

К ТЕОРИИ ЯВЛЕНИЙ АККОМОДАЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ

Я. И. Френкель, Ленинград

ВВЕДЕНИЕ

При ударе частицы газа о поверхность твердого или жидкого тела эта частица может либо прилипнуть к последнему (явление „конденсации“), либо же отскочить от него. В последнем случае энергия поступательного движения частицы изменяется, в среднем, в сторону приближения к величине, соответствующей температуре тела (явление „аккомодации“). Эти явления могут быть охарактеризованы в количественном отношении двумя коэффициентами, а именно коэффициентом прилипания f , представляющим собой отношение числа прилипающих частиц газа к числу падающих (или коэффициентом отражения $r = 1 - f$), и коэффициентом аккомодации α , который обычно определяется для предельного случая бесконечной близости температуры газа T и температуры твердого (или жидкого) тела T_0 по формуле

$$\alpha = \frac{T' - T_0}{T - T_0},$$

где $\frac{3}{2} kT'$ — средняя энергия, с которой частица газа отскакивает от поверхности тела (падая на него с энергией $\frac{3}{2} kT$). При $T \approx T_0$, коэффициент α является функцией одной из этих температур; в общем же случае он зависит от них обеих и притом неодинаковым образом.

Строго говоря, между явлениями конденсации и аккомодации не существует принципиального различия. Отскакиванию частицы газа от поверхности твердого (или жидкого) тела предшествует хотя бы весьма кратковременный период пребывания ее на поверхности, во всяком случае не меньший, чем длительность столкновения между двумя молекулами газа, или период колебания частицы твердого тела около положения равновесия ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ сек.). С другой стороны, адсорбированная частица газа, т. е. частица, прилипшая к поверхности, может снова оторваться от нее через некоторое время τ , равное в среднем $\tau_0 \frac{U}{e^{kT}}$, где U — энергия испарения или десорбции.

Фактическое время пребывания частицы в адсорбированном состоянии может отличаться от τ как в ту, так и в другую сторону, причем вероятность того, что частица не оторвется от поверхности в течение времени $\geq t$, выражается формулой $e^{-\frac{t}{\tau}}$. Таким образом адсорбция не исключает возможности почти моментального испарения, которое ничем не отличается от простого отскакивания.

В том случае, если энергия адсорбции U очень мала в сравнении с kT , явление прилипания можно практически совершенно игнорировать, считая, что взаимодействие газа с поверхностью твердого (или жидкого) тела сводится к отскакиванию, характеризуемому определенным значением коэффициента аккомодации $\alpha(T, T_0)$. В противоположном случае, однако, т. е. при $U \gg kT$, предположение о том, что каждая частица газа, ударяющаяся о поверхность, остается связанной с ней в течение времени, сравнимого с τ , оказывается неверным. Возможность адсорбироваться не означает еще необходимости адсорбироваться, и часть падающих частиц, пренебрегая, так сказать, этой возможностью, отскакивает от поверхности совершенно так же, как и в предыдущем случае.

Можно было бы, конечно, трактовать эти отскакивающие частицы как те адсорбирующиеся частицы, для которых время жизни на поверхности t очень мало в сравнении с τ и имеет порядок величины τ_0 . Если бы, однако, эта точка зрения была правильна, то коэффициент отражения r можно было бы определить по формуле

$$r = 1 - e^{-\frac{\tau_0}{\tau}} \approx \frac{\tau_0}{\tau} = e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Хотя опытные данные на этот счет пока еще очень скудны, тем не менее они повидимому, не согласуются с этим результатом. Таким образом явление отскакивания целесообразнее рассматривать не как предельный случай быстрого испарения, следующего за прилипанием (адсорбцией), а как явление *sui generis*, отличное от прилипания и могущее с ним конкурировать (при условии $U \gg kT$).

Заметим, что рассматриваемое нами противопоставление между явлениями конденсации и отскакивания частиц газа на поверхности твердого или жидкого тела до некоторой степени аналогично противопоставлению между поглощением и рассеянием светового кванта атомом или молекулой.

Строго говоря, поглощение света, связанное с возбуждением атома, является всегда лишь первым этапом процесса взаимодействия света с атомом, за которым следует второй этап — возвращение возбужденного атома в нормальное состояние с испусканием светового кванта. Оба этапа, вместе взятые, образуют явление рассеяния, отличающееся от обычного рассеяния света лишь своим резонансным характером. Несмотря на это обстоятельство, представляется целесообразным различать обыкновенное рассеяние от резонансного по той причине, что при отсутствии резонанса раз-

ложение акта рассеяния на поглощение и испускание оказывается невозможным или, вернее, возможным только при применении квантовой теории возмущений во втором приближении (с введением промежуточного этапа между начальным и конечным состоянием), тогда как в случае резонанса это разложение может быть выполнено уже в первом приближении.

Вопрос о взаимодействии частиц газа с поверхностью твердого (или жидкого) тела с точки зрения определения коэффициентов прилипания и аккомодации (в случае отскакивания) начал изучаться лишь недавно — примерно с 1930 г., если не считать нескольких ранних работ (Кнудсена и др.), в которых он был скорее поставлен, чем разрешен. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные результаты и теории относятся почти исключительно к вопросу о коэффициенте аккомодации (при невозможности адсорбции, т. е. малости U), тогда как вопрос о коэффициенте прилипания и о величине коэффициента аккомодации в случае возможности адсорбции до сих пор почти не рассматривался¹). Это обстоятельство объясняется, с одной стороны, экспериментальными трудностями, а с другой, принципиальными дефектами квантово-теоретической трактовки вопроса об обмене энергии между частицами газа и твердыми телами у различных авторов, занимавшихся этим вопросом до настоящего времени. Не останавливаясь здесь на критическом рассмотрении этих трактовок (к чему мы еще вернемся ниже), заметим, что ввиду относительно большой массы атомов и молекул пользование квантовой механикой при построении теории их взаимодействия с твердым телом не может считаться обязательным. Наоборот, при этом нет надобности отказываться от методов классической механики, а в случае высоких температур — и от классической статистики (в случае низких температур квантово-статистические соотношения могут быть введены лишь в окончательные формулы при переходе к средним значениям).

Из различных теорий явлений аккомодации, предложенных до сих пор, на основе классической механики построена лишь одна теория, результаты которой мы выведем ниже более элементарным, чем это сделано в оригинале, путем (дающим к тому же лучшее представление о характере делаемых при расчете пренебрежений); далее, мы попытаемся усовершенствовать эту теорию и сооставить ее с квантовыми теориями явлений аккомодации. В заключительной части статьи мы рассмотрим основы классической и квантовой теории явлений прилипания.

§ 1. Модель свободного атома твердого тела

Предположим сначала для простоты, что атомы твердого тела до удара о поверхность последнего газовой частицы покоятся в своих положениях равновесия (что с точки зрения классической

¹) Для адсорбирующихся и вновь испаряющихся частиц газа коэффициент аккомодации можно считать равным 1 (т. е. что эти частицы принимают температуру адсорбента).

статистики соответствует абсолютному нулю температуры $T_0 = 0$). Процесс, происходящий при ударе газовой частицы, сводится при этом к отдаче ею твердому телу некоторой части $\Delta \epsilon$ ее начальной кинетической энергии ϵ' . Отношение $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon'}$ может служить мерой коэффициента аккомодации α для рассматриваемого „индивидуального“ удара. В случае взаимодействия с телом при $T_0 = 0$ (разреженного) газа с температурой T , средний коэффициент аккомодации $\bar{\alpha}$ может быть определен как отношение среднего значения $\Delta \epsilon$ к среднему значению ϵ' (при максвелловском распределении скоростей между частицами газа) или же как среднее значение отношения $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon'}$ для индивидуальных ударов¹⁾.

Энергия, теряемая частицей газа при ударе о поверхность твердого тела, может быть оценена наиболее грубым образом, если заменить твердое тело одним совершенно свободным атомом и рассматривать процесс как лобовой удар упругого шара, представляющего частицу газа (масса m' , начальная скорость v'), о другой упругий шар (масса m , начальная скорость 0), представляющий атом твердого тела. Обозначая скорость газовой частицы и атома после удара соответственно через $v' - \Delta v'$ и v и пользуясь законами сохранения количества движения $m' \Delta v' = mv$ и энергии $m' [v'^2 - (v' - \Delta v')^2] = mv^2$, получаем

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{2m'mv'^2}{(m+m')^2},$$

т. е.

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon'} = \frac{4mm'}{(m+m')^2}. \quad (1)$$

Это выражение имеет максимум, равный 1, при $m' = m$, что соответствует взаимодействию твердого тела с его собственным паром. При $m' > m$ оно вряд ли может применяться к интересующей нас задаче, так как в этом случае падающая частица должна после удара двигаться в прежнем направлении, т. е. внутрь рассматриваемого тела. Замена последнего одним поверхностным атомом в этом случае явно недопустима.

Напротив того, при $m' \ll m$ формула (1), сводящаяся в этом случае к

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon'} \approx 4 \frac{m'}{m}, \quad (1a)$$

должна представлять собой достаточно хорошее приближение к действительности. В самом деле, при падении на твердое тело сравнительно легкая частица отскочит обратно, сообщив ударенному (относительно тяжелому) атому лишь незначительную скорость.

¹⁾ Необходимо иметь в виду, что эти два определения приводят к несколько различным численным значениям для α .

Таким образом последний не успеет сместиться из положения равновесия на сколько-нибудь заметное расстояние во время удара (т. е. интенсивного взаимодействия с ударяющей частицей) и поэтому будет себя вести так, как если бы на него не действовали никакие другие силы. Эти соображения могут быть уточнены, если ввести эффективную „длительность столкновения“ τ (т. е. время сильного взаимодействия между соударяющимися частицами). Произведение этого времени на скорость $v = \sqrt{\frac{2\Delta\varepsilon}{m}}$, сообщенную атому при ударе, должно быть мало по сравнению с расстоянием его a от соседнего атома в положении равновесия.

Что касается длительности столкновения τ , то в случае взаимодействия между атомом и частицей газа с потенциальной энергией вида

$$U(x) = Ae^{-\frac{x}{b}} \quad (2)$$

(где x обозначает расстояние между их центрами, а b — постоянную порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ см) это время может быть оценено по формуле

$$\tau = \frac{2b}{v'} \quad (2a)$$

(так как интенсивное взаимодействие ограничивается интервалом Δx , близким к b).

Подставляя в $v = \sqrt{\frac{2\Delta\varepsilon}{m}}$ выражение $\Delta\varepsilon$ из (1a), мы можем переписать неравенство

$$v\tau \ll a$$

в виде

$$4 \sqrt{\frac{m'}{m}} \frac{b}{a} \ll 1. \quad (2b)$$

При достаточной малости отношения $\frac{m'}{m}$ это неравенство можно считать безусловно выполненным.

Интересно отметить, что несмотря на свою предельную простоту и схематичность, изложенная теория (впервые предложенная Бауле¹) находится в удовлетворительном качественном согласии с опытными данными. Опыты Спивака и Захарьина² по аккомодации газовых частиц на поверхности металлов, покрытых различными мономолекулярными пленками, показывают, что пропорциональность коэффициента аккомодации отношению масс падающей частицы и частицы, получающей удар (атома металла или молекулы адсорбированного на ней монослоя), оправдывается даже тогда, когда эти массы сравнимы друг с другом, т. е. когда предпосылки формулы (1a) становятся неверными.

§ 2. ЛИНЕЙНАЯ УПРУГАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В предыдущем параграфе мы заменили твердое тело одним атомом, совершенно игнорируя силы, связывающие его с остальными атомами тела, и учитывая лишь взаимодействие его с падающей частицей. Для того чтобы выяснить влияние сил, связывающих атомы твердого тела друг с другом, мы рассмотрим сначала одномерную модель твердого тела в виде цепочки упруго связанных атомов. Для дальнейшего упрощения задачи мы будем трактовать эту одномерную модель как континуум, т. е. как непрерывный упругий стержень, и характеризовать его определенным значением скорости распространения упругих деформаций, т. е. скорости звука c^1).

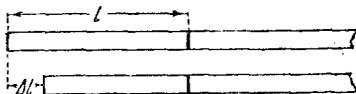


Рис. 1.

Удар падающей частицы о конец стержня вызовет в нем волну сжатия, которая за время столкновения τ распространится на расстояние $l = c\tau$. При этом передняя часть стержня, имевшая первоначально длину l , сократится на величину

$$\Delta l = v\tau,$$

где v — обозначает скорость, которую приобретают образующие ее атомы (рис. 1). Эту скорость, передающуюся упругими силами от одного атома к следующему, мы можем считать одинаковой для всех атомов в отрезке l .

Поэтому общее количество движения, сообщенное за время удара атомом стержня, может быть представлено в виде произведения mv на число атомов в отрезке l , т. е. на отношение $\frac{l}{a}$, где a — расстояние между равновесными положениями соседних атомов. Это количество движения должно быть численно равно изменению количества движения падающей частицы.

Мы предположим, что удар ее о стержень имеет „почти“ упругий характер, т. е. что она теряет лишь небольшую часть своей энергии ($\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \ll 1$), отскакивая со скоростью, близкой по величине к первоначальной. При таких условиях закон сохранения количества движения может быть записан в следующем виде:

$$2 m'v' = mv \frac{l}{a}. \tag{3}$$

Что касается энергии стержня, то она складывается из потенциальной энергии сжатия отрезка l стержня на Δl .

$$U = \frac{1}{2} E \frac{(\Delta l)^2}{l},$$

¹⁾ Это значит, что мы будем игнорировать явление дисперсии скорости звука, имеющее место в случае дискретной цепочки и сказывающееся в области коротких волн.

где E обозначает модуль сжимаемости, и их кинетической энергии

$$K = \frac{1}{2} m v^2 \frac{l}{a}.$$

Нетрудно убедиться, что эти две части энергии должны быть равны друг другу.

Для этого заметим, прежде всего, что скорость звука c связана с E соотношением

$$c^2 = \frac{E}{\rho},$$

где $\rho = \frac{m}{a}$ — линейная плотность стержня. Полагая $E = c^2 \frac{m}{a}$, получаем

$$U = \frac{1}{2} c^2 \frac{m (\Delta l)^2}{a l}$$

или, так как $l = c \tau$ и $\Delta l = v \tau$

$$U = \frac{1}{2} \frac{c \tau}{a} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{l}{a} m v^2 = K.$$

Закон сохранения энергии может быть поэтому выражен формулой

$$\Delta \varepsilon = m v^2 \frac{l}{a}. \quad (4)$$

Из (3) следует

$$\varepsilon' = \frac{1}{8} \frac{m^2 v^2}{m'} \left(\frac{l}{a} \right)^2. \quad (4a)$$

Таким образом мы получаем следующее выражение для коэффициента аккомодации

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon'} = 8 \frac{m'}{m} \frac{a}{l} \quad (4b)$$

или, так как

$$l = c \tau = c \frac{2b}{v'},$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon'} = 4 \frac{m'}{m} \frac{a}{b} \frac{v'}{c}. \quad (5)$$

Это выражение отличается от (1a) множителем $\frac{a}{b} \frac{v'}{c}$, который для средних значений v' при обычных температурах равен по порядку величины единице.

Отсюда следует, что формула (5) применима лишь в том случае, если масса падающей частицы m' значительно меньше, чем масса атомов, образующих рассматриваемое тело, или если скорость этой частицы v' весьма мала по сравнению со скоростью звука в этом теле (т. е. при очень низких температурах газа).

Если эти условия не выполнены, т. е. если потеря энергии при ударе $\Delta \varepsilon$ значительна, то изменение количества движения

ударяющей частицы при отскакивании должно быть меньше $2 m'v'$. В крайнем случае полной остановки ее на поверхности тела теряемое количество движения равно $m'v'$ (вместо максимального $2 m'v'$). Приравнявая его $mv \frac{l}{a}$ и комбинируя это равенство с формулой (4), получаем вместо (5)

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{m'}{m} \frac{v'}{c}$$

Но в рассматриваемом случае $\Delta \varepsilon = \varepsilon'$. Поэтому предыдущее равенство может иметь место лишь при том условии, что правая сторона его равна 1. Так как для выполнения этого условия нет никаких априорных оснований, то отсюда следует, что изложенная выше теория применима лишь в случае „слабых ударов“, связанных с относительно малой потерей энергии, т. е. при условии, что $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon'}$ мало по сравнению с 1.

§ 3. Объемная упругая модель

Мы перейдем теперь от одномерного случая к трехмерному, т. е. к падению газовой частицы на твердое тело с плоской поверхностью (рис. 2). Если попрежнему трактовать это тело как упругий континуум, то эффект, вызываемый ударом шарика, представляющего частицу газа (при нормальном падении последней), сводится к возникновению полусферической волны сжатия, которая за время удара распространится во все стороны на расстояние l . Мы будем принимать во внимание лишь продольное (радиальное) смещение частиц тела, т. е. фактически рассматривать последнее как жидкое, а не твердое¹⁾. При этом скорость смещения частиц вдоль радиуса-вектора r , образующего угол θ с направлением удара, может быть выражена как функция этого угла и расстояния r формулой

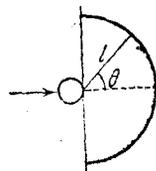


Рис. 2.

$$v = \frac{v_0}{r} \cos \theta, \tag{6}$$

где v_0 — некоторая постоянная.

Мы применим теперь законы сохранения количества движения и энергии к рассматриваемому полусферическому объему. Тогда как в одномерном случае число частиц, охваченных движением, равнялось $\frac{l}{a}$, в рассматриваемом случае оно равно

$$\frac{2\pi l^3}{3 a^3} = \frac{2\pi c^3}{3 a^3} \tau^3.$$

¹⁾ Учет тангенциальных смещений не представляет никаких принципиальных затруднений; однако ввиду приближенного характера наших вычислений он может быть опущен.

Мы имеем, следовательно (в предположении $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon$),

$$2m'v' = \frac{2\pi}{3} \frac{l^3}{a^3} \overline{mv \cos \theta}, \quad (7)$$

где $v \cos \theta$ — проекция радиальной скорости одной из частиц на направление удара, а $\overline{v \cos \theta}$ — ее среднее значение для всего полусферического объема, и

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\pi}{3} \frac{l^3}{a^3} \overline{mv^2} \quad (8)$$

[ср. формулы (3) и (4)].

Но согласно (6)

$$\overline{v \cos \theta} = v_0 \overline{\cos^2 \theta} \frac{\int_0^l 4\pi r dr}{\int_0^l 4\pi r^2 dr} = v_0 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{l} = \frac{v_0}{2l}$$

и

$$\overline{v^2} = v_0^2 \overline{\cos^2 \theta} \frac{\int_0^l 4\pi r dr}{\int_0^l 4\pi r^2 dr} = v_0^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{l^2} = \frac{v_0^2}{l^2}.$$

Таким образом

$$2m'v' = \frac{\pi}{3} \frac{l^3}{a^3} mv_0$$

и

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\pi}{3} \frac{l}{a^3} mv_0^2.$$

Из первого равенства находим

$$\varepsilon' = \frac{1}{2} m'v'^2 = \frac{1}{8m'} \frac{\pi^2 l^4}{9 a^6} m^2 v_0^2.$$

Отсюда следует

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon'} = 4 \frac{m'}{m} \cdot \frac{3 a^3}{\pi l^3} \quad (7a)$$

или, так как

$$l = c\tau = c \frac{2b}{v'},$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon'} = 4 \frac{m'}{m} \frac{3}{8\pi} \left(\frac{a}{b}\right)^3 \left(\frac{v'}{c}\right)^3. \quad (8a)$$

Это выражение сходно с тем, которое было получено выше для одномерного случая, и так же, как и последнее, применимо лишь при условии $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \ll 1$, т. е. либо при условии малости отношения $\frac{m'}{m}$, либо же при не слишком высоких температурах.

В случае максвелловского распределения скоростей между частицами газа при температуре T среднее значение отношения $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon'}$

оказывается пропорциональным $T^{\frac{5}{2}}$. Среднее значение энергии ΔE , отдаваемой газом за единицу времени твердому телу, если температура последнего равна абсолютному нулю, определяется формулой

$$\Delta E = \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon v' f(v') dv',$$

где $f(v') dv' = A e^{-\frac{m' v'^2}{kT}} dv'$ — число частиц (в единице объема), скорость которых в направлении, нормальном к поверхности, заключена в интервале между v' и $v' + dv'$.

С другой стороны, полная энергия, несомая этими частицами к поверхности тела, равна

$$\bar{E}' = \int_0^{\infty} \varepsilon' v' f(v') dv'.$$

Заметим, что на одну частицу это составляет

$$\bar{\varepsilon}' = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon' v' f(v') dv'}{\int_0^{\infty} v' f(v') dv'}$$

т. е.

$$\bar{\varepsilon}' = \frac{\frac{1}{2} m' \int_0^{\infty} e^{-\alpha v'^2} v'^3 dv'}{\int_0^{\infty} e^{-\alpha v'^2} v' dv'} = \frac{m'}{2\alpha},$$

где $\alpha = \frac{m'}{2kT}$, т. е.

$$\bar{\varepsilon}' = kT$$

(а не $2kT^1$).

Аналогичным образом для средней потери энергии на одну частицу газа получаем

$$\Delta \varepsilon' = \frac{P \int_0^{\infty} v'^6 f(v') dv'}{\int_0^{\infty} v' f(v') dv'} = P \frac{15}{8} \alpha^{-\frac{5}{2}} = Q (kT)^{\frac{3}{5}},$$

¹⁾ Значение $2kT$ получается, если исходить из распределения скоростей в трех измерениях. При этом $v' f'(v') dv'$ следует заменить

положив

$$v' = \sqrt{v_x'^2 + v_y'^2 + v_z'^2}$$

где согласно (8)

$$P = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{a}{b}\right)^3 \frac{m'^2}{mc^3}$$

и

$$Q = \frac{8}{15} P \left(\frac{2}{m'}\right)^{\frac{5}{2}}.$$

Коэффициент аккомодации определяется как предел отношения энергии, отдаваемой газом телу, когда температура последнего T_0 бесконечно близка к температуре газа, к разности энергий, приносимых частицами газа, и той, которую они уносили бы, приняв температуру тела. Исходя из того обстоятельства, что при $T = T_0$ энергия, отдаваемая частицами газа атомам твердого тела, должна равняться энергии, которую они получают со стороны последнего (в противном случае обмен энергии между газом и твердым телом привел бы к нарушению равенства их температур), иногда полагают, что энергия, получаемая газом от твердого тела при темпе-

ратуре T_0 , равна $Q(kT_0)^2$. В результате для коэффициента аккомодации при температуре $T \rightarrow T_0$ получается формула

$$\alpha = Q \lim_{T \rightarrow T_0} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}} - (kT_0)^{\frac{5}{2}}}{kT - kT_0} = \frac{5}{2} Q (kT)^{\frac{3}{2}}$$

или согласно определению Q

$$\alpha = \text{const} \left(\frac{a}{bc}\right)^3 \frac{1}{m \sqrt{m'}} (kT)^{\frac{3}{2}}, \quad (9)$$

где const — численный коэффициент.

Этот результат не может считаться строго установленным, так как он основывается на предположении (не формулируемом явным образом), что при неодинаковости температур газа и твердого тела обмен энергией между ними может быть вычислен путем вычитания друг от друга энергий $\Delta \epsilon'$, отнимаемых твердым телом при температуре 0 у газа с температурой T в одном случае и T_0 — в другом.

Это предположение нуждается, очевидно, в специальной проверке (см. ниже).

§ 4. Модель квазиупругого связанного атома (классическая теория)

Согласно формуле (7а) относительная потеря энергий ударяющей частицы тем больше, чем короче удар, т. е. чем меньше расстояние, на которое распространяется волна сжатия за время столкновения. При этом минимальным значением l является, очевидно, расстояние между соседними атомами a .

При тех скоростях v' , которые соответствуют обычным тем-

пературам ($v' \approx 10^5$ см/сек), эффективная длительность столкновения (удара) τ составляет примерно 10^{-13} сек; при этом дальность распространения волны сжатия l имеет порядок величины одного или нескольких межуатомных расстояний. При таких условиях замена твердого тела упругим континуумом представляется совершенно не допустимой.

Мы должны, следовательно, для улучшения предыдущей теории рассматривать твердое тело как решетку, образованную отдельными атомами. Так как, однако, эффективная дальность распространения волны сжатия при резком ударе (с малой эффективной длительностью) измеряется одним или несколькими атомными расстояниями, то представляется вполне допустимым, для упрощения расчетов в случае подобных ударов, заменить твердое тело одним лишь атомом, но не свободным, как в § 1, а квазиупруго связанным с некоторым положением равновесия, определяемым всеми остальными атомами (которые можно заменить одним неподвижным атомом с бесконечно большой массой). Мы приходим, таким образом, к модели гармонического осциллятора, которая уже была использована рядом авторов для полуклассических (Зинер) или последовательно квантово-механических (Зинер, Джонсон, Леннард-Джонс и др.) расчетов коэффициента аккомодации.

Впрочем, подобная модель была впервые введена еще Бором в 1915 г. для описания поведения связанных электронов при прохождении через атом быстрых наэлектризованных частиц. При этом Бор показал, что в том случае, когда эффективная длительность взаимодействия подобной частицы τ с рассматриваемым электроном мала по сравнению с периодом τ_0 его собственных колебаний, электрон можно считать совершенно свободным и рассчитывать отнимаемую им у пролетающей частицы энергию без учета связывающих его внутри атома сил, тогда как в противоположном случае ($\tau \gg 1$) его можно считать связанным бесконечно прочно и соответственно этому вовсе неспособным отнимать энергию у летящей мимо частицы.

В теории Бора эффективная длительность столкновения определялась формулой того же вида, как и в предыдущих параграфах, а именно $\tau = \frac{2b}{v'}$, где под b подразумевалось „прицельное расстояние“ (т. е. минимальное расстояние неотклоненной траектории частицы от электрона).

Мы покажем, прежде всего, что соображения Бора остаются справедливыми совершенно не зависимо от закона взаимодействия между ударяющей частицей (в интересующем нас случае частицей газа) и осциллятором, т. е. квазиупруго связанным атомом твердого тела, на который обрушивается удар. При этом удар мы будем считать лобовым, так же как в § 1 (рис. 3, где связь атома со всеми остальными заменена пружиной, связывающей его с неподвижной стенкой).



Рис. 3.

Предположим, что сила, с которой ударяющая частица действует на рассматриваемый атом, известна нам как функция времени $mF(t)$, отличная от нуля лишь в течение некоторого короткого времени τ . Уравнение движения этого атома может быть записано следующим образом:

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \omega_0^2 q = F(t), \quad (10)$$

где q обозначает смещение его из положения равновесия, а $\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau_0}$.

Для решения задачи разлагаем $F(t)$ в интеграл Фурье

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\omega}^0 e^{i\omega t} d\omega$$

и ищем q в виде

$$q(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} q_{\omega} d\omega,$$

где q_{ω} удовлетворяет уравнению

$$\dot{q}_{\omega} + \omega_0^2 q_{\omega} = F_{\omega}^0 e^{i\omega t}$$

при начальных условиях в момент $t=0$ („до столкновения“, т. е. тогда, когда сила $F(t)$ еще равна нулю): $q_{\omega} = 0$ и $\dot{q}_{\omega} = 0$.

Мы получаем при этом

$$q_{\omega} = \frac{F_{\omega}^0}{2\omega_0} \left[\frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{\omega + \omega_0} - \frac{e^{i\omega t} - e^{i\omega_0 t}}{\omega - \omega_0} \right] \quad (11)$$

и, далее,

$$q(t) = -\frac{e^{i\omega_0 t}}{2\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\omega}^0 \frac{e^{i(\omega - \omega_0)t} - 1}{\omega - \omega_0} d\omega + \\ + \frac{e^{-i\omega_0 t}}{2\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\omega}^0 \frac{e^{i(\omega + \omega_0)t} - 1}{\omega + \omega_0} d\omega.$$

Заменяя во втором интеграле ω через $-\omega$ и замечая, что ввиду вещественности $F(t)$, $F_{-\omega}^0$ равно F_{ω}^{0*} (т. е. равно комплексно сопряженному с F_{ω}^0), мы можем представить этот интеграл как величину, комплексно сопряженную с первым интегралом.

Так как, далее, множитель $\frac{e^{i(\omega - \omega_0)t} - 1}{\omega - \omega_0}$ в подынтегральной функции имеет резонансный характер, т. е. имеет резко выраженный,

максимум при $\omega = \omega_0$ и при достаточно больших значениях t , то в последнем случае можно положить

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\omega}^0 \frac{e^{i(\omega - \omega_0)t} - 1}{\omega - \omega_0} d\omega = \\ & = F_{\omega_0}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\xi t}}{\xi} d\xi \quad (\xi = \omega - \omega_0), \end{aligned}$$

т. е. вынести за знак интеграла резонансное значение F_{ω}^0 в точке $\omega = \omega_0$. Полагая, наконец, $e^{i\xi t} = \cos \xi t + i \sin \xi t$ и замечая, что ввиду нечетности $\frac{\cos \xi t}{\xi}$ как функции от ξ интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \xi t}{\xi} d\xi$ исчезает, получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\xi t}}{\xi} d\xi = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi t}{\xi} d(\xi t) = i\pi$$

и, следовательно,

$$q(t) = Ae^{i\omega_0 t} + A^* e^{-i\omega_0 t}, \quad (12)$$

где

$$A = -\frac{i\pi}{\omega_0} F_{\omega_0}^0. \quad (12a)$$

Следует помнить, что эти формулы справедливы не при любом значении t , но лишь при таких значениях t , при которых разность $\omega - \omega_0 = \frac{\varepsilon\pi}{t}$ (соответствующая обращению резонансного множителя в нуль) настолько мала, что различием значений $F_{\omega}^0 \Big|_{\omega = \omega_0 + \frac{2\pi}{T}}$ и $F_{\omega_0}^0$ можно пренебречь.

Таким образом формула (12) имеет асимптотический характер и оправдывается тем точнее, чем больше t . Она, следовательно, вполне пригодна для описания состояния осциллятора после окончания столкновения, т. е. обращения силы $F(t)$ в нуль. При этом у осциллятора сохраняется энергия $\Delta\varepsilon$, равная

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2} m\omega_0^2 q^2 + \frac{1}{2} m\dot{q}^2 = m\omega_0^2 \bar{q}^2 = 2m\omega_0^2 AA^*,$$

т. е.

$$\Delta\varepsilon = 2\pi^2 m |F_{\omega_0}^0|^2. \quad (13)$$

Мы применим эту формулу к случаю силы, зависимость которой от времени выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} & \text{при } t < t_1 \quad F = 0, \\ & \text{„ } t_1 < t < t_2 \quad F = \frac{f}{m} = \text{const}, \\ & \text{„ } t > t_2 \quad F = 0. \end{aligned}$$

Мы получаем при этом согласно общей формуле

$$F_{\omega_0}^0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i\omega_0 t} dt, \quad (14)$$

$$F_{\omega_0}^0 = \frac{f}{\pi m} \frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\omega_0}, \quad (14a)$$

где $\tau = t_2 - t_1$ — длительность столкновения.

Если эта длительность мала в сравнении с периодом колебаний $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$, т. е. если $\omega_0 \tau \ll 1$, то можно положить

$$F_{\omega_0}^0 = \frac{f\tau}{2\pi m},$$

что дает

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2} \frac{f^2 \tau^2}{m}.$$

Здесь $f\tau$ представляет собой импульс силы, с которой ударяющая частица действует на атом во время столкновения. Считая энергию $\Delta \epsilon$, полученную последним, малой в сравнении с начальной энергией частицы $\epsilon' = \frac{1}{2} m' v'^2$,

можно положить

$$f^2 \tau^2 = (2m'v')^2 = 8m'\epsilon',$$

откуда получаем окончательно

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon'} = \frac{4m'}{m}.$$

Эта формула в точности совпадает с формулой (1a) для энергии, отнимаемой свободным атомом.

Если, наоборот, длительность столкновения τ велика по сравнению с τ_0 , то можно положить

$$|F_{\omega_0}^0|^2 = \frac{f^2}{\pi^2 m^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\omega_0^2} = \frac{f^2}{2\pi^2 m^2 \omega_0^2},$$

что дает

$$\Delta \epsilon = \frac{f^2}{4m\omega_0^2} \approx 2 \frac{m'}{m} \epsilon' \frac{1}{\omega_0^2 \tau^2},$$

так что, при $\omega_0 \tau \gg 1$ относительная потеря энергии оказывается гораздо меньшей, чем в предыдущем случае [в отношении порядка $(\frac{\tau_0}{\tau})^2$].

Изложенные результаты позволяют вычислить значение коэффициента аккомодации при отскакивании частиц газа с температурой T от твердого тела с температурой 0 следующим приближенным образом.

Разделим частицы газа на две группы: „медленные“, для которых длительность столкновения $\tau = \frac{2b}{v}$, больше τ_0 , и „быстрые“, для которых она меньше τ_0 .

Энергией, отдаваемой медленными частицами, можно пренебречь а энергию, отдаваемую быстрыми, можно отождествить с той, которая соответствует отсутствию квазиупругой связи ударяемого атома, т. е. случаю свободного атома, рассмотренному в § 1. Среднее значение отдаваемой энергии, отнесенное к одной частице газа, выражается при этом формулой

$$\Delta \varepsilon = \frac{4 \frac{m'}{m} \int_{v_0'}^{\infty} v' f(v') dv'}{\int_0^{\infty} v' f(v') dv'}, \quad (15)$$

где v_0' — граничная скорость, соответствующая условию $\tau = \tau_0$, т. е.

$$v_0' = \frac{2b}{\tau_0}.$$

Замечая, что

$$\begin{aligned} \int_{v_0'}^{\infty} v^3 e^{-\alpha v^2} dv &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{v_0'}^{\infty} e^{-\alpha v^2} d(v^2) = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{e^{-\alpha v_0'^2}}{\alpha} = \frac{1 + \alpha v_0'^2}{2\alpha^2} e^{-\alpha v_0'^2}, \end{aligned}$$

получаем

$$\Delta \varepsilon = 2 \frac{m'^2}{m} \frac{1 + \alpha v_0'^2}{\alpha} e^{-\alpha v_0'^2}$$

или, так как $\alpha = \frac{m'}{2kT}$,

$$\Delta \varepsilon = 4 \frac{m'}{m} (kT + \varepsilon_0') e^{-\frac{\varepsilon_0'}{kT}}, \quad (16)$$

где

$$\varepsilon_0' = \frac{1}{2} m' v_0'^2 = \frac{2m'b^2}{\tau_0^2} \quad (16a)$$

кинетическая энергия, соответствующая граничной скорости (15a).

Вычисляя отсюда коэффициент аккомодации α при $T \rightarrow T_0$ по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta \varepsilon(T) - \Delta \varepsilon(T_0)}{kT - kT_0},$$

т. е.

$$\alpha = \frac{d\Delta \varepsilon(T)}{d(kT)}, \quad (17)$$

так же, как и в предыдущем параграфе, получаем

$$\alpha = 4 \frac{m'}{m} \left[1 + \frac{(kT + \varepsilon_0') \varepsilon_0'}{(kT)^2} \right] e^{-\frac{\varepsilon_0'}{kT}}. \quad (17a)$$

Заметим, что при $b = 5 \cdot 10^{-9}$ и $\tau_0 = 10^{-13}$, $v'_0 = 10^5$ см/сек, что соответствует энергии ϵ'_0 — порядка kT , при средних температурах.

Предыдущие формулы имеют смысл лишь при достаточной малости отношения $\frac{m'}{m}$, т. е. легкости частиц газа по сравнению с атомами твердого тела (это условие выполняется, например, при аккомодации водорода или гелия на металлах, см. ниже § 7). При m' , сравнимом или большем, чем m , отношение $\frac{m'}{m}$ должно быть заменено через $\frac{m'm}{(m+m')^2}$ [ср. формулу (1)]. Следует, однако, иметь в виду, что при $m' > m$ замена твердого тела одним квазиупруго связанным атомом является, строго говоря, недопустимой. В этом случае оказывается необходимым принять во внимание большее число атомов, тем большее, чем больше отношение $\frac{m'}{m}$. К этому вопросу мы еще вернемся ниже (§ 7). Предыдущая же теория может претендовать на согласие с опытом лишь при условии $\frac{m'}{m} \ll 1$.

§ 5. Квантовая теория квазиупруго связанного атома

Интересно отметить, что предыдущие результаты в точности совпадают с теми, к которым приводит квантово-механическая теория возмущения, испытываемого квазиупруго связанным атомом (гармоническим осциллятором) при действии на него заданной внешней силы $mF(t)$.

Такого рода силе соответствует потенциальная функция

$$U'(q) = -mF(t)q. \quad (18)$$

Движение, совершаемое осциллятором под влиянием этой возмущающей силы, описывается волновой функцией вида

$$\psi = \sum C_n(t) \psi_n(q, t),$$

где

$$\psi_n(q, t) = \varphi_n(q) e^{-i \frac{2\pi}{n} W_n t}$$

— нормированная волновая функция, описывающая невозмущенное движение осциллятора с энергией

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad \left(\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}\right).$$

Коэффициенты вероятности C_n определяются системой уравнений

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dC_n}{dt} = \sum U'_{np} C_p e^{i\omega_{np}t}, \quad (19)$$

где

$$U_{np} = \int q_n^* \varphi_p dq \quad (19a)$$

причем для краткости положено

$$q_{np} = \int q_n^* \varphi_p dq$$

и

$$\omega_{np} = 2\pi \frac{W_n - W_p}{h}$$

Предположим, что в начальный момент осциллятор находится в состоянии p , так что при $t=0$, $C_p = 1$, а все остальные $C_n = 0$. Система уравнений (19) сводится при этом, в первом приближении, к

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{dC_n}{dt} = U_{np} e^{i\omega_{np}t} \quad (n \neq p).$$

Подставляя сюда выражение (16a) и интегрируя по t в пределах от $t=0$ до $t=\infty$, получаем

$$C_n = -\frac{2\pi i}{h} m q_{np} \int_0^\infty F(t) e^{i\omega_{np}t} dt. \quad (20)$$

Стоящий в этой формуле интеграл представляет собой согласно (14) не что иное, как величину $2\pi F_{-\omega_{np}}^0 = 2\pi F_{\omega_{pn}}^0$, получающуюся при разложении $F(t)$ в интеграл Фурье.

Таким образом предыдущая формула может быть записана в виде

$$C_n = -\frac{4\pi^2}{h} i m q_{np} F_{\omega_{pn}}^0. \quad (20a)$$

Квадрат модуля этой величины

$$|C_n|^2 = \frac{16\pi^4}{h^2} m^2 |q_{np}|^2 |F_{\omega_{pn}}^0|^2 \quad (20b)$$

представляет собой вероятность того, что осциллятор под воздействием рассматриваемой силы перейдет из начального состояния p в состояние n .

Как известно из квантово-механической теории гармонического осциллятора, величина $(q_{pn})^2$ отлична от нуля лишь при $n = p + 1$ или $n = p - 1$, выражаясь формулой

$$|q_{n,p}|^2 = \frac{h}{4\pi m \omega_0} (p + 1)$$

в первом случае и

$$|q_{n,p}|^2 = \frac{h}{4\pi m \omega_0} p$$

во втором. Замечая, что при этом $\omega_{pn} = \pm \omega_0$, получаем

$$|C_{p\pm 1}|^2 = \frac{4\pi^3 m}{h \omega_0} |F_{\omega_0}^0|^2 \left(p + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right). \quad (21)$$

Энергия, которую обитасно квантовой теории получает в среднем осциллятор, равна, очевидно,

$$\overline{\Delta\varepsilon} = h\nu_0 (|C_{p+1}|^2 + |C_{p-1}|^2), \quad (21a)$$

т. е., следовательно,

$$\Delta\varepsilon = 2\pi^2 m |F_{\omega_0}^0|^2, \quad (21b)$$

что в точности совпадает с формулой (13) классической теории.

Квантово-механический вывод этой формулы показывает, между прочим, что энергия, приобретаемая осциллятором под действием заданной „ударной“ силы, не зависит от начального состояния осциллятора, т. е., следовательно, от температуры тела, которое им представляется.

Этот результат (который может быть, впрочем, легко получен и методами классической теории при усреднении по всем начальным фазам осциллятора) находится на первый взгляд в противоречии с тем обстоятельством, что при одинаковости температуры твердого тела и газа частицы последнего при столкновении с первым в среднем никакой энергии не теряют. Противоречие это объясняется тем, что в действительности сила $mF(t)$ не может считаться заданной и что результат взаимодействия между частицей газа и квазиупруго связанным атомом твердого тела определяется зависимостью силы mF не от времени, но от расстояния между ними (точнее, между их центрами) $x = q' - q$. Здесь q обозначает координату частицы, отсчитываемую от равновесного положения атома.

Обозначая потенциальную энергию их взаимодействия через $U(x)$ и считая смещение q атома из положения равновесия малым, можно разложить U в ряд по степеням q и положить в первом приближении

$$U(q' - q) = U(q') - qU'(q'), \quad (21')$$

где $U'(q') = f(q')$ — сила, испытываемая рассматриваемым атомом со стороны частицы газа при расстоянии q' между ними [ср. формулу (18)].

Энергия образуемой ими системы представляется в виде

$$K = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2m'} p'^2 + U(q' - q) + \frac{1}{2} m\omega_0^2 q^2, \quad (21'a)$$

где p и p' обозначают импульсы соответствующих частиц или, в квантовой механике, операторы $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$ и $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q'}$.

Подставляя сюда выражение (21), мы видим, что энергия K складывается из части

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 q^2, \quad (22)$$

характеризующей невозмущенное движение атома твердого тела, далее, из части

$$H' = \frac{1}{2m'} p'^2 + U(q'), \quad (22a)$$

определяющей движение газовой частицы при закреплённости этого атома в его положении равновесия, и, наконец, из величины

$$S = -qU'(q'), \quad (22b)$$

которую можно трактовать как энергию возмущения, обуславливающую обмен энергией между частицей газа и атомом твёрдого тела при столкновении их друг с другом.

§ 6. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ УПРУГО-СВЯЗАННОГО АТОМА И ГАЗОВОЙ ЧАСТИЦЫ

Метод, которым мы пользовались выше, может быть несколько уточнен, если определить зависимость q' , а тем самым, и $U'(q') = -mF(t)$ от времени путем интегрирования уравнения $H' = \epsilon' = \text{const}$. Мы не будем, однако, идти этим „полуклассическим“ путем, а рассмотрим интересный нас вопрос с последовательной квантово-механической точки зрения.

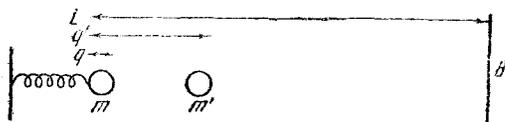


Рис. 4.

Предположим, что частица газа может удалиться от точки $q' = 0$

(т. е. от положения равновесия атома твёрдого тела) лишь на конечное расстояние L , пройдя которое она отбрасывается обратно абсолютно твёрдой стенкой B (рис. 4).

Перемещение ее в противоположную сторону, т. е. в сторону отрицательных значений q' , ограничивается практически весьма малой величиной, зависящей от вида потенциальной функции $U(q' - q)$ или $U(q')$ при $q = 0$, т. е. при невозмущенном движении частицы, соответствующем равновесному положению атома.

Заметим, что в случае потенциальной функции вида $U = Ae^{-aq'} = Ae^{-\frac{q'}{b}}$, q' может измениться теоретически до $-\infty$; однако при этом потенциальная энергия возрастает столь быстро, что практически достижимыми являются лишь очень маленькие отрицательные значения q' (порядка $-b$).

Невозмущенное движение частицы (при $q = 0$) определяется квантово-механическим уравнением

$$H'\varphi' = \epsilon' \cdot \varphi' \quad (23)$$

с дискретным спектром ϵ' , который приближается к непрерывному по мере увеличения расстояния L . Считая последнее достаточно большим, мы можем определить квантованные значения энергии ϵ' той же формулой

$$\epsilon' = \epsilon'_{n'} = \frac{h^2 n'^2}{8m'L^2}, \quad (23a)$$

которая соответствует свободному движению частицы между двумя абсолютно твердыми стенками, отстоящими друг от друга на расстоянии L .

Описывающие подобное движение волновые функции, обращающиеся в нуль при $q' = 0$ и $q' = L$, имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_{n'}'(q', t) &= \varphi_{n'}'(q') e^{-\frac{i2\pi\epsilon_{n'}'t}{h}} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n' q'}{L} e^{-\frac{i2\pi\epsilon_{n'}'t}{h}} \end{aligned} \quad (23b)$$

причем нормировочный множитель выбран таким образом, чтобы

$$\int_0^L \varphi_{n'}'^2 dq' = 1.$$

Следует отметить, что в то время, как формула (23a) является вполне достаточным приближением для истинных значений энергии, определяемых уравнением (23), выражение (23b) для волновых функций не может считаться достаточно точным, так как именно та область, примыкающая к точке $q' = 0$, где эти функции наиболее отклоняются от собственных функций уравнения (23), является наиболее существенной при вычислении матричных элементов энергии возмущения (22), которыми определяется вероятность различных процессов перехода в рассматриваемой нами системе.

Тем не менее, для упрощения вычислений, которые все равно не могут претендовать на большую точность¹⁾, мы будем в дальнейшем пользоваться приближенными функциями (23b).

Исходное состояние нашей системы (до удара) обозначим квантовыми числами p (осциллятор) и p' (газовая частица). Вероятность нахождения ее в момент $t > 0$ в состоянии n, n' равна квадрату модуля коэффициента $C_{n, n'}(t)$, определяемого в первом приближении уравнением

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dt} C_{n, n'} = S_{n, n'; p, p'} e^{i \frac{2\pi}{h} (\epsilon_n + \epsilon_{n'} - \epsilon_p - \epsilon_{p'}) t}, \quad (24)$$

где

$$S_{nn'; pp'} = \int \int \varphi_n^* \varphi_{n'}^* S_{pp'} \varphi_p \varphi_{p'} dq dq' = -q_{np} U_{n'p'}. \quad (24a)$$

Здесь $q_{np} = \int q \varphi_n^* \varphi_p dq$ — матричный элемент координаты квазиупруго связанного атома (ср. § 5), а $U_{n'p'}$ — матричный элемент силы, испытываемой им в положении равновесия со стороны ударяющей частицы.

¹⁾ Поскольку твердое тело заменяется одним атомом, а при разложении $U(q' - q)$ в ряд сохраняется лишь член первого порядка относительно q .

Интегрируя предыдущее уравнение при условии $C_{nn'} = 0$ при $t = 0$ и составляя квадрат модуля коэффициента C , получаем

$$|C_{nn'}|^2 = \frac{4\pi^2}{h^2} |S_{nn'; pp'}|^2 \frac{\sin^2 \frac{\Delta\omega_{nn'} t}{2}}{\left(\frac{\Delta\omega_{nn'}}{2}\right)^2}, \quad (25)$$

где для краткости положено

$$\Delta\omega_{nn'} = \frac{2\pi}{h} (\varepsilon_n + \varepsilon_{n'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'}). \quad (25a)$$

Существенное значение имеют лишь такие (резонансные) переходы, для которых эта величина близка к нулю.

При этом каждому допустимому значению n ($= p \pm 1$)¹⁾ соответствует при $L \rightarrow \infty$ почти непрерывная последовательность значений квантового числа n' , приближенно удовлетворяющих условию резонанса (или сохранения энергии) $\Delta\omega_{nn'} = 0$. Вероятность перехода $p \rightarrow p \pm 1$ при заданном значении n' выражается, следовательно, суммой значений $|C_{nn'}|^2$ для всех значений n' , близких к резонансному. Согласно [23a] число подобных значений (т. е. стационарных состояний частицы газа) в интервале энергии между ε' и $\varepsilon' + d\varepsilon'$ равно

$$dn' = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m'}{\varepsilon'}} d\varepsilon'$$

или, так как $d\Delta\omega_{nn'} = \frac{2\pi}{n} d\varepsilon'$,

$$dn' = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2m'}{\varepsilon'}} d\Delta\omega_{nn'}.$$

Заменяя сумму интегралом, получаем, следовательно,

$$\int |C_{nn'}|^2 dn' = \frac{2\pi L}{h^2} \int |S_{nn'; pp'}|^2 \frac{\sin^2 \frac{2\Delta\omega_{nn'} t}{2}}{\left(\frac{\Delta\omega_{nn'}}{2}\right)^2} \sqrt{\frac{2m'}{\varepsilon'}} d\Delta\omega_{nn'}.$$

Интегрирование распространяется на интервал значений $\Delta\omega_{nn'}$ с весьма малой шириной порядка $\frac{\pi}{t}$. Без заметной ошибки его можно раздвинуть до $\pm \infty$, вынеся за знак интеграла значение медленно меняющихся множителей $(S^0)^2$ и $\sqrt{\frac{2m'}{\varepsilon'}}$ в точке максимума резонансного множителя, т. е. при $\varepsilon' = \varepsilon'_0 = \varepsilon_p + \varepsilon_{p'} - \varepsilon_n$. Замечая, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi t}{\xi^2} d\xi = t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi t}{(\xi t)^2} d(\xi t) = \pi t,$$

1) При других значениях матричных элемент исчезает.

находим для вероятности рассматриваемого перехода за промежуток времени t выражение

$$\int |C_{nn'}|^2 dn' = \frac{2\pi^2}{h^2} \sqrt{\frac{2m'}{\varepsilon_0'}} L |S_{nn'; pp'}|^2 t.$$

За это время газовая частица должна столкнуться с осциллятором $\frac{V_{p'} t}{2L}$ раза, где $V_{p'} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0' p'}{m'}}$ — ее начальная скорость. Разделяя предыдущее выражение на эту величину, мы получим вероятность рассматриваемого перехода при одном столкновении

$$\Gamma_{np}(\varepsilon_{p'}) = \frac{4\pi^2}{h^2} L^2 \frac{m'}{\varepsilon_{n'} \varepsilon_{p'}} |S_{nn'; pp'}|^2 \quad (26)$$

(индекс 0 при n' мы для краткости опустим).

Это выражение представляется, на первый взгляд, зависящим от L , что, очевидно, не имело бы физического смысла. Нетрудно, однако, убедиться, что величина $|S|^2$ обратно пропорциональна L^2 , так что этот множитель фактически сокращается.

Согласно формуле (24а) этот вопрос сводится к рассмотрению матричного элемента

$$U'_{n'p'} = \int U'(q') \varphi_{n'}^* \varphi_{p'} dq'.$$

Каково бы ни было точное выражение функций ψ' , они, так же как и приближенные функции (23b), должны быть обратно пропорциональны $\frac{1}{\sqrt{L}}$ для того, чтобы условие нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi'|^2 dq' = 1$ соблюдалось при $L' \rightarrow \infty$. Полагая

$$\varphi_{n'} = \frac{\psi_n}{\sqrt{L}},$$

где функции ψ сохраняют конечное значение при $L \rightarrow \infty$, получаем

$$U'_{n'p'} = \frac{1}{L} \int U' \psi_{n'}^* \psi_{p'} dq' = \frac{1}{L} \bar{U}'_{n'p'}$$

и, следовательно,

$$S_{nn'; pp'} = q_{np} \bar{U}'_{n'p'} L^{-2}. \quad (26a)$$

Таким образом окончательно находим

$$\begin{aligned} \Gamma_{np}(\varepsilon_{p'}) &= \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{m'}{\varepsilon_{p'} \varepsilon_{n'}} |q_{np}|^2 \cdot |U'_{n'p'}|^2 = \\ &= \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{1}{v'^2} |q_{np}|^2 \cdot |\bar{U}'_{n'p'}|^2, \end{aligned} \quad (26b)$$

где $v' = \sqrt{\varepsilon'_{n'} \varepsilon'_{p'}}$ — среднее геометрическое значение скорости газовой частицы до и после удара.

Это выражение, как нетрудно убедиться, весьма близко к выражению (20b), выведенному в предположении, что упруго связанная частица испытывает со стороны падающей силы $mF(t)$, заданным образом изменяющуюся со временем. В самом деле, так как по условию $mF(t) = U'(q')$, где q' следует трактовать как заданную функцию времени, то

$$2\pi mF_{\omega_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} U'(q') e^{-i\omega_0 t} dt.$$

Полагая здесь $dt = \frac{dq'}{v'}$ и считая скорость постоянной на каждом из двух этапов столкновения ($v' = v_{p'}$ до столкновения, $v' = v_{n'}$ — после столкновения), получаем

$$2\pi mF_{\omega_0} = \int_{-\infty}^0 U'(q') e^{-\frac{i\omega_0 q'}{v_{p'}}} \frac{dq'}{v_{p'}} + \int_0^{\infty} U'(q') e^{-\frac{i\omega_0 q'}{v_{n'}}} \frac{dq'}{v_{n'}}$$

или приближенно

$$2\pi mF_{\omega_0} = 2 \int_0^{\infty} U'(q') e^{-\frac{i\omega_0 q'}{v'}} \frac{dq'}{v'},$$

где v' — некоторая скорость, средняя между $v_{p'}$ и $v_{n'}$, например, уже выведенная выше „средняя геометрическая“ скорость $\sqrt{v_{p'} v_{n'}}$.

Таким образом формулы (20) и (26) отличаются друг от друга только тем, что выражению

$$2 \int_0^{\infty} U'(q') e^{-\frac{i\omega_0 q'}{v'}} \frac{dq'}{v'} \quad (27)$$

в первой из них соответствует выражение

$$\sqrt{2} \frac{1}{v'} \int_0^{\infty} U'(q') \varphi_{n'}^* \varphi_{p'} dq' \quad (27a)$$

во втором.

Полагая здесь

$$\varphi_{n'} = \sqrt{2} \sin \frac{\pi n' q'}{L'}$$

согласно (23) и заменяя $\sin x$ посредством $\frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$, мы можем представить (27a) в виде суммы четырех членов, содержащих экспоненциальные множители с показателями $\pm \frac{\pi(n'+p')}{L} q'$ и $\pm \frac{\pi(n'-p')}{L} q'$. Первыми двумя членами ввиду быстро осциллирующего характера

соответствующих множителей можно пренебречь, тогда как вторые два дают

$$+ \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{v'} \left\{ \int_0^{\infty} U'(q') e^{\frac{i\pi}{L}(n'-p')q'} dq' + \int_0^{\infty} U'(q') e^{-\frac{i\pi}{L}(n'-p')q'} dq' \right\}$$

В случае малости разности $(n' - p')$ по сравнению с n' и p' , т. е. относительно малого изменения энергии падающей частицы при ударе, можно положить согласно (23а)

$$\begin{aligned} \varepsilon'_n - \varepsilon'_{p'} &= \frac{\hbar^2}{8m'L^2} (n' + p')(n' - p') \cong \frac{\hbar}{4m'L} \frac{\hbar p'}{L} (n' - p') \approx \\ &\approx \frac{\hbar}{4m'L} \frac{\hbar n'}{L} (n' - p') \end{aligned}$$

или, так как $\frac{\hbar p'}{2L} = m'v'_{p'}$ и $\frac{\hbar n'}{2L} = m'v'_{n'}$,

$$\varepsilon'_n - \varepsilon'_{p'} = \frac{\hbar}{2L} \bar{v}' (n' - p').$$

Заменяя здесь $\varepsilon'_n - \varepsilon'_{p'}$ посредством $-\frac{\hbar\omega_0}{2\pi}$, получаем

$$\frac{\Pi}{L} (n' - p') = -\frac{\omega_0}{v'}.$$

Отсюда видно, что выражение (27а) практически совпадает с вещественной частью выражения (27).

Не останавливаясь на дальнейших деталях, мы убеждаемся, таким образом, что в рассматриваемом приближении последовательная квантовая теория столкновения газовой частицы с гармоническим осциллятором, заменяющим твердое тело, приводит к таким же результатам, как и „полуклассическая“ теория предыдущего параграфа, где движение газовой частицы описывалось классическим образом.

Существенное отличие между обеими теориями заключается лишь в том, что в то время как первая приводит к вероятному увеличению энергии осциллятора при столкновении [согласно формуле (21а)], вторая допускает наряду с увеличением и вероятное уменьшение энергии осциллятора, в зависимости от соотношения между его начальной энергией и начальной энергией газовой частицы.

Для определения среднего значения энергии $\bar{\Delta\varepsilon}$, отдаваемой газовой частицей осциллятору или, наоборот, отнимаемой ею у последнего (в случае $\bar{\Delta\varepsilon} < 0$) при столкновении, необходимо помножить выражение (26b) на $\varepsilon_n - \varepsilon_{p'}$, просуммировать по n и усреднить по всем начальным состояниям обеих частиц. При этом вероятность того, что энергия осциллятора до столкновения равна

$\varepsilon_p = p\hbar v_0$, пропорциональна выражению $e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT_0}}$, где T_0 — температура твердого тела, а вероятность того, что энергия падающей ча-

стицы, соответствующая продольной слагающей ее скорости (по направлению к осциллятору), равна ε'_p , — выражению $e^{-\frac{\varepsilon'_p}{kT}}$, где T — температура газа. Учитывая то обстоятельство, что число частиц газа, падающих на площадку, перпендикулярную направлению их движения в единицу времени с данной скоростью v' , пропорционально этой скорости, мы для вероятности столкновения с частицей, энергия которой заключена в промежутке между ε' и $\varepsilon' + d\varepsilon'$, получаем выражение

$$\text{const } e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} v' dv' \sim \text{const } e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'$$

(ср. конец § 3).

Суммирование произведения $(\varepsilon_n - \varepsilon_p) \Gamma_{np}$ по n дает

$$\begin{aligned} \sum_n (\varepsilon_n - \varepsilon_p) \Gamma_{np}(\varepsilon') &= \frac{h\omega_0}{2\pi} (\Gamma_{p+1,p} - \Gamma_{p-1,p}) = \\ &= \frac{h\omega_0}{2\pi} \cdot \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{hm'}{4\pi m\omega_0} \left[(p+1) V\left(\varepsilon' - \frac{h\omega_0}{2\pi}, \varepsilon'\right) - pV\left(\varepsilon' + \frac{h\omega_0}{2\pi}, \varepsilon'\right) \right] \end{aligned}$$

где $V\left(\varepsilon' \mp \frac{h\omega_0}{2\pi}, \varepsilon'\right)$ значение $\frac{|U_{n'p'}|^2}{V_{\varepsilon'n'} \varepsilon' p'}$ соответственно в случае отдачи энергии $\frac{h\omega_0}{2\pi}$ газовой частицей осциллятору или получения ей этой энергии от последнего. Пользуясь приближенными функциями (23) и заменяя в них $\frac{n'}{L}$ посредством $\frac{\sqrt{8m'\varepsilon'}}{h}$, согласно (23а) имеем

$$\begin{aligned} V\left(\varepsilon' \mp \frac{h\omega_0}{2\pi}, \varepsilon'\right) &= \\ &= \frac{2}{V\left(\varepsilon' \mp \frac{h\omega_0}{2\pi}, \varepsilon'\right)} \left| \int U'(q') \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m'\left(\varepsilon' \mp \frac{h\omega_0}{2\pi}\right)} \times \right. \\ &\quad \left. \times q' \sin \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m'\varepsilon'} q' dq' \right|^2. \end{aligned}$$

Среднее значение энергии, отдаваемой газовой частицей твердому телу, вычисляется при этом по формуле

$$\Delta\varepsilon = \frac{m'}{2m} \left[(p+1) V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') - p' V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') \right], \quad (29)$$

где

$$p = \frac{\sum_0^{\infty} p e^{-p \frac{h\nu_0}{kT_0}}}{\sum_0^{\infty} e^{-p \frac{h\nu_0}{kT_0}}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_0}{kT_0}} - 1},$$

$$\overline{p+1} = \frac{\sum_0^{\infty} (p+1) e^{-p \frac{h\nu_0}{kT_0}}}{\sum_0^{\infty} e^{-p \frac{h\nu_0}{kT_0}}} = \overline{p+1} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT_0}}},$$

$$V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') = \frac{\int_0^{\infty} V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'}$$

$$= kT \int_{h\nu_0}^{\infty} V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon',$$

$$V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') = kT \int_0^{\infty} V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'.$$

На фактическом вычислении этих выражений мы не будем останавливаться. Отметим лишь, что при $T = T_0$ среднее значение $\Delta\varepsilon$ обращается тождественно в нуль. В самом деле, мы имеем при этом

$$\Delta\varepsilon = \frac{m'}{2m} \frac{kT}{\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}} \left[e^{\frac{h\nu_0}{kT}} \int_{h\nu_0}^{\infty} V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon' - \int_0^{\infty} V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon' \right].$$

Ввиду симметрии функции $V(\varepsilon'', \varepsilon')$ по отношению к обоим переменным ε' и $\varepsilon'' = \varepsilon' - h\nu_0$ имеем

$$e^{\frac{h\nu_0}{kT}} \int_{h\nu_0}^{\infty} V(\varepsilon'', \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon' = \int_0^{\infty} V(\varepsilon'', \varepsilon'' + h\nu_0) e^{-\frac{\varepsilon''}{kT}} d\varepsilon'' = \\ = \int_0^{\infty} V(\varepsilon'' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon',$$

откуда следует, что $\overline{\Delta\varepsilon'} = 0$ в случае $T = T_0$.

При $T \neq T_0$ можно положить

$$e^{\frac{h\nu_0}{kT_0}} \int_{h\nu_0}^{\infty} V(\varepsilon' - h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon' = \\ = e^{\frac{h\nu_0}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \int_0^{\infty} V(\varepsilon'' + h\nu_0, \varepsilon'') e^{-\frac{\varepsilon''}{kT}} d\varepsilon''$$

и соответственно этому переписать формулу (29) в виде

$$\bar{\Delta\varepsilon} = \frac{m'}{2m} \frac{kT}{e^{\frac{h\nu_0}{kT_0} - 1}} \int_0^\infty V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon' \left[e^{\frac{h\nu_0}{kT} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} - 1 \right]. \quad (29a)$$

Отсюда следует, что в пределе при $T \rightarrow T_0$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\Delta\varepsilon}}{k(T - T_0)} &= \frac{d\bar{\varepsilon}}{kdT} = \\ &= \frac{m'}{2m} \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT} - 1}} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \int_0^\infty V(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'. \quad (29b) \end{aligned}$$

Этой формулой и определяется коэффициент аккомодации (ср. § 3). Заметим, что выражение

$$\varepsilon = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT} - 1}}$$

представляет собой не что иное, как среднюю энергию теплового движения квазиупруго связанного атома (заменяющего твердое тело). При высоких температурах ($kT \gg h\nu_0$) оно сводится к классическому выражению kT , сокращаясь с множителем kT в знаменателе (29b). В этом случае зависимость коэффициента аккомодации от температуры определяется полностью интегральным множителем

$$\int_0^\infty v(\varepsilon' + h\nu_0, \varepsilon') e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} d\varepsilon'$$

и имеет слабо выраженный характер. В случае же низких температур ($kT \ll h\nu_0$) коэффициент аккомодации быстро убывает с понижением температуры, причем это убывание определяется, главным образом, прединтегральным множителем $\frac{\varepsilon}{kT}$.

Эти результаты находятся в хорошем согласии с опытными данными Ричардса о коэффициенте аккомодации водорода и гелия на поверхности различных металлических тел (см. следующий параграф).

§ 7. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОЙ И ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Изложенная выше теория может претендовать на приближенное описание действительности лишь в том случае, когда $m' \ll m$, т. е. в случае столкновения частиц легкого газа, например, водорода или гелия, с твердым телом, состоящим из значительно более тяжелых частиц.

Если это условие не выполнено, замена твердого тела одним квазиупруго связанным атомом является недопустимой. Лучшие ре-

зультаты дает в этом случае линейная модель твердого тела, т. е. цепочка, образованная совокупностью равноотстоящих атомов, которую мы уже рассматривали в § 3, пользуясь методами классической механики. Впрочем, применение квантовой механики осложняется в случае бесконечной цепочки. Мы заменим поэтому рассматриваемое тело цепочкой из конечного числа $N + 1$ атомов, причем последний атом будем считать закрепленным неподвижно (при $N \gg 1$ это обстоятельство с физической точки зрения не играет никакой роли).

Движение подобной цепочки может быть представлено как суперпозиция стоячих волн с пучностью на одном конце и узлом на другом. Приписывая закрепленному атому номер $r = 0$, а крайнему атому цепочки — номер $r = N$ и трактуя цепочку как практически непрерывный стержень длины $L = N \cdot a$, мы можем представить смещение атомов в одном из нормальных колебаний формулой

$$q_{rs} = \xi_s \sin \frac{2\pi ar}{\lambda_s}, \quad (30)$$

где $s = 1, 2, \dots$ — номер колебания,

$$\lambda_s = \frac{4L}{2s - 1} \quad (30a)$$

— соответствующая длина волны (в основном колебании $s = 1$ последняя должна быть в 4 раза больше длины стержня, т. е. расстояния от узла до пучности), а ξ_s — s -я нормальная координата. В случае свободных колебаний

$$\xi_s = A_s \cos(2\pi\nu_s t + \varphi_s),$$

где A_s — амплитуда и $\nu_s = \frac{c}{\lambda_s}$ — частота колебаний (c — скорость их распространения). При учете дискретной структуры цепочки эта формула применима лишь в области сравнительно длинных волн; при этом максимальное значение s равно N (т. е. числу степеней свободы).

В общем случае свободных колебаний цепочки смещение крайнего (N -го) атома может быть представлено суммой выражений (30).

Замечая, что $\frac{Na}{\lambda_{s1}} = \frac{L}{\lambda_s} = \frac{2s-1}{4}$, получаем

$$q_0 = \sum_{s=1}^n \sin \frac{\pi}{2} (2s - 1) \xi_s$$

или, так как $\sin \frac{\pi}{2} (2s - 1) = \sin \left(\pi s - \frac{\pi}{2} \right) = -\cos \pi s = 1$ при s нечетном и равно -1 при s четном,

$$q_0 = \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \dots \quad (31)$$

В квантово-механической теории свободных колебаний цепочки нормальные координаты ξ_s следует рассматривать не как гармони-

ческие функции времени, но как аргументы волновых функций $\psi_s(\xi_s)$, характеризующих вероятность тех или иных значений ξ_s и определяемых волновыми уравнениями вида

$$\left(\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} + \frac{1}{2} M \omega_s^2 \xi_s^2\right) \psi_s = W_s \psi_s,$$

где $\omega_s = 2\pi\nu_s$, а M —коэффициент, имеющий размерность массы.

Квантовая теория колебаний цепочки, обусловленных ударом о нее газовой частицы, может быть построена как теория переходов между свободными колебаниями, обусловленных уже рассмотренной выше возмущающей функцией

$$S = -q_0 U(q'). \quad (31a)$$

Подставляя сюда значение q_0 из (31), получаем для энергии возмущения сумму значений, соответствующих различным нормальным координатам, т. е. различным гармоническим осцилляторам, совокупности которых эквивалентна рассматриваемая цепочка.

Таким образом мы фактически возвращаемся к уже решенной нами задаче для отдельного гармонического осциллятора, каковым является единственный квазиупруго связанный атом. Разница заключается лишь в том, что для оценки средней энергии, отдаваемой газовой частицей твердому телу, мы должны теперь учесть N различных возможностей, соответствующих приобретению этой энергии одним из N осцилляторов, в виде соответствующего кванта $h\nu_s$. Введенное выше квантовое число p , характеризующее начальное состояние осциллятора, должно теперь быть заменено совокупностью N чисел P_s , причем в конечном состоянии тела только одно из N чисел p_s может отличаться от p (и при этом попрежнему лишь на ± 1).

Вероятность того, что готовая частица при столкновении с твердым телом обменяется энергией именно с s -м осциллятором, может быть вычислена совершенно таким же образом, как и прежде, т. е. по формуле (26 б) (с заменой q на ξ_s). Обозначая ее через $\Gamma_{n_s p_s}^{n_s p_s}(s')$, мы можем вычислить среднее значение энергии, отдаваемой твердому телу $\Delta\varepsilon$, путем суммирования выражений (29а), в которых ν_0 заменено ν_s , $p - p_s$ и $m - M$. Ввиду того что при больших значениях N соседние значения частот ν_s лежат весьма близко друг к другу, суммирование по s можно заменить интегрированием по ν , учтя при этом, что число ds колебаний с частотами в интервале между ν и $\nu + d\nu$ согласно $\nu_s = \frac{c}{\lambda_s} = \frac{c(2s+1)}{4L}$ равно

$$ds = \frac{2L}{c} d\nu$$

и что $\nu_{\min} \approx 0$, а $\nu_{\max} \approx \frac{c}{2a}$.

Аналогичным образом квантовая теория может быть распространена и на трехмерную модель, отвечающую реальному твердому телу. В этом случае число продольных колебаний, частота которых

заключена в интервале ν и $\nu + d\nu$, выражается, как известно, формулой

$$ds = \frac{4\pi\nu}{c^3} \nu^2 d\nu,$$

где ν — объем тела.

Для коэффициента аккомодации при низких температурах получается выражение того же вида

$$\alpha = \text{const} \frac{\epsilon}{kT},$$

как и в случае одного осциллятора (если пренебречь зависимостью интегрального множителя от частоты), где, однако, ϵ обозначает среднее значение энергии $\frac{h\nu}{h\nu}$ для всех частот от $\nu_s = 0$ до $\nu_s =$

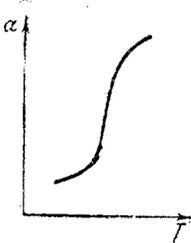


Рис. 5.

$= \nu_{\text{max}} = \frac{k\theta}{h}$ («характеристическая температура»

Дебая). Это среднее значение при $T \ll \theta$, как известно, прямо пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. Таким образом коэффициент аккомодации в области низких температур оказывается приблизительно пропорциональным T^3 , подобно теплоемкости твердых тел. Экспериментальные кривые Ричардса для коэффициента аккомодации водорода и гелия на металлах в самом

деле напоминают кривые теплоемкости твердых тел (рис. 5). На дальнейшем развитии этого вопроса мы не будем останавливаться и рассмотрим некоторые другие поправки, в которых нуждается изложенная выше теория.

§ 8. Дальнейшие исправления и видоизменения теории аккомодации

Поправки эти могут быть сведены к следующим главным пунктам, имеющим особенное значение в случае энергичных ударов:

1. Учет нелинейных членов в выражении сил взаимодействия между атомами твердого тела как функций от их относительных смещений. Эти нелинейные члены, пропорциональные квадратам и более высоким степеням относительных смещений соседних атомов ($q_{r+1} - q_r$), обуславливают, как известно, релаксационные явления в твердых телах, выражающиеся в переходе энергии от одних нормальных координат («осцилляторов») к другим и, в частности, переход механической энергии в тепловую («затухание» звуковых волн, тепловое сопротивление). При отскокивании мячика от поверхности земли, энергия мячика уменьшается не только вследствие того, что часть ее распространяется внутрь земли в виде упругой волны, но также за счет нагревания поверхности земли и мячика во время их соприкосновения друг с другом (нагревание это может, впрочем, иметь вто-

ричный характер, являясь следствием частичного превращения энергии упругих колебаний, вызванных ударом, в теплоту, т. е. энергию несравненно более быстрых колебаний, из которых составляется тепловое движение в твердых телах).

В наших расчетах мы совершенно не учитывали этого теплового эффекта. В ряде работ, относящихся преимущественно к вопросу об электронной эмиссии и о катодном распылении при ударе быстрых положительных ионов о катод разрядной трубки (Капица, Моргулис и др.), тепловой эффект, напротив, поставлен во главу угла, и различные вторичные явления, обусловленные ударом иона, выводятся из того — локального и кратковременного разогревания, которое этим ударом вызывается. Вместо уравнений теории упругости при этом пользуются уравнениями теплопроводности, считая, что практически вся кинетическая энергия иона превращается в теплоту. Тем самым вопрос о коэффициенте аккомодации просто-напросто снимается. Действительно, в случае газовых частиц (ионов), обладающих энергией порядка нескольких сот или тысяч вольт, т. е. превышающих в десятки и сотни тысяч раз энергию тепловых колебаний, понятие коэффициента аккомодации в точном его значении ($T \rightarrow T_0$) не имеет смысла. Это обстоятельство не снимает, впрочем, вопроса о среднем значении энергии $\Delta\epsilon$, отдаваемой при ударе ионом поверхности катода. Однако сколько-нибудь удовлетворительное решение этого вопроса невозможно без учета нелинейной части межатомных сил и связанных с ней релаксационных эффектов.

2. Учет нелинейных членов в выражении энергии взаимодействия между газовой частицей и крайним (поверхностным) атомом твердого тела. В квантовой теории двух предыдущих параграфов мы ограничились членом первого порядка при разложении энергии взаимодействия газовой частицы с ударяемым ею атомом по степеням смещения последнего q (или q_0), т. е. положили

$$U(q' - q) = U(q') - qU'(q').$$

В случае „сильных“ ударов, необходимо учесть члены высшего порядка в этом разложении, т. е. определить энергию возмущения формулой

$$S = -qU'(q') - \frac{q^2}{2}U''(q') - \frac{q^3}{6}U'''(q') - \dots$$

Если при этом твердое тело заменить одним связанным квазупруго атомом, то наряду с рассмотренными выше процессами, связанными с получением или отдачей им одного колебательного кванта, оказывается необходимым принять во внимание удары, при которых его энергия меняется на 2,3 и более квантов. Вероятность этих процессов определяется матричными элементами членов соответствующего порядка в предыдущем выражении для S и, как нетрудно убедиться, быстро убывает с увеличением „порядка“, если

энергия падающей частицы мала, достигая в противном случае значительной величины.

При замене твердого тела совокупностью большого числа гармонических осцилляторов с различными частотами ν_1 (линейная и объемная модель) членам второго порядка соответствуют, вообще говоря, удары, при которых газовая частица отдает энергию сразу двум осцилляторам—каждому по одному кванту, или же получает энергию от двух из них, или, наконец, одному из них отдает энергию, а от другого получает; вместо того чтобы отдавать (или приобретать) по одному кванту двум разным осцилляторам, она может, впрочем, отдать (или приобрести) сразу два кванта у одного из них.

Следует, впрочем, иметь в виду, что при учете квадратичных членов в выражении для S необходимо, оставаясь последовательным, учитывать также нелинейные члены в выражении сил взаимодействия между атомами твердого тела, что исключает возможность заменить последнее квазиупруго связанным атомом или системой гармонических осцилляторов.

3. Переходы второго и высших порядков. Квантовая теория двух предыдущих параграфов является приближенной не только в том отношении, что она ограничивается членами первого порядка в выражении S и в выражении сил взаимодействия между атомами твердого тела. Она является приближенной еще в том отношении, что ограничивается первым приближением при решении задачи теории возмущений, т. е. рассматривает лишь „простые“ или непосредственные переходы системы газовая частица плюс твердое тело из исходного состояния (p, p') в конечное (n, n') ¹⁾. Решая ту же задачу во втором приближении, мы получили бы наряду с простыми переходами $p, n' \rightarrow n, n'$ двойные переходы через различные промежуточные этапы m, m' , т. е. переходы вида

$$p_1 p' \rightarrow m, m' \rightarrow n, n';$$

вероятность которых пропорциональна выражению

$$\left| \sum_{m, m'} \frac{S_{pp', mm'} S_{mm', nn'}}{W_{mm'} - W_{pp'}} \right|^2$$

Эта вероятность оказывается отличной от нуля для таких переходов, при которых колебательное состояние твердого тела изменяется сразу на 2 кванта, даже в том случае, если ограничиваться при этом первым (линейным относительно q) членом в выражении энергии возмущения.

Отсюда следует, что учитывая члены второго (и высшего) порядка в этом выражении применительно к простым переходам, мы должны, оставаясь последовательными, принять во внимание также двойные (тройные и т. д.) переходы, для которых члены

¹⁾ Математически этому соответствует замена в правой стороне уравнений истинных значений коэффициентов вероятности $C_n(t)$ в рассматриваемый момент их начальными значениями в момент $t = 0$.

первого порядка дают значения, сравнимые с теми, которые в случае простых переходов дают члены второго порядка.

Мы видим, таким образом, что рассмотрение более энергичных столкновений газовой частицы с твердым телом, столкновений, при которых энергия последнего меняется на несколько колебательных квантов, наталкивается на чрезвычайно большие затруднения.

§ 9. Прилипание (адсорбция) и отражения

Эти затруднения выступают особенно отчетливо при рассмотрении вопроса о прилипании ударяющейся частицы газа о поверхность твердого тела. Подобное прилипание может иметь место лишь при наличии сил притяжения, которым соответствует энергия адсорбции. Последняя, как известно, имеет порядок десяти больших калорий на грамм-молекулу, т. е. примерно в 10—20 раз больше энергии теплового движения частиц газа при средних температурах. При прилипании частицы энергии адсорбции вместе с кинетической энергией теплового движения отдается твердому телу в виде энергии колебательного движения. Принимая во внимание, что энергия колебательного кванта максимальной частоты $h\nu_{\max} = k\theta$ сравнима с энергией теплового движения при средних температурах, мы видим, что при прилипании частицы газа твердое тело должно проглотить сразу несколько десятков колебательных квантов.

Пользуясь методами расчета, изложенными в предыдущем параграфе, мы должны были бы для описания подобного процесса провести разложение потенциальной энергии $U(q' - q)$ до членов 10-го или 20-го порядка относительно q или же, сохраняя одни лишь члены первого порядка, провести теорию возмущений до 10-го или 20-го порядка, соответствующего переходам через 10—20 промежуточных состояний. Ясно, что расчеты такого рода являются невыполнимыми и бесполезными (даже если бы они были выполнимы). Для вычисления вероятности прилипания (или отражения) необходимо, следовательно, прибегнуть к другому, более адекватному методу.

Метод этот в принципе весьма прост и заключается в следующем. При прилипании частицы газа к твердому телу она перестает быть частицей газа и становится частицей твердого тела, отличающегося от первоначального наличием этой дополнительной частицы. Последняя остается при этом связанной с остальными частицами тела силами того же типа, как и силы взаимодействия между ними, т. е. силами, которые можно считать квазиупругими (пропорциональными относительным смещениям).

Таким образом если начальное состояние рассматриваемой системы — твердого тела A и частицы газа A' — до удара может быть приближенно описано произведением двух волновых функций ψ_p и $\psi'_{p'}$, как это делалось нами выше, то конечное состояние ее, т. е. состояние, при котором частица адсорбирована на

поверхности тела, должно описываться функцией Ψ_n того же типа, что и ψ_p , но соответствующей колебательному движению нового „сложного“ твердого тела AA' . Последнее отличается от исходного не только наличием лишней частицы, но в связи с этим совершенно другим колебательным спектром, т. е. другим числом и характером нормальных координат или эквивалентных им гармонических осцилляторов. Значение этого различия выступает особенно явственно в случае, если тело A само состоит из небольшого числа частиц. Так например, если заменить его всего лишь одним квазиупруго связанным атомом, то система AA' , образующаяся присоединением к нему атома A' , может быть описана как совокупность двух гармонических осцилляторов, не имеющих ничего общего с тем простым осциллятором, которым является атом A , взятый в отдельности.

С увеличением числа атомов, образующих тело A , различие между ним и „сложным“ телом AA' не уменьшается, но лишь как бы растворяется по всему колебательному спектру, присоединяя к нему новые колебания и сдвигая незначительным образом частоты старых.

Не вдаваясь в подробности этого вопроса, который, кстати, до сих пор не удалось решить сколько-нибудь удовлетворительным образом, заметим, что, зная функции ψ_p и Ψ_n , можно вычислить матричный элемент

$$H_{n, pp'} = \int \dots \int \Psi_n^* H_{pp'}^* \Psi_p' dq_1 dq_2 \dots dq_N dq',$$

где H обозначает полный оператор энергии всей системы, и отсюда — вероятность перехода $p, p' \rightarrow n$, т. е. прилипания частицы при ударе ее о твердое тело [при этом состояниям (p, p') и n должна отвечать приблизительно одинаковая энергия].

В случае удара частицы о тело, способное ее адсорбировать, необходимо вводить адсорбированные состояния в качестве промежуточных и при расчете вероятности ударов, сопровождающихся фактическим отскокиванием частицы. При этом может оказаться, что вероятность таких ударов, определенная во втором приближении теории возмущений, т. е. как величина, пропорциональная выражению

$$\left| \sum_m \frac{H_{pp'm} H_{m; nn'}}{W_{p, p'} - W_m} \right|^2,$$

будет больше, чем то значение, которое получается при расчете ее в первом приближении по методу § 6 и 7.

Это относится в особенности к таким ударам, при которых твердое тело отнимает у частицы или отдает ей несколько колебательных квантов, т. е. при резко неупругих ударах.

Излагаемая схема получила в последние два года широкое применение в теории столкновений элементарных частиц (L -частиц, протонов, нейтронов) с атомными ядрами, в особенности с ядрами тяжелых атомов, которые можно трактовать как ма-

менькие твердые (или жидкие) тела. В этом случае, однако, существенный интерес представляют явления резонанса, связанные с существованием дискретных квантованных энергетических уровней у ядра и выступающие отчетливым образом при малых энергиях ударяющей частицы A' . В случае сильных ударов, соответствующих большой энергии возбуждения сложного ядра AA' , явления резонанса, равно как и другие квантовые эффекты, отступают на второй план, и вероятность захвата (т. е. адсорбции) ударяющей частицы можно вычислять с помощью классической механики и статистики, равно как и разные вторичные эффекты, сопровождающие этот захват, а именно разогрев ядра и „испарение“ захваченной частицы, или же какой-либо другой частицы вместо нее (что соответствует ядерным реакциям разного рода).

Если применение классической механики оказывается возможным в области ядерных столкновений достаточно большой силы, то следует ожидать, что в случае столкновений атомов с обыкновенными твердыми телами классические методы являются вполне пригодными и нуждаются в квантовых коррективах только лишь при низких температурах. Мы уже имели случай убедиться в этом при рассмотрении вопроса о коэффициенте аккомодации. „Классическая теория этого вопроса, изложенная в § 1, 2 и 3, может быть легко обобщена на случай столкновений газовой частицы с телом, способным ее адсорбировать. При этом энергия взаимодействия $U(q-q')$ наряду с членом вида $Ae^{-\alpha(q'-q)}$, соответствующим силам отталкивания на малых расстояниях, должна содержать член вида $-Be^{\beta(q'-q)}$, соответствующий силам притяжения на несколько больших расстояниях ($\beta < \alpha$).

Действие этих притягательных сил можно учесть приближенно путем прибавления к начальной кинетической энергии падающей частицы ϵ' работы, совершаемой этими силами при достижении частицей положения равновесия и равной (приблизительно) энергии адсорбции U . Мы можем, следовательно, рассчитать энергию $\Delta\epsilon$, отдаваемую частицей при ударе с помощью методов, изложенных в § 1, 2 и 3 и относящихся к случаю отсутствия сил притяжения, путем замены начальной кинетической энергии ϵ' эффективной $\epsilon'_{эфф} = \epsilon' + U$ (при обычных температурах $\epsilon'_{эфф} \gg \epsilon'$).

Так например, если масса падающей частицы m' мала по сравнению с массой атомов твердого тела, то, заменив последнее одним свободным атомом и считая последний до удара неподвижным, мы получаем

$$\Delta\epsilon = \frac{4m'}{m} \epsilon'_{эфф}.$$

Если энергия $\Delta\epsilon$ окажется больше начальной энергии ϵ' , т. е. если $1 + \frac{U}{\epsilon'} > \frac{m}{4m'}$, то частица не сможет вновь отскочить от

тела и „прилипнет“ к нему. Наименьшее значение энергии ϵ' , при котором прилипание становится невозможным, равно

$$\epsilon'_0 = \frac{U}{\frac{m}{4m'} - 1}.$$

Если энергии падающих частиц распределены по закону Максвелла для температуры T , а твердое тело находится при абсолютном нуле температуры, то для коэффициента отражения получается выражение

$$r = e^{-\frac{\epsilon'_0}{kT}},$$

равное доле общего числа падающих частиц, энергия которых больше ϵ'_0 .

Аналогичные результаты получаются при замене твердого тела квазиупруго связанным атомом или цепочкой подобных атомов.

Опытные данные о коэффициенте отражения и прилипания пока крайне скудны. Можно отметить лишь недавнюю работу Сайнса, который, сравнивая быструю испарения разных жидкостей при интенсивной откачке пара с теоретически рассчитанной скоростью конденсации пара в состоянии статистического равновесия при той же температуре, нашел, что в случае металлов коэффициент отражения (для частиц собственного пара) равен практически нулю, а для воды — близок к 1 (коэффициент прилипания 0,03). В правильности последнего результата заставляет, однако, усомниться то обстоятельство, что поверхность испаряющейся воды, вследствие ее относительно малой теплопроводности, могла иметь температуру, значительно более низкую, нежели та, которая измерялась на опыте Сайнсом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baule, Ann. d. Phys., 44, 145, 1914.
2. Захарьин и Спивак, ЖЭГФ, 6, 1113, 1936.
3. C. Zener, Phys Rev, 40, 335, 1932.
4. C. Zener, Proc. Cambr. Phil. Soc., 29, 136, 1933.
5. Lennard-Jones a. Strachan, Proc. Roy. Soc., 150, 442, 1935.
6. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc., 156 6, 1936.
7. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc., 158, 253, 1937.
8. Roberts, Proc. Roy. Soc., 152, 445, 464, 1935.
9. Synes, Proc. Roy. Soc., 1937.