РЕФЕРАТЫ

НОВЫЙ МЕТОД ФОТОГРАФИРОВАНИЯ В ИНФРАКРАСНЫХ ЛУЧАХ

Доступная в настоящее время экспериментальному исследованию инфракрасная часть спектра оптических источников простирается примерно до 0,4 *мм*. По происхождению это, — по преимуществу, ротационные и ротационно-колебательные спектры молекул; первые дают волны порядка десятков и сотен микронов, вторые — порядка одного или нескольких микронов. Для теории строения молекул и определения характера внутримолекулярных связей изучение инфракрасных спектров представляет исключительный интерес. Оно ведется, главным образом тепловыми методами: болометром, термоэлементом или микрорадиометром. В последнее время начинают пользоваться и фотоэлементами.

Таким образом, приемы исследования инфракрасной части спектра довольно разнообразны и уже достигли большого совершенства. Хуже других разработан фотографический метод; здесь продвижение на каждую десятую долю микрона в сторону длинных волн дается с большим трудом, и до появления реферируемых работ Черни [1] и Вилленберга [2] дело не продвинулось далее 1,7 μ. Между тем фотографический метод придает исследованиям документальный характер и при достаточной разработке в значительной мере освобождает от применения громоздких измерительных инструментов.

Помимо изучения спектров фотографирование в инфракрасных лучах имеет значение и для ландшафтных съемок. В запыленном воздухе и иных мутных средах происходит сильное рассеяние коротких видимых лучей; дали кажутся завуалированными, и их детали не поддаются съемке. Однако, по известному закону Релея, рассеяние идет обратно пропорционально четвертой степени длины волны и, например, для инфракрасных лучей с $\lambda = 1200$ mμ будет в 81 раз меньше, чем для фиолетовых лучей с $\lambda = 400$ mμ; первые проходят почти полностью там, где для вторых среда практически совершенно непрозрачна. На рис. 1 и 2 приведены две фотографии, взятые из книжки Ангерера [3], первая из них снята в видимых лучах, вторая — в инфракрасных. Отчетливость далей на второй фотографии несравненно выше; распределение интенсивностей тени на снимках, конечно, несколько различно.

Рис. 1. Фотография в видимых лучах. Дали затуманены.

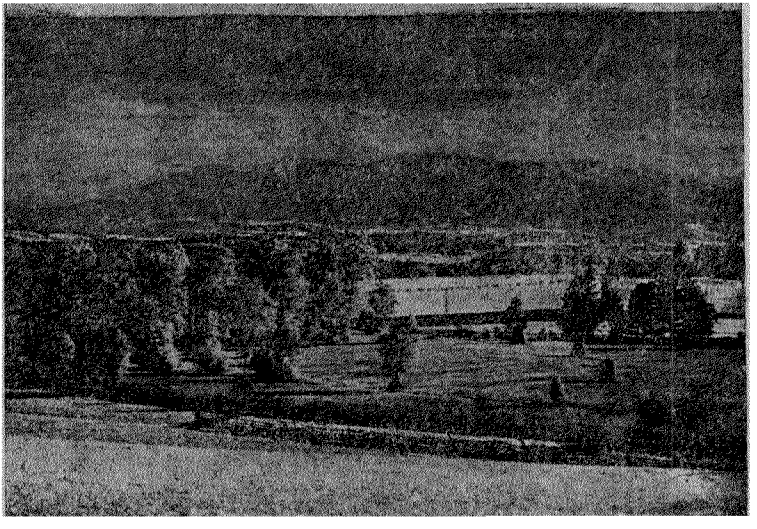

Рис. 2. Фотография в инфракрасных лучах. Вдали видны горы.

При фотографировании в инфракрасных лучах до сего времени применяли один из следующих приемов: а) сенсибилизация фотографических пластин, б) метод снятия вуалей, с) метод тушения свечения фосфоресцирующих экранов.

В первом из перечисленных случаев применяют главным образом пластинки, сенсибилизированные дицианином. Фотографии получаются высокого качества, однако, пластинки непрочны (краски-сенсибилизаторы быстро разлагаются), экспозиции продолжительны, порядка нескольких часов, и активная спектральная область ограничивается ближайшим инфракрасным участком, обрываясь около $\lambda = 1\,\mu$.

При втором методе [5] чувствительную фотографическую пластинку обрабатывают слабым раствором одной из красок, сильно поглощающей активные синие и фиолетовые лучи и сравнительно хорошо пропускающей инфракрасные, например раствором малахитовой зеленой; затем вуалируют пластинку, продержав ее 10—12 сек. при освещении порядка десятых долей люкса, вследствие чего она засвечивается, однако, благодаря краске, лишь в поверхностном слое. При наложении на такую пластинку инфракрасного спектра в местах освещения вуаль снимается, и образуется позитивное изображение спектра. Время экспозиции исчисляется несколькими десятками минут, воспроизводимая фотографированием область спектра простирается до $\lambda = 1{,}1\,\mu$.

Третий метод — метод гашения фосфоресценции. Возбужденный фосфор, люминесцирующий в обычных условиях несколько часов под влиянием лучей, не принадлежащих к области возбуждения (в том числе и под влиянием лучей инфракрасных), изменяет временнóй ход излучения. В некоторых случаях наблюдается кратковременная вспышка фосфоресценции, в течение которой фосфор отдает почти всю энергию возбуждения; вследствие этого по окончании вспышки на ярком фоне фосфора образуется более или менее контрастное потемнение мест, освещавшихся инфракрасными лучами (процесс носит название высвечивания). В других случаях имеет место непосредственное гашение фосфоресценции инфракрасными лучами, причем темновой контраст наступает без предварительной вспышки.

При фотографировании по этому методу фосфоресцирующее вещество наносят на экран, имеющий размеры фотографической пластинки. Возбужденный предварительным освещением фосфор ставят в спектрограф на место фотографической пластинки. После непродолжительной экспозиции, длящейся от нескольких секунд до нескольких минут, на фосфоресцирующем экране вырисовываются потушенные места, соответствующие инфракрасным полосам исследуемого спектра. Контактным печатанием с экрана получают на пластинке позитивную фотографию. Метод чувствительнее двух предыдущих и пригоден до $\lambda = 1{,}7\,\mu$, однако нуждается в дальнейшем усовершенствовании.

Таким образом даже наиболее чувствительный третий метод дает фотографию спектров не далее $1{,}7\,\mu$. Дальнейшее продвижение в сто-

рону длинных волн наталкивается, как указывает Черни, на затруднения, в известной мере, принципиального характера. Опираясь на закон черного излучения, Черни вычислил следующую табличку:

ТАБЛИЦА I

Спектральная область λ	Число квантов черного излучения	Эквивалентное расстояние	Число эквивалентных молекул	Число квантов в спектре источника
$< 1\,\mu$	$3{,}0 \cdot 10^{0}$	3330 *км*	$5{,}5 \cdot 10^{3}$	$0{,}4 \cdot 10^{16}$
1—1,5 μ	$1{,}9 \cdot 10^{7}$	1,36 „	$5{,}8 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{16}$
1,5—2 „	$4{,}0 \cdot 10^{10}$	29 *м*	$1{,}5 \cdot 10^{14}$	$1{,}5 \cdot 10^{16}$
2—2,5 „	$3{,}6 \cdot 10^{12}$	3 „	$1{,}6 \cdot 10^{16}$	$1{,}3 \cdot 10^{16}$
2,5—3 „	$7{,}0 \cdot 10^{13}$	71 *см*	$3{,}7 \cdot 10^{17}$	$1{,}0 \cdot 10^{16}$
3—4 „	$2{,}4 \cdot 10^{15}$	12 „	$1{,}7 \cdot 10^{19}$	$1{,}4 \cdot 10^{16}$

Второй столбец таблицы дает число квантов, принадлежащих к спектральным участкам, указанным в первом столбце, падающих при температуре лаборатории 20° С с обеих сторон в течение секунды на 1 *см*² фотографической пластинки.

Третий столбец приведен в целях наглядности; в нем указывается, на каком расстоянии от пластинки следует поместить горелку Нернста, чтобы число квантов видимого света, падающих в секунду от горелки на 1 *см*² пластинки, оказалось равным числу квантов черного излучения, указанному во втором столбце. Из сопоставления цифр второго и третьего столбца видно, что уже при комнатной температуре на фотографическую пластинку, чувствительную к излучению с длиной волны 2 μ, падает столь мощный поток квантов, что пластинка должна почернеть сама собой в весьма незначительный промежуток времени.

Употребляя свежеприготовленные пластинки, мы все же можем надеяться получить фотографию сравнительно далекой инфракрасной части спектров сильных источников. В пятом столбце таблицы дается число квантов, падающих ежесекундно через щель спектрографа на 1 *см*² фотографической пластинки от горелки Нернста при средних условиях съемки; эти числа значительно превосходят соответствующие числа второго столбца.

Наконец, в четвертом столбце даны числа, показывающие количество молекул атмосферного воздуха, которые в нормальных условиях ежесекундно ударяются об 1 *см*² поверхности фотографической пластинки, обладая энергией, соответствующей величинам квантов областей спектра, указанных в первом столбце. Из рассмотрения табл. 1 вытекает, что для фотографирования областей, лежащих дальше 2 μ, следует выбирать такой процесс, при котором темновое изменение пластинки оказывалось бы исключенным. Подобный прием был указан Черни и в дальнейшем разработан его сотрудником Вилленбергом.

Сущность метода состоит в том, что под влиянием инфракрасных лучей с освещенных мест испаряется часть жидкости, покрывающей тончайшим слоем столь же тонкую целлулоидную мембрану (порядка десятых долей микрона). Мембрана находится в закрытом откачанном сосуде, наполненном парами жидкости, насыщающими пространство; вследствие этого испарения слоя жидкости в отсутствии освещения не происходит; равным образом, образовавшаяся вследствие освещения неравномерность толщины слоя не сглаживается. На рис. 3 показано устройство установки и расположение ее частей. Здесь Z — металлический цилиндр, P — круглая пластина с квадратным окном, прикрытым пластинкой S из каменной соли (5 × 5 *см*), R — кольцо, на которое вставляется защитная крышка K. Исследуемый инфракрасный спектр падает внутрь камеры слева по стрелке, через окошко. $S.M$ — кольцо, на которое натянута целлулоидная мембрана, получаемая из папонового лака. С левой стороны мембрана зачернена тонким слоем сажи почти полностью поглощающим инфракрасные лучи, с правой же стороны она покрыта слоем керосина (фракция, кипящая от 260 до 280° С). Вследствие чрезвычайной тонкости керосинового слоя, стекание его идет очень медленно, так что практически им можно пренебречь. H — подвижная нагревательная спираль, с помощью которой из небольшой пробирки выпаривается нужная порция керосина, оседающая на мембране. При окончании выпаривания с помощью приспособления T спираль выводится из поля зрения. W — манометр сопротивления, B — широкая стеклянная пластинка, G — прокладка. Стеклянное окно B служит для наблюдения, а также для фотографирования мембраны. Справа внизу на рис. 4 изображена обычная фотографическая камера. При фотографировании мембраны она освещалась лампой L 200 W, тепловое излучение которой задерживалось водой и шоттовским светофильтром BG 9.

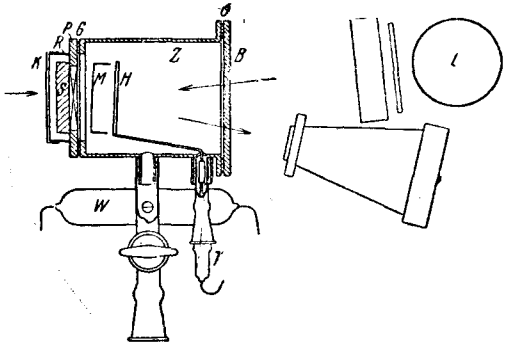

Рис. 3.

За изменением толщины слоя керосина следят по изменению его интерференционных цветов. Другой метод состоит в наблюдении потемнения мест, с которых произошло испарение, наступающее вследствие обнажения микроскопических неровностей мембраны.

Весьма важным для успешности фотографирования оказался выбор испаряющегося вещества. В первоначальной работе Черни употреблял для этой цели слой подвергавшихся возгонке кристалликов антрацена. Однако употребление твердого порошка не дает достаточной чувстви-

тельности. Кроме того, с течением времени происходит перекристаллизация вещества (мелкие кристаллики возгоняются, крупные растут), вследствие чего чувствительный слой становится крупнозернистым, неспособным к воспроизведению деталей.

Неоднородный состав керосина также представляет некоторые неудобства, вследствие неравномерного испарения различных его фракций, однако, этот недостаток оказался наименьшим из зол, так как многочисленные испытания целого ряда других веществ, вследствие весьма разнообразных причин, неизменно приводили к отрицательным результатам.

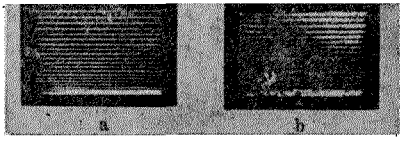

Рис. 4.

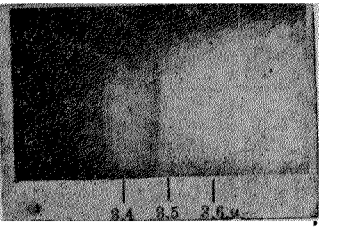

Рис. 5.

Как указывалось выше, благодаря медленности стекания жидкости, вертикальное положение мембраны не ведет к искажению изображения. Гораздо вреднее для результатов съемки оказывается действие поверхностного натяжения, стремящегося при сокращении поверхности выровнять углубления, образующиеся в жидком слое в результате испарения.

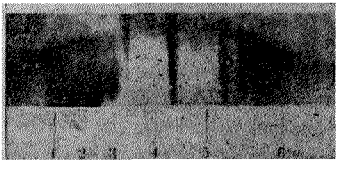

Рис. 6.

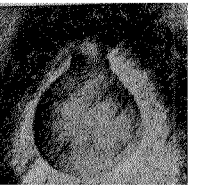

Рис. 7.

Для уменьшения вредного влияния этого фактора слой жидкости следует брать возможно тоньше, дисперсию спектрографа, наоборот, возможно больше.

Для определения способности чувствительных мембран к воспроизведению деталей на мембрану проектировалось изображение решетки с щелями переменной ширины от 0,20 до 0,01 *мм*. Рис. 4 дает увеличенную при репродукции в 2,7 раза фотографию решетки. Слева обычная фотография, справа фотография в инфракрасных лучах. Оказалось, что в последнем случае два штриха воспроизводились как отдельные, если

расстояние между ними достигало 0,09 *мм*. Таким образом чувствительная мембрана действует, как крупнозернистая пластинка с величиной зерна около 50 μ.

На рис. 5, 6 и 7 приводятся фотографии, полученные по описанному методу. Рис. 5 — спектр полос HCl; спектр воспроизведен до 3,6 μ. Рис. 6 — спектр абсорбции нафталина, на фотографии спектр простирается до 6,5 μ; экспозиция несколько секунд. Рис. 7 показывает возможность получить фотографии слабо нагретых предметов; на нем дана фотография колбы с водой при 90° С; экспозиция 30 сек.

Приведенные результаты показывают, что новый метод превосходит во много раз все методы, практиковавшиеся до сего времени как по чувствительности, так и по ширине охватываемого спектрального участка.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Czerny, Zs. f. Phys. **53**, 1, 1929.
2. H. Willenberg, Zs. f. Phys., **74**, 663, 1932.
3. Augerer, Grundlagen der wissenschaftlichen Photographie.
4. Mc. Lennan, Proc. Roy. Soc. (A), **100**, 200, 1921.
5. A. Terenin, Zs. f. Phys. **23**, 294, 1924.
6. P. Lenard, Handb. d. Experimentalphysik, **23**, 2-я половина, 751, 1928.

В. Левшин, Москва.

К ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛА *

Примерно, пять лет назад электронная теория металла вырвалась, наконец, из противоречий, которые душили ее и еще так недавно казались неустранимыми. При этом замечательно, что внезапное разрешение этих противоречий обязано не каким-либо новым физическим представлениям о природе металла (физическая картина металла осталась прежней), а всего лишь измененным формам подсчета.

Можно различать четыре этапа в развитии наших представлений о металле:

1. Впервые Друде высказал гипотезу электронного газа. Ричардсон приписал этому „газу" максвелловское распределение по скоростям. Развитие этой точки зрения привело к блестящему совпадению теории и опыта в отношении термоионной эмиссии (эффект Ричардсона) и закона Видемана-Франца. Однако, сразу же возникли затруднения в вопросе о теплоемкости металлов.

2. Дальнейшие работы, стремившиеся преодолеть эти и некоторые другие затруднения, развивались все, примерно, в одном и том же напра-

---

* Kronig and Penny, Quantum Mechannics of Elektron in Crystal Lattices. Proceed. of Royal Soc., A. *130*, p. 499, 1931.

влении: в направлении усовершенствования или даже полнейшего изменения модели Друде.

Отметим здесь интересную работу Дж. Томсона, рассматривавшего металл наподобие диэлектрика, который, будучи помещен в электрическое поле, представляет из себя систему ориентированных диполей. Отличие от диэлектрика, согласно этой точке зрения, носит лишь количественный, а не качественный характер. В то время как в диэлектрике взаимодействие между двумя полюсами диполя (электроном и положительным ионом соответствующего атома) проявляется сильнее, чем между отдельными диполями, в металле наблюдается как раз обратное: электрон, образующий отрицательный полюс диполя, перетягивается положительным полюсом соседнего диполя. Цепочка таких скачкообразно движущихся электронов, согласно Томсону, обусловливает электрический ток.

Другая очень интересная работа того же периода, принадлежащая, Уотерману, переносит на металл гипотезу о химической диссоциации атома на ион и электрон и, изучая условия равновесия такого „раствора", пытается объяснить температурную зависимость электропроводности.

Здесь нет возможности перечислять все предлагавшиеся в то время модели, связанные с именами Вина, Верейде, Борелиуса, Бриджмена и др. Отметим только общую черту всех этих работ. Все эти работы в той или иной степени объясняли какой-нибудь один или, в лучшем случае, несколько частных вопросов, оказываясь бессильными объяснить всю их совокупность.

3. Выход из положения заключался в возвращении к модели Друде, правда, измененной, но не в отношении ее физического содержания, а в отношении математических методов ее описания. Свободные электроны металла попрежнему трактовались как идеальный газ, однако, эту заманчивую аналогию оказалось необходимым оборвать раньше, чем это делалось при первоначальном развитии идеи Друде. Вместо Максвелл-Больцмановской статистики к электронному газу была применена новая статистика Ферми-Дирака.

Эта реформа может быть кратко охарактеризована следующим образом.

Рассмотрим электронной газ. Пусть $f(\varepsilon)$ — функция распределения определяемая, как известно, отношением

$$\frac{N}{\delta n} = f(\varepsilon)\, d\varepsilon,$$

где δn — число электронов, действительно обладающих энергией ε (или вернее: энергией, заключенной в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$), а N — общее число электронов, способных обладать такой энергией. Согласно классической статистике это число N есть общее число электронов, образующих газ. Действительно, согласно классическим представлениям, число частиц газа, соответствующих заданной энергии ε, прин-

ципиально ничем не ограничено, разве только общим числом содержащихся в газе частиц. В выражении

$$\delta n = Nf(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{1}$$

статистика Ферми заменила максвелловскую функцию распределения (мы рассматриваем электроны, движущиеся только в одном направлении)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

выражением

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1},$$

которое обращается в максвелловское в том случае, если A мало. А принцип Паули в равенстве (1) изменил множитель N, который до сих пор имел смысл общего числа составляющих газ электронов и, таким образом, не зависел от ε, а теперь стал функцией ε. Принцип Паули — это ограничительный принцип, позволяющий сопоставлять данной энергии на любое количество электронов нашего газа, а лишь строго определенное их число, тем большее, чем больше энергия.

Все затруднения, которые встретила на своем пути первоначальная модель Друде, теперь растаяли чудесным образом перед реставрированной, но, по существу, все той же, моделью электронного газа.

4. Рассматривать свободные электроны металла как идеальный электронный газ можно, конечно, лишь в первом приближении. Как бы ни была плодотворна такая трактовка, она является всего лишь грубой схемой. Дальнейшее развитие теории еще больше укоротило аналогию между свободными электронами и газом. Было необходимо учесть ионную металлическую решетку, тот материальный „каркас", которым до сих пор почти пренебрегали, но который на самом деле погружен в электронный газ и должен, конечно, влиять на его свойства.

Фундаментальная работа здесь принадлежит Блоху. Идеи Блоха развиваются и конкретизируются Кронигом и Пени в очень интересной работе, которой и посвящен настоящий реферат.

Для того чтобы сделать понятной и естественной идею Блоха, рассмотрим сперва изолированный атом металла: пусть для простоты это будет одновалентный металл, т. е., в первом приближении, водородоподобный атом. Потенциальная энергия валентного электрона зависит от его расстояния до ядра, она возрастает с увеличением этого расстояния, (т. е., будучи отрицательной, убывает по абсолютной величине, следуя, как нетрудно сообразить, гиперболическому закону). Атом, таким образом, можно себе представить как „потенциальный кратер", образованный двумя гиперболами (рис. 1), имеющими в качестве ассимптот положительную и отрицательную полуось OX и отрицательную полуось OU. Положению ядра соответствует $x = O$. На дно этого „кратера" погружены

атомные электроны, которые могут быть подняты лишь за счет энергии, поглощенной извне. В нормальном состоянии такой атом представляет собой устойчивую систему, и можно быть уверенным, что ни один электрон, раз опустившись на дно кратера, уже не покинет его, во всяком случае до тех пор, пока атом не подвергнется внешнему воздействию.

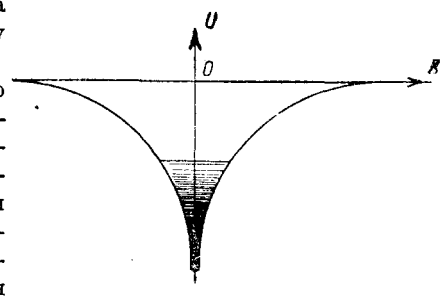

Рис. 1.

Представим теперь себе целую цепочку совершенно подобных между собою атомов, расположенных друг от друга на расстоянии a. Такая цепочка явится для нас не чем иным, как одномерной моделью кристаллической решетки. Рис. 1 теперь придется заменить рис. 2. Положению ядер отдельных составляющих цепочку атомов соответствуют точки $x = o, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \ldots$ Из рис. 2 видно, что соседние атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами, высота которых, вообще говоря, тем меньше, чем теснее располагаются атомы в нашей цепочке, т. е. чем меньше постоянная решетки a.

Для того чтобы электрон, принадлежащий какому-нибудь одному из атомов, перешел в соседний атом, согласно классическим воззрениям необходимо, чтобы его энергия превышала высоту потенциального барьера. Согласно же волновым представлениям переход в соседний атом возможен не только поверх барьера, но также и сквозь барьер т. е. этот переход, или, вернее, „просачивание", возможно также и для электрона, обладающего энергией меньшей, чем высота барьера. Таким образом сближение атомов приводит к „обобществлению" электронов, принадлежавших до сих пор безраздельно каждому из них. Здесь уже чувствуется шаг по направлению к гипотезе электронного газа. Однако, рассматривая „свободные" электроны как те, которые просачиваются от одного атома к соседнему и, таким образом, странствуют внутри металла, быть может навсегда потеряв свой родной атом, мы еще очень далеки от аналогии с газом, на которой построена модель Друде. Действительно. электроны Блоха движутся не в свободном пространстве, как электроны Друде, а в пространстве, разделенном потенциальными перегородками.

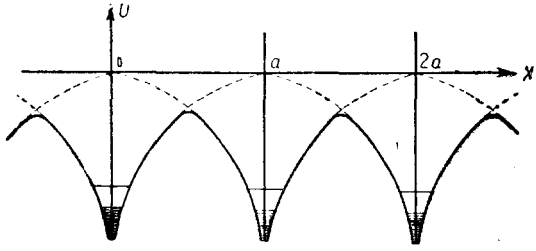

Рис. 2.

Идея Блоха заключается в том, что влияние кристаллической решетки на движение „свободных“ электронов он учитывает, заменяя решетку периодически меняющимся в пространстве полем. Таким образом, потенциальная энергия электрона, движущегося, например, вдоль оси OX (рис. 2), представляет собой периодическую функцию расстояния x с периодом a, что непосредственно видно из рис. 2.

Наша задача — описать поведение такого электрона, потенциальная энергия которого есть периодическая функция x (мы ограничиваемся одномерной моделью). На языке волновой механики, плодотворным духом которой проникнута вся современная металлофизика, это значит: найти собственные функции $\psi_k(x)$ (Eigenfunktionen) и собственные числа W_k (Eigenwerte).

Первый шаг для определения $\psi(x)$ мы можем сделать, исходя из чисто физических соображений. Предполагая, что все атомы, составляющие решетку, совершенно идентичны, мы должны предположить, что вероятность нахождения электрона в том или ином месте решетки, будучи, вообще говоря, различной, однако, одинакова на расстояниях, кратных a (одномерная модель!). Но, так как эта вероятность пропорциональна произведению $\psi\psi^*$, где звездочка обозначает комплексно сопряженную величину, то мы получаем условие:

$$\psi(x)\psi^*(x) = \psi(x+na)\psi^*(x+na), \tag{2}$$

где n — любое целое положительное или отрицательное число. Заметим, здесь же, что из периодичности произведения $\psi\psi^*$, конечно, еще вовсе нельзя сделать заключения о периодичности ψ.

Условию (2) можно удовлетворить, если положить

$$\psi(x) = u(x)e^{i\alpha x}, \tag{3}$$

где α — произвольный вещественный параметр, а $u(x)$ — некоторая периодическая функция с периодом a:

$$u(x) = u(x+na).$$

Мы не будем останавливаться на доказательстве того, что решение (3) есть не только возможное, но и единственное, удовлетворяющее условию (2). Что же касается параметра α, который будет у нас играть существенную роль, то его произвольность несколько ограничится, если, двигаясь по следам Блоха и рассматривая металл длиною L ($L = Ga$, где G — некоторое целое число, a — попрежнему, постоянная решетки), помимо условия (2) мы введем еще дополнительное условие:

$$\psi(x) = \psi(x+L), \tag{4}$$

которое выражает равенство волновой функции ψ на границах металла, что естественно. Подставляя (3) в (4), мы получаем:

$$e^{i\alpha x} = e^{i\alpha(x+L)},$$

т. е.

$$\alpha L = 2\pi k,$$

откуда

$$\alpha = \frac{2\pi k}{ga}.$$

Таким образом α оказывается функцией целочисленного переменного k, и следовательно, возможные значения α образуют дискретный ряд. Каждому α соответствует свое ψ_k и u_k. Мы не будем заниматься доказательством того, что целочисленное переменное k ограничено пределами $-\frac{G}{2} \leqslant k \leqslant +\frac{G}{2}$ и, таким образом, α принимает всего лишь G различных значений. Лишь в случае неограниченного (бесконечно длинного) кристалла α получает возможность пробегать бесчисленный ряд значений.

Однако, мы не можем, конечно, удовлетвориться решением (3), заключающим в себе некоторую функцию $u(x)$, про которую не известно ничего кроме того, что эта функция периодическая. Вставляя (3) в уравнение Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[W - V(x)\right]\psi = 0 \quad (6)$$

[$V(x)$ — периодическая функция с периодом a], которому, конечно (3) должно удовлетворять, мы получаем диференциальное уравнение для $u(x)$, решение которого, однако, связано с непреодолимыми математическими трудностями.

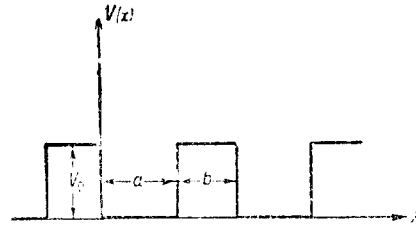

Рис. 3.

Здесь мы вплотную подходим к работе Кронига и Пенни.

Крониг и Пенни пользуются искусственным методом, который обычно принят при решении уравнения Шредингера, когда его непосредственное решение оказывается слишком трудным, — методом „потенциальных скачков“.

Заменим непрерывную периодическую функцию $V(x)$ зубчатообразной разрывной кривой, изображенной на рис. 3.

Тогда уравнение (6) придется заменить двумя уравнениями:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} W\psi = 0, \quad (6a)$$

для

$$n(a+b) \leqslant x \leqslant n(a+b) + a,$$

где n — любое целое число, и

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(W - V_0\right)\psi = 0 \quad (6b)$$

для

$$n(a+b) + a \leqslant x \leqslant (n+1)(a+b);$$

подставляя в (6b) ψ из (3), мы получаем для $u(x)$:

$$u^{(1)} = Ae^{(-i\alpha+\gamma)x} + Be^{(-i\alpha-\gamma)x}, \quad (7a)$$

а подставляя то же выражение (3) в (6a), получим:

$$u^{(2)} = Ce^{i(-\alpha+\beta)x} + De^{i(-\alpha-\beta)x}, \tag{7b}$$

где:

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W \text{ и } \gamma^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(V_\circ - W).$$

Однако, так как функция $u(x)$ необходимо должна быть непрерывной, то нам остается предположить, что в точках разрыва $x=0$ и $x=a$ (ограничимся одним периодом) равны не только функции $u^{(1)}$ и $u^{(2)}$, но и их первые производные:

$$\left.\begin{aligned} u^{(1)}_{x=0} &= u^{(2)}_{x=0} \\ u^{(1)}_{x=a} &= u^{(2)}_{x=a} \\ \left(\frac{du^{(1)}}{dx}\right)_{x=0} &= \left(\frac{du^{(2)}}{dx}\right)_{x=0} \\ \left(\frac{du^{(1)}}{dx}\right)_{x=a} &= \left(\frac{du^{(2)}}{dx}\right)_{x=a}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Эти четыре уравнения представляют собой систему, из которой могут быть определены постоянные интегрирования A, B, C и D. Проделав несложные выкладки, можно убедиться, что условие совместности этих уравнений дается выражением:

$$\frac{\gamma^2-\beta^2}{2\beta\gamma}\,\mathrm{Snh}\,\gamma b \sin\beta a + \mathrm{Csh}\,\gamma b \cos\beta a = \cos\alpha(a+b). \tag{9}$$

Все остроумие работы Кронига и Пенни заключается в том, что, дойдя до этого места теми же, обычно принятыми, путями, которым схематично следовали и мы, они переходят к пределу, полагая, что потенциальные барьеры, которыми перегорожен весь кристалл, становятся бесконечно высокими ($V_\circ \longrightarrow \infty$), но в то же время бесконечно тонкими ($b \longrightarrow 0$), и при этом так, что площадь $bV_\circ$ при этой „деформации" остается неизменной. Обозначив величину, пропорциональную этой площади и характерную для каждого металла, буквой P

$$P = \lim_{\substack{b\to 0\\ V_\circ\to\infty}} \frac{\gamma^2 ab}{2}$$

и переходя к пределу, мы получаем вместо (9):

$$\frac{P}{\beta a}\sin\beta a + \cos\beta a = \cos\alpha a. \tag{9a}$$

Нетрудно видеть, что величина P характеризует собой степень „прозрачности" барьеров по отношению к электронам, или, иными словами, степень связанности электронов внутри атома. Мы имеем два крайних случая: если $P=0$, то перед нами совершенно свободный электронный газ, такой, с каким первоначально имел дело Друде; в этом случае

потенциальные барьеры сглажены, их роль сведена до нуля; другой крайний случай $P = \infty$ соответствует полной непроницаемости барьеров; электроны, таким образом, заперты в отдельных ячейках решетки, и их движения ограничены в узких пределах.

Мы можем говорить о „высоте" и „толщине" барьеров до тех пор, пока имеем дело с одномерной моделью. Однако, эта геометрическая наглядность, к сожалению, исчезает, как только мы перейдем к трехмерному случаю: для продолжения той же геометрической интерпретации нам здесь уже нехватает трех измерений. Мы должны себе представить металл перегороженным „потенциальными" стенками — нечто, напоминающее соты, — стенками, в той или иной степени проницаемыми для электронов.

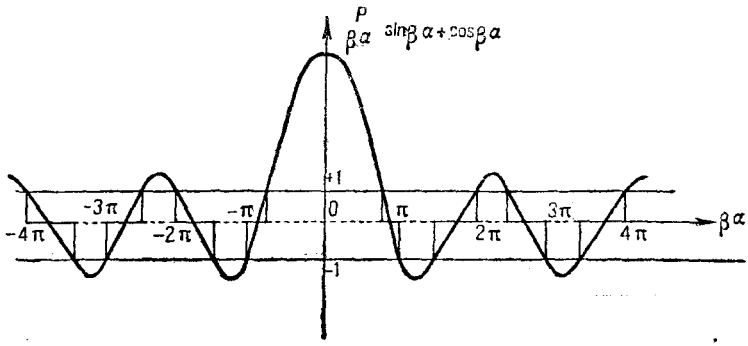

Рис. 4.

Обратимся к уравнению (9а). Его левая часть представлена на рис. 4 как функция β. Из анализа этой затухающей кривой мы можем получить физическую характеристику металла. Значения β, удовлетворяющие уравнению (9а), мы получим как проекции на ось $a\beta$ точек пересечения нашей затухающей кривой с прямыми линиями, параллельными оси $a\beta$ и проведенными на расстоянии, равном $\cos a\alpha$ от нее. Таких прямых будет столько, сколько значений может принимать α, т. е. бесчисленное множество в случае неограниченного кристалла и G — в случае кристалла длиною $L = Ga$. В обоих случаях возможные прямые будут заключены в пределах $+1$ и -1, а так как максимумы и минимумы нашей затухающей кривой лежат вне этих пределов, то допустимые значения β будут образовывать отдельные „зоны" (указанные на рис. 4 жирными отрезками), разделенные друг от друга „провалами" (пунктир). Внутри каждой зоны интересующие нас значения β образуют дискретный ряд, тем более плотный, чем длиннее кристалл, и непрерывный бесконечный, если кристалл не ограничен. Совокупность всех этих допустимых [т. е. удовлетворяющих уравнению (9а)] β составляет ни что иное, как энергетический спектр металла. Ширина отдельных зон будет увеличиваться при возрастании β, а ширина провалов будет соответ-

ственно уменьшаться. Внутри же каждой отдельной зоны возможные β будут располагаться не равномерно, а сгущаться у ее краев, что очевидно из чертежа (рис. 4), если при этом вспомнить, что α изменяется равномерно (т. е. скачкообразно, но все время на одну и ту же величину).

Металлы, отличающиеся друг от друга „подвижностью" (точнее „связанностью") электронов, будут обладать различными энергетическими спектрами, поскольку кривая рис. 4, обусловливающая допустимые энергии, оставаясь по своему характеру одной и той же для всех металлов, будет тем не менее отличаться в случае различных металлов различными значениями входящего в нее параметра P. Когда $P=0$ (свободный электронный газ), то наша затухающая кривая вырождается в обычную косинусоиду с экстремами, равными ± 1; следовательно, энергетические „зоны" сливаются между собой, провалы между ними исчезают вовсе и энергетический спектр металла, став равномерным, но оставаясь попрежнему дискретным, тем более при этом приближается к непрерывному, чем больше длина кристалла L по сравнению с величиной a элементарной кристаллической ячейки. Мы приходим, таким образом, к тому же результату, к которому приводит непосредственно теория свободного электронного газа. Полагая теперь $P=\infty$ (абсолютно связанные электроны, соответствующие изолированному атому), мы увидим, как зоны уже не расползаются, а напротив того, стягиваются в отдельные точки. Вместо каждой зоны мы получим по одному значению β. Энергетический спектр будет образован отдельными, удаленными друг от друга, уровнями. Сближая атомы в кристаллическую решетку, мы обнаружим вновь расщепление этих уровней.

При обычных условиях в случае одновалентного металла энергии электронов соответствуют первой зоне. Таким образом „занятой" оказывается лишь первая наинизшая зона (или половина ее, если учитывать спин), остальные же зоны остаются пустыми. Действительно, первая зона (как, впрочем, и каждая другая) заключает в себе G возможных энергетических состояний; если металл одновалентен, то число свободных электронов также равно G; ограниченные принципом Паули они размещаются между G состояниями, целиком заполняя первую зону.

Однако с помощью внешнего воздействия электроны могут быть подняты на верхние зоны, возвращаясь с которых обратно на свое старое место, они излучают некоторую частоту ν. Кронинг и Пенни вычислили вероятность таких перескоков между отдельными зонами как функцию β. При этом оказалось, что вероятны лишь перескоки между соответственными β, т. е. между такими двумя значениями β (из которых первое находится внутри одной, а второе внутри другой зоны), которые соответствуют одинаковым значениям $\cos\alpha a$, или, точнее одинаковым (или отличающимся на 2π) значением αa.

Из этих подсчетов Кронига и Пенни получается, что каждой паре зон можно сопоставить определенную частоту ν, а не множество разнообразных частот, как было бы в том случае, если бы были воз-

можны все переходы: из любого места одной зоны в любое место другой. Правда, благодаря тому, что отдельные зоны имеют различную ширину (и поэтому плотность „возможных" β внутри каждой отдельной зоны тем меньше, чем шире зона), частота ν несколько расплывается и превращается в целую полосу, ограниченную ν_{max}, соответствующим переходу между правыми границами рассматриваемых зон, с одной стороны, и ν_{min}, соответствующим переходу между их левыми границами, — с другой (см. рис. 4).

Итак, за геометрическими свойствами рис. 4 мы видим физическую природу металла. Здесь, как это часто бывает в физике, нам удобнее пользоваться не непосредственно языком самого явления, а языком его геометрической интерпретации.

Реферируемая работа очень характерна для современного состояния электронной теории металла, которая, следуя примеру Блоха, все больше и больше стесняет свободное движение электронов, так что термин „электронный газ" начинает уже не помогать, а быть может, даже мешать пониманию того, что действительно происходит в металле.

Ф. Волькенштейн, Москва