью до членов, квадратичных по  $B$ , т. е. оставляем члены порядка  $(B/A)^2$ ,  $(B/kT)^2$  и  $B^2/AkT$ , членами же более высокого порядка пренебрегаем. Расчет для случая  $I = 3/2$  дает

$$f_2 = \text{th} \frac{A}{2kT} \text{th} \frac{A}{4kT} - \frac{3}{8 \left( \text{ch} \frac{3A}{4kT} + \text{ch} \frac{A}{4kT} \right)^2} \left( \frac{B}{A} \right)^2 \varphi \left( \frac{A}{kT} \right), \quad (17)$$

где

$$\varphi(x) = (1 - x + 2/3 x^2) e^x - (1 + x) e^{-x} - 2x e^{1/2 x} - (1 - 2/3 x^2) e^{-1/2 x} + e^{3/2 x}. \quad (18)$$

6. Чтобы получить поляризованные ядра, нужно положить на охлажденную соль внешнее поле порядка нескольких сот эрстед [1, 6]. При сверхнизкой температуре это вызовет значительную поляризацию спинов оболочек парамагнитных ионов, что, в свою очередь, вызовет значительную поляризацию ядер.

Количественно рассмотрим простейший случай: имеем монокристалл парамагнитной соли, причем  $S = 1/2$ ,  $A \gg B$  [членом, содержащим  $B$  в формуле (13), пренебрегаем] и внешнее поле направлено параллельно  $z$ . Тогда энергетические уровни имеют вид:

$$E_m = \pm 1/2 (Am + \beta g_{\parallel} H). \quad (19)$$

Простой расчет показывает, что величины  $f_k$  с четными индексами даются теми же формулами, что и при поляризации внешним полем [при этом  $\alpha$  берется по формуле (14)]; что же касается величин  $f_k$  с нечетными индексами, то они получаются умножением (7) и (9) [с  $\alpha$  по (14)] на  $\text{th} \frac{g_{\parallel} \beta H}{2kT}$ .

Академия наук  
Грузинской ССР

Поступило в редакцию  
11 октября 1954 г.

### Литература

- [1] R. J. Blin-Stoyle, M. A. Grace and H. Halban. *Progress in Nuclear Physics*, **3**, London, 1953, стр. 63. — [2] S. R. de Groot. *Physica*, **18**, 1201, 1952. — [3] A. Simon, M. E. Rose and J. M. Jauch. *Phys. Rev.*, **84**, 1155, 1951. — [4] N. R. Steenberg. *Phys. Rev.*, **93**, 678, 1954. — [5] N. R. Steenberg. *Proc. Phys. Soc.*, **A**, **66**, 399, 1953. — [6] B. Bleaney. *Phil. Mag.*, **42**, 442, 1951.

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА

С. И. Ларин

1. В статистической модели Томаса—Ферми может быть определено распределение углового момента по частицам. Число частиц с данным угловым моментом  $L$  дается выражением [1]

$$n(L) = \frac{4L}{\pi} \int [r^2 P^2(r) - L^2]^{1/2} \frac{dr}{r}, \quad (1)$$

где  $P(r)$  — максимальный импульс для данной точки. В работе [2] при помощи распределения момента (1) было определено среднее значение квадрата орбитального момента  $\bar{L}^2$ . Взяв в случае атома распределение потенциала по простой модели Томаса—Ферми, авторы работы [2] нашли  $\bar{L}^2$  и сравнили с опытными данными, следующими из схемы уровней электронов. Представляет интерес сравнить  $\bar{L}^2$  по модели Томаса—Ферми с учетом обменного взаимодействия электронов со значениями  $\bar{L}^2$ , даваемыми простой моделью Томаса—Ферми, и с экспериментальными данными.

Средний квадрат орбитального момента дается выражением

$$\bar{L}^2 = \frac{1}{Z} \int L^2 n(L) dL = \frac{8}{15\pi Z} \int_0^\infty [rP(r)]^2 \frac{dr}{r}. \quad (2)$$

Отсюда значение  $\bar{L}^2$  может быть определено, если известно пространственное распределение частиц, связанное с  $P(r)$ . В случае атома  $\rho(r)$  или  $P(r)$  могут быть выражены через самосогласованный потенциал, получающийся как решение уравнений Томаса — Ферми или Томаса — Ферми — Дирака. В последнем случае, когда [1]

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left[ \left( \frac{\psi}{x} \right)^{1/2} + \beta_0 \right]^3; \quad r = \mu x; \quad \mu = \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3} a_0; \quad \beta_0 = \left( \frac{3}{32\pi^2} \right)^{1/3} Z^{-2/3}, \quad (3)$$

где  $\psi(x)$  — решение уравнения Томаса — Ферми — Дирака при соответствующих граничных условиях, мы приходим к следующему выражению для  $\bar{L}^2$

$$\bar{L}^2 = \frac{2}{5} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} Z^{2/3} \int_0^\infty x^4 \left\{ \left( \frac{\psi}{x} \right)^{1/2} + \beta_0 \right\}^5 dx. \quad (4)$$

В случае простой модели Томаса — Ферми, при  $\beta_0 = 0$  ( $\psi \rightarrow \varphi$ ), получим [2]

$$\bar{L}^2_{\text{Т-Ф}} = \frac{2}{5} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} Z^{2/3} \int_0^\infty (x\varphi)^{5/2} \frac{dx}{x} = 0,262 \cdot Z^{2/3}. \quad (5)$$

(Здесь интеграл есть константа, равная 0,370.) Легко видеть, что интеграл в (4) будет уже функцией  $Z$ . Используя численные решения уравнения Томаса — Ферми — Дирака для благородных газов [3], мы нашли для них  $\bar{L}^2$ . Эти результаты нанесены на график (см. рисунок), где приведены также эмпирические данные, найденные из схемы уровней электронов в атоме по формуле

$$\bar{L}^2_{\text{опытн}} = \frac{1}{Z} \sum_i l_i(l_i + 1) \quad (h = 1), \quad (6)$$

(суммирование по всем  $Z$  электронам).

Полученные по (4) значения  $\bar{L}^2$  лучше согласуются с опытными в области больших  $Z$ , чем значения  $\bar{L}^2_{\text{Т-Ф}}$  по (5). Согласие несколько ухудшается для легких атомов. С аналогичной картиной мы встречаемся при вычислении полных энергий связи атомов, а также при нахождении «первого появления  $l$ -состояний» (см. ниже). Тем не менее учет обмена улучшает результаты расчетов целого ряда свойств тяжелых атомов.

2. Распределение углового момента (1) было применено Ферми для нахождения первого появления электронов с данным орбитальным моментом в атомах и Иваненко и Родичевым [4] и другими авторами [5-7] для нахождения границ  $l$ -состояний нуклонов в ядрах.

В этом вопросе имеется ряд неясных сторон, связанных в основном с непрерывным спектром углового момента в модели Томаса — Ферми. Первое появление состояний с данным орбитальным моментом  $L$  определяется из условия:

$$n(L) = 0, \quad (7)$$

причем  $L$  определяется как  $l + 1/2$  или  $[l(l+1)]^{1/2}$ .

Как отмечено в работе [8], полное число частиц в системе, для которого  $n(l) = 1$ , больше чем на единицу превышает полное число частиц, для которого  $n(l) = 0$ . Причина этого заключается в том, что момент количества движения не квантован, так что при добавлении одной частицы к данной системе эта частица как целое не получает определенного момента, превышающего максимальный, существовавший до ее заполнения, но распределяется непрерывно по состояниям с различными моментами, что соответствует как бы непрерывному распределению частицы по поверхности сферы импульсов. Таким образом  $(N+1)$ -ая частица будет распределена непрерывно по состояниям с  $L$  от нуля до  $rP_{N+1}(r)$ . Поэтому, например, для простой модели Томаса — Ферми появление  $d$ -состояний в атоме, найденное из соотношения

$$n(L) = 1, \quad (8)$$

<sup>1</sup> В работе [7] по существу определяются параметры распределения плотности нуклонов в ядре по числам «первого появления». При этом числам первого появления  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -состояний в [7] соответствуют  $l$  на единицу меньше, т. е.  $l = 0, 1$  и  $2$ , соответственно. Числа же первого появления  $g$ -,  $h$ -,  $i$ -состояний не согласуются с опытом.

<sup>2</sup> Относительная разница в выражениях  $l + 1/2$  и  $[l(l+1)]^{1/2}$  более существенна для малых  $l$ , ибо  $l(l+1) = (l + 1/2)^2 - 1/4$ .

будет при  $Z = 21,0$ , а из соотношения (7) — при  $Z = 19,4$ . Место «первого появления  $l$ -состояний» можно определять также из условий, что число частиц с угловым моментом выше данного  $L$ :

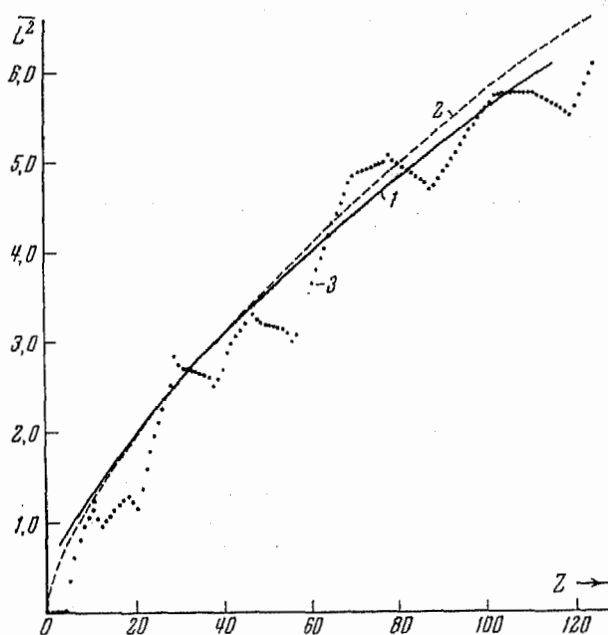
$$n(L) = \int_L^{\infty} n(L) dL$$

равно нулю:

$$N(L) = 0, \quad (9)$$

или единице:

$$N(L) = 1. \quad (10)$$



Средние значения квадрата орбитального момента электронов в атоме. 1 — модель Томаса — Ферми — Дирака [по формуле (4)], 2 — модель Томаса — Ферми [по формуле (5)], 3 — эмпирические значения по формуле (6)

При этом «первым появлением» из соотношения (9), а также (7) должно считаться ближайшее большее целое число. В [2] было предложено определять «первое появление  $l$ » из соотношения (здесь  $L = [l(l+1)]^{1/2}$ ):

$$N \left\{ \frac{[l(l+1)]^{1/2} + [l(l-1)]^{1/2}}{2} \right\} - N \left\{ \frac{[l(l+1)]^{1/2} + [(l+1)(l+2)]^{1/2}}{2} \right\} = 1. \quad (11)$$

Отметим, что последнее соотношение, ввиду приведенного выше замечания из работы [8], по существу сводится к следующему:

$$N \left\{ \frac{[l(l+1)]^{1/2} + [l(l-1)]^{1/2}}{2} \right\} = 1.$$

Естественно встает вопрос: какое из перечисленных определений (7) — (11) «первого появления» более законно? Прежде всего заметим, что определения из соотношений (7) и (9) совпадают. Вследствие того же замечания автора [8] мы считаем эти определения более правильными, ибо частица должна как целое получать определенный, более высокий угловой момент согласно представлениям квантовой механики. К тому же метод Томаса — Ферми строго применим лишь для систем с заполненными оболочками [со сферически-симметричными  $\rho(r)$ ].



Определение границ  $l$ -состояний из (7) или (9) совпадает для простой модели Томаса—Ферми с определением «первого появления» из условия касания оси абсцисс—кривой «эффективной потенциальной энергии». При учете же обменного взаимодействия всю потенциальную энергию нельзя выразить через потенциал, и определение при помощи «эффективной потенциальной энергии», как сделано в нашей работе [9], становится уже несправедливым. Границы  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -, ... состояний можно тогда определить из формул (7) или (9), которые сводятся к условию

$$[r^3 \rho(r)]_{\text{макс}} = (1/24\pi^2) [4l(l+1)]^{1/2}.$$

Подставив сюда  $\rho(r)$  из модели Томаса—Ферми—Дирака (3), мы получим

$$Z_l = \gamma(Z) [4l(l+1)]^{1/2}, \quad \gamma(Z) = \frac{1}{6\pi} [(x\psi)^{1/2} + \beta_0 x]_{\text{макс}}^{-3}. \quad (12)$$

Путем вычислений, аналогичных [9], мы находим для границ  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -состояний  $Z_l = 1, 4, 19, 53$ , соответственно, если  $L = [l(l+1)]^{1/2}$ , и  $Z_l = 1, 4, 20, 55$ , если  $L = l + 1/2$ . Таким образом модель Томаса—Ферми—Дирака лишь для достаточно больших  $Z$  дает  $\gamma(Z)$ , совпадающее с  $\gamma = 0,155$ , которое следует из простой модели Томаса—Ферми.

В заключение выражаю благодарность проф. Д. Д. Иваненко и Н. Н. Колесникову за обсуждение рассмотренных вопросов.

Московский государственный  
университет

Поступило в редакцию  
4 декабря 1954 г.

### Литература

- [1] П. Гомбаш. Статистическая теория атома и ее применения, ИИЛ, М., 1951. — [2] J. H. D. Jensen and J. M. Luttinger. Phys. Rev., **86**, 907, 1952. — [3] P. Gombas, R. Gaspar. Acta Phys. Hung., **1**, 66, 1951. — [4] Д. Иваненко и В. Родичев. ДАН СССР, **70**, 605, 1950. — [5] Д. Иваненко и А. Соколов. ДАН, СССР, **74**, 33, 1950. — [6] P. Gombas. Acta Phys. Hung., **2**, 247, 1952. — [7] M. Born, and L. Yang. Nature, **166**, 399, 1950; L. Yang. Proc. Phys. Soc., A **64**, 632, 1951. — [8] H. R. Paneth. Proc. Phys. Soc., A **64**, 937, 1951. — [9] Д. Иваненко и С. Ларин, ДАН СССР, **88**, 45, 1953.

## К ТЕОРИИ ДИПОЛЬНОЙ РЕШЕТКИ ОНЗАГЕРА

В. Л. Покровский

В работе [1], посвященной фазовым переходам II рода в плоской дипольной решетке, Онзагер получил следующее выражение для логарифма статистического интеграла, рассчитанного на одну частицу:

$$\ln \lambda^{(2)}(T) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln (\operatorname{ch} 2\theta_1 \operatorname{ch} 2\theta_2 - \operatorname{sh} 2\theta_1 \cos \omega_1 - \operatorname{sh} 2\theta_2 \cos \omega_2) d\omega_1 d\omega_2. \quad (1)$$

Здесь  $\theta_n = J_n/kT$  ( $n = 1, 2$ );  $J_n$  — постоянная, характеризующая взаимодействие соседних диполей,  $T$  — температура. Формула (1), как показывает анализ [1, 2], дает логарифмическую расходимость во второй производной при температуре, определяемой равенством

$$\operatorname{ch} 2\theta_1 \operatorname{ch} 2\theta_2 - \operatorname{sh} 2\theta_1 - \operatorname{sh} 2\theta_2 = 0. \quad (2)$$

При обращении в нуль одной из постоянных [взаимодействия, например  $J_2$ , формула (1) переходит в линейный интеграл:

$$\ln \lambda^{(1)}(T) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln (\operatorname{ch} 2\theta - \operatorname{sh} 2\theta \cos \omega) d\omega = \ln \operatorname{ch} \theta, \quad (3)$$

который соответствует линейной цепочке диполей.

Казалось бы естественным предположить [3], что для трехмерной дипольной решетки  $\ln \lambda^{(3)}(T)$  получится в виде тройного интеграла:

$$\ln \lambda^{(3)}(T) = \frac{1}{2\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \ln (\operatorname{ch} 2\omega_1 \operatorname{ch} 2\omega_2 \operatorname{ch} 2\omega_3 - \operatorname{sh} 2\omega_1 \cos \omega_1 - \operatorname{sh} 2\omega_2 \cos \omega_2 - \operatorname{sh} 2\omega_3 \cos \omega_3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3. \quad (4)$$

Однако формула (4) является неверной, так как при некоторых температурах дает комплексные значения свободной энергии. Действительно, рассмотрим для простоты изотропную решетку  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0$ . Функция  $\operatorname{ch}^3 2\theta - 3 \operatorname{sh} 2\theta$  имеет, как легко проверить, отрицательный минимум при значении  $\theta = \frac{1}{4} \operatorname{Ar} \operatorname{sh} 2$ .

Оказывается, что и более общие предположения о виде  $\ln \lambda^{(3)}(T)$  не приводят к желательным результатам. Докажем, что  $\ln \lambda^{(3)}(T)$ , представимый в виде тройного интеграла:

$$\ln \lambda^{(3)}(T) = \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \ln F(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3, \quad (5)$$

не приводит к фазовому переходу II рода, если на функцию  $F(\theta_k; \omega_k)$  ( $k=1, 2, 3$ ) наложить следующие условия: 1) неотрицательность при всех вещественных значениях аргументов; 2)  $F(\theta_k; \omega_k)$  не имеет существенных особенностей.

Возможные точки Кюри  $T_c$  определяются нулями или полюсами функции  $F(\theta_k; \omega_k)$ .

Пусть  $F(\theta_k; \omega_k) = 0$  при  $T = T_c$  и  $\omega_k = \omega_k^0$ . Эта точка является одновременно точкой минимума  $F(\theta_k; \omega_k)$ . Вблизи этой точки  $F$  представляется положительной квадратичной формой переменных  $\tau = T - T_c$  и  $x_k = \omega_k - \omega_k^0$ , причем поворотом осей  $x_k$  эта форма может быть приведена к виду:

$$F = a\tau^2 + \sum_{k=1}^3 b_k x_k^2 + \tau \sum_{k=1}^3 c_k x_k, \quad (6)$$

где  $a, b_k, c_k$  — функции постоянных структуры.

Характер особенности  $\ln \lambda(T)$  определяется интегралом  $\mu(\tau)$  от  $\ln F$  по малому объему  $\delta$ , содержащему точку  $x_k = 0$ :

$$\mu(\tau) = \int_\delta \int_\delta \int_\delta \ln F(\tau, x_k) d^3 x. \quad (7)$$

Перейдем к переменным  $y_k = \sqrt{b_k} \left( x_k + \frac{c_k}{2b_k} \tau \right)$ . Считая  $\tau$  достаточно малым, будем интегрировать в шаре радиуса  $r \gg (c_k/b_k) \tau$  с центром в точке  $y_k = 0$ . Переходя к сферическим координатам, получим

$$\mu(\tau) = 4\pi \int_0^r \ln(a'\tau^2 + \rho^2) \rho^2 d\rho \quad \left( a' = a - \sum_{k=1}^3 \frac{c_k^2}{4b_k^2} > 0 \right). \quad (8)$$

В результате простых преобразований находим

$$\mu(\tau) = P(\tau) + A\tau^3 \operatorname{arctg} \frac{1}{V a'} \frac{r}{\tau}, \quad (9)$$

где  $P(\tau)$  — аналитическая функция  $\tau$ ;  $A$  — коэффициент. Формула (9) показывает непрерывность  $\ln \lambda^{(3)}(T)$  вместе с двумя производными; конечный скачок имеет лишь третья производная.

Аналогичными вычислениями показывается, что выражения для  $\ln \lambda^{(n)}(T)$  вида:

$$\ln \lambda^{(n)}(T) = \int \dots \int \ln F(\theta_k; \omega_k) d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_n \quad (k=1, 2, \dots, n), \quad (10)$$

где на функцию  $F$  накладываются прежние условия, дают логарифмическую расходимость в  $n$ -й производной в случае четного  $n$  и конечный скачок в случае нечетного  $n$ .

До сих пор мы предполагали, что в точке, где  $F(\theta_k; \omega_k) = 0$ , не все вторые производные функции  $F$  обращаются в нуль. Предположим теперь, что обращаются

<sup>1</sup> В случае одномерной решетки соответствующая функция  $\operatorname{ch} 2\theta - \operatorname{sh} 2\theta \cos \omega$  не имеет нулей. Поэтому теория не дает фазового перехода в этом случае.

в нуль все производные до  $2s$ -го порядка. Тогда  $F$  вблизи нуля представляет собой положительную однородную форму  $2s$ -й степени. Покажем, что и в этом случае расходимость может возникнуть не раньше, чем в третьей производной  $\ln \lambda^{(3)}(T)$ . Вторая производная  $\mu(\tau)$  при  $\tau=0$  равна

$$\frac{d^2 \mu}{d\tau^2} \Big|_{\tau=0} = \iint \int \frac{d^2}{d\tau^2} \ln F(\tau; x_k) \Big|_{\tau=0} d^3 x = \iint \int \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)^2 - F \frac{\partial^2 F}{\partial \tau^2}}{F^2} \Big|_{\tau=0} d^3 x. \quad (11)$$

Числитель и знаменатель являются однородными многочленами степени  $4s-2$  и  $4s$ , соответственно, переменных  $x_k$ . Перейдем к сферическим координатам  $\rho, \theta, \varphi$ . Тогда  $F^2(0; \omega_k) = \rho^{4s} F_1(0, \theta, \varphi)$ , где  $F_1$  — значение функции  $F$  на единичной сфере в пространстве  $x_k$ . Учитывая положительность и непрерывность функции  $F$  на единичной сфере, можем утверждать, что  $1/F_1^2$  — ограниченная величина. Числитель может быть представлен в виде  $\rho^{4s-2} F_2(\theta, \varphi)$ . Поэтому интеграл (11) не расходится, что и доказывает наше утверждение. Это доказательство проводится аналогично и для пространства любого числа измерений  $n$ , где можно гарантировать непрерывность производных до  $n-1$  порядка включительно.

Все сказанное приводит к мысли, что наличие фазового перехода II рода у плоской решетки Онзагера связано с числом измерений пространства. В частности, можно ожидать, что модель Онзагера не дает фазового перехода II рода в реальном случае трехмерной решетки и, следовательно, не сможет объяснить свойств ферромагнетика. Возможно, это обстоятельство связано с тем, что в трехмерном случае существенен учет взаимодействия не только между соседними диполями.

В заключение приношу благодарность проф. Ю. Б. Румеру за ценные указания и обсуждение результатов работы.

Новосибирский электротехнический  
институт связи

Поступило в редакцию  
3 ноября 1954 г.

#### Литература

[1] L. Onsager. Phys. Rev., **65**, 117, 1944. — [2] Ю. Б. Румер. Усп. физ. наук, **53**, 245, 1945. — [3] Newell a. Montroll. Rev. Mod. Phys., **25**, 353, 1953.

#### О СПОНТАННОМ ДЕЛЕНИИ ТОРИЯ

А. В. Подгурская, В. И. Калашикова, Г. А. Столяров, Е. Д. Воробьев  
и Г. Н. Флеров

В последние годы в литературе [1-5] неоднократно встречались упоминания о спонтанном делении тория, причем период полураспада для спонтанного процесса по данным Сегре [5] оценивается в  $1,4 \cdot 10^{18}$  лет. В связи с этим представляется своевременным указать, что приведенные в этих работах значения для вероятности спонтанного деления тория значительно завышены.

В работах [1,3] для обнаружения спонтанного деления тория был использован метод регистрации нейтронов, возникающих при спонтанном делении примерно в том же количестве, что и при вынужденном, т. е. в числе 2—3 на один акт деления. Этот метод, вполне пригодный для наблюдения нейтронов при спонтанном делении урана, может привести к ошибочным результатам в случае тория, где эффект спонтанного деления очень мал. Основными источниками ошибок при регистрации спонтанного деления по нейтронам могут явиться: а) загрязнение тория малыми количествами урана и б) загрязнение тория малыми количествами легких элементов. Первое обстоятельство требует обязательной постановки специальных опытов по определению содержания урана в исследуемом образце тория и легко контролируемо. Загрязнение исследуемого материала малыми количествами легких элементов (Be, B, Si и др.) приводит к возникновению некоторого числа нейтронов вследствие реакции  $(\alpha, n)$  на легких ядрах. Эти процессы почти не поддаются контролю и особенно существенны в случае тория, когда энергия излучаемых  $\alpha$ -частиц может превышать 8 MeV.

В работе Сегре [5] наблюдение спонтанного деления осуществлялось путем непосредственной регистрации импульсов ионизации, вызываемых осколками деления. При помощи этой методики автор провел длительные опыты, в результате которых за 6300 час. измерений с камерой, содержавшей около 0,2 г активно-работающего тория, было зарегистрировано 178 актов деления, отнесенных автором за счет спонтанного деления тория. На основании этих данных период полураспада тория делением определен, как уже упоминалось выше, в  $1,4 \cdot 10^{18}$  лет.

Еще в 1940—41 г. в работах [6,7] было показано, что попытки обнаружить спонтанное деление тория при помощи большой ионизационной камеры дают отрицательный результат. Эти работы позволили установить нижнюю границу для времени жизни тория в  $10^{10}$  лет.

В 1947 г. в серии работ по изучению деления тяжелых ядер (уран, торий, висмут) космическими лучами мы встретились с необходимостью уточнить период полураспада тория. Для наблюдения спонтанного деления тория был применен ионизационный метод регистрации осколков, возникающих при делении исследуемого вещества, находящегося на пластинах камеры. С целью повышения чувствительности метода был использован многослойный вариант ионизационной камеры [8], позволяющий повысить количество активно-работающего тория до 10—12 г. В качестве рабочего вещества на пластины была нанесена окись тория. Определение количества активно-работающего тория производилось путем сравнения числа делений, вызываемых  $Po + Be$  источником быстрых нейтронов в камере с торием, с числом делений, вызываемых тем же источником в тех же геометрических условиях в камере с ураном. При этом абсолютное количество активно-работающего урана определялось по числу актов спонтанного деления, а отношение эффективных поперечных сечений для деления урана и тория под действием быстрых нейтронов было принято равным четырем.

Таблица 1

Камера	Число делений в час		Количество активно-работающего вещества в граммах
	С источником $Po + Be$	Без источника	
С торием	$98 \pm 6$	—	$11 \pm 1,5$
С ураном	$280 \pm 10$	$100 \pm 5$	$5 \pm 0,5$

Таблица 2

Камера*	Число делений в час (источник $Ra\gamma + Be$ )		
	Окружена парафином	Окружена парафином и кадмием	Эффект тепловых нейтронов
С торием	$2,0 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	1,4
С ураном	24000	850	23150

\* Количество активно-работающего вещества в камерах было одинаково.

Процент загрязнения тория ураном также определялся путем сравнения числа делений в камере с торием с числом делений в камере с ураном, но уже под действием медленных нейтронов (источник  $Ra\gamma + Be$ ).

Из приведенных таблиц следует, что количество активно-работающего тория составляло около 10 г, а содержание урана в тории не превышало 0,006%.

Малая величина ожидаемого эффекта требовала особой осторожности при проведении измерений и полного отсутствия какого-либо вида помех. В соответствии с этим регистрация импульсов на выходе усилителя производилась при помощи специальной схемы, позволяющей записывать величину импульса. Этот метод регистрации спонтанного деления представлял значительные преимущества, так как позволял вести непрерывный контроль над установкой, что было очень удобно ввиду длительности времени наблюдения.

В результате опытов, проведенных с большой ториевой камерой (количество активно-работающего тория  $11 \pm 1,5$  г), оказалось, что число осколков деления, регистрируемое в единицу времени, существенно зависит от внешних условий опыта. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Зависимость эффекта от внешних условий опыта (чердак, подвал), а также и абсолютное значение эффекта ( $0,012—0,013$  деления/г·час на уровне моря) хорошо согласуются с результатами наших опытов по делению тяжелых ядер космическими лучами как на уровне моря, так и на больших высотах. Как видно из табл. 3, при перемещении установки с чердака в подвал эффект деления в камере убывает приблизительно в 6—7 раз. Следовательно, число актов деления тория, которое можно было бы отнести за счет спонтанного механизма, не превышает 0,002 деления/г·час. При этом следует отметить, что, по меньшей мере, половина эффекта, зарегистрированного в подвале, должна быть приписана спонтанному делению ядер урана, содержащегося в исследуемом тории в количестве 0,006% (см. выше).

Таким образом, эксперименты, проведенные нами с большой ионизационной камерой, непосредственно регистрирующей осколки деления, позволяют утверждать, что вероятность спонтанного деления тория очень мала, и время жизни больше, чем  $10^{10}$  лет.

Таблица 3

Условия опыта	Время наблюдения, часы	Число делений	Число делений г · час	Период полураспада
Чердак лаборатории	381	56	0,013	$1,5 \cdot 10^{10}$ лет
Подвал (10 м грунта над установкой)	392	8	0,002	$10^{20}$ лет

Непосредственное сравнение наших данных по делению тория на уровне моря с результатами измерений Сегре, выполненными, повидимому, в тех же условиях, показывает, что и в этом случае имеет место расхождение примерно в 10 раз. Если исключить возможность тривиальных ошибок в работе Сегре, связанных с загрязнением камеры очень малыми количествами искусственных трансурановых элементов (например,  $Pu^{240}$ ), и не прибегать к маловероятной гипотезе присутствия в его образцах тория исчезающе-малых количеств естественных трансурановых элементов, то в свете полученных нами данных представляется весьма затруднительным объяснить эффект деления тория, наблюдаемый в работе Сегре и на целый порядок превышающий эффект деления тория космическими лучами на уровне моря.

Поступило в редакцию  
18 января 1955 г.

#### Литература

- [1] H. Pose, Zs. f. Phys., 121, 293, 1943. — [2] Н. А. Перфилов: ЖЭТФ, 17, 476, 1947. — [3] F. R. Barclay, W. Galbraith a. W. J. Whitehouse. Proc. Phys. Soc., A, 65, 73, 1952. — [4] G. T. Seaborg. Rhys. Rev., 85, 157, 1952. — [5] E. Segrè. Phys. Rev., 86, 21, 1952. — [6] К. А. Петржак и Г. Н. Флеров. ЖЭТФ, 10, 1013, 1940. — [7] И. С. Папасюк и Г. Н. Флеров. ДАН СССР, 30, 699, 1941.

#### ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЯДЕРНО-АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ШИРОКИХ АТМОСФЕРНЫХ ЛИВНЯХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

Ю. Н. Вавилов, С. И. Никольский и В. П. Саранцев

Осенью 1952 г. нами были проведены измерения пространственного распределения потока ядерно-активных частиц в широких атмосферных ливнях на высоте 3860 м. В работе была использована установка с большим числом годоскопических счетчиков [1]. Это позволило определять место прохождения оси и полное число заряженных частиц в каждом интересующем нас случае регистрации широкого атмосферного ливня. Поток ядерно-активных частиц определялся по числу электронно-ядерных ливней, вызываемых в свинце проникающими ливневыми частицами при прохождении широкого атмосферного ливня. Устройство для наблюдения электронно-ядерных ливней (рис. 1) состояло из трех групп годоскопических счетчиков, разделенных между собой 6 см свинца. Наличие верхнего слоя свинца толщиной в 20 см позволяло надежно отделить проникающие частицы, идущие в составе широкого атмосферного ливня, от электронно-фотонной компоненты ливня. Толщина слоя свинца снизу и сбоку равнялась 6 и 14 см соответственно.

Образование электронно-ядерного ливня в свинце характеризовалось возникновением разряда в двух и более счетчиках, расположенных в одном ряду. Поправка на ливни, вызываемые  $\mu$ -мезонами, была произведена на основании измерений числа  $\delta$ -ливней, образуемых жесткой компонентой космических лучей в той же установке. Отношение наблюдаемого числа случаев образования электронно-ядерного ливня частицами широких атмосферных ливней определенной энергии на заданном расстоянии от оси ливня к полному числу широких атмосферных ливней той же энергии и с тем же местом прохождения оси может быть выражено через плотность потока ядерно-активных частиц следующим соотношением:

$$\frac{N_{\pi}}{N} = 1 - \exp \{ -I \rho \sigma (1 - e^{-x/\lambda}) \}.$$

Здесь  $\rho$  — плотность потока ядерно-активных частиц,  $\sigma$  — площадь счетчиков, регистрирующих электронно-ядерные ливни,  $x$  — количество вещества, в котором обра-

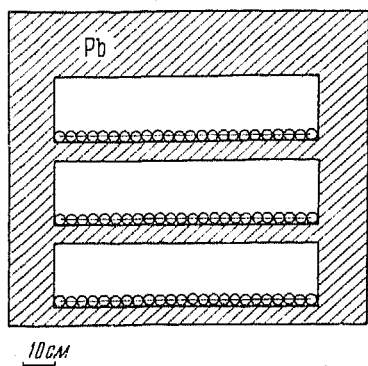


Рис. 1

зуются электронно-ядерные ливни,  $\lambda$  — пробег для взаимодействия ядерно-активных частиц ( $\lambda = 160 \text{ г/см}^2 \text{ Pb}$ ). Предполагается, что вероятность регистрации возникающего

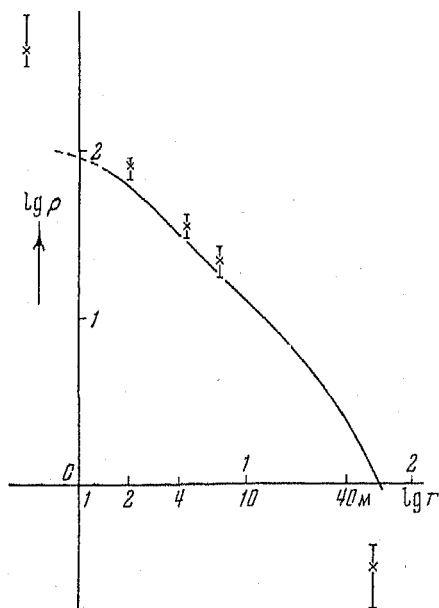


Рис. 2

в свинце электронно-ядерного ливня равна единице, что может привести к занижению плотности потока ядерно-активных частиц<sup>1</sup>. Полученные таким путем значения плотности потока ядерно-активных частиц на различных расстояниях от оси широкого атмосферного ливня представлены на рис. 2. По оси абсцисс отложен логарифм расстояния до оси ливня в метрах, по оси ординат — логарифм плотности потока (число частиц на  $\text{м}^2$ ). Результаты усреднены по ливням с первичной энергией  $5 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{16} \text{ eV}$  ( $E_0 \approx 1,5 \cdot 10^{14} \text{ eV}$ ). На том же рисунке для сравнения приведено пространственное распределение всех заряженных частиц в широком атмосферном ливне той же первичной энергии (сплошная кривая). Плотность потока частиц выражается числом частиц на квадратный дециметр.

Большее сосредоточение ядерно-активных частиц вблизи оси ливня по сравнению с распределением всех заряженных частиц согласуется с предположением о равенстве электронно-фотонной компоненты с ядерно-активными ливневыми частицами. Следует заметить, что, как показывает рассмотрение случаев возникновения электронно-ядерных ливней с большим числом частиц, поток энергии, несомый ядерно-активными частицами, сконцентрирован вблизи оси ливня еще более резко. Полу-

ченные данные о пространственном распределении ядерно-активных частиц позволяют оценить долю ядерно-активных частиц во всем ливне. Она составляет 0,3—0,5% от полного числа заряженных частиц в ливне.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Н. А. Добротину и Г. Т. Зацепину за ценные советы при постановке опытов и обсуждение результатов.

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

Поступило в редакцию  
12 сентября 1954 г.

#### Литература

[1] Ю. Н. Вавилов, С. И. Никольский и Е. И. Тукниш. ДАН СССР, 63, 233, 1953.

<sup>1</sup> Единственным параметром, принятое значение которого может привести к завышению величины  $\rho$ , является эффективная площадь установки  $\sigma$ , повидимому, превышающая площадь счетчиков.

# ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ФОСФОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНФРАКРАСНОГО СВЕТА

Е. Е. Букке

В настоящей статье приводятся результаты исследования изменения диэлектрической проницаемости и потерь на невозбужденных фосфорах, чувствительных к инфракрасному свету, при освещении их в области длин волн  $\lambda \approx 0,8$  и  $\lambda \approx 1,3$  м. Свет указанных длин волн, как известно [1], попадает в область максимумов чувствительности этих фосфоров к инфракрасному излучению.

Исследовались фосфоры на основе ZnS. Образцы для исследования готовились в виде тонких пластинок из полистирола, в который вводился (в отношении 1:1 по объему) исследуемый фосфор. Электроды — алюминиевый диск и топкая металлическая сетка, покрытые полистироловым лаком для предохранения от непосредственного контакта между зернами люминофора и электродами — напрессовывались на пластинку. Измерялось изменение диэлектрической проницаемости и потерь при освещении такого конденсатора инфракрасным излучением через сетчатый электрод. Измерения проводились на приборе со схемой, аналогичной схеме Q-метра, на частоте около 50 кГц при напряженности поля в диэлектрике порядка 30—50 В/см. Необходимые области длин волн инфракрасного света выделялись при помощи монохроматора с широкими щелями (ширина области пропускания примерно 100 мμ).

Было обнаружено, что инфракрасное излучение действует на фосфоры так же, как и возбуждающее, вызывая увеличение диэлектрической проницаемости и потерь в невозбужденных фосфорах (как известно [2], при действии инфракрасного излучения на возбужденный фосфор диэлектрическая проницаемость и потери уменьшаются, стремясь к «темновым» значениям). Наблюдаемые нами изменения примерно в 20—50 раз слабее, чем при действии возбуждающего света. Установление стационарного состояния диэлектрической проницаемости и потерь под непрерывным действием инфракрасного излучения происходит относительно медленно. Так, например, у фосфора ZnS-Cu, Pb в наших условиях стационарное состояние устанавливается только за 10—12 мин.

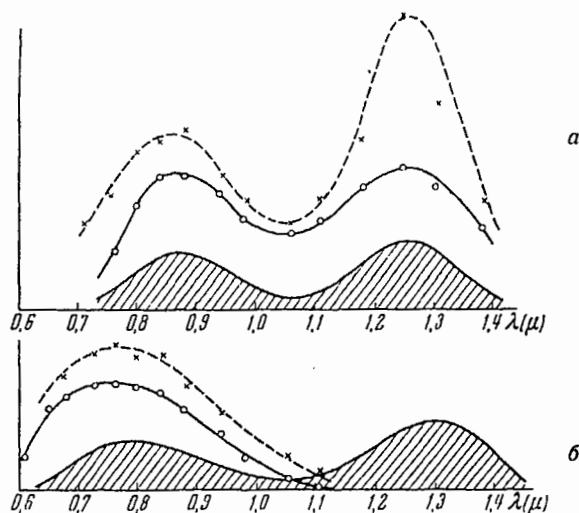
У всех исследованных фосфоров изменение диэлектрической проницаемости и потерь при облучении инфракрасным излучением происходит только в случае, если свет данной длины волны вызывает вспышку на возбужденном фосфоре. В случае же, если инфракрасное излучение вызывает тушение, изменения диэлектрической проницаемости и потерь или вообще отсутствуют, или очень малы. Основные результаты этих исследований сведены в таблицу.

Фосфор	Оптическое действие инфракрасного излучения		Изменение диэлектр. проницаемости и потерь под действием инфракрасного излучения	
	0,8 м	1,3 м	0,8 м	1,3 м
ZnS-Cu, Co	Тушение	Тушение	Нет	Нет
ZnS-Cu, Sm	Вспышка	Вспышка	Есть	Есть
ZnS-Cu, Ti	"	"	"	"
ZnS-Cu, Ni	"	Тушение	"	Нет
ZnS-CdS-Cu, Ni	"	"	"	"
ZnS-Cu, Pb	"	Вспышка	"	Есть
ZnS-CdS-Mn, Ni	"	Не действует	"	Нет

Для фосфоров ZnS-CdS-Cu, Ni и ZnS-Cu, Ti, показывающих наибольшее изменение диэлектрической проницаемости и потерь, были измерены зависимость величин диэлектрической проницаемости и потерь и яркости вспышки от длины волны инфракрасного излучения. На рисунке приведены результаты этих измерений. Из рисунка видно, что между положением максимумов диэлектрической проницаемости и потерь и положением максимумов яркости вспышки имеется довольно хорошее соответствие. Защищенная область на этом рисунке схематически указывает область чувствительности фосфоров к инфракрасному излучению (снижение световой суммы независимо от характера действия инфракрасного излучения — тушащего или вспышечного).

Влияние инфракрасного излучения на невозбужденный фосфор отмечалось ранее в работах [3], в которых указывалось, что предварительное (перед возбуждением) облучение фосфора инфракрасным излучением меняет ход кривой нарастания яркости

свечения. Эксперименты, проведенные нами, повидимому, указывают на связь между вспышечной способностью фосфора и наличием в нем каких-то центров, обладающих сильной поляризуемостью или даже способных ионизоваться под действием инфракрасного света, поскольку механизм вспышки этих фосфоров, как рекомбинационный,



а —  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ -фосфор, б —  $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ -фосфор. Сплошные кривые — диэлектрическая проницаемость, пунктир — яркость вспышки

связан с разделением зарядов. Следует отметить, что полученные результаты указывают на различие кинетики вспышки и кинетики тушения в исследованных фосфорах.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность В. В. Антонову-Романовскому за постоянное внимание к работе и ценные советы. Выражаю также благодарность З. А. Трапезниковой и В. В. Щаенко за предоставление в наше распоряжение разработанных ими фосфоров с редкоземельными активаторами.

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

Поступило в редакцию  
2 декабря 1954 г.

#### Литература

- [1] N. T. Melamed. Journ. Electrochem. Soc., 97, 33, 1950 — [2] H. Kallman, B. Kramer a. A. Perlmutter. Phys. Rev., 89, 700, 1953. — [3] С. А. Попов и Ф. Д. Клемент. ЖЭТФ, 10, 800, 1940; Ф. Д. Клемент. Изв. АН СССР, серия физич., 13, 141, 1949.

Академия Наук СССР  
Физический Ин-т  
БИБЛИОТЕКА



## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редакция ЖЭТФ просит авторов при направлении статей в печать руководствоваться изложенными ниже правилами. СТАТЬИ, ПРИСЛАННЫЕ БЕЗ СОБЛЮДЕНИЯ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ПРАВИЛ, К РАССМОТРЕНИЮ РЕДАКЦИЕЙ ПРИНИМАТЬСЯ НЕ БУДУТ.

1. Статьи, являющиеся результатами работ, проведенных в институтах, должны обязательно иметь направление от соответствующего института.

2. Редакция в особенности обращает внимание авторов на то, что статьи должны быть изложены с предельной краткостью, совместимой с ясностью изложения, и окончательно обработаны. Следует избегать повторения данных таблиц или графиков в тексте статьи, а также представления численных результатов в виде таблиц и графиков одновременно.

Статьи объемом свыше 1 печ. листа (т. е. 21—22 стр. текста на пишущей машинке) вообще не допускаются. Как текст, так и графический материал должны представляться обязательно в двух экземплярах.

3. Статья должна иметь краткую аннотацию, указывающую цель и результаты работы. Аннотация и раздел «Выводы» (если таковой имеется в статье) не должны, однако, дублировать друг друга.

4. Статьи должны быть напечатаны на пишущей машинке с одной стороны листа; рукописные вставки не допускаются. Формулы должны быть вписаны четко чернилами. Все страницы рукописи должны быть пронумерованы. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных от текста страницах.

**СТАТЬИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ ОБЯЗАТЕЛЬНО ПОДПИСАНЫ АВТОРОМ, А ПРИ НАЛИЧИИ НЕСКОЛЬКИХ АВТОРОВ — ВСЕМИ СОАВТОРАМИ.**

5. Во избежание недоразумений и ошибок следует делать ясное различие между заглавными и строчными буквами в формулах. В тех случаях, когда заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию и отличаются только своим размером (*V* и *v*, *U* и *u*, *W* и *w*, *O* и *o*, *K* и *k*, *S* и *s*, *I* и *i*, *C* и *c*, *P* и *p*), — необходимо заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, *S*), а строчные помечать двумя черточками сверху (например, *s*). Необходимо делать различие между буквой *O* (большой), *o* (малой) и *0* (нулем), для чего 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 вверх. Греческие буквы должны подчеркиваться красным карандашом. Векторы подчеркивать синим или черным карандашом.

6. Подстрочные примечания должны иметь сплошную нумерацию по всей статье. Цитируемая литература должна даваться не в виде подстрочных примечаний, а общим списком в конце статьи, с указанием в тексте статьи ссылки порядковой цифрой над строкой, в прямых скобках (например, [1]). Цитируемая литература должна быть оформлена в следующем порядке: а) для журнальных статей указываются инициалы и 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 выбраны петитом.

9. Редакция посылает автору одну корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются. Корректурa с подписью автора должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

10. К рукописи должен быть приложен точный адрес, фамилия, имя и отчество автора, а также номер телефона, служебного или домашнего (для авторов, проживающих в Москве).

**11. РУКОПИСИ, НЕ ПРИНЯТЫЕ РЕДАКЦИЕЙ, АВТОРУ НЕ ВОЗВРАЩАЮТСЯ.**

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., д. 21, Изд-во АН СССР.

# ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

## Контора „Академкнига“

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

**Исследования по распространению радиоволн.** Сборник второй. Под редакцией Б. А. Введенского (АН СССР. Всесоюзный научный совет по радиофизике и радиотехнике). 1948. 215 стр. Ц. 12 р. в переплете.

Содержание: М. А. Леонтович. О приближенных граничных условиях для электромагнитного поля на поверхности хорошо проводящих тел.— М. А. Леонтович и В. А. Фок. Решение задачи о распространении электромагнитных волн вдоль поверхности земли по методу параболического уравнения.— В. А. Фок. Распространение прямой волны вокруг земли при учете дифракции и рефракции.— Г. А. Гринберг и В. А. Фок. К теории береговой рефракции электромагнитных волн.— Е. Л. Фейнберг. Распространение радиоволн вдоль реальной поверхности.

**Труды Физического института. Том IV** (Физический институт им. П. Н. Лебедева). 1949. 363 стр. с илл. Ц. 20 р.

Содержание: О. Н. Вавилов. Переходные эффекты космических и  $\gamma$ -лучей.— Л. Е. Лазарева. Атмосферные ливни космических лучей на высоте 3860 м над уровнем моря.— Н. А. Добротин. Тяжелые частицы в составе космических лучей.— Л. Н. Белл. Изучение структуры атмосферных ливней космических лучей методом плоских пропорциональных счетчиков.— С. А. Азимов. Исследования космических лучей с помощью «круговой установки».

**Труды Физического института. Том V** (Физический институт им. П. Н. Лебедева). 1950. 531 стр. с илл., 3 вкл. Ц. 27 р. 20 к. в переплете.

Содержание: Памяти М. А. Дивильковского и М. И. Филиппова.— Г. П. Мотулевич. Молекулярное рассеяние света в кристаллах.— Л. С. Маланц. Теория характеристических частот и некоторые ее применения.— М. М. Сушинский. Молекулярный анализ методом комбинационного рассеяния света.— П. А. Бажулин. Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях.— М. Д. Галанин. Время возбужденного состояния молекул и свойства флуоресценции растворов.— Э. И. Адирович. Элементарный закон затухания кристаллофосфоров и явление холодной вспышки.— М. Н. Аленцев. Зависимость выхода фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света.

Книги продаются в магазинах „Академкнига“, а также  
высылаются по почте наложенным платежом

Заказы направлять по адресу:  
Москва, ул. Куйбышева, 8, Контора „Академкнига“