

KATEDRA FIZYKI
Lublin, ul. Nowotki Nr 8.

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XIV

ZESZYT 1

1963

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski (Warszawa).
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa),
Karol Majewski (Warszawa), Ludwik Natanson
(Warszawa), Henryk Niewodniczański, czł. rzecz.
PAN (Kraków), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN
(Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. koresp. PAN
(Warszawa), Jan Weyssenhoff, czł. koresp. PAN (Kraków)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, czł. koresp. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Antoni Bajorek (Kraków), Lubomir Gąbła (Kraków),
Andrzej Kisiel (Kraków)

Adres Redakcji: Kraków, Gołębia 13
tel. 267-45

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XIV, ZESZYT 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

1963

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 1770 + 130 egz.	Rękopis dostarczono 9.X. 1962
Ark. wyd. 9, ark. druk. 7 $\frac{1}{2}$ +1 wkł.	Podpisano do druku 13. II. 1963
Papier druk. sat. 80 g, kl. III, 70×100	Druk ukończono w lutym 1963
Zamówienie 550/61.	Cena zł 15.— F-8

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

I. E. Działożyński, E. M. Lifszyc, L. P. Pitajewski

Ogólna teoria sil van der Waalsa *

Treść

§ 1. Wstęp	3
§ 2. Metody kwantowej teorii pola w fizyce statystycznej	5
§ 3. Energia skondensowanego ciała, związana z długofalowymi fluktuacjami elektromagnetycznymi	14
§ 4. Molekularne siły oddziaływania ciał stałych	25
a) Wyprowadzenie ogólnego wzoru	25
b) Dyskusja ogólnego wzoru i przypadków granicznych	29
c) Wpływ temperatury	36
d) Oddziaływanie oddzielnych atomów	37
§ 5. Cienka warstewka na powierzchni ciała stałego	40
a) Potencjał chemiczny warstewki	40
b) Siły pochodzenia nieelektromagnetycznego	46
c) Warstewka ciekłego helu	48
Literatura	50

§ 1. Wstęp

Jak wiadomo, między każdymi dwoma atomami obojętnymi lub molekułami, znajdującymi się na dużych (w porównaniu z ich własnymi rozmiarami) odległościach R , działają siły przyciągania — tak zwane siły van der Waalsa. Siły te są dalekozasięgowe — maleją one z odległością według prawa potęgowego (a nie wykładniczego).

Ze względu na swoje pochodzenie siły van der Waalsa posiadają charakter elektromagnetyczny. Otrzymuje się je, jak to po raz pierwszy pokazał F. London [1], w drugim przybliżeniu teorii zaburzeń zastosowanej do elektrostatycznego oddziaływania dwóch dipoli; energia przyciągania jest przy tym proporcjonalna do R^{-6} . Takie podejście jest jednak możliwe dopóty, dopóki odległość R jest mała w porównaniu z długościami fal λ odpowiadającymi przejściom między stanami atomów: podstawowym i wzbudzonymi. Przy $R \gtrsim \lambda$ poczynają grać rolę efekty opóźniania. Oddziaływanie atomów z uwzględnieniem opóźniania rozpatrzyli Casimir i Polder [2] jako efekt czwartego rzędu teorii zaburzeń oddziaływania atomu z polem elektromagnetycznym

* Tłumaczenie artykułu zamieszczonego w czasopiśmie *Uspiechi Fizycznych Nauk* 73, 381 (1961).

(przy pomocy współczesnej, niezmienniczej techniki Feynmana, rachunki te powtórzył Działoszyński [3]). W przypadku granicznym $R \gg \lambda$ energia oddziaływania jest proporcjonalna do R^{-7} . Obecność sił przyciągania między obojętnymi atomami prowadzi naturalnie do pojawienia się analogicznych sił między każdymi dwoma ciałami makroskopowymi, których powierzchnie zbliżone są na bardzo małe odległości. Jednak w rzeczywistości nie jest możliwe wyliczenie tych sił, wychodząc bezpośrednio z oddziaływania oddzielnych atomów (jak to się robiło zazwyczaj). Podejście takie byłoby właściwe jedynie dla dostatecznie rozrzedzonych ciał, tzn. gazów. Jest oczywiste, że przypadku takiego w rzeczywistości nie można osiągnąć. Natomiast w ciałach skondensowanych sąsiedztwo atomów zmienia istotnie własności ich chmur elektronowych, a obecność jakiegoś ośrodka między oddziaływającymi atomami wpływa na pole elektromagnetyczne, które przenosi oddziaływanie.

Jednak w przeciwieństwie do takiego „mikroskopowego podejścia” rozpatrywane zagadnienie można omówić także z zupełnie innego punktu widzenia — czysto makroskopowego. Teraz oddziaływające ciała rozpatruje się jako ośrodki ciągłe. Poprawność takiego podejścia jest związana z tym, że choć zakłada się, że odległości między powierzchniami ciał są małe, to jednak przyjmuje się, iż są one duże w porównaniu z odległościami międzyatomowymi w ciałach.

Przy tym podstawowa idea teorii polega na tym, że oddziaływanie między ciałami rozpatruje się jako realizujące się poprzez fluktuacyjne pole elektromagnetyczne. Dzięki fluktuacjom termodynamicznym pole takie zawsze istnieje wewnątrz każdego ośrodka materialnego, a także wychodzi poza jego granice. Dobrze znanym przejawem tego pola jest promieniowanie cieplne ciała, należy jednak zaznaczyć, że promieniowanie to nie wyczerpuje całkowitego fluktuacyjnego pola na zewnątrz ciała. Widać to najwyraźniej z tego, że fluktuacje elektromagnetyczne istnieją w temperaturze absolutnego zera, gdy nie ma promieniowania cieplnego. Fluktuacje w tej temperaturze posiadają czysto kwantowy charakter.

Z tego samego punktu widzenia, na równi z siłami przyciągania między zbliżonymi ciałami, można rozpatrzeć także inne efekty w ciałach skondensowanych, związane z siłami van der Waalsa. W szczególności odnosi się to do własności cienkich warstwek cieczy na powierzchni ciała stałego.

Pod względem termodynamicznym we wszystkich tych efektach przejawia się jedna wspólna cecha — są one związane z nieaddytywnością energii swobodnej układu ciał, przy uwzględnieniu sił van der Waalsa. Rzeczywiście we wszystkich tych przypadkach energia swobodna nie jest wprost proporcjonalna do objętości układu, lecz zależy, przy stałej objętości, jeszcze od parametrów charakteryzujących wzajemne położenie ciał (na przykład zależy od odległości między ciałami stałymi lub od grubości warstewki). Właśnie ta nieaddytywność, związana z daleko-zasięgowym charakterem sił van der Waalsa, stanowi jakościowo nowy efekt, wydzielający wkład tych sił do wielkości termodynamicznych z o wiele większej ich addytywnej części. Nieaddytywność tę można

także łatwo zrozumieć, odwołując się do wspomnianego związku między siłami van der Waalsa i fluktuacjami pola elektromagnetycznego. Istotnie na podstawie równań Maxwella każda zmiana własności elektrycznych ośrodka w pewnym obszarze prowadzi do zmiany pola fluktuacyjnego na zewnątrz tego obszaru. Dlatego część energii swobodnej związanej z fluktuacjami elektromagnetycznymi nie jest określona przez własności materii w danym tylko punkcie, tzn. jest nieaddytywna.

Obecnie należy przyjąć następujące uściślenie: mówiąc o fluktuacyjnym polu elektromagnetycznym mamy na uwadze zbiór jego składowych spektralnych o długościach fal większych w porównaniu z rozmiarami atomowymi (o fluktuacjach tych będziemy mówić jako o „długofalowych“) Rzeczywiście za każdym razem istotne są te fluktuacje, których długości fal posiadają rząd charakterystycznych rozmiarów niejednorodności układów (na przykład dla warstewki są one rzędu jej grubości, a dla przypadku przyciągania ciał rzędu odległości między nimi). Wszystkie własności długofalowych fluktuacji, a także ich wkład do wszystkich wielkości termodynamicznych można w pełni wyrazić przez urojoną stałą dielektryczną ciała.

Tym samym jest możliwe zbudowanie ogólnej makroskopowej teorii sił van der Waalsa, wolnej od jakichkolwiek ograniczeń, pod warunkiem, że wszystkie charakterystyczne rozmiary ciał muszą być duże w porównaniu z odległościami atomowymi. Teorię taką można w zasadzie stosować dla wszystkich temperatur do dowolnych ciał, niezależnie od ich molekularnej natury (kryształy jonowe lub molekularne, ciała bezpostaciowe, ciecze, metale, dielektryki itp.). Ponieważ podstawą teorii są dokładne równania pola elektromagnetycznego — uwzględnia ona automatycznie efekty opóźniania.

Zbudowana na wymienionych zasadach teoria przyciągających sił van der Waalsa między ciałami została podana po raz pierwszy przez E. Lifszycyca [4]. Przy zastosowaniu metod współczesnej kwantowej teorii pola okazało się możliwe podanie ogólnego wzoru na wyliczenie van-der-waalsowskiej części wielkości termodynamicznych dla dowolnego niejednorodnego ośrodka (Działoszyński i Pitajewski [5]). Pozwoliło to uogólnić teorię Lifszycyca do przypadku ciał rozdzielonych ciekłą warstewką oraz zastosować ją do zbadania własności ciekłych warstewek (Działoszyński, Lifszyc, Pitajewski [6]).

Przegląd ten zaczniemy od krótkiego omówienia metod kwantowej teorii pola w fizyce statystycznej (§ 2). Metody te pozwolą rozwinąć całą rozpatrywaną teorię sił van der Waalsa w najbardziej naturalny i ogólny sposób. Dalszy układ treści jest pomyślany w ten sposób, aby czytelnik interesujący się tylko wynikami teorii mógł opuścić §§ 2, 3 i 4a.

§ 2. Metody kwantowej teorii pola w fizyce statystycznej

Współczesną kwantową teorię pola charakteryzuje szerokie wykorzystanie techniki diagramów Feynmana, pozwalającej przedstawić bardzo poglądowo strukturę i charakter dowolnego przybliżenia.

Jak wiadomo, w kwantowej teorii pola wielkości fizyczne wyrażają się poprzez szeregi z teorii zaburzeń rozwinięte względem potęg stałej oddziaływania (np. względem potęg ładunku elektronu e). Każdy wyraz takiego szeregu można opisać przy pomocy odpowiedniego diagramu, a jego wyliczenie przeprowadza się na podstawie tego diagramu zgodnie z regułami techniki Feynmana. Mianowicie każdej wewnętrznej linii diagramu przyporządkowuje się tak zwaną funkcję Greena cząstki swobodnej G_0 lub funkcję Greena swobodnego fotonu D_0 , każdemu przecięciu się linii diagramu — wierzchołkowi — określony operator oddziaływania (w kwantowej elektrodynamice jest to macierz Dirakowska γ_μ pomnożona przez ładunek elektronu) i w końcu wykonuje się całkowanie po czterowymiarowych współrzędnych każdego z wierzchołków diagramu.

Udogodnienia techniki diagramów przejawiają się najjaskrawiej przy rozwiązywaniu zadań, w których nie można ograniczyć się do skończonej liczby wyrazów szeregu z teorii zaburzeń, a należy wykonać sumowanie nieskończonych ciągów tak zwanych „diagramów głównych“. Możliwość sumowania nieskończonych szeregów czyni technikę diagramów szczególnie ponętną dla statystyki kwantowej, której metody tradycyjne pozwalały z wielkim trudem na wypisanie jedynie dwóch lub trzech pierwszych wyrazów szeregu z teorii zaburzeń.

Zastosowanie metod kwantowej teorii pola do zagadnień fizyki statystycznej (przy skończonych temperaturach) oparto na pracy Matsubary [7], który pokazał, że energię swobodną można wyliczać posługując się regułami feynmanowskiej techniki diagramów. Tak samo jak w teorii pola — dowolny wyraz szeregu w termodynamicznej teorii zaburzeń można opisać przy pomocy odpowiedniego diagramu Feynmana i wyliczyć go zgodnie z analogicznymi regułami; każdej linii diagramu przyporządkowuje się „temperaturową“ funkcję Greena cząstki swobodnej G_0 a wierzchołkowi diagramu — operator oddziaływania. Jedyna różnica polega na tym, że w technice Matsubary funkcje G_0 zależą nie od czasu t , lecz od wprowadzonego przezeń fikcyjnego „czasu urojonego“ τ , który zmienia się w skończonym przedziale od zera do odwrotności temperatury $1/T$ ¹. Zgodnie z tym zamiast całkowania po czasie od $-\infty$ do $+\infty$ w każdym wierzchołku diagramu całkuje się od 0 do $1/T$.

Wyłożymy tu krótko tok rozważań Matsubary. Na przykład rozpatrzmy układ naładowanych cząstek oddziaływających z polem elektromagnetycznym. Hamiltonian takiego układu ma postać

$$H = H_0 + H_{\text{oddz}},$$

gdzie H_0 jest hamiltonianem cząstek swobodnych i fotonów, zależnym kwadratowo od operatorów odpowiadających pól w obrazie Schroedingera $\psi(\mathbf{r})$ i $A_\alpha(\mathbf{r})$,

¹ W §§ 2, 3 i 4 a posługujemy się układem jednostek w którym $\hbar = c = 1$. Temperaturę mierzy się w jednostkach energetycznych.

a H_{oddz} jest operatorem oddziaływania:

$$H_{\text{oddz}} = - \int A_a(\mathbf{r}) j_a(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

$j_a(\mathbf{r})$ jest operatorem prądu cząstek ², który jest pewną funkcją kwadratową operatorów cząstek $\psi(\mathbf{r})$.

Własności termodynamiczne układu określa macierz statystyczna

$$\rho = \exp\left(-\frac{H}{T}\right),$$

poprzez którą można w następujący sposób wyrazić energię swobodną F

$$F = -T \ln \text{Sp } \rho.$$

W teorii pola, w celu wyliczenia wartości średniej jakiejś wielkości (w tym przypadku średniej wartości ρ), wykorzystuje się równania ruchu, które spełniają operatory pola. Podstawowa myśl Matsubary polega na przejściu od czasu t do „czasu urojonego“ τ przy jednoczesnym zachowaniu zgodności ze zwykłymi równaniami ruchu. W tym celu przejdziemy do swobodnego „obrazu oddziaływania“, który jest analogonem zwykłego kwantowego obrazu oddziaływania. Wykonamy to przy pomocy wzorów

$$A_a(\mathbf{r}, \tau) = e^{\tau H_0} A_a(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \quad \psi(\mathbf{r}, \tau) = e^{\tau H_0} \psi(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \\ \bar{\psi}(\mathbf{r}, \tau) = e^{\tau H_0} \bar{\psi}(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \quad j_a(\mathbf{r}, \tau) = e^{\tau H_0} j_a(\mathbf{r}) e^{-\tau H_0}, \quad H_{\text{oddz}}(\tau) = e^{\tau H_0} H_{\text{oddz}} e^{-\tau H_0}.$$

Jest oczywiste, że

$$H_{\text{oddz}}(\tau) = - \int A_a(\mathbf{r}, \tau) j_a(\mathbf{r}, \tau) d^3\mathbf{r}.$$

Wprowadzamy teraz macierz

$$\rho(\tau) = \exp(-\tau H)$$

i przedstawiamy ją w postaci

$$\rho(\tau) = \exp(-\tau H_0) \mathcal{S}(\tau).$$

Zdefiniowana w ten sposób macierz $\mathcal{S}(\tau)$ jest analogiczna do macierzy S w teorii pola. Spełnia ona równanie

$$- \frac{\partial \mathcal{S}(\tau)}{\partial \tau} = H_{\text{oddz}}(\tau) \mathcal{S}(\tau), \quad \mathcal{S}(0) = 1,$$

które otrzymuje się z odpowiedniego równania w teorii pola przez zamianę $t \rightarrow i\tau$. Jak wiadomo, jego rozwiązanie jest następujące:

$$\mathcal{S}(\tau) = T_\tau \exp\left\{-\int_0^\tau H_{\text{oddz}}(\tau) d\tau\right\},$$

² Wszędzie w tekście indeksy greckie $\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3$ numerują składowe czterowektorów i tensorów, a łacińskie $i, k, \dots = 1, 2, 3$ — składowe wektorów i tensorów w przestrzeni trójwymiarowej.

gdzie T_τ jest operatorem chronologicznym grupującym operatory H według wzrastania „czasu“ τ .

Dla macierzy statystycznej $\varrho = \varrho(1/T)$ otrzymuje się oczywisty wzór

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \exp\left(-\frac{H_0}{T}\right) \mathcal{S}, \\ \mathcal{S} &\equiv \mathcal{S}\left(\frac{1}{T}\right) = T_\tau \exp\left\{-\int_0^{1/T} H_{\text{oddz}}(\tau) d\tau\right\}, \end{aligned} \right\} \quad (2,1)$$

skąd dla energii swobodnej otrzymujemy

$$F = F_0 - T \ln \text{Sp} \{e^{(F_0 - H_0)/T} \mathcal{S}\}, \quad (2,2)$$

gdzie F_0 jest energią swobodną nie oddziaływających cząstek

$$F_0 = -T \ln \text{Sp} e^{-H_0/T}.$$

Wzór (2,2) można zapisać w postaci

$$F = F_0 - T \ln \langle \mathcal{S} \rangle, \quad (2,3)$$

rozumiejąc pod symbolem $\langle \dots \rangle$ uśrednienie gibbsowskie po stanach cząstek swobodnych

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{e^{(F_0 - H_0)/T} \dots\}.$$

Rozkładając \mathcal{S} względem potęg H_{oddz} , uśredniając każdy wyraz szeregu i biorąc w końcu jego logarytm otrzymamy wyrażenie dla energii swobodnej w postaci szeregu termodynamicznej teorii zaburzeń. Wspomniane uśrednienie sprowadza się do obliczenia średnich wartości iloczynu różnej liczby operatorów pola elektromagnetycznego i operatorów cząstek np.:

$$\langle \{T_\tau A_\alpha(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_\beta(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle. \quad (2,4)$$

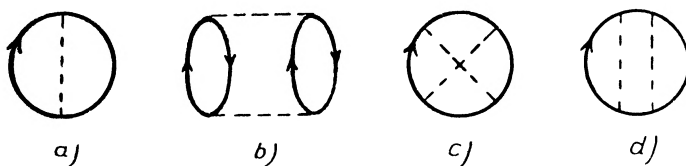
Jak wiadomo, wyrażenia tego samego typu spotyka się także w kwantowej teorii pola.

Technika diagramów Feynmana opiera się na następujących dwóch własnościach równań teorii pola: po pierwsze, na możliwości przedstawienia wszystkich wielkości teorii (macierz S itd.) w postaci wartości średnich uporządkowanych iloczynów (iloczynów T) różnej liczby operatorów pola i po drugie, na tzw. twierdzeniu Wicka, zgodnie z którym wartość średnia iloczynu T dowolnej liczby operatorów cząstek swobodnych wyraża się przez iloczyny wszystkich możliwych wartości średnich par tych operatorów. Właśnie te średnie par reprezentują wspomniane wyżej funkcje Greena cząstek swobodnych. Zatem wartości średnie dowolnych wielkości wyrażają się przez te funkcje.

Wzory (2,1), (2,2) i (2,4) pokazują, że pierwsza własność zachodzi także dla rozwijanej teorii termodynamicznej. Okazuje się, że i w tym przypadku jest słuszne twierdzenie Wicka, które jednak jest w pełni słuszne, jedynie gdy całkowita liczba cząstek N dąży do nieskończoności (przy określonej ich gę-

stości): ściślej mówiąc, twierdzenie Wicka jest słuszne jedynie z dokładnością do członów rzędu $1/N$. Stosując twierdzenie Wicka do wyrażeń typu (2,4) otrzymamy na przykład

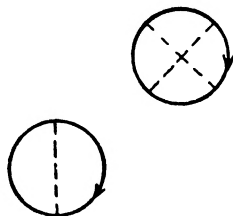
$$\begin{aligned} \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle &= \\ &= \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \langle T_{\tau}\{\psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle, \\ \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle &= \\ &= \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \langle T_{\tau}\{A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \\ &+ \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \langle T_{\tau}\{A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \\ &+ \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\delta}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle \langle T_{\tau}\{A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) A_{\gamma}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \end{aligned}$$



Rys. 1

itd. Jasne jest, że technika taka jest całkowicie analogiczna do techniki teorii pola z tą tylko różnicą, że miejsce zerowych funkcji Greena cząstek swobodnych i fotonów zajmują temperaturowe funkcje Greena cząstek swobodnych

$$\mathcal{G}^0 = - \langle T_{\tau}\{\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \quad (2,4a)$$



Rys. 2

i fotonów

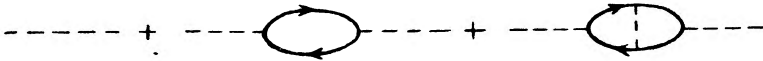
$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}^0 = - \langle T_{\tau}\{A_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle, \quad (2,4b)$$

a zamiast całkowania po czasie w nieskończonych granicach pojawi się całkowanie po „urojonym czasie“ τ w granicach od 0 do $1/T$.

Diagramy Feynmana opisujące poprawki do energii swobodnej posiadają postać zamkniętych pętli. Na rys. 1a przedstawiony jest diagram drugiego rzędu dla oddziaływania cząstek z polem elektromagnetycznym, a na rys. 1b, c, d diagramy rzędu czwartego. (Linia ciągła przedstawia funkcję Greena cząstki, a przerywana — fotonu). Zauważmy, że jako poprawki dowolnego rzędu w teorii zaburzeń należy uwzględniać jedynie diagramy spójne tego samego rzędu (oczywiście rzędem diagramu jest liczba jego wierzchołków), tzn. diagramy które rozpadają się na części nie połączone choćby jedną linią. Na przykład diagramu przedstawionego na rys. 2 nie należy uwzględniać jako poprawki

szóstego rzędu. Ta własność jest związana z tym, że wyrażenie dla energii swobodnej posiada postać $\ln\langle\dots\rangle$. Można pokazać, że po wzięciu logarytmu wszystkie nie związane diagramy wzajemnie się skrócą.

Szereg, poprzez który wyraża się w teorii zaburzeń energia swobodna, posiada jednak nieprzyjemną osobliwość. Okazuje się, że diagramy wchodzą do tego szeregu ze współczynnikiem istotnie zależnym od rzędu przybliżenia n , a mianowicie ze współczynnikiem $1/n$. (Współczynnik postaci a^n , gdzie a jest stałą wspólną dla diagramów wszystkich rzędów byłby oczywiście nieistotny, ponieważ a można włączyć formalnie na przykład do ładunku). Ta własność szeregu wyrażającego energię swobodną czyni go praktycznie nieprzydatnym do rozpatrywania problemów, dla których stała oddziaływania nie jest mała



Rys. 3

i które wymagają sumowania nieskończonych ciągów diagramów. Na szczęście odnosi się to tylko do diagramów posiadających postać zamkniętych pętli, natomiast dla diagramów posiadających linie zewnętrzne powyższy współczynnik nie zależy w istotny sposób od rzędu teorii zaburzenia.

Wśród tych ostatnich diagramów największe znaczenie posiadają diagramy o dwóch swobodnych końcach, na przykład diagramy typu przedstawionego na rys. 3. Suma wszystkich możliwych diagramów spójnych o dwu zewnętrznych liniach fotonowych nazywa się pełną temperaturową funkcją Greena fotonu. Zależy ona oczywiście od ośmiu zmiennych: współrzędnych przestrzennych i „czasu“ τ końców swobodnych. Można ją łatwo wyrazić analitycznie przez operatory w obrazie oddziaływania. Mianowicie (por. (2,4b)):

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \tau_1; \mathbf{r}_2, \tau_2) = - \frac{\langle T_{\tau} \{ A_{\alpha}(\mathbf{r}, \tau_1) A_{\beta}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \} \rangle}{\langle \mathcal{D} \rangle}.$$

Analogiczne wzory zachodzą także dla funkcji Greena cząstek. Podamy również wygodny wzór, przy pomocy którego można wyrazić pełną temperaturową funkcję Greena fotonu przez operatory w obrazie Schroedingera

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \tau_1; \mathbf{r}_2, \tau_2) = \begin{cases} - \text{Sp} \{ e^{(F-H)/T} e^{H(\tau_1-\tau_2)} A_{\alpha}(\mathbf{r}_1) e^{-H(\tau_1-\tau_2)} A_{\beta}(\mathbf{r}_2) \}, & \tau_1 > \tau_2, \\ - \text{Sp} \{ e^{(F-H)/T} e^{-H(\tau_1-\tau_2)} A_{\beta}(\mathbf{r}_2) e^{H(\tau_1-\tau_2)} A_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \}, & \tau_1 < \tau_2. \end{cases} \quad (2,5)$$

Wzór na funkcję Greena swobodnego fotonu otrzymuje się z powyższego przy pomocy zamiany $H \rightarrow H_0, F \rightarrow F_0$.

Ze wzoru (2,5) od razu widać, że \mathcal{D} jest funkcją różnicy $\tau_1 - \tau_2 = \tau$ ($\mathcal{D}_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$). W przypadku układu jednorodnego w przestrzeni, współrzędne będą wchodzić do powyższego wzoru także jedynie w postaci różnicy.

Pełna temperaturowa funkcja Greena jest związana bardzo prostym i wygodnym związkiem z energią swobodną. Jej znajomość wystarcza do określenia wszystkich cieplnych własności układu. Jednak konkretne wyliczenie tej wielkości przy pomocy techniki Matsubary jest trudne. Rzecz w tym, że powodzenie metod teorii pola jest związane w ogromnym stopniu z automatyzmem wyliczeń, który osiąga się przez rozkład wszystkich wielkości w całki Fouriera po wszystkich współrzędnych i czasach. Natomiast w metodzie Matsubary automatyzm ten nie występuje z powodu ograniczonego przedziału zmienności τ ; \mathcal{G}^0 i \mathcal{D}^0 są nieciągłymi funkcjami zmiennej i wszystkie całki po τ faktycznie rozpadają się na całki po bardzo dużej liczbie obszarów rosnącej szybko ($\sim 2^n$) ze wzrostem rzędu przybliżenia.

Technikę Matsubary można istotnie ulepszyć, jeśli wykorzysta się ogólne własności temperaturowych funkcji Greena (Abrikosow, Gorkow, Działoszyński [8], Fratkin [9]). Jak już mówiliśmy funkcja Greena zależy tylko od różnicy $\tau_1 - \tau_2$ i jako taka jest określona w przedziale od $-1/T$ do $1/T$. Celowe jest zatem rozłożenie jej w szereg Fouriera względem zmiennej $\tau = \tau_1 - \tau_2$ ³:

$$\mathcal{G}(\tau) = T \sum_n e^{-i\xi_n \tau} \mathcal{G}(\xi_n),$$

$$\mathcal{G}(\xi_n) = -\frac{1}{2} \int_{-1/T}^{1/T} e^{i\xi_n \tau} \mathcal{G}(\tau) d\tau, \quad \xi_n = \pi n T \quad (2,6)$$

(i analogicznie dla $\mathcal{D}(\tau)$).

Dla przekształcenia szeregu zaburzeniowego podstawowe znaczenie posiada następująca ogólna własność funkcji \mathcal{G} . Z wzoru (2,5) wynika, że funkcja Greena fotonu jest związana z \mathcal{D} , dla ujemnych wartości τ , prostym związkiem

$$\mathcal{D}(\tau) = \mathcal{D}\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad \tau < 0. \quad (2,7a)$$

Oczywiście taki sam związek otrzymuje się dla funkcji Greena bozonów. Dla fermionów zamiast (2,7a) otrzymamy

$$\mathcal{G}(\tau) = -\mathcal{G}\left(\tau + \frac{1}{T}\right), \quad \tau < 0. \quad (2,7b)$$

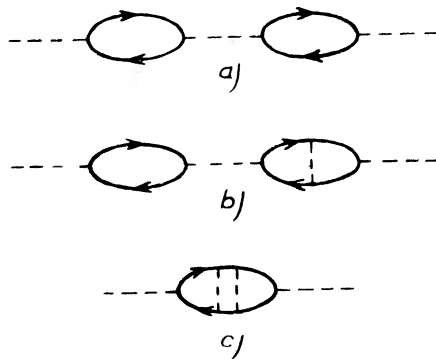
Wzory (2,7a), (2,7b) można łatwo wyprowadzić, jeśli weźmie się pod uwagę, że pod znakiem śladu w (2,5) i w analogicznym wzorze dla fermionów można cyklicznie zmieniać kolejność operatorów. Związki (2,7a), (2,7b) są oczywiście słuszne także dla swobodnych funkcji Greena.

Jeśli się uwzględni następnie, że w każdym wierzchołku diagramu Feynmana schodzi się parzysta liczba linii fermionów, to łatwo można zobaczyć, że wszystkie

³ Składowe fourierowskie $\mathcal{G}(\xi_n)$ należałoby odróżniać od samej funkcji $\mathcal{G}(\tau)$ jeszcze jakimś indeksem — nie czynimy jednak tego w celu skrócenia oznaczeń.

całki $\int_0^{1/T} \dots d\tau$ w szeregach zaburzeniowych można zamienić na $\frac{1}{2} \int_{-1/T}^{1/T} \dots d\tau$. Po dokonaniu tego przekształcenie jest rzeczą łatwą. Prócz tego związku (2,7a), (2,7b) powodują, że w rozkładzie Fouriera funkcji Greena bozonów (i fotonów) występują tylko składowe o „częstościach“ $\xi_n = 2\pi nT$, a w rozkładzie Fouriera funkcji Greena fermionów — tylko składowe $\xi_n = (2n+1)\pi T$.

Dokonując przekształcenia Fouriera, względem współrzędnych ⁴ i „czasu“ τ we wszystkich wyrazach szeregu zaburzeń funkcji Greena (lub energii swobodnej), łatwo można zauważyć, że powstająca w ten sposób technika jest w pełni równoważna technice kwantowej teorii pola w reprezentacji pędów. Każdej linii diagramu odpowiada funkcja Greena cząstki swobodnej $\mathcal{G}^0(\mathbf{p}, \xi_n)$,



Rys. 4

a każdemu wierzchołkowi funkcja δ wyrażająca prawo zachowania $\sum \mathbf{p} = 0$, $\sum \xi_n = 0$. Całkowanie i sumowanie wykonuje się po wszystkich pędach i „częstościach“ odpowiadających każdej linii. Wyrażenie na poprawkę, pochodząca od dowolnego diagramu omawianej teorii, formalnie można otrzymać z wyrażenia, które odpowiadałoby temu diagramowi w teorii pola drogą zamiany

$$\omega \rightarrow i\xi_n, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \dots d\omega \rightarrow -2\pi iT \sum_n.$$

Ścisły związek omawianej teorii z techniką kwantowej teorii pola pozwala zastosować jej liczne wyniki do naszego przypadku. Podobnie jak w teorii pola, temperaturowe funkcje Greena spełniają pewne równanie całkowe typu równania Dysona.

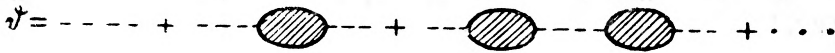
Rozpatrzmy na przykład diagramy różnych rzędów dla funkcji Greena fotonu. Oprócz diagramów podanych na rys. 3 należą tu jeszcze diagramy typu przedstawionego na rys. 4 oraz inne bardziej złożone. Cały zbiór diagramów można przedstawić przy pomocy sposobu pokazanego na rys. 5, gdzie zakresko-

⁴ Oczywiście jest to możliwe jedynie w przypadku ciała jednorodnego w przestrzeni.

wana pętla oznacza sumę wszystkich grafów, które nie rozpadają się na części, połączone między sobą tylko jedną linią fotonową. Takie sumowanie diagramów jest oczywiście możliwe tylko dzięki temu, że współczynnik przed diagramem nie zależy od jego rzędu (w sensie wspomnianym wyżej przy okazji szeregu wyrażającego energię swobodną).

Zatem w celu wyliczenia pełnej funkcji Greena fotonu należy zsumować szereg, który schematycznie przedstawiony jest na rys. 5. Posiada on postać (w przypadku przestrzennie niejednorodnego układu)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) &= \mathcal{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int \mathcal{D}_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ &\times \mathcal{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \int \mathcal{D}_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ &\times \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) P_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\beta}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 + \dots \quad (2,8) \end{aligned}$$



Rys. 5



Rys. 6

$P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ oznacza tu tzw. polaryzacyjny operator układu, który jest równy sumie grafów przedstawionych na rys. 5 zakreśloną pętlą. Przepisując zależność (2,8) w następujący sposób

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \xi_n) &= \mathcal{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ &\times \left\{ \mathcal{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \int d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) P_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\beta}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \right. \\ &+ \int d\mathbf{r}_5 d\mathbf{r}_6 d\mathbf{r}_7 d\mathbf{r}_8 \mathcal{D}_{\delta\mu}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5; \xi_n) P_{\mu\nu}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\lambda}^0(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7; \xi_n) \times \\ &\quad \left. \times P_{\lambda\theta}(\mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8; \xi_n) \mathcal{D}_{\theta\beta}^0(\mathbf{r}_8, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \dots \right\}, \end{aligned}$$

łatwo można się przekonać, że jest to równanie całkowe względem \mathcal{D} postaci

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) &= \mathcal{D}_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) + \\ &+ \int \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \mathcal{D}_{\delta\beta}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \xi_n) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4. \quad (2,9) \end{aligned}$$

Graficzny proces sumowania przedstawiony jest na rys. 6.

W ogólnym przypadku nie można napisać równania zamkniętego dla operatora polaryzacyjnego. Pomimo to równanie Dysona jest bardzo wygodne przy rozwiązywaniu licznych konkretnych zadań, ponieważ często udaje się znaleźć

równania przybliżone określające operator polaryzacyjny, co pozwala wykroczyć poza ramy teorii zaburzeń.

Dalej zobaczymy, że w interesującym nas przypadku — fotonów długofalowych. operator polaryzacyjny można wyrazić przez stałą dielektryczną

§ 3. Energia skondensowanego ciała, związana z długofalowymi fluktuacjami elektromagnetycznymi

Zajmiemy się obecnie rozwiązaniem naszego podstawowego zadania — wyliczeniem poprawki energii skondensowanego ciała spowodowanej długofalowymi fluktuacjami pola elektromagnetycznego. W tym celu wydzielimy z pełnego hamiltonianu układu część, przedstawiającą energię oddziaływania cząstek z polem elektromagnetycznym o długościach fal dużo większych od odległości międzyatomowych ($\lambda \gg a$), i będziemy rozpatrywać tę część jako zaburzenie ⁵

$$H = H_0 + H_{\text{oddz}} = H_0 - \int A_\alpha(\mathbf{r}) j_\alpha(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Oddziaływanie cząstek (elektronów i jąder) z polem krótkofalowym włączymy do niezaburzonego hamiltonianu. Wejdą tu zatem krótko-zasięgowe siły międzyatomowe, utrzymujące ciało w stanie skondensowanym. Do niezaburzonego hamiltonianu włączymy także energię długofalowego pola elektromagnetycznego w próżni.

Obecnie wyliczymy odpowiednie poprawki energii swobodnej. Jednak jak łatwo spostrzec, wyniki wyłożone w poprzednim paragrafie nie mogą być w pełni zastosowane w naszym przypadku. Rzecz w tym, że technika Matsubary opiera się w istotny sposób na wspomnianym już twierdzeniu Wicka, zgodnie z którym średnią wartość iloczynu dużej liczby operatorów można było przedstawić jako iloczyn różnych średnich z par. Jednak twierdzenie Wicka jest słuszne jedynie w tym przypadku, gdy uśrednienie Gibbsa przeprowadza się po stanach nie oddziaływających cząstek. W naszym przypadku jest to słuszne jedynie w odniesieniu do operatorów długofalowego pola elektromagnetycznego. Jednakże uśrednienie operatorów cząstek odbywa się po ich stanach w skondensowanym ciele i dlatego średnie wartości iloczynów operatorów nie sprowadzają się już do średnich z par.

W związku z tym postąpimy w następujący sposób. W szeregu zaburzeniowym energii swobodnej (lub funkcji Greena długofalowych fotonów) operatory cząstek występują jedynie w kombinacjach o postaci

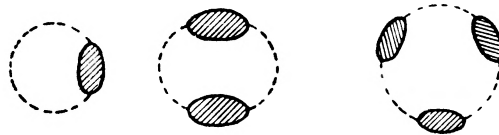
$$\langle T_\tau \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \} \rangle ,$$

$$\langle T_\tau \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi(\mathbf{r}_1, \tau_1) \bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \psi(\mathbf{r}_2, \tau_2) \bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3) \psi(\mathbf{r}_3, \tau_3) \bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4) \} \rangle$$

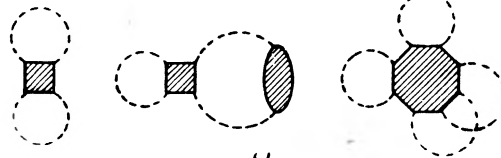
⁵ Wydzielenie części długofalowej matematycznie oznacza, że całka w tym wzorze jest w pewien sposób obcięta na małych odległościach. Obcięcia tego nie będziemy jednak wprowadzać w jawny sposób, ponieważ odpowiedź od niego nie zależy.

itd., czyli liczba operatorów pod znakiem wartości średniej jest zawsze wielokrotnością czterech, przy czym zawsze występują one parami typu $\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1)$. Wydzielimy ze średniej wartości iloczynu ośmiu operatorów następującą wielkość

$$\begin{aligned} & \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1)\bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\psi(\mathbf{r}_2, \tau_2)\} \rangle \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\psi(\mathbf{r}_3, \tau_3)\bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4) \times \\ & \quad \times \psi(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1)\bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\psi(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \times \\ & \quad \times \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\psi(\mathbf{r}_2, \tau_2)\bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\psi(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle + \\ & \quad + \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi(\mathbf{r}_1, \tau_1)\bar{\psi}(\mathbf{r}_4, \tau_4)\psi(\mathbf{r}_4, \tau_4)\} \rangle \times \\ & \quad \times \langle T_{\tau}\{\bar{\psi}(\mathbf{r}_2, \tau_2)\psi(\mathbf{r}_2, \tau_2)\bar{\psi}(\mathbf{r}_3, \tau_3)\psi(\mathbf{r}_3, \tau_3)\} \rangle \end{aligned}$$

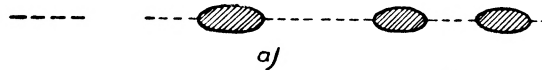


a)



b)

Rys. 7



a)



b)

Rys. 8

(czyli tę wartość, którą by się otrzymało, gdyby uśrednienie sprowadzało się jedynie do wszystkich możliwych uśrednień czwórek w podanym sensie). Powyższą różnicę nazwiemy nieredukowalnym czworokątem i oznaczymy ją zakreskowanym kwadratem. Następnie z wartości średniej 12 operatorów wydzielimy wielkość, którą otrzymuje się przez rozbicie wartości średniej na wszystkie możliwe kombinacje po cztery i po osiem operatorów. Pozostałą wielkość nazwiemy nieredukowalnym sześciokątem (zakreskowane sześciokąty na rys. 7 i 8) itd.

Teraz łatwo jest spostrzec, że szereg teorii zaburzeń będzie opisany przez diagramy typu ukazanego na rys. 7 (w przypadku energii swobodnej) i na rys. 8 (w przypadku funkcji Greena długofalowych fotonów). Zakreskowaną

pętlą oznaczono wielkość, którą otrzymuje się z wartości średniej czterech operatorów cząstek. To, że wykorzystaliśmy dla niej oznaczenie zastosowane w poprzednim paragrafie do operatora polaryzacyjnego, zostanie uzasadnione przez dalsze wyniki.

Fizycznie, jasne jest od razu, że diagramy zawierające nieredukowalne czworokąty, sześciokąty itd. stanowią poprawki do zaniedbania, ponieważ uwzględniają one różne procesy nieliniowe typu rozproszenia światła na świetle. Twierdzenia tego można także dowieść w następujący sposób. Ponieważ do H_{odd} włączyliśmy jedynie oddziaływanie z długofalowymi fotonami — należy uważać, że wszystkie całki po pędach wirtualnych fotonów urywają się na pewnym k_0 , dużo mniejszym od odwrotności odległości międzyatomowych $1/a$. Jasne jest zatem, że każda linia długofalowego fotonu, po której wykonuje się całkowanie, wnosi małą rzędu $k_0 a$. Jedynymi diagramami, w których nie przeprowadza się całkowania po pędach fotonów są diagramy pokazane na rys. 7a i 8a. (Należy uwzględnić, że funkcja Greena fotonu zależy w zerowym przybliżeniu tylko od różnicy współrzędnych).

Zatem w przybliżeniu $k_0 a \ll 1$ poprawkę do swobodnej energii dają jedynie diagramy postaci przedstawionej na rys. 7a. Odpowiednie wyrażenie dla energii swobodnej jest następujące:

$$\begin{aligned}
 F = F_0 - \frac{1}{2} T \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \int P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathcal{D}_{\beta\alpha}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \right. \\
 + \frac{1}{2} \int P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathcal{D}_{\beta\gamma}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{\gamma\delta}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\
 \times \mathcal{D}_{\delta\alpha}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots + \frac{1}{m} \int P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathcal{D}_{\beta\gamma}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) \dots \\
 \left. \dots P_{\mu\nu}(\mathbf{r}_{2m-1}, \mathbf{r}_{2m}; \xi_n) \mathcal{D}_{\nu\alpha}^0(\mathbf{r}_{2m}, \mathbf{r}_1; \xi_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{2m} + \dots \right\}, \quad (3,1)
 \end{aligned}$$

gdzie $P_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ jest wielkością oznaczoną na diagramie zakreskowaną pętlą. Należy zwrócić uwagę na współczynniki przed całkami ($1/m$ przy m -tym członie), reprezentujące wkład różnych diagramów.

Uwzględniając w tym samym przybliżeniu wkład diagramów z rys. 8a do funkcji Greena fotonu w ten sam sposób, w jaki w poprzednim paragrafie zostało wyprowadzone równanie Dysona, otrzymamy równanie, które spełnia ta funkcja Greena; równanie to pokrywa się formalnie z (2,9). Jednak w naszym przybliżeniu wprowadzony w poprzednim paragrafie operator polaryzacyjny P nie zawiera w sobie wkładu linii wirtualnych fotonów i jest zadaną funkcją, zależną tylko od własności ciała.

Duża — w porównaniu z odległościami międzyatomowymi — interesująca nas długość fal elektromagnetycznych pozwala wyrazić operator polaryzacyjny (a tym samym funkcję Greena fotonu i energię swobodną układu) tylko przez wielkości charakteryzujące ciało makroskopowo. Jedyną wielkością charaktery-

zującą oddziaływanie skondensowanego ciała z promieniowaniem długofalowym jest jego stała dielektryczna ⁶.

Stała dielektryczna ε w przypadku ośrodków pochłaniających jest operatorem całkowym, działającym na funkcje, zależne od zwyczajnego czasu t . W związku z tym bezpośrednio przeniesienie pojęcia stałej dielektrycznej do teorii posługującej się urojonym „czasem” τ jest rzeczą skomplikowaną. Dlatego posługujemy się związkiem między temperaturowymi funkcjami Greena i funkcjami Greena z teorii pola, otrzymanym przez Abrikosowa, Gorkowa i Działoszyńskiego [8] (patrz także Landau [10]).

Okazuje się, że temperaturowa funkcja Greena fotonu $\mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ jest związana prostą zależnością z retardowaną funkcją Greena pola elektromagnetycznego $D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$, zdefiniowaną w następujący sposób:

$$D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2) = \begin{cases} -i \text{Sp} \{ e^{(F-H)T} [A_\alpha(\mathbf{r}_1, t_1) A_\beta(\mathbf{r}_2, t_2) - A_\beta(\mathbf{r}_2, t_2) A_\alpha(\mathbf{r}_1, t_1)] \}, & t_1 > t_2, \\ 0, & t_1 < t_2, \end{cases} \quad (3,2)$$

gdzie $A_\alpha(\mathbf{r}, t)$ oznacza operatory Heisenberga. Rachunki analogiczne do przeprowadzonych w pracy Abrikosowa i innych [8], dla przypadku jednorodnego ciała, prowadzą do stwierdzenia, że $\mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n)$ wyraża się przez składową Fouriera funkcji D^R . Mianowicie, jeśli

$$D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) dt,$$

to dla $\xi_n > 0$ jest spełniony związek

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = D_{\alpha\beta}^R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; i\xi_n). \quad (3,3)$$

Wartość $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ dla $\xi_n < 0$ można otrzymać z wzoru na wielkość sprzężoną $\mathcal{D}_{\alpha\beta}^*$ wynikającego bezpośrednio z definicji temperaturowej funkcji Greena (2,5) i hermitowskości operatorów pola elektromagnetycznego

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \mathcal{D}_{\beta\alpha}^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,4)$$

Napiszemy obecnie równanie dla retardowanej funkcji D^R . Ważną rolę odgrywa tutaj zagadnienie cechowania potencjałów wektorowych. Tensor $D_{\alpha\beta}^R$ (lub $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$) posiada tylko dziesięć niezależnych składowych. Jednak do swojej dyspozycji posiadamy znaczną dowolność związaną z inwariantnością cechowania. Istotnie, fizyczny sens posiadają nie same wielkości $D_{\alpha\beta}^R$, utworzone ze składowych potencjału wektorowego, lecz sześć odpowiednich wielkości, utworzonych ze składowych natężenia pola elektrycznego. Zatem dziesięć wielkości spełnia tylko sześć warunków fizycznych czyli posiadamy do swej dyspozycji cztery dowolne funkcje. Dowolność tę można wykorzystać w ten

⁶ Tu i wszędzie dalej całkowicie zaniedbujemy magnetyczne właściwości materii, ponieważ faktycznie nie grają one roli w istotnych dla nas obszarach częstości.

sposób, żeby składowe D_{00}^R i D_{0i}^R stały się równe zeru. Oczywiście taki wybór odpowiada transformacji cechowania z równym zeru potencjałem skalarnym. W tym przypadku heisenbergowskie operatory E i H są związane z A wzorami

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}.$$

W celu wyrażenia D_{ik}^R przez $\varepsilon(\omega)$ postąpimy w następujący sposób. Wyobraźmy sobie, że nasz układ, składający się z ciała i pozostającego z nim w równowadze promieniowania elektromagnetycznego, został umieszczony w polu zewnętrznym pochodzącym od prądów zewnętrznych $\mathbf{j}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t)$. Jeśli ograniczymy się do przypadku niskich częstości, to możemy napisać równania na wartości średnie czyli dla uśrednionych po gibbsowsku natężeń pól — elektrycznego i magnetycznego: $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle$, $\langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \rangle$. Naturalnie równania te pokrywają się ze zwykłymi równaniami Maxwella dla ośrodka o stałej dielektrycznej ε (w fourierowskich składowych względem czasu) i posiadają postać

$$\begin{aligned} \text{rot} \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \rangle &= 4\pi \mathbf{j}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, \omega) - i\varepsilon(\omega)\omega \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \rangle, \\ \text{rot} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \rangle &= i\omega \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \rangle. \end{aligned}$$

Przy przyjętej przez nas transformacji cechowania — wartość średnia potencjału wektorowego $\langle \mathbf{A} \rangle$ spełnia równanie

$$[\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)\omega^2 \delta_{ik} - \text{rot}_{il} \text{rot}_{lk}] \langle A_k(\mathbf{r}, \omega) \rangle = -4\pi j_i^{\text{ps}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (3,5)$$

Rozwiązanie tego równania można napisać w postaci

$$\langle A_i^{\text{ps}}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = -\int \bar{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) j_k^{\text{ps}}(\mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}', \quad (3,6)$$

gdzie \bar{D}_{ik} jest tak zwaną funkcją Greena równania (3,5). Jak wiadomo \bar{D}_{ik} spełnia równanie

$$[\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)\omega^2 \delta_{il} - \text{rot}_{im} \text{rot}_{ml}] \bar{D}_{lk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = 4\pi \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3,7)$$

Przez symbol rot_{ik} oznaczyliśmy operator $e_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_l}$, gdzie e_{ikl} jest bezwzględnie antysymetrycznym tensorem jednostkowym.

Z drugiej strony, $\langle \mathbf{A}^{\text{ps}} \rangle$ w obecności prądów zewnętrznych, można wyliczyć posługując się aparatem kwantowej teorii pola. W tym przypadku operator potencjału wektorowego $\mathbf{A}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t)$ jest związany z operatorem $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ odpowiadającym brakowi prądów zewnętrznych, następującą relacją

$$\mathbf{A}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t) = S_{\text{ps}}^{-1}(t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) S_{\text{ps}}(t),$$

gdzie $S(t)$ jest tak zwaną macierzą S teorii pola, posiadającą w naszym przypadku postać

$$S_{\text{ps}}(t) = T \exp \left\{ i \int_{-\infty}^t dt \int d\mathbf{r} \mathbf{j}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right\}.$$

T oznacza tu operator chronologiczny względem zwyczajnego czasu.

Z dokładnością do wyrazów pierwszego rzędu względem \mathbf{j}^{ps} — wyrażenie na $\langle \mathbf{A}^{\text{ps}} \rangle$ przyjmuje postać

$$\langle \mathbf{A}^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t) \rangle = -i \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' j_k^{\text{ps}}(\mathbf{r}', t) \langle \{A_k(\mathbf{r}', t') A_i(\mathbf{r}, t) - A_i(\mathbf{r}, t) A_k(\mathbf{r}', t')\} \rangle. \quad (3,8)$$

Prawą stronę równości (3,8) można wyrazić przez wprowadzoną poprzednio funkcję retardowaną D_{ik}^R . Zgodnie z definicją (3,2) mamy

$$\langle A_i^{\text{ps}}(\mathbf{r}, t) \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3\mathbf{r}' D_{ik}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') j_k^{\text{ps}}(\mathbf{r}', t).$$

Przechodząc w tym wyrażeniu do czasowych współrzędnych Fouriera otrzymujemy ostatecznie

$$\langle A_i^{\text{ps}}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = - \int d^3\mathbf{r}' D_{ik}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) j_k^{\text{ps}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3,9)$$

Porównując (3,9) i (3,6) zauważamy, że dzięki dowolności \mathbf{j}^{ps} — funkcja D_{ik}^R jest identyczna z wprowadzoną przez nas funkcją Greena równania (3,5).

Zatem D_{ik}^R spełnia równanie (3,7). Zamieniając w (3,7) ω na $i\xi_n$ znajdujemy, że funkcja $\mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n)$ spełnia, dla $\xi_n > 0$, równania

$$\{\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \xi_n^2 \delta_{ij} + \text{rot}_{im} \text{rot}_{mj}\} \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ik}. \quad (3,10)$$

Występująca tu stała dielektryczna dla urojonej wartości częstości jest związana prostą zależnością z urojoną częścią stałej dielektrycznej dla rzeczywistych częstości $\varepsilon''(\omega)$ (por. np. książkę Landaua i Lifszycy [11], § 58):

$$\varepsilon(i\xi_n) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi_n^2} d\omega. \quad (3,11)$$

Ponieważ zawsze $\varepsilon'' > 0$, to z tego wzoru widać, że $\varepsilon(i\xi_n)$ jest rzeczywistą, dodatnią, monotonicznie malejącą funkcją ξ_n .

Ze względu na rzeczywistość $\varepsilon(i\xi_n)$ także sama funkcja Greena \mathcal{D}_{ik} jest rzeczywista (dla $\xi_n > 0$). Jej wartości dla $\xi_n < 0$ określone są przez związek (por. (3,4))

$$\mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \mathcal{D}_{ki}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,12)$$

Wykorzystując równanie Dysona (2,9) można łatwo pokazać, że taki sam związek spełnia także operator polaryzacyjny

$$P_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = P_{ki}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; -\xi_n). \quad (3,13)$$

Teraz możemy już wyrazić operator polaryzacyjny układu przez $\varepsilon(i\xi_n)$. W tym celu podziałamy na równanie (2,9) (przy naszym wyborze transformacji

cechowania składowe $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ z $\alpha = 0$ lub $\beta = 0$ są równe zeru) lewostronnie operatorem

$$\xi_n^2 \delta_{ik} + \text{rot}_i \text{rot}_{ik}.$$

Uwzględniając, że \mathcal{D} spełnia równanie (3,10), a \mathcal{D}' to samo równanie gdy $\varepsilon(i\xi_n) = 1$, otrzymujemy

$$\int P_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'; \xi_n) \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \xi_n) d^3\mathbf{r}' = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i\xi_n) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n),$$

skąd wynika od razu (dla $\xi_n > 0$)

$$P_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i\xi_n) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \delta_{ik} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Określając przy pomocy (3,13) operator polaryzacyjny dla $\xi_n < 0$ — znajdujemy w końcu, że dla wszystkich ξ_n zachodzi równość

$$P_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, i|\xi_n|) - 1}{4\pi} \xi_n^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (3,14)$$

Ten fakt, że operator polaryzacyjny okazał się proporcjonalny do $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, jest związany z zaniedbaniem w makroskopowej teorii efektów korelacji przestrzennej. Efekty te są istotne dla metali (w szczególności dla nadprzewodzących) przy częstościach, dla których zachodzi *skin-effect*. Jednak w dalszym ciągu będą nas interesować znacznie większe częstości (podczerwone i dalsze), dla których nie zachodzi żadna dyspersja przestrzenna.

Posiadając wyrażenia operatora polaryzacyjnego przez stałą dielektryczną ciała, moglibyśmy w zasadzie wyliczyć odpowiednią poprawkę do energii swobodnej, korzystając z wzoru (3,1). (Funkcję Greena swobodnego fotonu można znaleźć bezpośrednio z definicji (2,4b) — lub rozwiązując równanie (3,9) dla $\varepsilon = 1$). Jednak, jak już podkreślaliśmy, szereg (3,1) nie daje się zsumować bezpośrednio. W zamian za to zdefiniujemy dodatkowe ciśnienie (ściślej, dodatkowy tensor natężeń) powstające wskutek oddziaływania z długofalowym polem fluktuacyjnym.

Wyobraźmy sobie w tym celu, że ciało poddano pewnej, małej deformacji określonej wektorem przesunięcia $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Przy tym zmiana energii swobodnej δF jest równa jak wiadomo $\int \mathbf{f} \cdot d\mathbf{u} dV$, gdzie \mathbf{f} jest siłą działającą w czasie deformacji na jednostkę objętości ciała. Odpowiednia zmiana niezaburzonej energii δF_0 jest następująca

$$- \int \mathbf{u} \cdot \text{grad} p_0 dV,$$

gdzie $p_0(\rho, T)$ jest ciśnieniem, bez uwzględnienia poprawek, przy zadanej gęstości ρ i temperaturze T . Przy powyższej deformacji, w szeregu dającym poprawki będzie się zmieniał tylko operator polaryzacyjny, ponieważ tylko on zależy od własności ośrodka. Mianowicie

$$\delta P_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) = \frac{1}{4\pi} \xi_n^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1, i|\xi_n|) \delta_{ik}.$$

Wariując szereg (3,1) otrzymamy

$$\begin{aligned} \delta F = \delta F_0 - \frac{T}{8\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n^2 \int d^3\mathbf{r} \delta\varepsilon(\mathbf{r}, i|\xi_n|) \left\{ \mathcal{D}_{ii}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \right. \\ + \int \mathcal{D}_{ik}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \xi_n) P_{kl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathcal{D}_{ii}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}; \xi_n) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + \\ + \int \mathcal{D}_{ik}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \xi_n) P_{kl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi_n) \mathcal{D}_{lm}^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi_n) P_{mp}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \xi_n) \times \\ \left. \times \mathcal{D}_{pi}^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}; \xi_n) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Szereg w nawiasach figurowych jest szeregiem dla funkcji Greena fotonu, odpowiadającej diagramom pokazanym na rys. 8a. Dlatego

$$\delta F = \delta F_0 - \frac{T}{8\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n^2 \int \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \delta\varepsilon(\mathbf{r}, i|\xi_n|) d^3\mathbf{r}.$$

Uwzględniając zależność (3,12) otrzymujemy ostatecznie

$$\delta F = \delta F_0 - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \int \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \delta\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) d^3\mathbf{r}. \quad (3,15)$$

Kreska przy znaku sumy oznacza, że człon z $n = 0$ bierze się z połówkową wagą. Przypominamy, że $\xi_n = 2\pi nT$.

Wariacja ε jest związana z przesunięciem \mathbf{u} w następujący sposób

$$\delta\varepsilon = -\mathbf{u}\text{grad}\varepsilon - \varrho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho} \text{div}\mathbf{u}. \quad (3,16)$$

Podstawiając to wyrażenie do (3,15) i całkując przez części, otrzymujemy wzór dla siły działającej na jednostkę objętości ciała

$$\begin{aligned} \mathbf{f} = -\text{grad} p_0 - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \text{grad}\varepsilon + \\ + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \text{grad} \left\{ \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \varrho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho} \right\}. \quad (3,17) \end{aligned}$$

Wzór ten pozwala bez trudu wyliczyć poprawkę potencjału chemicznego ciała. W tym celu zauważmy, że w równowadze mechanicznej $\mathbf{f} = 0$. Przyrównując do zera wyrażenie (3,17) i uwzględniając, że przy zadanej temperaturze zachodzą związki

$$\begin{aligned} \text{grad}\varepsilon(\varrho, T) = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho} \text{grad}\varrho, \\ dp_0(\varrho, T) = \varrho d\zeta_0(\varrho, T) \end{aligned} \quad (3,18)$$

(gdzie $\zeta_0(\varrho, T)$ — jest niezaburzoną potencjałem chemicznym ciała jednostkowej masy) otrzymamy po prostym przekształceniu

$$\varrho \operatorname{grad} \zeta = 0,$$

$$\zeta(\varrho, T) = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 \mathcal{D}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}. \quad (3,19)$$

Jak wiadomo, warunkiem równowagi dowolnego niejednorodnego ciała jest stałość, w jego obrębie, potencjału chemicznego. Jest zatem jasne, że wyrażenie (3,19) określa ten potencjał (na jednostkę masy).

Przejdziemy obecnie do wyliczenia ciśnienia. W tym celu wyrażenie (3,17) na siłę działającą na jednostkę objętości należy sprowadzić do postaci

$$f_i = - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (3,20)$$

gdzie σ_{ik} jest potrzebną nam tensorem napięć. Związane z tą procedurą rachunki prawie zupełnie pokrywają się z rachunkami przeprowadzonymi w elektrodynamice w celu znalezienia makswellowskiego tensora napięć (por. np. [11], § 15). Mimo to przytoczymy je w skrócie.

Upřednio wprowadzimy oprócz funkcji Greena fotonu $\mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n)$ dwie inne funkcje

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) &= - \xi_n^2 \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n), \\ \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) &= \operatorname{rot}_i \operatorname{rot}'_{km} \mathcal{D}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n), \end{aligned} \right\} \quad (3,21)$$

skonstruowane z operatorów elektrycznego i magnetycznego pola — według tych samych reguł, według których \mathcal{D}_{ik} konstruuje się z potencjału wektorowego.

Przepiszemy wyrażenie na siłę (3,17) w nowych oznaczeniach²:

$$f_i = - \frac{\partial p_0}{\partial x_i} + \frac{T}{4\pi} \sum' \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \right. \\ \left. - \varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \right\} - \frac{T}{4\pi} \sum' \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n). \quad (3,22)$$

W związku z tym pozostał nam do przekształcenia jedynie ostatni człon w (3,22). Zapišemy go (opuszczając sumowanie i czynnik $T/4\pi$) w postaci

$$\varepsilon(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

² Dla skrótu, w pośrednich wzorach będziemy opuszczać argumenty ξ_n i $i\xi_n$ funkcji \mathcal{D}_{ik} i ε .

przy czym na końcu rachunków podstawimy $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Wykonując dalej proste przekształcenia otrzymamy

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 2 \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial x_k} + \\ - \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}') \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \varepsilon(\mathbf{r}') \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] + \\ + \varepsilon(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]. \end{aligned} \quad (3,23)$$

Z równania dla funkcji Greena (3,10) można otrzymać następujące tożsamości

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 4\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}') \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \varepsilon(\mathbf{r}') \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] &= \\ = - \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 8\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \varepsilon(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ki}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] &= \\ = - \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 8\pi \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Wstawiając je do (3,21) i kładąc $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, znajdujemy

$$\varepsilon(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{D}_{kk}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}).$$

Podstawiając powyższe do (3,22) znajdujemy, że ostatecznie siłę można przedstawić w postaci (3,20) z następującym tensorem napięć

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= -p_0 \delta_{ik} - \frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{2} \delta_{ik} \left[\varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) - \varrho \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n)}{\partial \varrho} \right] \mathcal{D}_{ii}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \right. \\ &\quad \left. + \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n) \mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathcal{D}_{ii}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) + \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n) \right\}. \end{aligned} \quad (3,24)$$

Jednak wzór ten nie posiada jeszcze bezpośredniego sensu fizycznego, ponieważ wchodzące doń wielkości $\mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ i $\mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ dążą do nieskończoności przy $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Jest to związane z tym, że dają one (jeśli nie dokonuje się odpowiedniego obciążenia) nieskończony wkład fluktuacji o małych długościach fal nie posiadających związku z niejednorodnościami ciała. Należy to rozumieć w tym sensie, że ich wkład jest jednakowy zarówno w ciele jednorodnym, jak i w niejednorodnym, posiadającym w rozpatrywanym punkcie tę samą wartość ε . Interesujący nas wkład długofalowych fluktuacji do tensora napięć ośrodka niejednorodnego, niezależny w rzeczywistości od charakteru obciążenia, otrzymuje

się na drodze odpowiednich wyliczeń we wzorze (3,24). Mianowicie, pod funkcją Greena $\mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ (i analogicznie dla \mathcal{D}_{ik}^H) należy w tym wzorze rozumieć granicę różnicy

$$\lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} [\mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \overline{\mathcal{D}}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')],$$

gdzie $\overline{\mathcal{D}}_{ik}^E$ jest funkcją Greena jednorodnego nieograniczonego ośrodka, którego stała dielektryczna jest identyczna ze stałą dielektryczną ciała niejednorodnego w tym punkcie, w którym wylicza się tensor napięć. W celu uniknięcia niepotrzebnej komplikacji wzorów będziemy dalej wzór (3,24) pisać w poprzedniej postaci zakładając, że wspomniane wyliczenie jest już wykonane. Przy tym $p_0(\varrho, T)$ oznacza ciśnienie w ośrodku niejednorodnym przy zadanych ϱ i T .

Takie same uwagi odnoszą się także do wzoru (3,19) na potencjał chemiczny. Wzór ten przy uwzględnieniu (3,21) można zapisać w postaci

$$\zeta(\varrho, T) = \zeta_0(\varrho, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{r}, i\xi_n)}{\partial \varrho} \mathcal{D}_{ii}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \xi_n). \quad (3,25)$$

Zauważmy, że do kategorii ciał niejednorodnych zaliczamy także układy składające się z pewnej ilości ciał, z których każde jest jednorodne. W takim przypadku, podczas rozwiązywania równań (3,10) składowe \mathcal{D}_{ik} muszą spełniać określone warunki na granicach między ciałami. Przypominamy, że w równaniach (3,10) niezależnymi rozwiązaniami są współrzędne \mathbf{r} , a współrzędne \mathbf{r}' grają rolę parametrów. Zatem warunki graniczne odnoszą się do zmiennych \mathbf{r} . Warunki te wyrażają ciągłość składowych stycznych pól elektrycznego i magnetycznego. Ponieważ punktowi \mathbf{r} odpowiada (w sensie definicji (3,2)) jeden z indeksów tensora \mathcal{D}_{ik} , więc muszą być ciągle składowe tensorów \mathcal{D}_{ik}^E i \mathcal{D}_{ik}^H odpowiadające temu indeksowi.

Wzór (3,24) postacią zewnętrzną całkowicie przypomina zwykły wzór na makswellowskie napięcia w polu elektromagnetycznym, przy czym kwadratowe kombinacje składowych pola elektrycznego i magnetycznego zostały zamienione przez odpowiednie funkcje \mathcal{D}_{ik}^E i \mathcal{D}_{ik}^H . Analogii tej nie należy jednak przypisywać większego znaczenia. Rzecz w tym, że istnieją poważne podstawy, by przyjmować, że pojęcie o tensorze napięć dla zmiennego pola magnetycznego, jako takiego, może w ogóle nie posiadać sensu w ośrodku pochłaniającym. We wzorze (3,24) mamy jednak do czynienia nie z dowolnym polem elektromagnetycznym, lecz z polem własnym fluktuacji w ośrodku w stanie równowagi termodynamicznej.

Wzory (3,24) i (3,25) otrzymane przez Działoszyńskiego i Pitajewskiego [5] stanowią, zasadniczo, rozwiązanie problemu wyliczenia van-der-waalsowskiej części termodynamicznych wielkości określających ciało, sprowadzając to zagadnienie w każdym konkretnym przypadku do rozwiązania równań (3,10) dla funkcji Greena \mathcal{D}_{ik} .

§ 4. Molekularne siły oddziaływania ciał stałych

a) Wyprowadzenie ogólnego wzoru. Zastosujemy rozwiniętą powyżej teorię do wyliczenia sił van der Waalsa, działających między ciałami stałymi, których powierzchnie są zbliżone do bardzo małych odległości. Przy tym szczelina oddzielająca ciała może być w dodatku wypełniona dowolną cieczą. Poniżej, indeksami 1 i 2, będziemy oznaczać wielkości odnoszące się do dwóch ciał stałych, a indeksem 3 — wielkości charakteryzujące ośrodek wypełniający szczelinę.

Choć będziemy zakładać, że szczelina jest płasko-równoległa, należy mieć na względzie to, że w rzeczywistości — w celu poprawnego sformułowania problemu siły oddziaływania między ciałami — przynajmniej jedno z nich należy rozpatrywać jako skończone i otoczone ze wszystkich stron ośrodkiem 3 i określać całkowitą siłę nań działającą. Ze względu na szybkie malenie sił molekularnych z odległością — tę wypadkową siłę można faktycznie rozpatrywać jako siłę działającą poprzez wąską szczelinę oddzielającą oba ciała.

Całkowitą siłę działającą na ciało 2 można wyliczyć jako całkowity strumień pędu, wchodzący do ciała z otaczającego je ośrodka 3, tzn. w postaci całki $\oint \sigma_{ik} df_k$ po otaczającej to ciało powierzchni. Należy przy tym wziąć pod uwagę fakt, że ośrodek 3 znajduje się w równowadze termodynamicznej, której jednym z warunków jest stałość potencjału chemicznego ośrodka: $\zeta = \text{const}$, gdzie ζ jest określone przez wzór (3,25). Ponieważ poprawki do gęstości ciała, związane z długofalowymi fluktuacjami pola są małe — można uważać, że gęstość ρ jest stała w całym obszarze ośrodka 3, a zmiana potencjału chemicznego $\zeta_0(\rho, T)$ pokrywa się (na mocy (3,18)) ze zmianą wielkości $p_0(\rho, T)/\rho$. Zatem warunek $\zeta = \text{const}$ można przepisać w postaci

$$p_0(\rho, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \rho \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \rho} \mathcal{D}_{\bar{u}}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \text{const}. \quad (4,1)$$

Na mocy tego warunku część pełnego tensora napięć (3,24) przedstawia ciśnienie — stałe i równomierne w obszarze cieczy i nie daje żadnego przyczynku do siły działającej na ciało. Odrzucając tę stałą część, tzn. wyliczając z σ_{ik} pomnożoną przez δ_{ik} lewą stronę równania (4,1) dochodzimy do wniosku, że w celu określenia szukanej siły wystarczy napisać tensor napięć w ośrodku 3 w postaci

$$\sigma'_{ik} = -\frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \rho \left\{ \varepsilon_n [\mathcal{D}_{ik}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathcal{D}_{\bar{u}}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r})] + \mathcal{D}_{ik}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \delta_{ik} \mathcal{D}_{\bar{u}}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right\}. \quad (4,2)$$

Skierujemy oś x prostopadle do płaszczyzny szczeliny, której szerokość oznaczymy przez l (w ten sposób, że powierzchniami ciał 1 i 2 są płaszczyzny

$x = 0$ i $x = l$). Teraz na podstawie tego, co powiedzieliśmy wyżej — siła F , działająca na jednostkę powierzchni ciała 2, jest równa

$$F(l) = \sigma'_{xx}(l) = \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \{ \varepsilon_3 [\mathcal{D}_{yy}^E(l, l; \xi_n) + \mathcal{D}_{zz}^E(l, l; \xi_n) + \mathcal{D}_{xx}^E(l, l; \xi_n)] + \mathcal{D}_{yy}^H(l, l; \xi_n) + \mathcal{D}_{zz}^H(l, l; \xi_n) - \mathcal{D}_{xx}^H(l, l; \xi_n) \}. \quad (4,3)$$

Siła dodatnia odpowiada przyciąganiu ciał, a ujemna ich odpychaniu.

Dzięki jednorodności zagadnienia w kierunkach y i z , funkcja Greena $\mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zależy tylko od różnic $y - y'$ i $z - z'$. Dokonajmy transformacji Fouriera względem tych zmiennych

$$\mathcal{D}_{ik}(x, x', \mathbf{q}; \xi_n) = \iint e^{-iq_y(y-y') - iq_z(z-z')} \mathcal{D}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n) d(y-y') d(z-z')$$

oraz skierujmy oś y wzdłuż wektora \mathbf{q} . Równania (3,9) na funkcje Greena przyjmą postać

$$\begin{aligned} \left(w^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathcal{D}_{zz}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(w^2 - q^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathcal{D}_{yy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{xy}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ w^2 \mathcal{D}_{xy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{yy}(x, x') &= 0, \\ w^2 \mathcal{D}_{xx}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{xy}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(w^2 - q^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathcal{D}_{xy}(x, x') + iq \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{xx}(x, x') &= 0, \end{aligned}$$

gdzie $w = \sqrt{\varepsilon \xi_n^2 + q^2}$, a x' gra rolę parametru (składowe \mathcal{D}_{zz} , \mathcal{D}_{yy} funkcji Greena są równe zeru, ponieważ równania, jakie je wyznaczają są jednorodne).

Rozwiązanie powyższego układu sprowadza się do rozwiązania dwóch równań

$$\left. \begin{aligned} \left(w^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathcal{D}_{zz}(x, x') &= -4\pi\delta(x - x'), \\ \left(w^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) \mathcal{D}_{yy}(x, x') &= -\frac{4\pi w^2}{\varepsilon \xi_n^2} \delta(x - x'), \end{aligned} \right\} \quad (4,4)$$

po czym \mathcal{D}_{xy} i \mathcal{D}_{xx} określa się następująco

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{xy}(x, x') &= -\frac{iq}{w^2} \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{yy}(x, x'), \\ \mathcal{D}_{xx}(x, x') &= -\frac{iq}{w^2} \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{xy}(x, x') - \frac{4\pi}{w^2} \delta(x - x'). \end{aligned} \quad (4,5)$$

Warunki brzegowe, polegające na ciągłości składowych stycznych natężenia pól elektrycznego i magnetycznego, sprowadzają się do żądania ciągłości wielkości \mathcal{D}_{yk}^E , \mathcal{D}_{zk}^E , \mathcal{D}_{yk}^H , \mathcal{D}_{zk}^H lub, co na to samo wychodzi, do żądania ciągłości wielkości

$$\mathcal{D}_{yk}, \quad \mathcal{D}_{zk}, \quad \text{rot}_{yl} \mathcal{D}_{lk}, \quad \text{rot}_{zl} \mathcal{D}_{lk}.$$

Wykorzystując pierwszą z równości (4,5) znajdujemy, że na granicy ośrodków winny być ciągłe wielkości

$$\mathcal{D}_{zz}, \quad \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{zz}, \quad \mathcal{D}_{yy}, \quad \frac{\varepsilon}{w^2} \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{yy}. \quad (4,6)$$

Ponieważ interesujemy się jedynie funkcją Greena w obszarze szczeliny 3 możemy od razu ograniczyć się do przypadku $0 < x' < l$. W obszarze $0 < x < l$ funkcje \mathcal{D}_{yy} i \mathcal{D}_{zz} określone są przez równania (4,4) przy czym $\varepsilon = \varepsilon_3$, $w = w_3 = \sqrt{\varepsilon_3 \xi_n^2 + q^2}$. W obszarach 1 ($x < 0$) i 2 ($x > l$) spełniają one te same równania, lecz bez prawych stron (ponieważ w tym przypadku zawsze $x \neq x'$), przy czym ε i w przyjmują indeksy 1 i 2 w odpowiednich przedziałach.

Wspomniane przy końcu § 3 wyliczenie sprowadza się do tego, że należy obliczyć wszystkie wartości funkcji \mathcal{D}_{ik} w obszarze szczeliny dla $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$, $w_1 = w_2 = w_3$. W związku z tym można w szczególności opuścić od razu wyraz zawierający funkcję δ w drugiej relacji (4,5), dzięki czemu funkcje \mathcal{D}_{xy} i \mathcal{D}_{xx} są określone w obszarze szczeliny w następujący sposób

$$\mathcal{D}_{xy} = -\frac{iq}{w_3^2} \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{yy}, \quad \mathcal{D}_{xx} = -\frac{iq}{w_3^2} \frac{d}{dx} \mathcal{D}_{xy}. \quad (4,7)$$

Przed przystąpieniem do rozwiązania równań uczynimy jeszcze jedną uwagę. Ogólne rozwiązanie równań (4,4) posiada postać $f^+(x-x') + f^-(x+x')$. Wykorzystując równania (4,4), (4,7) i definicję funkcji \mathcal{D}_{ik}^E i \mathcal{D}_{ik}^H można pokazać, że części funkcji Greena, zależne od sumy $x+x'$, nie dają żadnego przyczynku do wyrażenia (4,3) na siłę F . Nie zaturzymujemy się tu na tym, ponieważ wynik ten jest oczywisty z góry dzięki następującej fizycznej interpretacji: kładąc $x = x'$ w rozwiązaniu o postaci $f^+(x+x')$ otrzymalibyśmy strumień pędu w szczelinie, który zależałby od współrzędnych, co byłoby sprzeczne z prawem zachowania pędu. Dlatego w dalszych rozważaniach będziemy podawać wyłącznie wyrażenie dla tych części funkcji Greena \mathcal{D}_{ik}^+ , które zależą tylko od $x-x'$.

Przechodzimy do znalezienia funkcji \mathcal{D}_{zz} . Spełnia ona równania

$$\left(w_3^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathcal{D}_{zz}(x, x') = -4\pi\delta(x-x'), \quad 0 < x < l,$$

$$\left(w_1^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathcal{D}_{zz}(x, x') = 0, \quad x < 0,$$

$$\left(w_2^2 - \frac{d^2}{dx^2}\right) \mathcal{D}_{zz}(x, x') = 0, \quad x > l.$$

Stąd znajdujemy

$$\begin{aligned} D_{zz} &= A e^{w_2 x}, & x < 0, \\ D_{zz} &= B e^{-w_2 x}, & x > l, \\ D_{zz} &= C_1 e^{w_3 x} + C_2 e^{-w_3 x} - \frac{2\pi}{w_3} e^{-w_3 |x-x'|}, & 0 < x < l. \end{aligned}$$

Wyznaczając stałe A , B , C_1 i C_2 z warunków granicznych, ciągłości D_{zz} i dD_{zz}/dx , otrzymujemy

$$D_{zz}^+ = \frac{4\pi}{w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x') - \frac{2\pi}{w_3} e^{-w_3 |x-x'|}, \quad 0 < x < l,$$

gdzie

$$\Delta = 1 - \frac{e^{2w_2 l} (w_1 + w_3)(w_2 + w_3)}{(w_1 - w_3)(w_2 - w_3)}. \quad (4,8)$$

Wyliczając wartość D_{zz}^+ dla $w_1 = w_2 = w_3$ (przy czym $1/\Delta$ staje się zerem) otrzymujemy ostatecznie

$$D_{zz}^+ = \frac{4\pi}{w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x'). \quad (4,9)$$

Analogicznie, rozwiązując równanie na D_{yy} otrzymamy (po dokonaniu odpowiednich podstawień):

$$D_{yy}^+ = \frac{4\pi w_3}{\xi_n^2 \varepsilon_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x'), \quad (4,10)$$

$$\bar{\Delta} = 1 - \frac{e^{2w_2 l} (\varepsilon_1 w_3 + \varepsilon_3 w_1)(\varepsilon_2 w_3 + \varepsilon_3 w_2)}{(\varepsilon_1 w_3 - \varepsilon_3 w_1)(\varepsilon_2 w_3 - \varepsilon_3 w_2)} \quad (4,11)$$

oraz wykorzystując zależności (4,7)

$$\left. \begin{aligned} D_{xy}^+ &= -\frac{4\pi i q}{\xi_n^2 \varepsilon_3 \Delta} \operatorname{sh} w_3 (x-x'), \\ D_{xx}^+ &= -\frac{4\pi q^2}{\xi_n^2 \varepsilon_3 w_3 \Delta} \operatorname{ch} w_3 (x-x'). \end{aligned} \right\} \quad (4,12)$$

Wyliczając obecnie wielkości $D_{ik}^E(x, x'; \mathbf{q}; \xi_n)$ i $D_{ik}^H(x, x'; \mathbf{q}; \xi_n)$ i podstawiając je do wzoru (4,3) otrzymujemy:

$$F(l) = -\frac{T}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} q dq w_3 \left(\frac{1}{\Delta} + \frac{1}{\bar{\Delta}} \right).$$

Przechodząc do nowej zmiennej całkowania p na podstawie równości $q = \xi_n \sqrt{\varepsilon_3 (p^2 - 1)}$ oraz powracając do zwyczajnego układu jednostek podamy ostateczne wyrażenie na siłę F działającą na jednostkę powierzchni każdego

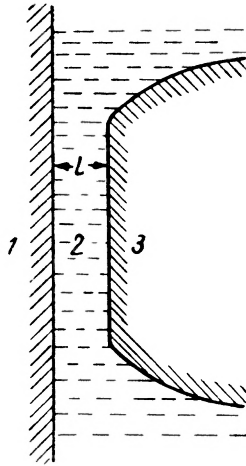
z dwóch ciał (ośrodki 1 i 2), oddzielonych szczeliną o szerokości l , wypełnioną ośrodkiem 3 (rys. 9):

$$F(l) = \frac{kT}{\pi c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_3^{3/2} \xi_n^2 \int_0^{\infty} p^2 \left\{ \left[\frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left(\frac{2p\xi_n l \sqrt{\varepsilon_3}}{c}\right) - 1 \right]^{-1} + \left[\frac{(s_1+p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2+p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1-p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2-p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp\left(\frac{2p\xi_n l \sqrt{\varepsilon_3}}{c}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp, \quad (4,13)$$

gdzie

$$s_1 = \sqrt{(\varepsilon_1/\varepsilon_3) - 1 + p^2}, \quad s_2 = \sqrt{(\varepsilon_2/\varepsilon_3) - 1 + p^2}, \quad \xi_n = 2\pi n k T / \hbar;$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ są funkcjami urojonej częstości $\omega = i\xi_n$ ($\varepsilon = \varepsilon(i\xi_n)$), k jest stałą Boltzmana. Sumowanie wykonuje się po liczbach całkowitych n , a kreska przy



Rys. 9 (cyfry 2 i 3 są na rysunku przestawione; przyp. red.)

znaku sumy oznacza, że wyraz z $n = 0$ brany jest z połówkową wagą. Dodatnie wartości F odpowiadają przyciąganiu a ujemne odpychaniu się ciał.

Wzór ten (dla $\varepsilon_3 = 1$, tzn. dla ciał oddzielonych pustą szczeliną), otrzymał po raz pierwszy Lifszyc [4] w inny sposób — bez stosowania metod kwantowej teorii pola. Jednak okazało się, że dla przypadku szczeliny wypełnionej dowolnym ośrodkiem metody te są nieodzowne (Działoszyński, Lifszyc, Pitajewski [6]).

b) Dyskusja wzoru ogólnego i przypadków granicznych⁸. Do ogólnego wzoru (4,13) wchodzi funkcje $\varepsilon(\omega)$ (stałe dielektryczne jako funkcje częstości pola ω) obu ciał stałych (ε_1 i ε_2) i cieczy wypełniającej przestrzeń między ciałami (ε_3). Przypomnijmy, że $\varepsilon(\omega)$ jest wielkością zespoloną $\varepsilon = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, przy czym jej urojona część jest zawsze dodatnia i określa dyssypację energii fali elektromagnetycznej, rozchodzącej się w danym ośrodku. Funkcja $\varepsilon(\omega)$ jest związana znanym związkami $\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$ ze współczynnikiem załamania n i współczynnikiem pochłaniania ośrodka κ . Jak wiadomo traktując formalnie $\varepsilon(\omega)$ jako funkcje zmiennej zespolonej ω można ustalić określone

⁸ Większość wyników zreferowanych w §§ 4b, c, d otrzymał E. M. Lifszyc [4].

związki całkowite między $\varepsilon'(\omega)$ i $\varepsilon''(\omega)$ — tak zwane związki Kramersa—Kroniga.

Szczególnym przypadkiem tych związków jest zależność (3,11), która określa wartości funkcji ε od czysto urojonego argumentu $\omega = i\xi$ z wartości funkcji $\varepsilon''(\omega)$ od argumentów rzeczywistych ω ; wielkość $\varepsilon(i\xi)$ jest wielkością rzeczywistą malejącą monotonicznie od wartości ε_0 (elektrostatyczna wartość stałej dielektrycznej) przy $\xi = 0$ do jedności przy $\xi \rightarrow \infty$. Te właśnie funkcje $\varepsilon(i\xi)$ wchodzą do wzoru (4,13). Możemy zatem stwierdzić, że jedynymi wielkościami charakteryzującymi makroskopowo ciała, które określają siły molekularnego oddziaływania między nimi, są ostatecznie urojone części $\varepsilon''(\omega)$ ich stałych dielektrycznych⁹.

Przed przystąpieniem do omówienia otrzymanego wzoru należy poczynić następujące uwagi ogólne. Jeśli dwa ciała oddzielone są pustą szczeliną, to wyliczone przez nas siły elektromagnetyczne są jedynymi siłami oddziaływania między ciałami. Jeżeli jednak szczelina jest wypełniona jakimś ośrodkiem, to w ośrodku tym, oprócz elektromagnetycznych, możliwe są również fluktuacje, związane z innymi drganiami (np. dźwiękowymi), które także mogą dawać przyczynek do siły oddziaływania. Jednak, jak pokażemy w § 5b na przykładzie sił w cienkich warstewkach, przyczynek od tych sił nieelektromagnetycznych jest mały w większości przypadków.

Jeśli oba ciała są jednakowe ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$), to wyrażenie podcałkowe w każdym wyrazie sumy występującej w (4,13) jest zawsze dodatnie¹⁰ i dla dowolnych zadanych p i ξ_n maleje monotonicznie ze wzrostem l . Wynika stąd, że $F > 0$ i $dF/dl < 0$ czyli jednakowe ciała przyciągają się wzajemnie niezależnie od rodzaju przegrody między nimi, przy czym siła przyciągania maleje monotonicznie ze wzrostem odległości¹¹. Wniosek ten jest słuszny także dla dwóch różnych ciał oddzielonych pustą szczeliną ($\varepsilon_3 = 1$). Jeśli jednak ciała są różne i przestrzeń między nimi jest wypełniona cieczą, to siła oddziaływania między nimi może być zarówno przyciągająca, jak i odpychająca (patrz niżej).

Ogólny wzór (4,13) jest bardzo skomplikowany. Można go jednak wydatnie uprościć dzięki temu, że wpływ temperatury na siłę oddziaływania ciał jest przeważnie nieznaczny¹².

Rzecz polega na tym, że dzięki obecności funkcji wykładniczych w wyrażeniach podcałkowych w (4,13) główną rolę w sumie odgrywają jedynie te człony, dla których $\xi_n \sim c/l$ lub $n \sim c\hbar/lkT$. Zatem w przypadku $lkT/c\hbar \ll 1$ istotną rolę grają duże wartości n i we wzorze (4,13) można przejść od sumo-

⁹ Wzór (4,13) został wyprowadzony przy założeniu izotropii wszystkich ośrodków. W związku z tym jego zastosowanie do kryształów jest związane z możliwością zaniedbania anizotropii stałej dielektrycznej. Choć w większości przypadków można takie uproszczenie przyjąć, to należy mieć na uwadze fakt, że w ogólności anizotropia ciał prowadzi do specyficznego zjawiska — pojawienia się momentu sił, starającego się obrócić ciała względem siebie.

¹⁰ Można to łatwo zauważyć biorąc pod uwagę, że dla $s = \sqrt{\varepsilon - 1 + p^2}$ (gdzie $p \geq 1$) zachodzą nierówności $\varepsilon p > s > p$ dla $\varepsilon > 1$ i $\varepsilon p < s < p$ dla $\varepsilon < 1$.

¹¹ Wniosek taki wypowiedział już wcześniej Hamaker [12] na podstawie założenia o addytywności sił molekularnych (w rzeczywistości addytywność taka nie zachodzi).

¹² Mówiąc o wpływie temperatury nie bierzemy pod uwagę zależności od temperatury stałej dielektrycznej.

wania do całkowania po $dn = (\hbar/2\pi kT)d\xi$. Teraz temperatura nie występuje we wzorze i otrzymujemy następujący wynik

$$F = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty p^2 \xi^3 \varepsilon_3^{3/2} \left\{ \left[\frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c} l \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1+p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2+p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1-p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2-p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c} l \sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} dp d\xi. \quad (4,14)$$

Na podstawie tego co powiedzieliśmy wyżej, wzór ten można stosować dla odległości $l \ll c\hbar/kT$. Już w pokojowej temperaturze daje to odległości w przybliżeniu do 10^{-4} cm.

Wzór (4,14) nadal jest skomplikowany. Można go jednak jeszcze znacznie uprościć w dwóch ważnych przypadkach granicznych.

Zatrzymamy się najpierw na przypadku granicznym „małych“ odległości, przez które rozumiemy odległości małe w porównaniu z długościami fal λ_0 , charakterystycznymi dla widm pochłaniania danych ciał. Temperatury, o których można mówić w przypadku skondensowanych ciał, są zawsze małe w porównaniu z odgrywającymi tu rolę $\hbar\omega$ (na przykład w widzialnej części widma), dlatego zachodzi nierówność $kT/\hbar c \ll 1$.

Dzięki obecności eksponencjalnego czynnika $\exp(2p\xi l \sqrt{\varepsilon_3}/c)$ w mianownikach wyrażenia podcałkowego podstawową rolę przy całkowaniu po dp grają takie wartości p , że $p\xi/c \sim 1$. Przy tym $p \gg 1$ i dlatego przy określaniu głównych członów można przyjąć $s_1 \approx s_2 \approx p$. W tym przybliżeniu pierwszy wyraz w nawiasach figurowych w (4,14) znika. Natomiast drugi wyraz po wprowadzeniu nowej zmiennej całkowania $x = 2lp\xi \sqrt{\varepsilon_3}/c$ daje

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 \left[\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} e^x - 1 \right]^{-1} dx d\xi \quad (4,15)$$

(dolną granicę całkowania po dx zastąpiono w tym samym przybliżeniu zerem).

W tym przypadku siła jest odwrotnie proporcjonalna do trzeciej potęgi odległości, czego należało oczekiwać zgodnie ze zwykłym prawem sił van der Waalsa między dwoma atomami. Funkcje $\varepsilon(i\xi) - 1$ monotonicznie maleją ze wzrostem ξ dążąc do zera. Dlatego wartości poczynając od pewnego $\xi \sim \xi_0$ przestają wносить istotny przyczynek do całki. Warunek małości l oznacza, że winna zachodzić nierówność $l \ll c/\xi_0$.

Dla oceny ścisłości otrzymanego prawa granicznego należałoby mieć następny człon rozwinięcia funkcji $F(l)$. Rachunek przy pomocy wzoru (4,14) daje wyraz (dla jednakowych ciał oddzielonych próżnią)

$$- \frac{\hbar}{8\pi^2 c^2 l} \int_0^\infty \frac{\xi^2 [\varepsilon(i\xi) - 1]^2}{\varepsilon(i\xi) - 1} d\xi, \quad (4,16)$$

który należy dodać do (4,15). Nie można jednak przeprowadzić konkretnej oceny zakresu stosowalności prawa granicznego bez znajomości konkretnej funkcji $\varepsilon(i\xi)$.

Z dokładnością w zupełności wystarczającą w praktycznych zastosowaniach wzór (4,15) można przedstawić w jeszcze prostszej postaci zaniedbując w nawiasach kwadratowych jedność w porównaniu z członem e^x . Ścisłość takiego uproszczenia wynika z tego, że całka postaci

$$\frac{a}{n!} \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{ae^x - 1} \quad (4,17)$$

zmienia się nieznacznie przy zmianie a od ∞ do 1 — od 1 do 1,2 dla $n = 2$, do 1,08 dla $n = 3$, do 1,04 dla $n = 4$ itd. Wobec tego całkowanie po dx można wykonać elementarnie i zamiast (4,15) otrzymamy

$$F = \frac{\hbar\bar{\omega}}{8\pi^2 l^3}, \quad \bar{\omega} = \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)]}{[\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)]} d\xi. \quad (4,18)$$

Wielkość $|\bar{\omega}|$ gra rolę pewnej częstości charakterystycznej dla widm pochłaniania wszystkich trzech ośrodków.

Przejdziemy do odwrotnego przypadku granicznego — „dużych“ odległości: $l \gg \lambda_0$. Będziemy jednak przy tym uważać, że odległości nie są na tyle duże, by została naruszona nierówność $lkT/\hbar c \ll 1$.

W ogólnym wzorze (4,14) wprowadzamy nową zmienną całkowania $x = 2pl\xi/c$, a jako drugą zmienną całkowania bierzemy p zamiast ξ (jak powyżej):

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{x^3}{p^2} \varepsilon_3^{3/2} \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} e^{x\sqrt{\varepsilon_3}} - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_1 + p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 + p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1 - p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 - p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} e^{x\sqrt{\varepsilon_3}} - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx \\ \varepsilon = \varepsilon(ixc/2pl) \\ s = \sqrt{\varepsilon(ixc/2pl) - 1 + p^2}.$$

Dzięki obecności w mianownikach $\exp(x\sqrt{\varepsilon_3})$, w całce po dx grają rolę wartości $x \sim 1/\sqrt{\varepsilon_3} \leq 1$, a ponieważ $p \geq 1$, więc argument funkcji ε jest bliski zeru dla dużych l w całym rzeczywistym obszarze wartości zmiennych. Wobec tego można zamienić ε_1 , ε_2 i ε_3 po prostu ich wartościami dla $\xi = 0$, tzn. elektrostatycznymi stałymi dielektrycznymi. Zamieniając następnie $x \rightarrow x/\sqrt{\varepsilon_{30}}$ ostatecznie otrzymamy następujący wynik

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4 \sqrt{\varepsilon_{30}}} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{x^3}{p^2} \left\{ \left[\frac{(s_{10} + p)(s_{20} + p)}{(s_{10} - p)(s_{20} - p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(s_{10} + p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20} + p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})}{(s_{10} - p\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30})(s_{20} - p\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30})} e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp dx \quad (4,19) \\ s_{10} = \sqrt{(\varepsilon_{10}/\varepsilon_{30}) - 1 + p^2} \\ s_{20} = \sqrt{(\varepsilon_{20}/\varepsilon_{30}) - 1 + p^2},$$

gdzie ε_{10} , ε_{20} , ε_{30} są elektrostatycznymi wartościami stałych dielektrycznych.

W związku ze wspomnianą wyżej własnością całek o postaci (4,17) wzór (4,19) można przedstawić, z praktycznie większą dokładnością, w prostszej postaci

$$F = \frac{3\hbar c}{16\pi^2 l^4 \sqrt{\epsilon_{30}}} \int_1^\infty \left\{ \frac{(s_{10}-p)(s_{20}-p)}{(s_{10}+p)(s_{20}+p)} + \frac{(s_{10}-p\epsilon_{10}/\epsilon_{30})(s_{20}-p\epsilon_{20}/\epsilon_{30})}{(s_{10}+p\epsilon_{10}/\epsilon_{30})(s_{20}+p\epsilon_{20}/\epsilon_{30})} \right\} \frac{dp}{p^2}. \quad (4,20)$$

Pozostało tu tylko jedno całkowanie, które można w zasadzie sprowadzić do funkcji elementarnych — wynik jednak jest na tyle skomplikowany, że w celu konkretnych wyliczeń lepiej jest całkowanie wykonać numerycznie.

Wyżej wspomnieliśmy już, że jeżeli oba ciała są różne, a przestrzeń między nimi wypełniona cieczą, to siła oddziaływania może posiadać charakter zarówno przyciągający jak i odpychający. I tak z wzoru (4,18) widać, że jeżeli w znacznym obszarze częstości różnice $\epsilon_{10}-\epsilon_{30}$ i $\epsilon_{20}-\epsilon_{30}$ posiadają różne znaki to $F < 0$, czyli w „małych“ odległościach ciała odpychają się. Natomiast w „dużych“ odległościach charakter siły jest określony przez względną wielkość elektrostatycznych wartości stałej dielektrycznej; przy jednakowych znakach różnic $\epsilon_{10}-\epsilon_{30}$ i $\epsilon_{20}-\epsilon_{30}$ mamy $F > 0$, a przy różnych znakach: $F < 0$. Ponadto, ponieważ względna wielkość ϵ_{10} , ϵ_{20} , ϵ_{30} nie jest, ogólnie biorąc, związana z przebiegiem funkcji $\epsilon_1(i\xi)$, $\epsilon_2(i\xi)$, $\epsilon_3(i\xi)$ w ważnym dla danych ciał obszarze częstości — możliwe są w zasadzie przypadki, kiedy F zmienia znak dla pewnej wielkości l .

Wróćmy do wzoru (4,19) i rozpatrzmy pewne jego szczególne przypadki. W szczególności, prosty wynik otrzymujemy w przypadku, gdy oba ciała są metałami. Jak wiadomo dla metali funkcja $\epsilon(i\xi) \rightarrow \infty$ przy $\xi \rightarrow 0$; dlatego należy przyjmować, że dla metali $\epsilon_0 = \infty$. Kładąc $\epsilon_{10} = \epsilon_{20} = \infty$ otrzymamy

$$F = \frac{\hbar c}{16\pi^2 l^4 \sqrt{\epsilon_{30}}} \int_1^\infty \int_0^\infty \frac{x^3 dp dx}{p^2 (e^x - 1)} = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{\sqrt{\epsilon_{30}} l^4}. \quad (4,21)$$

Siła ta ogólnie nie zależy od rodzaju metali (własność, która nie ma miejsca dla małych odległości, gdzie wielkość oddziaływania zależy od przebiegu funkcji $\epsilon(i\xi)$ dla wszystkich wartości ξ , a nie tylko dla $\xi = 0$). Dla $\epsilon_{30} = 1$ wzór (5,6) pokrywa się z wzorem otrzymanym przez Casimira [20] w tym szczególnym przypadku, na diodze rozpatżenia własnych drgań pola w szczelnie między dwoma ściankami idealnie odbijającymi przy wszystkich częstościach.

Jeśli oba ciała są jednakowe ($\epsilon_{10} = \epsilon_{20}$) wzór (4,19) można przedstawić w postaci

$$F = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 l^4} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{30}}} \left(\frac{\epsilon_{10} - \epsilon_{30}}{\epsilon_{10} + \epsilon_{30}} \right)^2 \varphi_{DD} \left(\frac{\epsilon_{10}}{\epsilon_{30}} \right), \quad (4,22)$$

gdzie $\varphi_{DD}(x)$ jest funkcją, której liczbowe wartości zostały podane na rys. 10 (krzywa DD) w przedziale od 1 do ∞ . Dodatkowo pokażemy, że $\varphi_{DD}(0) = 0,52$. Gdy $x \rightarrow \infty$, φ_{DD} dąży do jedności według prawa

$$\varphi_{DD}(x) \approx 1 - \frac{1,1}{\sqrt{x}} \ln \frac{x}{7,6};$$

gdy $x \rightarrow 1$, $\varphi_{DD}(x)$ dąży do skończonej granicy 0,35 (odpowiadającej granicznemu prawu (4,35), patrz poniżej).

Na tym samym rysunku pokazano krzywą DM analogicznej funkcji, opisującej siłę przyciągania między dielektrykiem i metalem ($\varepsilon_{20} = \infty$) zgodnie z wzorem

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{30}}} \frac{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30}} \varphi_{DM} \left(\frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}} \right). \quad (4,23)$$

Gdy $\varepsilon_{30} \rightarrow \infty$ wyrażenie (4,19) dąży do zera. Znaczy to, że przy wypełnieniu szczeliny między ciałami ciekłym metalem siła oddziaływania maleje na „dużych“ odległościach z wyższą potęgą $1/l$. Ten swoisty przypadek posiada pewne podstawowe znaczenie, choć jest wątpliwe czy może on mieć realny sens. W celu rozpatrzenia tego przypadku należy cofnąć się do wzoru (4,14) i uwzględnić w nim konkretne prawo wzrostu stałej dielektrycznej metalu z maleniem częstości.

Przebieg zmiany $\varepsilon(\omega)$ metalu w podczerwonym obszarze widma wystarczająco dobrze oddaje wzór

$$\varepsilon(\omega) = - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2}, \quad (4,24)$$

gdzie N jest gęstością swobodnych elektronów. Przy podstawieniu do wzoru (4,14) $\varepsilon(i\xi) = 4\pi N e^2 / m\xi^2$ eksponencjalne czynniki w mianownikach wyrażenia podcałkowego przyjmują postać

$$\exp \left\{ \frac{2pl}{c} \sqrt{\frac{4\pi e^2}{nN}} \right\},$$

czyli wypada z nich ξ , a ponieważ p przebiega wartości $p \geq 1$ dochodzimy do wniosku, że rozpatrywany obszar częstości daje wykładniczo malejący, z odległością l , przyczynek do siły F .

Podstawowy przyczynek do siły oddziaływania daje w tym przypadku obszar jeszcze mniejszych częstości, w którym $\varepsilon(\omega)$ jest związana ze zwykłym przewodnictwem elektrycznym metalu wzorem

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi i\sigma}{\omega}. \quad (4,25)$$

Po podstawieniu $\varepsilon_3(i\xi) = 4\pi\sigma_3/\xi$ do podcałkowego wyrażenia we wzorze (4,14) (w eksponencjalach i w czynniku $\varepsilon_3^{3/2}$ — w innych miejscach wystarczy położyć $\varepsilon_3 = \infty$) i po wprowadzeniu zamiast zmiennej całkowania ξ zmiennej $x = 4pl\sqrt{\pi\sigma_3\xi}/c^2$ otrzymamy

$$F = \frac{\hbar c^2}{2^7 \pi^3 \sigma_3 l^5} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^4}{p^2} \left\{ \left[\frac{(\sqrt{p^2-1}+p)}{(\sqrt{p^2-1}-p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{e^x-1} \right\} dp dx.$$

Wyliczenie całki podwójnej (przy pomocy wskazanej powyżej własności całek typu (4,17)) daje wartość 13,5 i w związku z tym otrzymujemy następujący wzór

$$F = 0,0034 \frac{\hbar c^2}{\sigma_3 l^5}. \quad (4,26)$$

Zatem, w przypadku, gdy ciała oddziela ośrodek stanowiący ciekły metal siła molekularnego oddziaływania między ciałami zmienia się od prawa l^{-3} , dla małych odległości, do prawa l^{-5} — na „dużych“ odległościach. Należy jednak zauważyć, że rola tego drugiego prawa jest ograniczona ze względu na mały czynnik liczbowy występujący w (4,26).

Wynika naturalne pytanie o prawdziwej wielkości λ_0 , z którą należy porównywać odległości l . Odpowiedzi nie można podać w ogólnej postaci, prócz tego zależy ona od konkretnej postaci widmowego rozkładu pochłaniania danych ciał (tzn. od własności funkcji $\varepsilon''(\omega)$). Przykładowo wyjaśnimy, w jakim obszarze wzór (4,21) można stosować do oddziaływania dwóch metali (które będziemy przyjmować jako jednakowe) oddzielonych próżnią.

Wzór (4,21) otrzymuje się z (4,14), jeśli w tym ostatnim $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \infty$ ($\varepsilon_3 = 1$). Jeśli jednak chcemy otrzymać także i następny wyraz rozkładu, to należy posługiwać się funkcją $\varepsilon(\omega)$ w postaci (4,24), która odnosi się do istotnego, przy całkowaniu, obszaru częstości. (Natomiast obszar małych częstości, w którym $\varepsilon(\omega)$ jest dane przez wzór (4,25), daje bardzo mały przyczynek do rozpatrywanej całki). Po podstawieniu $\varepsilon(i\xi)$ do (4,14) — ξ należy zamienić na $pc/2pl$. Rozkładając wyrażenie podcałkowe w szereg potęgowy względem $1/l$ otrzymujemy

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \left\{ \frac{2\pi^4}{15} - \frac{c}{el} \sqrt{\frac{m}{\pi N}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(e^x - 1)^2} \int_1^\infty \frac{p^2 + 1}{p^4} dp \right\},$$

skąd ostatecznie

$$F = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{\pi^2}{240} \left\{ 1 - 7,2 \frac{c}{el} \sqrt{\frac{m}{N}} \right\}. \quad (4,27)$$

Przyjmując orientacyjnie $N = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (srebro), znajdziemy, że drugi wyraz jest mały w porównaniu z pierwszym, jeżeli $l \geq 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Zauważmy, że znaleziony tu następny wyraz rozkładu nie mógłby być otrzymany metodą zastosowaną przez Casimira w celu obliczenia pierwszego wyrazu.

Artykuł ten nie obejmuje przeglądu danych doświadczalnych dotyczących sił van der Waalsa. Wspomniemy tu tylko, że pierwszych wiarogodnych pomiarów molekularnych sił przyciągania między ciałami stałymi (kwarc¹³) dokonali Dieriągin¹⁴ i Abrikosowa [13] i Abrikosowa [14] uzyskując

¹³ Przypadek kwarcu przedstawia pewne osobliwości, dzięki jego specyficznym własnościom widma pochłaniania. Kwarc odznacza się silnym pochłanianiem w obszarach ultrafioletu (poczynając od około $0,15\mu$) i podczerwieni (poczynając od kilku μ), między którymi jest on przezroczysty. Dla odległości l , leżących w obszarze przezroczystości, można dać sensowne oszacowanie siły F , przyjmując, że l jest małe w porównaniu z λ w prawej granicy tego obszaru a duże w porównaniu z λ w lewej granicy. Przyczynek ultrafioletowego obszaru pochłaniania do siły można ocenić ze wzoru (4,22). Kładąc w nim $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{20} = \varepsilon_0$ ($\varepsilon_{30} = 1$) i przyjmując, że wielkości te są równe kwadratowi współczynnika załamania w optycznym obszarze przezroczystości. Natomiast przyczynek obszaru podczerwonego ocenia się ze wzoru (4,18); $l\omega_0/c$ razy mniejszy (ω_0 — podczerwone częstości pochłaniania). Zatem w celu ocenienia siły przyciągania można posługiwać się wzorem (4,22) przyjmując za ε_0 optyczną (zamiast elektrostatycznej) wartość stałej dielektrycznej. Takie oszacowanie daje wartość z niedomiarem dla dużych odległości a z nadmiarem dla mniejszych.

¹⁴ Dokładne omówienie tych doświadczeń zostało podane w artykule B. W. Dieriągina, Postępy Fizyki 25, 475 (1960) (przyp. tłum.).

dobrą zgodność z teorią. Dokładne omówienie tych danych zostało podane w artykule przeglądowym Dieriaquina, Abrikosowej i Lifszycy [15]. Analogiczne pomiary przeprowadzili także Kitchener i Prosser [16] oraz de Jongh [17].

c) Wpływ temperatury. Wszystkie otrzymane w § 4b wzory zostały otrzymane przy założeniu, że jest spełniona nierówność $lkT/\hbar c \ll 1$, dzięki czemu przy przejściu od (4,13) do (4,14) ograniczyliśmy się jedynie do pierwszego (zerowego) wyrazu rozkładu względem potęg temperatury. Dla oceny poczynionego przy tym błędu należy znaleźć następny wyraz rozłożenia. Uczynimy to dla dwóch jednakowych metali oddzielonych próżnią.

Dokonana przy wyprowadzaniu wzoru (4,14) zamiana sumy przez całkę odpowiada pierwszemu wyrazowi znanego wzoru sumacyjnego Eulera

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{12} f'(0) - \frac{1}{30 \cdot 4!} f'''(0) + \dots$$

Rzeczywiście rolę funkcji $f(n)$ gra całka stojąca pod znakiem sumy w (4,13). Przy wyliczeniach zakładamy, że l jest małe w porównaniu z $\hbar c/kT$, lecz większe w porównaniu z charakterystyczną dla metalu wielkością $(c/e)\sqrt{m/N}$ (por. (4,27)). Zatem $f'(0) = 0$; $f'''(0) = 2$ i w związku z tym

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4} \left[1 - \frac{48}{9} \left(\frac{lkT}{\hbar c} \right)^4 \right]. \quad (4,28)$$

Zatem przy temperaturze pokojowej — człon poprawkowy jest już mały jeżeli $l \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$; porównanie z otrzymanym z (4,27) kryterium pokazuje, że istnieje obszar stosowalności wzoru (4,21).

Dla $lkT/\hbar c \gg 1$, ze wszystkich wyrazów sumy należy zachować jedynie pierwszy. Nie można jednak położyć w nim od razu $n = 0$, ponieważ powstałaby nieokreśloność — czynnik ξ_n^2 staje się zerem, lecz całka po dp jest rozbieżna. Trudność tę można obejść wprowadzając najpierw zamiast p nową zmienną całkowania $x = 2p\xi_n l/\varepsilon_{30}/c$ (w wyniku czego czynnik ξ_n^2 znika). Kładąc następnie $\xi_n = 0$ otrzymamy

$$F = \frac{kT}{16\pi l^3} \int_0^{\infty} x^2 \left[\frac{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})} e^x - 1 \right]^{-1} dx \cong \frac{kT}{8\pi l^3} \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})}. \quad (4,29)$$

Wobec tego na dostatecznie dużych odległościach malenie siły oddziaływania staje się wolniejsze i znów przebiega według prawa l^{-3} ze współczynnikiem zależnym od temperatury i elektrostatycznej wartości stałej dielektrycznej.

Wszystkie następne wyrazy szeregu (4,13) dla dużych l maleją wykładniczo. Dla dwóch metali oddzielonych próżnią, z uwzględnieniem poprawki, otrzymujemy

$$F = \frac{kT}{8\pi l^3} \left[1 + 2 \left(\frac{4\pi kTl}{\hbar c} \right)^2 \exp \left(- \frac{4\pi kTl}{\hbar c} \right) \right]. \quad (4,30)$$

d) Oddziaływanie oddzielnych atomów. Obecnie pokażemy, w jaki sposób można przejść od makroskopowego wzoru (4,14) do oddziaływania oddzielnych atomów w próżni. W tym celu przyjmujemy formalne założenie, że oba ciała są dostatecznie rozrzedzone. Z punktu widzenia elektrodynamiki makroskopowej oznacza to, że ich stałe dielektryczne są bliskie jedności, czyli różnice $\varepsilon_1 - 1$ i $\varepsilon_2 - 1$ są małe.

Zacznijemy od przypadku „małych“ odległości, ze wzoru (4,15), dla $\varepsilon_3 = 1$, otrzymujemy z konieczną dokładnością

$$F = \frac{\hbar}{64\pi^2 l^3} \int_0^\infty x^2 e^{-x(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_2 - 1)} dx d\xi = \frac{\hbar}{32\pi^2 l^3} \int_0^\infty [\varepsilon_1(i\xi) - 1][\varepsilon_2(i\xi) - 1] d\xi. \quad (4,31)$$

Wyrażając $\varepsilon(i\xi)$ przez $\varepsilon''(\omega)$ na osi rzeczywistej ω , zgodnie z (3,11), otrzymamy

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [\varepsilon_1(i\xi) - 1][\varepsilon_2(i\xi) - 1] d\xi &= \frac{4}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\omega_1 \omega_2 \varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{(\omega_1^2 + \xi^2)(\omega_2^2 + \xi^2)} d\xi d\omega_1 d\omega_2 = \\ &= \frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2, \end{aligned}$$

skąd dla siły F otrzymamy wzór

$$F = \frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2. \quad (4,32)$$

Siła ta odpowiada oddziaływaniu atomów o energii ¹⁵

$$U = -\frac{3\hbar}{8\pi^4 R^6 N_1 N_2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1''(\omega_1) \varepsilon_2''(\omega_2)}{\omega_1 + \omega_2} d\omega_1 d\omega_2, \quad (4,33)$$

gdzie R jest odległością między atomami, a N_1 i N_2 są liczbami atomów w jednostce objętości pierwszego i drugiego ciała. Urojona część stałej dielektrycznej jest związana ze spektralną gęstością „sił oscylatorów“ $f(\omega)$, zależnością

$$\omega \varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m} N f(\omega)$$

¹⁵ Jeżeli energia potencjalna oddziaływania molekuł 1 i 2 wynosi $U = -aR^{-6}$, to całkowita energia oddziaływania par wszystkich molekuł w dwóch półprzestrzeniach, oddzielonych szczeliną l , wynosi $\bar{U} = -\frac{a\pi N_1 N_2}{2l^3}$. Natomiast siła F jest równa

$$F = -\frac{d\bar{U}}{dl} = -\frac{a\pi N_1 N_2}{6l^3}.$$

Na tym polega odpowiedniość wzorów (4,33) i (4,32).

(por. np. [11], § 62). Podstawiając ten związek do (4,33) znajdujemy

$$U(R) = - \frac{3\hbar e^4}{2m^2 R^6} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{f_1(\omega_1) f_2(\omega_2)}{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 + \omega_2)} d\omega_1 d\omega_2. \quad (4,34)$$

Zależność ta ściśle pokrywa się ze znanym wzorem Londona [1] otrzymanym w ramach zwyczajnej teorii zaburzeń, zastosowanej do dipolowego oddziaływania dwóch atomów. Załóżmy na przykład, że mamy do czynienia z oddziaływaniem dwóch atomów wodoru. Posługując się znanym wzorem

$$f_{0n} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_0) |x_{0n}|^2$$

na siłę oscylatorów przejścia między stanami E_n i E_0 (x_{0n} odpowiedni element macierzowy współrzędnej elektronu w atomie) i, przechodząc we wzorze (4,34) od całkowania po częstościach do sumowania, po poziomach energetycznych atomu, otrzymamy wzór Londona dla atomów wodoru

$$U(R) = - \frac{6e^4}{R^6} \sum_{n,m} \frac{|x_{0n}|^2 |x_{0m}|^2}{E_n - E_0 + E_m - E_0}.$$

Widzimy zatem, w jaki sposób ten „mikroskopowy“ wzór wyprowadza się z czysto makroskopowej teorii.

Na dużych odległościach wzór na siłę przyciągania dwóch rozrzedzonych ciał ma postać

$$F = \frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} (\epsilon_{10} - 1)(\epsilon_{20} - 1) \int_0^\infty x^3 e^{-x} dx \int_1^\infty \frac{1 - 2p^2 + 2p^4}{8p^2} dp,$$

lub

$$F = \frac{\hbar c}{l^4} \frac{23}{640\pi^2} (\epsilon_{10} - 1)(\epsilon_{20} - 1). \quad (4,35)$$

Siła ta odpowiada oddziaływaniu dwóch atomów o energii

$$U = - \frac{23\hbar c}{4\pi R^7} a_1 a_2, \quad (4,36)$$

gdzie a_1 i a_2 są statycznymi polaryzowalnościami obu atomów ($\epsilon_0 = 1 + 4\pi N a$). Wzór (4,34) pokrywa się z wynikiem rachunku kwantowego Casimira i Poldera [2] dla przyciągania dwóch atomów na dostatecznie dużych odległościach, kiedy zaczynają odgrywać rolę efekty opóźnienia.

W analogiczny sposób, rozpatrując jedynie jedno z ciał (np. 2) jako ośrodek rozrzedzony, można znaleźć oddziaływanie pojedynczej molekuly ze skondensowanym ciałem. W przypadku „dużej“ odległości l od powierzchni ciała dla energii oddziaływania otrzymujemy następujący wzór

$$U(l) = \frac{3\hbar c a_2}{8\pi l^4} \frac{\epsilon_{10} - 1}{\epsilon_{10} + 1} \varphi_{AD}(\epsilon_{10}), \quad (4,37)$$

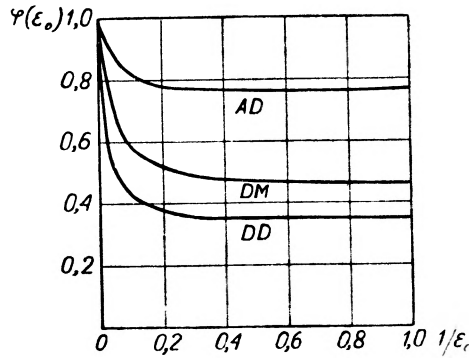
gdzie

$$\varphi_{AD}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1} \left\{ \frac{1}{3} + \varepsilon + \frac{4 - \sqrt{\varepsilon(\varepsilon+1)}}{2(\varepsilon-1)} - \frac{\operatorname{arcsinh} \sqrt{\varepsilon-1}}{2(\varepsilon-1)^{3/2}} [1 + \varepsilon + 2\varepsilon(\varepsilon-1)^2] + \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\varepsilon+1}} \left(\operatorname{arcsinh} \sqrt{\varepsilon} - \operatorname{arcsinh} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \right\}. \quad (4,38)$$

Wykres funkcji φ_{AD} podany jest na rys. 10. Gdy $\varepsilon_{10} \rightarrow \infty$ — funkcja ta dąży do 1; wyrażenie

$$U = \frac{3a_2 \hbar c}{8\pi l^4} \quad (4,39)$$

pokrywa się z wynikiem Casimira i Poldera [2] dla energii oddziaływania atomu ze ścianą metaliczną. Dla $\varepsilon_{10} = 1$, $\varphi_{AD} = 23/30 = 0,77$.



Rys. 10

Rozpatrzmy obecnie oddziaływanie dwóch atomów znajdujących się w cieczy (Pitajewski [18]). Wyobraźmy sobie w tym celu, że oba ciała są słabymi roztworami atomów różnych rodzajów o stężeniach (liczby cząstek w 1 cm^3) odpowiednio N_1 i N_2 w tym samym rozpuszczalniku. Następnie przyjmiemy, że szczelina jest wypełniona czystym rozpuszczalnikiem. Stałe dielektryczne ε_1 i ε_2 , dla małych koncentracji rozpuszczonych atomów mało się różnią od stałej dielektrycznej czystego rozpuszczalnika; którą oznaczymy przez $\varepsilon_3 = \varepsilon$. Z dokładnością do wyrazów pierwszego rzędu względem koncentracji, mamy

$$\varepsilon_1 = \varepsilon + N_1 \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial N_1} \right)_{N_1=0}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon + N_2 \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial N_2} \right)_{N_2=0}.$$

Zachowując we wzorze (4,15) na siłę na „małych“ odległościach, tylko wyrazy tego samego rzędu wielkości otrzymamy (analogicznie do przejścia do wzoru (4,31))

$$F(l) = \frac{\hbar}{32\pi^2 l^3} N_1 N_2 \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varepsilon_1(i\xi)}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_2(i\xi)}{\partial N_2} \right)_{N_2=0} \frac{d\xi}{\varepsilon^2(i\xi)}.$$

Tej sile odpowiada energia oddziaływania rozpuszczonych atomów równa

$$U(R) = -\frac{3\hbar}{16\pi^3 R^6} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varepsilon_1(i\xi)}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_2(i\xi)}{\partial N_2} \right)_{N_2=0} \frac{d\xi}{\varepsilon^2(i\xi)}. \quad (4,40)$$

W analogiczny sposób otrzymamy dla energii na „dużych“ odległościach wzór

$$U(R) = -\frac{23\hbar c}{64\pi^3 \varepsilon_0^{3/2} R^7} \left(\frac{\partial \varepsilon_{10}}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} \left(\frac{\partial \varepsilon_{20}}{\partial N_2} \right)_{N_2=0}. \quad (4,41)$$

Widzimy więc, że w przypadku, gdy molekuly rozpuszczonej substancji silnie oddziałują z rozpuszczalnikiem — siły ich oddziaływania nie są określone przez ich polaryzowalności.

Innym ciekawym przykładem jest oddziaływanie małych kulistych cząstek znajdujących się w cieczy. Przyjmijmy, że oba ciała stanowią taką emulsję kulistych cząstek o objętości V i stałej dielektrycznej ε' w cieczy o stałej dielektrycznej ε . Zakładamy, jak wyżej, że szczelina jest wypełniona czystym rozpuszczalnikiem. Przy warunku $NV \ll 1$ (N — ilość cząstek w jednostce objętości) stała dielektryczna emulsji ma postać

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon + 3NV \frac{(\varepsilon' - \varepsilon)\varepsilon}{\varepsilon' + 2\varepsilon}$$

(por. np. [11], § 9). Wykorzystując to, że różnice $\varepsilon_1 - \varepsilon$ i $\varepsilon_2 - \varepsilon$ są małe, w podobny sposób jak wyżej, otrzymamy dla energii oddziaływania cząstek emulsji

$$U(R) = -\frac{27\hbar V^2}{16\pi^3 R^6} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon'(i\xi) - \varepsilon(i\xi)}{\varepsilon'(i\xi) + 2\varepsilon(i\xi)} \right]^2 d\xi, \quad R \ll \lambda_0 \quad (4,42)$$

$$U(R) = -\frac{207V^2}{64\pi^3 R^7} \frac{\hbar c}{\sqrt{\varepsilon(0)}} \left[\frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon_0}{\varepsilon'_0 + 2\varepsilon_0} \right]^2, \quad R \gg \lambda_0 \quad (4,43)$$

odpowiednio dla „małych“ i „dużych“ odległości. Rozmiary samych cząstek winny być małe jedynie w porównaniu z odległością między nimi (lecz niekoniecznie w porównaniu z λ_0).

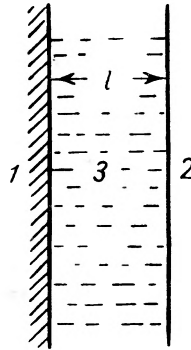
§ 5. Cienka warstewka na powierzchni ciała stałego

a) Potencjał chemiczny warstewki. Rozwiniętą powyżej, ogólną teorię sił van der Waalsa można zastosować także w celu wyliczenia wielkości termodynamicznych cienkiej ciekłej warstewki, znajdującej się na powierzchni ciała stałego. Zakłada się przy tym, że, oczywiście, grubość l warstewki jest duża w porównaniu z odległościami międzyatomowymi.

Wyżej otrzymaliśmy wzór (3,25) wyrażający potencjał chemiczny cieczy dla jednostki masy, przez funkcje Greena występującego w tej cieczy fluk-

tuacyjnego pola elektromagnetycznego. Wzór ten jest jednak nieporęczny z dwóch powodów. Po pierwsze, zawiera on nie zbadaną doświadczalnie w całym przedziale częstości wielkość $\partial\varepsilon/\partial\rho$. Po drugie, podaje on potencjał chemiczny ζ jako funkcję gęstości ρ , podczas gdy zazwyczaj należy znać ζ w zależności od ciśnienia p .

Rozpatrzmy warstewkę 3, leżącą na powierzchni ciała stałego 1 i znajdującą się w równowadze ze swoją parą 2 (rys. 11). Parę, ze względu na własności elektromagnetyczne, będziemy rozpatrywać jako próżnię, czyli będziemy zakładać, że jej stała dielektryczna ε_2 jest wszędzie równa jedności.



Rys. 11

Zgodnie z warunkiem równowagi mechanicznej składowa normalna σ_{xx} tensora napięć winna być ciągła na powierzchni warstewki. Stąd znajdujemy warunek

$$p = p_0(\rho, T) - \bar{\sigma}_{xx},$$

gdzie p jest ciśnieniem pary, $p_0(\rho, T)$ — ciśnieniem jednorodnej cieczy przy stałej gęstości i temperaturze, a $\bar{\sigma}_{xx}$ oznacza zbiór wszystkich wyrazów w (3,24) za wyjątkiem pierwszego. Rozwiązując to równanie względem ρ możemy gęstość wyrazić w postaci¹⁶

$$\rho = \rho_0(p + \bar{\sigma}_{xx}, T).$$

Podstawiając to wyrażenie do wzoru (3,25) otrzymamy

$$\zeta = \zeta_0(p + \bar{\sigma}_{xx}, T) + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \mathcal{D}_{\bar{u}}^E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi_n),$$

gdzie obecnie $\zeta_0(p, T)$ oznacza potencjał chemiczny jednorodnej cieczy. Rozkładając ζ_0 w szereg potęgowy względem małego $\bar{\sigma}_{xx}$ i uwzględniając relację termodynamiczną $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}$, sprowadzimy powyższe wyrażenie do postaci

$$\zeta(p, T) = \zeta_0(p, T) + \frac{1}{\rho} \bar{\sigma}_{xx} + \frac{T}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \mathcal{D}_{\bar{u}}^E.$$

¹⁶ $\bar{\sigma}_{xx}$ jest także funkcją ρ , lecz ponieważ σ_{xx} wnosi małą poprawkę do ciśnienia, możemy tam przyjąć $\rho = \rho_0(p, T)$.

W końcu podstawiając tu wyrażenia $\bar{\sigma}_{xx}$ z (3,24), zauważamy, że człon z $\partial\varepsilon/\partial\rho$ wypada i pozostaje

$$\zeta(p, T) = \zeta_0(p, T) + \frac{1}{\rho} \sigma'_{xx},$$

gdzie σ'_{xx} jest składową „skróconego“ tensora napięć (4,2). Wzdłuż grubości warstewki wielkość ta jest stała (ze względu na stałość strumienia pędu) i właśnie przy jej pomocy określono siłę $F(l)$ zgodnie z (4,3).

Wprowadzimy oznaczenie μ dla „van der waalsowskiej części“ potencjału chemicznego warstewki, odnoszącego się do jednostki objętości cieczy:

$$\zeta = \zeta_0 + \frac{\mu}{\rho}. \quad (5,1)$$

Zgodnie z powyższym

$$\mu = \sigma'_{xx} = F(l).$$

Gdy $l \rightarrow \infty$, czyli dla jednorodnej cieczy $\mu \rightarrow 0$.

Zatem, w celu określenia interesującej nas wielkości μ , nie ma potrzeby przeprowadzać na nowo jakichkolwiek rachunków. Określają ją otrzymane powyżej wzory dla $F(l)$ (ogólny wzór (4,13) i rozpatrzone w § 4b i c wzory graniczne), w których należy jedynie położyć $\varepsilon_2 = 1$.

Funkcja $\mu(T, l)$ określa wszystkie własności termodynamiczne warstewki. Na przykład, jeśli warstewka znajduje się w równowadze z parą przy ciśnieniu p , to warunek równości potencjałów chemicznych cieczy i pary prowadzi do znanego równania

$$\mu(l) = \frac{kT\rho}{m} \ln \frac{p}{p_{\text{nas}}}, \quad (5,2)$$

gdzie m jest masą molekuly, a p_{nas} ciśnieniem pary nasyconej nad powierzchnią cieczy przy danej temperaturze T . Równanie to określa grubość warstewki w przypadku równowagi¹⁷.

Jeśli mamy do czynienia z ciekłą warstewką na pionowej ścianie w polu ciężkości, to $p = p_{\text{nas}} \exp(-mgz/kT)$ (gdzie z — wysokość od powierzchni cieczy w naczyniu) i ze wzoru (5,2) znajdujemy równanie

$$\mu(l) + \rho g z = 0, \quad (5,3)$$

określające kształt profilu warstewki, czyli zależność jej grubości od wysokości.

Dla „małych“ (w sensie podanym w § 4) grubościach warstewki zachodzi graniczna zależność

$$\mu = \frac{\hbar\bar{\omega}}{8\pi^2 l^3}, \quad \bar{\omega} = \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_3 - 1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_3 + 1)(\varepsilon_3 + \varepsilon_1)} d\xi. \quad (5,4)$$

¹⁷ Przy wyprowadzaniu (5,2) wykorzystano wzór

$$\zeta_{\text{pary}} = \zeta(p_{\text{nas}}, T) + \frac{kT}{m} \ln \frac{p}{p_{\text{nas}}}$$

na potencjał chemiczny pary, a ciecz przyjęto jako nieściśliwą, czyli zaniedbano zależność potencjału chemicznego jednorodnej cieczy od ciśnienia.

Natomiast dla „dużych“ grubości $\mu(l)$ jest proporcjonalne do l^{-4} ze współczynnikiem zależnym (zgodnie z (4,20) od elektrostatycznych stałych dielektrycznych warstewki (ϵ_{30}) i ciała stałego (ϵ_{10}), przy czym znak μ pokrywa się ze znakiem różnicy $\epsilon_{30} - \epsilon_{10}$ ¹⁸. Funkcja $\mu(l)$ może zmieniać znak i może nie być monotoniczna (por. analogiczną uwagę o $F(l)$ na str. 33). Ogólnie mówiąc, naruszenie monotoniczności przebiegu $\mu(l)$ w pewnym przedziale wartości l , jest związane ze zmianą znaku różnicy $\epsilon_3(i\xi) - \epsilon_1(i\xi)$ w obszarze długości fal $\lambda \sim l$.

Na równi z potencjałem μ wygodnie jest czasem posługiwać się efektywnym współczynnikiem napięcia powierzchniowego na granicy ciała stałego i pary 2, uwzględniającym istnienie ciekłej przesłony między nimi. Formalnie można to uczynić posługując się znanym wzorem z teorii adsorpcji

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta'} \right)_T,$$

gdzie γ jest powierzchniową koncentracją zaadsorbowanej substancji (liczba cząstek na 1 cm²), ζ' — potencjałem chemicznym adsorbatu, odniesionym do jednej cząstki (por. np. [19], §144). Na podstawie przyjętej definicji μ (tu i dalej zakładamy, że ciecz jest nieściśliwa) zależność tę można przepisać w postaci

$$l = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu} \right)_T,$$

którą można stosować zarówno do makroskopowo grubych („zwilżających“) warstewek, jak i do warstewek adsorpcyjnych o „molekularnej grubości“. W tym ostatnim przypadku l posiada jedynie umowne znaczenie wielkości proporcjonalnej do powierzchniowej koncentracji γ ($l = m\gamma/q$, m — masa molekuly). Całkując (5,4) oraz biorąc pod uwagę, że dla $l \rightarrow \infty$ funkcja $a(l)$ winna przechodzić w sumę $a_{13} + a_{32}$ napięć powierzchniowych na granicach faz 1,3 i 3,2 otrzymamy

$$a(l) = \int_l^\infty l \frac{d\mu}{dl} dl + a_{13} + a_{32}. \quad (5,5)$$

Wspomnijmy także, że warunkiem koniecznym termodynamicznej trwałości warstewki jest spełnienie nierówności

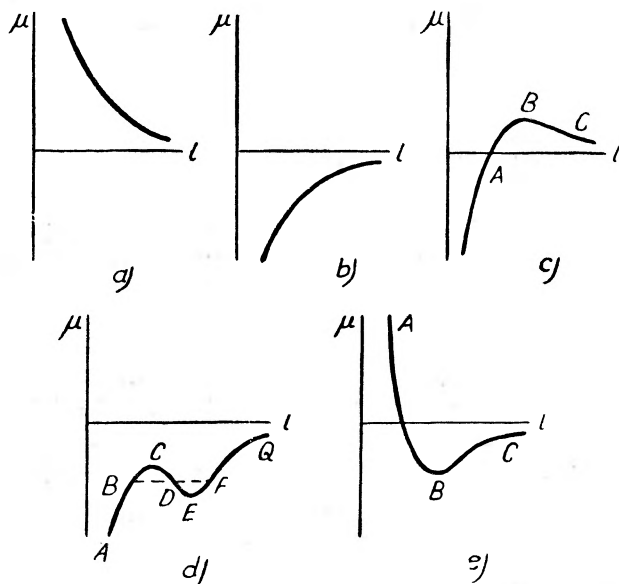
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial l} \right)_T > 0. \quad (5,6)$$

Jeśli równanie (5,2) spełnia kilka wartości l , to trwałemu stanowi warstewki odpowiada ta z wartości, dla której a jest minimalne. Większe wartości odpowiadają natomiast stanom metastabilnym.

Rozpatrzymy pewne typowe przypadki, które mogą zachodzić w zależności od charakteru funkcji $\mu(l)$:

¹⁸ Jeżeli tylko nie występuje istotna dyspersja stałej dielektrycznej (jak np. w przypadku wody) już dla bardzo dużych długości fal.

a) Jeśli $\mu(l)$ jest funkcją monotonicznie malejącą i wszędzie dodatnią (rys. 12a), to ciecz w ogóle nie zwilża stałej powierzchni i warstewka w ogóle nie tworzy się. Podkreślamy, że przy tym sprawa dotyczy makroskopowo grubych warstwek, do których odnosi się cała rozwijana tu teoria. Natomiast co do adsorpcji, w wąskim tego słowa znaczeniu, to zachodzi ona w tym lub innym stopniu zawsze. Odpowiada temu ten fakt, że jakkolwiek by nie był przebieg funkcji $\mu(l)$ w przedziale rozmiarów molekularnych (nie pokazany na rys. 12), to funkcja w końcu, przy $l \rightarrow 0$ i do $-\infty$, poczynnie przebiegać według prawa $\mu \sim \ln l$ odpowiadającego „slabemu roztworowi“ zaadsorbowanej na powierzchni substancji.



Rys. 12

b) Jeżeli $\mu(l)$ jest monotonicznie rosnącą, wszędzie ujemną funkcją (rys. 12b), odpowiada ona zazwyczaj cieczy całkowicie zwilżającej stałą powierzchnię i tworzącej (w zależności od prężności nad nią pary) trwałą warstewkę dowolnej grubości. W szczególności — na ścianie pionowej tworzy się warstewka o grubości dążącej do zera przy $z \rightarrow \infty$; malenie zachodzi najpierw według prawa $l \sim z^{-1/4}$, a później według prawa $z^{-1/3}$.

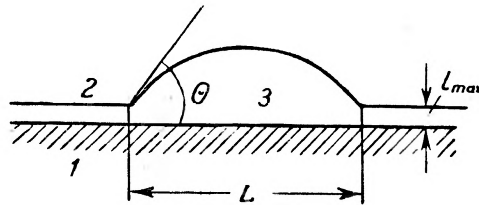
Jednak i w tym przypadku ciecz może być nie zwilżająca. Zachodzi to, jeśli przebieg $\mu(l)$ w mikroskopowym przedziale jest taki, że prowadzi do mniejszych wartości napięcia powierzchniowego α . W tym przypadku trwała będzie molekularna warstewka adsorbcyjna nie zwilżająca¹⁹.

c) $\mu(l)$ przechodzi przez zero i przez maksimum (rys. 12c). Na podstawie tego, co powiedzieliśmy w przypadku b), mamy tu przypadek zwilżania, lecz związany z tworzeniem warstewki trwałej jedynie przy grubościach mniej-

¹⁹ Przebieg taki można wyobrazić sobie jako wysoki wyskok krzywej $\mu(l)$ w molekularnym obszarze „grubości”.

szych od określonej granicy. W równowadze z parą nasyconą znajduje się warstewka o skończonej grubości, odpowiadającej punktowi *A*. Ten stan jest oddzielony od drugiego stanu trwałej równowagi stałej ścianki z „masywną” cieczą — metastabilnym obszarem *AB* i obszarem całkowicie nietrwałego stanu *BC*.

Krzywa $\mu(l)$ tego typu winna prowadzić do interesujących osobliwości w tworzeniu kąta granicznego θ kroplel cieczy na powierzchni ciała stałego. W omawianym przypadku kropla znajduje się w równowadze z warstewką



Rys. 13

o skończonej grubości l_{max} (rys. 13) i zgodnie ze znanym elementarnym wzorem mamy

$$\cos \theta = \frac{\alpha(l_{max}) - \alpha_{13}}{\alpha_{23}}, \quad (5,7)$$

gdzie $\alpha(l_{max})$ określona z (5,5) gra rolę współczynnika napięcia powierzchniowego między fazami 1 i 2. Ponieważ pierwszy człon (5,5) jest wielkością małą, z (5,7) otrzymujemy

$$\theta \cong -\frac{2}{\alpha_{23}} \int_{l_{max}}^{\infty} l \frac{d\mu}{dl} dl = \frac{2}{\alpha_{23}} \int_{l_{max}}^{\infty} \mu dl. \quad (5,8)$$

Drogą interpolacji pomiędzy prawami $\mu \sim l^{-3}$ i $\mu \sim l^{-4}$ możemy otrzymać stąd oszacowanie

$$\theta \sim \frac{1}{10l_{max}} \sqrt{\frac{\hbar\bar{\omega}}{\alpha_{23}}}, \quad (5,9)$$

gdzie $\bar{\omega}$ jest określone przez (5,4). Kładąc $\hbar\bar{\omega} \sim 10$ eV, $\alpha_{23} \sim 20$ erg/cm², $l_{max} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm otrzymujemy stąd $\theta \sim 0,1^\circ$.

Zatem w rozpatrywanym przypadku kąt graniczny winien posiadać skończoną, lecz bardzo małą wartość (w odróżnieniu od $\theta = 0$ przy całkowitym zwilżaniu $\theta = 1$ dla zwykłych przykładów niezwilżania). Jasne jest, że twierdzenie takie posiada realnie dostrzegalne znaczenie jedynie przy warunku, że grubość kropli jest duża w porównaniu z grubością warstewki, czyli winno być: $L\theta \gg l_{max}$, gdzie L — rozmiar kropli (rys. 13).

d) Krzywa typu pokazanego na rys. 12d odpowiada warstewce, która jest nietrwała w określonym przedziale grubości. Prosta *BF*, odcinająca równe powierzchnie *BCD* i *DEF*, łączy punkty *B* i *F* o jednakowych wartościach α (przy jednakowych μ), co łatwo można zauważyć na podstawie (5,5). Trwałym

warstewkom odpowiadają gałęzie AB i FQ ; przedział CE jest całkowicie nietrwały, a przedziały BC i EF są metastabilne.

Obie granice obszaru nietrwałego (punkty B i F) odpowiadają w tym przypadku makroskopowym grubościom warstewki. Stanowi nietrwałemu w przedziale od pewnej makroskopowej grubości do grubości molekularnej musiałaby odpowiadać krzywa typu przedstawionego na rys. 12e (gdy $l \rightarrow \infty$ krzywa ta podobnie, jak i krzywa z rys. 12a dąży do $-\infty$). Jednak w rzeczywistości krzywa taka odpowiada przede wszystkim przypadkowi niezwilżania. Rzeczywiście granicy trwałości odpowiadałby taki punkt na gałęzi BC , w którym sieczna równoległa odcinałaby jednakowe pola, pod górną i nad dolną częścią krzywej. Ale właśnie pole, związane z siłami van der Waalsa, jest małe w porównaniu z polem poprzednim, związanym ze znacznie większymi siłami na molekularnych odległościach. Oznacza to, że na całej gałęzi BC — napięcie powierzchniowe będzie większe niż to, które odpowiada adsorpcji molekularnej na powierzchni ciała stałego i dlatego warstewka będzie metastabilna.

b) Siły pochodzenia nieelektromagnetycznego. Jak już wspomnieliśmy na początku § 4b, na równi z siłami van der Waalsa określony przyczynek do potencjału chemicznego warstewki dają także źródła pochodzenia nieelektromagnetycznego. Zazwyczaj jednak ten przyczynek jest mały. Podamy odpowiednie oszacowania nie zatrzymując się przy szczegółowych rachunkach.

Fluktuacje akustyczne (w ośrodku pozbawionym dyspersji akustycznej) w zerze bezwzględny dają następujący przyczynek do potencjału chemicznego

$$\mu_{\text{ak}} \sim \frac{\hbar u}{l^4},$$

gdzie u jest prędkością głosu²⁰. Przyczynek ten należy porównać z częścią elektromagnetyczną: $\mu_{\text{em}} \sim \hbar c/l^4$, przy $l \gg \lambda_0$, lub $\mu_{\text{em}} \sim \hbar c/l^3 \lambda_0$, przy $l \ll \lambda_0$. Jasne jest, że dla wszystkich odległości, większych w porównaniu z rozmiarami atomowymi, $\mu_{\text{ak}} \ll \mu_{\text{em}}$ i tylko w takich przypadkach można stosować całą zreferowaną tu teorię.

Dla temperatur różnych od zera μ_{ak} spełnia, ogólnie mówiąc, odwrotny przypadek graniczny, gdy wpływ temperatury jest dominujący. Odpowiednim kryterium jest wartość stosunku $lkT/\hbar u$. Warunek $lkT/\hbar u \gg 1$ (jak i warunek $lkT/\hbar c \gg 1$ w przypadku elektromagnetycznym) jest warunkiem klasyczności ($\hbar\omega \ll kT$, gdzie $\omega \sim l/u$ lub $\omega \sim l/c$). Dlatego z góry jest oczywiste, że odpowiedni przyczynek do μ winien nie zawierać \hbar , a to wystarczy, by na podstawie rozważań wymiarowych napisać relację

$$\mu_{\text{ak}} \sim \frac{kT}{l^3}$$

²⁰ Wyrażenie to jest analogiczne do wyrażenia $\mu \sim \hbar c/l^4$ dla części elektromagnetycznej (w ośrodku pozbawionym dyspersji). Można je otrzymać np. na drodze obliczenia energii zerowych drgań akustycznych w szczelinie (o szerokości l) w podobny sposób, jak uczynił to Casimir [20] dla elektromagnetycznych drgań zerowych. Zauważmy, że wynik Atkinsa [21], który na μ_{ak} otrzymał inną zależność od grubości warstewki ($\sim l^{-2}$), jest związany z nieprawidłowym obcięciem rozbieżnej całki.

(por. wzór (4,29)). Wielkość ta zrównuje się z μ_{em} jedynie na odległościach $l \sim \hbar c/kT$, na tyle dużych, że μ niezależnie od tego jest bardzo małe.

To samo odnosi się do przyczynku od drgań powierzchniowych. Zależność częstości od wektora falowego $\vec{\kappa}$ w przypadku drgań kapilarnych na powierzchni cieczy o głębokości l określa znany wzór

$$\omega^2 = \frac{a\kappa^3}{\rho} \operatorname{th} \kappa l,$$

gdzie a jest napięciem powierzchniowym (por. np. Landau i Lifszyc [22] § 61) dla cieczy posiadającej dużą głębokość ($l \rightarrow \infty$) $\omega^2 = a\kappa^3/\rho$. Wyliczając energię drgań zerowych (po obliczeniu tejże energii dla $l \rightarrow \infty$) otrzymamy, że w zerze absolutnym odpowiedni wkład do potencjału chemicznego wynosi

$$\mu_{pow} \sim \frac{\hbar}{l^{3/2}} \sqrt{\frac{a}{\rho}}.$$

Jednak w rzeczywistości zachodzi odwrotny przypadek graniczny, gdy $(\hbar/kT) \sqrt{\frac{a}{\rho}} l^{-3/2} \ll 1$, czyli gdy jest spełniony warunek klasyczności. W tym przypadku wyliczenia oparte na ogólnych zasadach statystyki dają przyczynk $\mu_{pow} \sim kT/l^3$ tego samego rzędu co i w przypadku akustycznym²¹.

W celu objaśnienia własności warstewek helu różni autorzy podawali także mechanizmy związane z niejednorodnością rozkładu gęstości cieczy wzdłuż grubości warstewki. W najbardziej przybliżonej postaci przeprowadzono odpowiedni rachunek, rozpatrując hel w warstewce jako gaz idealny, którego cząstki opisują funkcje falowe, posiadające węzły na ściance i na powierzchni warstewki. Model taki prowadzi do silnie niejednorodnego rozkładu gęstości z maksimum w środku oraz do przyczynku do potencjału chemicznego μ , proporcjonalnego do l^{-2} . Takie podejście nie posiada jednak zupełnie uzasadnienia (jak to już pokazał Mott [23]), ponieważ oddziaływanie między atomami w rzeczywistości wygładza funkcję falową stanu podstawowego układu, a niejednorodność gęstości rozprzestrzenia się (w głąb cieczy) jedynie na odległości atomowego rzędu. Związany z tą niejednorodnością przyczynk do potencjału chemicznego maleje z grubością warstewki, według prawa wykładniczego.

Według tego samego prawa maleje przyczynk związany ze specyficznymi własnościami (nadciekłością) helu poniżej punktu λ . Jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie punktu λ , gdzie gęstość nadciekłej składowej jest bardzo mała, niejednorodność rozkładu tej ostatniej prowadzi do zauważalnego efektu (por. Ginzburg i Pitajewski [24]). Lecz już w odległości około 0,01 \circ od punktu λ dekrement wykładniczego zaniku staje się porównywalny z odległościami międzyatomowymi. Natomiast wynik Franchettiego [25], który

²¹ Podajemy wszędzie oszacowania literowe, należy jednak mieć na uwadze fakt, że w rzeczywistości wyrażenia μ_{pow} i μ_{ak} zawierają (jak pokazuje bardziej szczegółowa analiza) ponadto małe współczynniki liczbowe oraz wyrażenia dla elektromagnetycznej części μ_{em} . Pojawianie się względnie małych współczynników liczbowych jest ogólną cechą referowanej teorii.

otrzymał przyczynek do potencjału chemicznego proporcjonalny do l^{-2} , jest związany z nieadekwatnością użytego modelu nie oddziałujących wzbudzeń elementarnych w ciekłym helu.

c) Warstewka ciekłego helu. Osobno rozpatrzmy warstewki ciekłego helu, którym poświęcono obszerną literaturę.

Dla przypadku warstewek helu ogólny wzór (4,14) można znacznie uprościć, jeśli weźmie się pod uwagę, że stała dielektryczna ciekłego helu bardzo mało różni się od jedności, czyli że różnica $\varepsilon_3(i\xi) - 1$ jest mała. Dokonując odpowiednich przekształceń w wyrażeniu podcałkowym w (4,14) otrzymamy

$$\mu(l) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \left\{ \frac{s_1 - p}{s_1 + p} + (2p^2 - 1) \frac{p\varepsilon_1 - s_1}{p\varepsilon_1 + s_1} \right\} (\varepsilon_3 - 1) \xi^3 e^{-2p\xi l/c} d p d \xi. \quad (5,10)$$

Jednak rachunki, nawet przy wykorzystaniu tej uproszczonej zależności, są trudne, bo należy znać postać funkcji $\varepsilon(i\xi)$ dla ciekłego helu i stałej ścianki, w szerokim zakresie częstości, w szczególności, w skrajnym ultrafioletowym obszarze: w całce (5,10) istotną rolę odgrywa obszar długości fal $\lambda \sim l$, a rzeczywiste grubości warstewki helu są rzędu 10^{-6} cm.

Wydaje się, że sensowne jest przyjąć dalsze uproszczenie wzoru (5,10), które uwzględniłoby fakt, że główny obszar pochłaniania helu leży w skrajnym ultrafiolecie, podczas gdy główne pochłanianie stałej ścianki (metale, kwarc) przypada na znacznie mniejsze częstości. Innymi słowy, będziemy przyjmować, że funkcja $\varepsilon(i\xi)$ pokrywa się praktycznie z elektrostatyczną wartością ε_{30} w całym obszarze zmienności ξ , w którym różnica $\varepsilon_1(i\xi) - 1$ (a wraz z nią całe wyrażenie podcałkowe w (5,10)) nie jest jeszcze zupełnie mała. Wtedy $\varepsilon_3 - 1$ można wynieść spod znaku całki, a z pozostałą całką postąpić tak samo, jak w granicznym przypadku małych grubości l (l jest małe w porównaniu z długościami fal λ_0 w głównych obszarach pochłaniania ciała stałego). Mianowicie, wprowadzając zamiast p zmienną całkowania $x = 2p\xi l/c$ i biorąc pod uwagę, że wartościom $x \sim 1$ odpowiadają duże wartości p , zamieniamy nawias figurowy w (5,10) na $2p^2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 1}$ i w rezultacie otrzymujemy

$$\mu(l) = -\frac{\hbar \bar{\omega} (\varepsilon_{30} - 1)}{16\pi^2 l^3}, \quad (5,11)$$

gdzie wprowadzono wielkość

$$\bar{\omega} = \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(i\xi) - 1}{\varepsilon_1(i\xi) + 1} d\xi, \quad (5,12)$$

reprezentującą pewną charakterystyczną dla danego ciała częstość.

Zauważmy, że funkcja $[\varepsilon(\omega) - 1]/[\varepsilon(\omega) + 1]$ posiada te same własności analityczne w górnej półpłaszczyźnie zmiennej zespolonej ω , co i funkcja $\varepsilon(\omega) - 1$. Wystarczy to, by zastosować do niej ten sam wzór na przekształcenie całki

po urojonej osi w całkę po osi rzeczywistej, wzór ten był słuszny dla funkcji $\varepsilon(\omega-1)$ (por. [11], § 62). Całkę $\bar{\omega}$ można mianowicie przedstawić w postaci

$$\bar{\omega} = \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_1(\omega) - 1}{\varepsilon_1(\omega) + 1} d\omega = \int_0^{\infty} \frac{2\varepsilon_1''(\omega) d\omega}{(\varepsilon_1'(\omega) + 1)^2 + (\varepsilon_1''(\omega))^2}, \quad (5,13)$$

gdzie $\varepsilon'(\omega)$ i $\varepsilon''(\omega)$, rzeczywista i urojona część stałej dielektrycznej, przy rzeczywistych wartościach częstości czyli wielkości, które się mierzy bezpośrednio.

Zatem w przypadku rzeczywiście obserwowanych warstewek helu należy oczekiwać zależności $\mu \sim l^{-3}$ i odpowiednio wyglądu profilu warstewki: $l \sim z^{-3/3}$. Jednak wyliczenie współczynnika występującego w tej zależności wymaga znajomości optycznych własności ciała stałego (ścianki) w szerokim zakresie częstości. Należy podkreślić, że wyliczenie tego współczynnika na podstawie danych o oddziaływaniu oddzielnych atomów ciała stałego i helu jest zupełnie niedopuszczalne.

Wypiszemy także wyrażenie na μ dla „dużych“ grubości warstewki ($\lambda \gg \lambda_0$). Odpowiedniego przejścia w (5,10) dokonuje się na drodze wprowadzenia zmiennej $x = 2p\xi l/c$ zamiast ξ i zamiany ε_1 na ε_2 . Całkowanie zarówno po dx , jak i po dp wykonuje się analogicznie i w rezultacie otrzymujemy

$$\mu(l) = - \frac{3\hbar c (\varepsilon_{30} - 1)}{32\pi^2 l^4} \frac{\varepsilon_{10} - 1}{\varepsilon_{10} + 1} \varphi_{AD}(\varepsilon_{10}), \quad (5,14)$$

gdzie funkcja φ_{AD} jest określona przez (4,38). Dla metalu $\varphi_{AD} = 1$ ($\varepsilon_{10} = \infty$). Dla kwarcu, posiadającego szerokie pasmo przezroczystości (od $\sim 0,15\mu$ do kilku μ), sensowne jest także rozpatrzenie przypadku, kiedy grubość l leży w tym przedziale rozmiarów. Odpowiednia zależność $\mu(l)$ określona jest także przez (5,14), gdzie jednak przez ε_{10} należy teraz rozumieć nie elektrostatyczną, lecz optyczną wartość ε_1 , czyli kwadrat współczynnika załamania w optycznym zakresie przezroczystości (por. notkę¹³).

Wyrażenia (5,10), (5,11) i (5,14) nie zawierają temperatury, czyli odnoszą się, ściśle mówiąc, do zera absolutnego. Jednak poprawki temperaturowe winny być względnie małe i nie należy oczekiwać żadnej istotnej zmiany postaci profilu warstewki podczas zmiany temperatury, w szczególności poniżej i powyżej punktu λ (poza bezpośrednim sąsiedztwem tego punktu).

Trudności doświadczalnego określenia grubości i kształtu profilu warstewki helu, w warunkach dostatecznie zbliżonych do idealnej równowagi cieplnej — są bardzo duże i jedynie ostatnio pokonywane, na tyle, że otrzymane wyniki (dla helu II) można będzie uważać za prawdopodobne (por. przeglądy Jacksona i Grimesa [26] oraz Atkinsa [27]). Zgodnie z tym co powiedzieliśmy w § 5c nie ma żadnych podstaw fizycznych, by oczekiwać, że profil warstewki posiada kształt $qgz = al^{-3} + bl^{-2}$.

Anderson, Liebenberg i Dillinger [28] wskazują, że otrzymane przez nich dane dotyczące grubości warstewki helu na szklanej powierzchni (aż do wysokości 40 cm) można zupełnie dobrze opisać przy pomocy relacji postaci

$\rho g z = a l^{-3}$ (bezwzględne wartości grubości nie zostały podane). Taką samą zależnością można opisać wyniki pomiarów Hama i Jacksona [29] oraz Grimesa i Jacksona [30] (w przedziale wysokości od 0,4 do 7 cm), przy czym współczynnik $a \approx 4,5 \cdot 10^{-15}$ erg. Porównując tę wartość ze współczynnikiem przy l^{-3} we wzorze (5,11) (oraz kładąc w nim $\epsilon_{30} - 1 = 0,057$) otrzymujemy $\hbar \bar{\omega} \approx 7,5$ eV. Wydaje się, że wartość ta dla metalu (stali) jest sensowna.

Współczynniki we wzorach (5,11) i (5,14) (dla $\epsilon_{30} \rightarrow \infty$) są równe dla $l \sim 3c/2\bar{\omega}$, czyli w danym przypadku, gdy $l \sim 5 \cdot 10^{-8}$ cm. Oznacza to, że w obserwowanym doświadczalnie przedziale grubości warstewki (100—400 Å) znajdujemy się w pobliżu obszaru, który stanowi przejście między prawami l^{-3} i l^{-4} .

Tłumaczył Kazimierz Wojciechowski

Literatura

- [1] F. London, Z. Phys., **60**, 491 (1930).
- [2] H. B. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., **73**, 360 (1948).
- [3] I. E. Działoszynski, Ż. eksper. teor. Fiz., **30**, 1152 (1956).
- [4] E. M. Lifszyc, Ż. eksper. teor. Fiz., **29**, 94 (1955).
- [5] I. E. Działoszynski, L. P. Pitajewski, Ż. eksper. teor. Fiz., **36**, 1797 (1959).
- [6] I. E. Działoszynski, E. M. Lifszyc, L. P. Pitajewski, Ż. eksper. teor. Fiz., **37**, 229 (1959).
- [7] T. Matsubara, Progr. theor. Phys., **14**, 351 (1955).
- [8] A. A. Abrikosow, L. P. Gorkow, I. E. Działoszynski, Ż. eksper. teor. Fiz., **33**, 799 (1959).
- [9] E. S. Fradkin, Ż. eksper. teor. Fiz., **36**, 1286 (1959).
- [10] L. D. Landau, Ż. eksper. teor. Fiz., **34**, 262 (1958).
- [11] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, (tłum.) PWN, Warszawa 1960.
- [12] H. Hamaker, Physica, **4**, 1058 (1937).
- [13] B. W. Dieriagin, I. I. Abrikosowa, Ż. eksper. teor. Fiz., **30**, 993 (1956); **31**, 3 (1956).
- [14] I. I. Abrikosowa, Ż. eksper. teor. Fiz., **33**, 799 (1957).
- [15] B. W. Dieriagin, I. I. Abrikosowa, E. M. Lifszyc, Uspiechi fiz. Nauk, **64**, 493 (1958).
- [16] J. A. Kitchener, A. P. Prossner, Proc. Roy. Soc., **A242**, 403 (1959).
- [17] J. G. V. de Jongh, Dissertation, Utrecht (1958).
- [18] L. P. Pitajewski, Ż. eksper. teor. Fiz., **37**, 577 (1959).
- [19] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Statistyczeskaja fizika*, Moskwa 1953.
- [20] H. B. C. Casimir, Proc. Nederl. Akad. Wetensch., **60**, 793 (1948).
- [21] K. R. Atkins, Canad. J. Phys., **32**, 347 (1954).
- [22] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Mechanika ośrodków ciągłych*, (tłum.) PWN, Warszawa 1958.
- [23] N. F. Mott, Phil. Mag., **40**, 61 (1949).
- [24] W. L. Ginzburg, L. P. Pitajewski, Ż. eksper. teor. Fiz., **34**, 1240 (1958).
- [25] S. Franchetti, Nuovo Cimento, **5**, 183 (1957).
- [26] L. G. Jackson, L. G. Grimes, *Advances in Phys.*, **7**, 435 (1958).
- [27] K. R. Atkins, *Progress in Low Temperature Physics*, vol. **2**, Amsterdam, 1957.
- [28] O. T. Anderson, D. N. Liebenberg, J. R. Dillinger, Phys. Rev., **117**, 39 (1960).
- [29] A. C. Ham, L. G. Jackson, Proc. Roy. Soc., **A240**, 243 (1957).
- [30] L. G. Grimes, L. G. Jackson, Phil. Mag., **4**, 1346 (1959).

Bronisław Średniawa

Katedra Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

O różnicach mas mezonów i barionów

1. Wstęp

W artykułach [1] i [2], ogłoszonych przed dwoma laty w *Postęпах Fizyki*, przedstawiłem próby obliczenia różnicy mas protonu i neutronu. Obliczenia te, wykonane przez O’Raifeartaigh’a, Średniawę i Terreaux [3], oparte były na kwantowej teorii pola, a w szczególności na założeniu, że ta różnica mas pochodzi od różnicy energii własnych obu tych cząstek, współdziałających z polami mezonów π i fotonów. Efektem różnych współdziałań obu tych pól z cząstką naładowaną — protonem i neutralną — neutronem są różne energie własne tych cząstek. Rachunki były przeprowadzone metodą perturbacji Feynmana—Dysona w przybliżeniu e^2f^2 , gdzie e jest elementarnym ładunkiem elektrycznym, a f stałą sprzężenia pseudoskalarne go lub pseudowektorowego między polem nukleonowym a polem mezonowym. Stosowano metody obliczania pędów fotonów i mezonów wirtualnych większych niż pędy rzędu $M_{\text{exp nucl}} c$ i takich samych dla wszystkich rodzajów cząstek wirtualnych. Rachunki były wykonane przy bardzo daleko idącym uproszczeniu; zaniebano mianowicie odrzut nukleonów przy emisji i absorpcji fotonów i mezonów wirtualnych. Uproszczenie to spowodowało, że wyniki rachunków miały charakter jedynie jakościowy i orientacyjny. Po wykonaniu obliczeń dla protonu i neutronu nasunęła się myśl wykonania podobnych rachunków dla innych multipletów masowych, występujących w grupie barionów i mezonów. Rachunki takie, oparte na metodzie opisanej w pracy [3] wykonał Straumann [4], którego rezultaty postaramy się teraz przedstawić.

2. Znakowanie

Przyjmujemy klasyfikację mezonów i barionów według d’Espagnata-Prentkiego [5]. Zestawienie tych cząstek w multiplety masowe podano w tabeli 1. Druga kolumna tej tabeli zawiera oznaczenie funkcji falowej danej

cząstki, trzecia masy doświadczalne poszczególnych mezonów i barionów. Pozostałe oznaczenia i założenia są takie same jak w § 2 artykułu [1], z tym, że masy poszczególnych cząstek będziemy oznaczać dla barionów literą M a dla mezonów literą μ z odpowiednimi wskaźnikami określającymi cząstkę. Gęstość lagrangianu silnych oddziaływań dla sprzężeń pseudoskalarnych przyjmujemy w postaci:

$$L_{\text{strong}} = ig_1 \bar{N} \gamma_5 \tau N \pi + g_2 (\bar{N} \gamma_5 \Sigma \pi + \text{h.c.}) + g_3 \bar{\Sigma} \gamma_5 \vartheta \Sigma \pi + \\ + ig_4 \bar{E} \gamma_5 \tau E \pi + g_5 (\bar{N} \gamma_5 \Lambda K + \text{h.c.}) + g_6 (\bar{N} \tau K \gamma_5 \Sigma + \text{h.c.}) + \\ + g_7 (\bar{E} \tau_2 K^* \gamma_5 \Lambda + \text{h.c.}) + g_8 (\bar{E} \tau_2 K^* \gamma_5 \Sigma + \text{h.c.}) \quad (1)$$

gdzie

$$\tau = (\tau_1, \tau_2, \tau_3), \quad \vartheta = (\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3)$$

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\vartheta_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \vartheta_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \vartheta_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Dla sprzężeń pseudowektorowych zastępujemy w (3) g przez f/μ , γ_5 przez $\gamma_5 \gamma_\mu$ oraz π przez $\delta_\mu \pi$, gdy uwzględnimy jeszcze pole elektromagnetyczne, zastępujemy jak zwykle

$$\delta_\mu \pi \quad \text{przez} \quad (\delta_\mu + ieA_\mu) \pi. \quad (4)$$

Do lagrangianu L_{strong} dochodzą jeszcze wyrazy opisujące oddziaływanie pola elektromagnetycznego z mezonowym; dla mezonów π mają one postać:

$$-ie(\pi_+^* \partial_\mu \pi_+ - \partial_\mu \pi_+^* \cdot \pi_+) A_\mu - e^2 \pi_+^* \pi_+ A_\mu A_\mu \quad (5)$$

(dla mezonów K mamy wzór analogiczny)

oraz oddziaływanie pól barionowych z elektromagnetycznym

dla protonów:

$$ie \bar{p} \gamma_\mu p A_\mu$$

dla hyperonów Σ

$$ie (\bar{\Sigma}_+ \gamma_\mu \Sigma_+ - \bar{\Sigma}_- \gamma_\mu \Sigma_-) A_\mu \quad (6)$$

dla hyperonów Ξ

$$-ie \bar{\Xi}_- \gamma_\mu \Xi_- A_\mu.$$

Rozważane będą sprzężenia pseudowektorowe pomiędzy barionami a mezonami, a gdy wyjątkowo będzie się uwzględniać sprzężenia pseudoskalarne, zaznaczymy to wyraźnie w tekście.

3. Elektromagnetyczne masy własne cząstek naładowanych

W artykule [1] podane zostały wzory na elektromagnetyczną energię własną mezonu π i protonu w najniższym przybliżeniu, proporcjonalnym do e^2 . Z postaci gęstości lagrangianu (1)—(6) współdziałania pomiędzy polem elektro-

magnetycznym a polami mezonowymi i barionowymi widać, że podany w [1] (i wyprowadzony metodą zmiennych Pauliego i Rosego) wzór (4) stosuje się (gdy położymy $\mu = \mu_K$) i do mezonów K , a wzór (7) [1] stosuje się również do wszystkich hyperonów (gdy zamiast M_{exp} podstawimy doświadczalną masę odpowiedniego hyperonu). Ponieważ masy własne dane przez te wzory są proporcjonalne do e^2 , więc dwie cząstki przeciwnie naładowane należące do jednego multipletu masowego (o ile istnieją) mają w tym przybliżeniu tę samą masę własną. Ponieważ czysto elektromagnetyczna energia własna cząstek neutralnych jest równa zeru, wzory (4) [1] i (7) [1] podają też różnice mas pomiędzy cząstkami naładowanymi i neutralnymi należącymi do tego samego multipletu masowego.

W tabeli 2 podane są różnice mas (w jednostkach masy elektronu m_e) pomiędzy cząstkami naładowanymi i neutralnymi w omawianym przybliżeniu, proporcjonalnym do e^2 . Liczby w drugiej kolumnie otrzymano obierając jako promień obcinania $Q = \frac{2}{3}M_{\text{exp}^{\text{nucl}}}$ a w kolumnie trzeciej dla $Q = M_{\text{exp}^{\text{nucl}}}$.

4. Różnica mas mezonów π w przybliżeniu e^2f^2

W pracy [4] uwzględnione jest współdziałanie mezonów π tylko z nukleonami. Wobec tego, że stałe sprzężenia pola mezonów π z wszystkimi rodzinami barionów są takie same ($g_1 = g_2 = g_3 = g_4$), przyczynki do mas własnych mezonów, pochodzące od poszczególnych rodzin barionów są takiego samego rzędu. Wystarczy więc dla zorientowania się w sytuacji uwzględnić tylko współdziałanie z nukleonami. Wykresy Feynmana, dające przyczynki do różnicy mas mezonu naładowanego i neutralnego w przybliżeniu e^2f^2 , przedstawione są na rys. 1 i 2. Rys. 1 podaje przyczynki do masy własnej mezonu naładowanego, a rys. 2 przyczynki do mas własnych mezonu neutralnego. Obliczenia różnicy mas, wykonane tą samą metodą, co w pracy [3] dają następujący rezultat (w zrozumiałych oznaczeniach)

$$\begin{aligned} \delta\mu_{\pi_{\pm}^{-n_0}}^{(e^2f^2)} &= -3,25m_e & \text{dla } f^2 &= 0,1 \\ \delta\mu_{\pi_{\pm}^{-n_0}}^{(e^2f^2)} &= -6,50m_e & \text{dla } f^2 &= 0,2 \end{aligned} \quad (7)$$

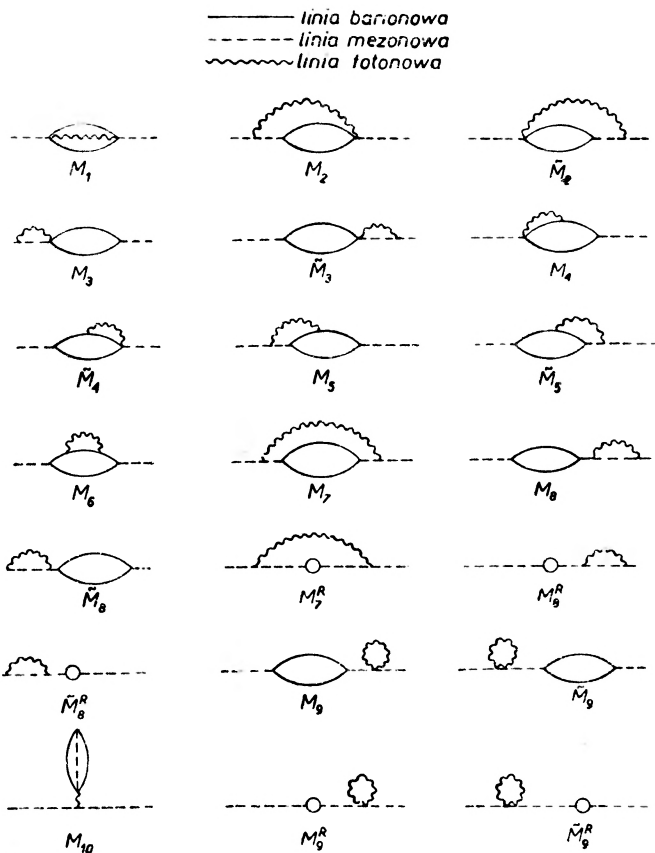
przy promieniu obcinania $K = M_{\text{exp}^{\text{nucl}}}$.

Z wzorów pracy [4] (których tu nie przytaczamy) wynika, że rozważana różnica mas jest ujemna i z grubsza biorąc, proporcjonalna do K^5 . Z wzorów (7) widać, że przyczynki proporcjonalne do e^2f^2 jest dużo mniejszy niż przyczynki proporcjonalne do e^2 (zob. tab. 2). Przyjmując, że przyczynki od innych barionów są tego samego rzędu co (7) otrzymujemy, zgodnie z doświadczeniem

$$\mu_{\pi_{\pm}} - \mu_{\pi_0} > 0.$$

5. Różnica mas mezonów K w przybliżeniu $e^2 f^2$

Wykresy Feynmana dla obliczenia różnicy mas mezonów K są takie same jak dla mezonów π , lecz z postaci lagrangianu współdziałania wynika, że każdemu wykresowi na rys. 1 i 2 odpowiada kilka procesów, jak to widać na przy-



Rys. 1



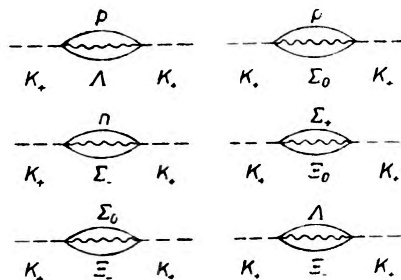
Rys. 2

kładzie wykresu M (rys. 3). Fakt ten odzwierciedla się w rachunkach w ten sposób, że czynnik $e^2 f_\pi^2 / \mu_\pi^2$ należy w elemencie macierowym zastąpić przez:

$$\frac{e^2}{\mu_K^2} \{f_{N-A}^2 + 3f_{N-E}^2 + 3f_{E-E}^2 + f_{E-A}^2\}. \quad (8)$$

Doświadczenie wskazuje, że każdy z współczynników sprzężenia f w nawiasie (8) jest równy około $\frac{1}{5} f_\pi^2$, tak, że wyrażenie (8) można zastąpić przez $\frac{8}{5} \left(\frac{f_\pi}{f_K}\right)^2$. Po-

nieważ w rachunkach nie można już zaniedbać masy mezonu K wobec mas barionów, jak to robili dla mezonów π autorzy pracy [3], Straumann obliczał odpowiednie całki dla $\mu_K \approx 0$ oraz $\mu_K \approx M_{\text{exp nucl}}$ i brał średnie. Z obliczeń wynika, że poprawka do różnicy mas $\mu_{K^\pm} - \mu_{K^0}$ (przy $K = M_{\text{exp nucl}}$ i $f_\pi^2 = 0,2$) jest równa około $-3m_e$, ma więc dobry znak ale jest około trzy razy za mała, aby przewyższyć różnicę elektromagnetycznych energii własnych. Wprawdzie główne



Rys. 3

wyrazy wzoru na poprawkę proporcjonalną do e^{2f^2} rosną jak K^5 , i można by, biorąc dostatecznie duże K , otrzymać dobry znak różnicy mas, ale z powodu zaniedbania odrzutu barionów otrzymane wzory są słuszne tylko dla K niezbyt dużych w porównaniu z $M_{\text{exp nucl}} c$. Stosowanie ich dla dużych pędów byłoby fałszywe. Widzimy więc, że sytuacja dla mezonów K jest podobna, jak w przypadku nukleonów.

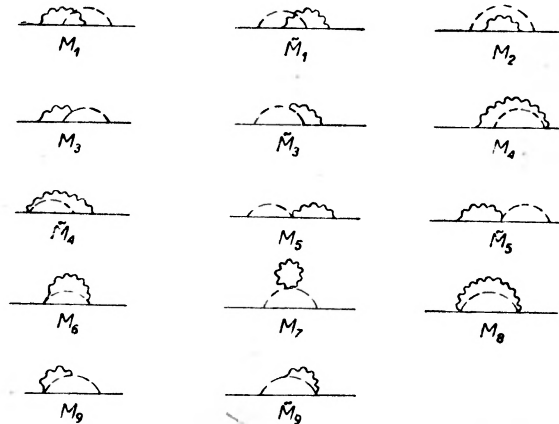
6. Różnica mas hyperonów Σ w przybliżeniu e^{2f^2}

Tryplet masowy Σ posiada tę wyjątkową własność, że cząstki naładowane Σ_+ i Σ_- mają różne masy (zob. tab. 1), w przeciwieństwie do wszystkich innych multipletów barionów i mezonów, gdzie cząstka dodatnia i ujemna (o ile obie istnieją) mają te same masy. Różnica mas obu cząstek Σ_+ i Σ_- nie może pochodzić, jak zaraz zobaczymy, od ich współdziałania z polem mezonów π , których tryplet masowy jest identyczny z trypletem antycząstek. To, że współdziałanie z polem mezonów π musi dać te same masy cząstek przeciwnie naładowanych Σ_+ i Σ_- , wynika (zob. [4]) z pewnych własności symetrii hamiltonianu zupełnie niezależnie od rachunku perturbacyjnego. Jeżeli bowiem w hamiltonianie współdziałania pola hyperonów Σ z polem mezonów π zastąpimy funkcje falowe cząstek przez funkcje ładunkowo sprzężone, w hamiltonianie g zmieni się na $-g$, co naturalnie nie wpłynie na wyrazy proporcjonalne do g^2 . A zatem za różnicę mas odpowiedzialne jest współdziałanie z mezonami K (nie identycznymi ze swymi antycząstkami), dla których hamiltonian współdziałania nie wykazuje wspomnianej przed chwilą wartości symetrii. Wykresy Feynmana, dające nieznikające przyczynki do różnicy mas własnych

Tablica 1

Cząstka	Typ pola i znakowanie	Masa doświadczalna w m_e
π_+ π_0 π_-	$\pi = \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \end{pmatrix}$, izopseudowektor $\pi_1 = (\pi_+^* + \pi_+)/\sqrt{2}$ $\pi_2 = (\pi_+^* - \pi_+)/i\sqrt{2}$ $\pi_3 = \pi_0$	273,25 264,27 273,25
K_+ K_0	$K = \begin{pmatrix} K_+ \\ K_0 \end{pmatrix}$, $K^* = \begin{pmatrix} K_- \\ K_0 \end{pmatrix}$, $K_0 =$ antycząstka K_0 , izospinor pierwszego rodzaju	966 976
p n	$N = \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix}$, izospinor pierwszego rodzaju	1836,03 1838,56
Λ	Λ , izoskalar	2182
Σ_+ Σ_0 Σ_-	$\Sigma = \begin{pmatrix} \Sigma_1 \\ \Sigma_2 \\ \Sigma_3 \end{pmatrix}$, izowektor $\Sigma_1 = (\Sigma_- + \Sigma_+)/\sqrt{2}$ $\Sigma_2 = (\Sigma_- - \Sigma_+)/i\sqrt{2}$ $\Sigma_3 = \Sigma_0$	2327 2329 2341
Ξ_0 Ξ_-	$\Xi = \begin{pmatrix} \Xi_0 \\ \Xi_- \end{pmatrix}$, izospinor drugiego rodzaju	2579 ± 16 2583 ± 55

hyperonów Σ , przedstawione są na rys. 4—6. Rys. 4 przedstawia wykresy odpowiedzialne za różnicę mas Σ_+ i Σ_- , rys. 5 wykresy nie dające tej różnicy i rys. 6 wykresy dla Σ_0 .

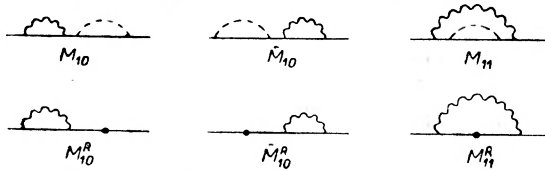


Rys. 4

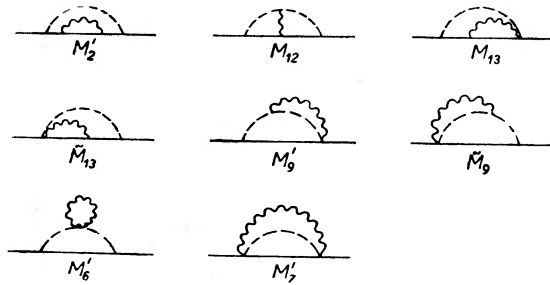
Wyniki obliczeń zupełnie nie tłumaczą obserwowanej różnicy mas. Różnica mas hyperonów Σ naładowanych i neutralnego, spowodowana współdziałaniem z mezonami π jest rzędu $\frac{1}{5} m_e$. Przyczynki pochodzące od współdziałania z mezonami K są w najlepszym przypadku też tego samego rzędu, a więc są około 50 razy za małe, żeby wytłumaczyć różnicę mas Σ_+ i Σ_- . Oprócz tego przybie-

rają one różne znaki w zależności od przyjętej (małej lub dużej, jak w paragrafie poprzednim) masy mezonu K . Podobne wyniki daje sprzężenie pseudo-skalarne.

Ponieważ we wszystkich innych przypadkach teoria daje w rozważanym przez nas przybliżeniu jakościową zgodność z doświadczeniem, lub pozwala mieć uzasadnioną nadzieję, że dokładniejsze obliczenia elementów macierzowych



Rys. 5



Rys. 6

powinny poprawić rezultaty, Straumann przypuszcza, że mogą jeszcze istnieć nieznanne dotąd współdziałania z hyperonami Σ , lub że przyjęty powszechnie schemat oddziaływań nie jest słuszny w zastosowaniu do hyperonów Σ .

Tablica 2

Cząstki	Różnica mas	
	$Q = \frac{2}{3} M_{\text{exp nucl}}$	$Q = M_{\text{exp nucl}}$
$\pi_{\pm} - \pi_0$	10,85	23,35
$K_{\pm} - K_0$	4,90	8,60
$\Sigma_{\pm} - \Sigma_0$	3,24	4,80
$\Xi_{-} - \Xi_0$	3,23	4,77

7. Różnica mas hyperonów Ξ

Ponieważ hyperony Ξ mają ten sam izospin co nukleony, więc przy założeniu globalnej symetrii i zaniedbaniu oddziaływań z mezonami K różnica ich mas powinna być taka, jak dla nukleonów:

$$M_{\Xi_{-}} - M_{\Xi_0} = M_p - M_n.$$

Z rachunków wynika, że przyczynek pochodzący od współdziałania z mezonami K jest rzędu $\frac{1}{2}m_e$. Ponieważ masy hyperonów nie są znane z dostateczną dokładnością, nie można jeszcze dokonać porównania z doświadczeniem.

8. Uwagi o pracy T. Okui o różnicy mas protonu i neutronu

Niezależnie od pracy [3] opublikowane zostały obliczenia różnicy mas protonu i neutronu wykonane przez T. Okui [5]. Autor przyjmuje te same założenia zasadnicze, co autorowie pracy [3], zakładając współdziałanie pola nukleonowego z polem mezonów π i polem elektromagnetycznym, jednak z silnych oddziaływań rozważa tylko pseudoskalarne. Przybliżenia umożliwiające obliczenia elementów macierzowych są jednak u niego nieco inne niż w pracy [3]. Autor nie zaniedbuje odrzutu nukleonów przy emisji i absorpcji mezonów wirtualnych; zaniedbuje jednak znaczną część odrzutu nukleonów przy emisji i absorpcji wirtualnych fotonów. Promień obcinania dla mezonów autor przyjął jako równy $M_{\text{exp nucl}}c$. Aby otrzymać zgodność z doświadczeniem musiał przyjąć dla fotonów aż $1,46 M_{\text{exp nucl}}c$, mimo że przy (choć częściowym) zaniedbaniu odrzutu wzory są słuszne dla promieni obcinania niezbyt dużych w porównaniu do $M_{\text{exp nucl}}c$. Tak więc rezultaty T. Okui są podobne do rezultatów O'Raifeartaigh'a, Średniawy i Terreaux, z tym że dopuszczają możliwość wytłumaczenia różnicy mas obu nukleonów, także i dla sprzężenia pseudoskalarne. Biorąc jednak pod uwagę wyniki pracy [3] można przypuszczać, że gdyby przeprowadzić rachunki dla sprzężenia pseudowektorowego, promień obcinania dla fotonów byłby znacznie mniejszy niż otrzymany przez Okui dla sprzężenia pseudoskalarne, co świadczyłoby na korzyść sprzężenia pseudowektorowego.

9. Uwagi końcowe o stosowalności teorii Heitlera-Arnousa do innych efektów

Jak już było wspomniane we wstępie do artykułu [1], teoria lokalna, w której stosuje się zasadę renormalizacji, nie może w ogóle zdać sprawy z różnic mas cząstek elementarnych. Dlatego też było rzeczą konieczną (w ramach istniejących teorii) zastosować do obliczenia różnic mas teorię nielokalną. W pracach [3] i [4] wzięto jako podstawę teorię nielokalną Heitlera i Arnousa [6], [7], [8]. Wobec pewnego sukcesu tej teorii w zastosowaniu do zagadnienia różnicy mas, powstaje pytanie czy teoria ta daje zgodność z doświadczeniem także dla innych efektów. Zagadnienie to zbadali O'Raifeartaigh i Takahashi [9]. W grę wchodzi efekty elektrodynamiki kwantowej, gdyż poza różnicami mas cząstek elementarnych doświadczenia w fizyce mezonów są zbyt mało dokładne, aby je można było porównać z wypowiedziami teorii. Rezultat pracy [9] jest następujący: teoria Heitlera-Arnousa jest zgodna z do-

świadczeniem z jednym wyjątkiem; daje mianowicie energię własną fotonu skończoną i ujemną, co odbija się na efektach, w których ta energia własna gra rolę, np. na momencie magnetycznym elektronu. Aby tę rozbieżność teorii z doświadczeniem usunąć, autorzy pracy [9] dodają do hamiltonianu pierwotnego (proporcjonalnego do e) wyraz drugiego rzędu

$$H_{e^2}(x_0) = -e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3(xx') dx'_0 f_{\mu\nu}(x-x') A_\mu(x) A_\nu(x') \quad (9)$$

w którym tak dobierają funkcje $f_{\mu\nu}$ aby otrzymać znikającą energię własną fotonu i zgodność obliczonego momentu magnetycznego elektronu z doświadczeniem. Wykazują oni przy tym, że wyraz (9) nie wpływa na inne efekty proporcjonalne do e^2 . Dla uzyskania zgodności efektów wyższych rzędów (np. rozpraszania fotonów na fotonach, proporcjonalnego do e^4) lub poprawek wyższych rzędów z doświadczeniem, musi się, jak wykazali O'Rai feartaigh i Takahashi, wprowadzić dodatkowe wyrazy wyższych rzędów do hamiltonianu współdziałania. Wyrazy te jednak wprowadzane są zupełnie bez teoretycznego uzasadnienia. To stanowi niewątpliwie dużą wadę teorii Heitlera i Arnousa, chyba że okaże się, że obraz Tomonagi nie jest odpowiedni dla badania wspomnianych problemów i będzie można otrzymać te dodatkowe wyrazy w hamiltonianach jako konsekwencję innej, niż dzisiejsze, modyfikacji teorii pola.

Literatura

- [1] B. Średniawa, *Postępy Fizyki*, **11**, 489 (1960).
- [2] B. Średniawa, *Postępy Fizyki*, **12**, 39 (1961).
- [3] L. O'Rai feartaigh, B. Średniawa, Ch. Terreaux, *Nuovo Cimento*, Ser. 10, **14**, 376 (1959).
- [4] N. Straumann, *Helv. phys. Acta*, **35**, 113 (1961).
- [5] T. Okui, *Nucl. Phys.*, **32**, 401 (1962).
- [6] E. Arnous, W. Heitler, *Nuovo Cimento*, Ser. 10, **2**, 1282 (1955).
- [7] E. Arnous, W. Heitler, Y. Takahashi, *Nuovo Cimento*, **10**, **16**, 671 (1960).
- [8] E. Arnous, W. Heitler, L. O'Rai feartaigh, *Nuovo Cimento*, **10**, **16**, 785 (1960).
- [9] L. O'Rai feartaigh, Y. Takahashi, *Helv. phys. Acta*, **34**, 554 (1961).

Andrzej Kisiel

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

Widma liniowe kryształów soli ziem rzadkich

Widma liniowe kryształów mogą być obserwowane jedynie w kryształach zawierających jony pierwiastków o niezapełnionych elektronowych powłokach wewnętrznych. Wystąpienia linii widmowych można oczekiwać wobec tego w kryształach jonów grupy żelaza, posiadających niezapełnioną podpowłokę $3d$, a także w kryształach lantanowców i aktynowców, dla których ze wzrostem liczby porządkowej zapełniają się podpowłoki $4f$ i $5f$. Obserwacja widm liniowych w strukturze krystalicznej dla wymienionych grup jest możliwa tylko dlatego, że elektrony z wyższych zapełnionych powłok ($5s$, $5p$ lub też $6s$, $6p$) ekranują oddziaływanie pola krystalicznego na stany elektronowe, należące do konfiguracji $3d$, $4f$, $5f$.

Zainteresowanie tą dziedziną, liczącą z górą 30 lat nie tylko nie maleje, ale liczba publikacji ciągle wzrasta. Dość nagły wzrost zainteresowania w ostatnich latach wiąże się ściśle z postępem techniki pomiarowej, a także z realną możliwością pracy z bardzo czystymi próbkami. Szczególnie czystość badanych próbek stała do niedawna na przeszkodzie szybkiego rozwoju badań widm liniowych w kryształach. Dopiero osiągnięcia ostatnich lat pozwoliły na uniknięcie przykrych pomyłek, spowodowanych obecnością w próbce bardzo niewielkich ilości innych jonów ziem rzadkich.

Niniejszy artykuł stanowi krótki przegląd kilku bardziej kluczowych zagadnień badawczych widm liniowych w kryształach soli ziem rzadkich. Cytowanie bardzo obszernej literatury przedmiotu zostało ograniczone niemal zupełnie do pozycji, które ukazały się już po wydrukowaniu opracowania monograficznego Ficka i Joosa [1].

1. Jon w polu krystalicznym

Jon w polu krystalicznym doznaje oddziaływania, scharakteryzowanego głównie przez geometryczne własności siatki krystalicznej. W związku z tym teoria widm liniowych w kryształach rozwinęła się w oparciu o teorię grup. Zagadnienie wpływu elementów symetrii kryształu na stany energetyczne jonów wbudowanych w siatkę krystaliczną opracował wszechstronnie Hell-

wege [2]. Nie zakładając typu oddziaływania pomiędzy jonami i drobinami w kryształach, przeprowadził on rozważania dla 32 klas krystalograficznych, podając stabilizowaną dla wszystkich elementów symetrii liczbę poziomów stopień ich zwyrodnienia oraz reguły wyboru dla promieniowań: elektrycznego dipolowego, magnetycznego dipolowego i elektrycznego kwadrupolowego.

Liczba kwantowa magnetyczna M , określająca w polu magnetycznym jednoznacznie składowe stanu o określonym J , w polu krystalicznym może przestać być dobrą liczbą kwantową. W związku z tym w jej miejsce definiuje się krystaliczną liczbę kwantową μ określoną związkiem:

$$M = \mu + pf, \quad (1)$$

gdzie p jest krotnością osi obrotu oraz $f = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. W opracowaniach oryginalnych związek (1) często zapisuje się w postaci

$$M \equiv \mu \pmod{p}.$$

Krystaliczna liczba kwantowa μ , dla parzystej liczby elektronów N na podpowłoce niezapełnionej, przebiega wartości $0, 1, 2, 3, \dots, (p-1)$ oraz dla nieparzystej liczby elektronów $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{2p-1}{2}$.

Jeżeli każdej wartości μ odpowiada jedna funkcja własna, wówczas wszystkie poziomy są pojedyncze i każdy stan o liczbie kwantowej J rozszczepi się w polu krystalicznym na $2J+1$ składowych. Na ogół jednak do jednej wartości μ należy więcej funkcji własnych, z tego wynika, że należy więcej składowych pojedynczych. Liczba składowych przynależącym do jednej wartości μ zależy od f . Ze związku (1) wynika, że dla określonych wartości J, p, μ , liczba f może przyjmować tylko wartości ograniczone przez nierówność:

$$\left[\frac{J-\mu}{p} \right] \geq f \geq - \left[\frac{J+\mu}{p} \right]^1. \quad (2)$$

Liczbę wartości przyjmowanych przez liczbę f daje wielkość z_μ dana wzorem

$$z_\mu = \left[\frac{J-\mu}{p} \right] + \left[\frac{J+\mu}{p} \right] + 1 = -z_\mu, \quad (3)$$

równocześnie z_μ określa krotność zwyrodnienia wartości μ , czyli podaje liczbę wartości M przynależących do jednej wartości μ . Krotność zwyrodnienia określona wzorem (3) może ulec zmianie, jeżeli układ oprócz p -krotnej osi obrotu posiada jeszcze inne elementy symetrii, np. osie inwersji, płaszczyzny symetrii itp. Dla rzeczywistych układów krystalograficznych, posiadających zawsze kilka elementów symetrii, sytuacja jest skomplikowana i w związku z tym, że w krótkim artykule nie można omówić tego problemu wyczerpująco, przytaczam tylko rezultaty teorii Hellwege zestawione w tablicy

¹ Nawias $[a]$ oznacza, że w wypadku gdy wyrażenie a w nawiasie ma wartość ułamkową, przyjmuje się jako wartość $[a]$, wartość całkowitą zawsze mniejszą, np. jeżeli $a = \frac{3}{2}$, wówczas $[a] = 1$, jeżeli $a = -\frac{3}{2}$, $[a] = -2$.

Tablica I

Liczba poziomów i stopień ich zwyrodnienia dla wszystkich rzeczywistych układów krystalograficznych w zależności od liczby kwantowej J

Układ krystalograficzny	Klasa krystal. ^a	$J \rightarrow 0 \ 1/2 \ 1 \ 3/2 \ 2 \ 5/2 \ 3 \ 7/2 \ 4 \ 9/2$	Krotność stanu v
trójskośny	$C_1 C_i$	$2J + 1$	pojedynczy
jednoskośny	$C_s C_2 C_{2h}$	$2J + 1$	pojedynczy
rombowy	$C_{2v} D_2 D_{2h}$	1 0 3 0 5 0 7 0 11 0 0 1 0 2 0 3 0 4 0 5	pojedynczy dwukrotny
romboedryczny	$C_3 C_{3i}$ $C_{3v} D_3 D_{3d}$	$2J + 1$ 1 0 1 2 1 2 3 2 3 4 0 1 1 1 2 2 2 3 3 3	pojedynczy pojedynczy dwukrotny
tetragonalny	$S_4 C_4 C_{4h}$ $D_{2d} C_{4v} D_4$ D_{4h}	$2J + 1$ 1 0 1 0 3 0 3 0 5 0 0 1 1 2 1 3 2 4 2 5	pojedynczy pojedynczy dwukrotny
heksagonalny	$C_{3h} C_6 C_{6h}$ $D_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}$	$2J + 1$ 1 0 1 0 1 0 3 0 3 0 0 1 1 2 2 3 2 4 3 5	pojedynczy pojedynczy dwukrotny
regularny	$T T_h$ $T_d O O_h$	1 0 0 0 2 0 1 0 3 0 0 1 0 2 0 3 0 4 0 5 0 0 1 0 1 0 2 0 2 0 1 0 0 0 0 0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 1 0 2 1 1 0 0 1 0 1 0 2 0 2 0 0 0 0 1 0 1 0 1 0 2	pojedynczy dwukrotny trzykrotny pojedynczy dwukrotny trzykrotny czterokrotny

I [1]. Z tablicy tej wynika, że tylko dla dwu układów krystalograficznych, a mianowicie dla układu jednoskośnego i trójskośnego wszystkie poziomy są pojedyncze dla dowolnej liczby J . Dla innych rzeczywistych układów krystalograficznych, z wyjątkiem tylko niektórych klas krystalograficznych, poziomy są na ogół zwyrodniałe.

Jeżeli jednorodne pole magnetyczne równoległe do osi z traktować jako pole cykliczne o krotności $p = \infty$ (symetria cylindryczna), wówczas na podstawie wzorów (1), (2) i (3) $f = 0$, $\mu = M$, $z_\mu = 1$. Z tego wynika, że do każdej wartości μ przynależy tylko jedna wartość M , więc wszystkie stany są pojedyncze. Powyższy rezultat, otrzymany na drodze czysto formalnej, jest identyczny z rezultatami otrzymanymi dla efektu Zeemana na innych drogach.

^a Symbolika wprowadzona w tej kolumnie została przyjęta na podstawie monografii [1]

Rezultaty z tablicy I zostały otrzymane jedynie na podstawie założeń o geometrii pola krystalicznego. Jeżeli uwzględnić, że oddziaływanie w siatce krystalicznej jest w swej naturze elektryczne, wówczas dochodzą dodatkowe warunki ograniczające, które prowadzą do tak zwanego zwyrodnienia Kramersa [3, 4]. Według Kramersa, w polu elektrycznym liczba składowych stanu dla dowolnego J dla układów elektronowych z nieparzystą liczbą elektronów N (J połówkowe) jest zawsze parzysta, to znaczy że te poziomy są co najmniej dwukrotnie zwyrodniałe, natomiast dla układu z parzystą liczbą elektronów stopień zwyrodnienia nie zmienia się. Degenerację Kramersa można wyjaśnić istnieniem dwu funkcji własnych, przynależących do dwu przeciwie skierowanych położenia spinów elektronów. Te funkcje różnią się jedynie czynnikiem $(-1)^N$, wobec czego dla parzystej liczby elektronów N są identyczne, a dla nieparzystej liczby elektronów jednej wartości własnej odpowiadają dwie różne funkcje własne. Przytoczona tablica II zawiera wyniki tablicy I uzupełnione

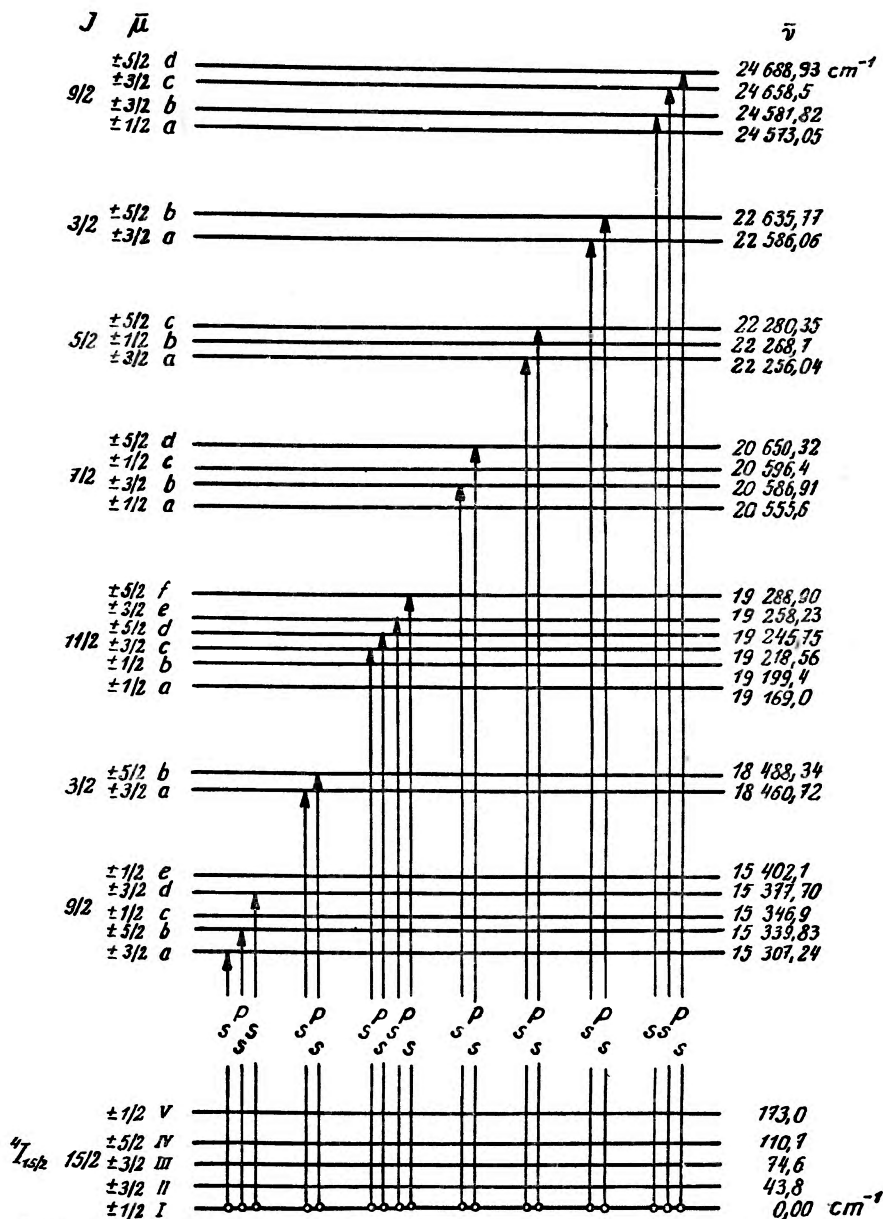
Tablica II

Liczba poziomów i stopień ich zwyrodnienia po uwzględnieniu zwyrodnienia Kramersa

Układ krystalograficzny	$J = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$ całkowite	ν	$J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ połówkowe	ν
trójskośny jednoskośny rombowy	1 3 5 7 9 ... $2J+1$	1		1
romboedryczny heksagonalny	1 1 1 3 3 ... $2 \left[\frac{J}{3} \right] + 1$	1	1 2 3 ... $J+1/2$	2
	0 1 2 2 3 ... $\left[\frac{2J-1}{3} \right] + 1$	2		
tetragonalny	1 1 3 3 5 ... $2 \left[\frac{J}{2} \right] + 1$	1		
	0 1 1 2 2 ... $\left[\frac{J+1}{2} \right]$	2		

zwyrodnieniem Kramersa. W tablicy II pominięto wyniki dla układu kubicznego, gdyż w dalszym ciągu artykułu wszystkie rozważania będą odnosić się do takich układów krystalograficznych, których poziomy są co najwyżej dwukrotnie zdegenerowane.

Ilustracją powyżej omawianych własności jest przedstawiony na rysunku 1 schemat poziomów energetycznych i przejść pomiędzy nimi dla jonów Er^{3+} w heksagonalnym polu krystalicznym (C_{3h}) [48]. Wszystkie poziomy energetyczne są dwukrotnie zwyrodniałe, gdyż jon Er^{3+} posiada nieparzystą liczbę elektronów (tablica I i II). Każdej wartości μ odpowiadają więc dwie różne funkcje własne, które jednak są jednakowe dla wartości $+\mu$ i $-\mu$.



Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych i przejść pomiędzy poziomami dla Er^{3+} , wbudowanego w siatkę krystaliczną heksagonalnego etylosiarczanu. ($Er(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) Zaznaczone na rysunku przejścia promieniste spełniają następujące reguły wyboru: $(P_x \pm iP_y)_{ik} \neq 0$ gdy $\mu = \pm 2, \pm 4$ oraz $(P_z)_{ik} \neq 0$ gdy $\mu = \pm 3$ (patrz paragraf 3). Symbole p i s oznaczają, że drgający wektor elektryczny jest równoległy lub też prostopadły do osi głównej kryształu

2. Elektryczne pole kryształu

Pole krystaliczne jest wytwarzane przez oddziaływanie pomiędzy jonami składników soli, dla których potencjał jest odwrotnie proporcjonalny do odległości ($V \sim 1/r$), a także przez działanie drobin dipolowych, których potencjał maleje

z odległością jak $1/r^2$. Mimo znacznie szybszego zanikania potencjału drobin dipolowych ich udział w interakcji z jonami ziem rzadkich może być znaczny. Szczególnie w przypadku gdy kryształ zawiera wodę krystaliczną, drobin wody wnikają w najbliższe sąsiedztwo jonu węzłowego i w ten sposób pole w miejscu jonu pochodzi przede wszystkim od otaczających drobin wody. Fakt ten potwierdzono zastępując drobin H_2O drobinami D_2O [5].

Stosując kryteria rachunku zaburzeń można interakcję pola krystalicznego z jonem podzielić na trzy kategorie:

- 1) oddziaływania słabe,
- 2) oddziaływania średnie,
- 3) oddziaływania silne.

Jedynie dla oddziaływań słabych oraz częściowo także dla oddziaływań średnich, stosowanie w obliczeniach rachunku zaburzeń prowadzi do rezultatów zgodnych z doświadczeniem.

2.1. Oddziaływania słabe

Mówimy, że oddziaływanie pola krystalicznego z jonami jest słabe, jeżeli jest ono małe w porównaniu z oddziaływaniem spin-orbita dla elektronów (wiązanie $L-S$), ale znacznie większe od oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi jonów, a także pomiędzy momentami elektrycznymi kwadrupolowymi jąder. W tym przypadku rozszczepienie spowodowane polem krystalicznym jest małe w porównaniu z rozszczepieniem multipletowym. Oddziaływanie tego typu obserwuje się dla elektronów z podwarstwy $4f$, jonów ziem rzadkich. Słabe oddziaływanie elektronów $4f$ z polem krystalicznym można wyjaśnić niemożliwością zbliżenia się do nich sąsiednich jonów i drobin z powodu obecności leżących „wyżej“ elektronów $5s$ i $5p$. Za tym wyjaśnieniem przemawia fakt, że jony ziem rzadkich, o liczbie elektronów k w podwarstwie $4f$, mają węższe linie widmowe niż jony z ekwiwalentną liczbą elektronów $14-k$.

2.2. Oddziaływania średnie

Jeżeli oddziaływanie pola krystalicznego z jonem jest małe w porównaniu z interakcją kulombowską jądra z elektronami, ale znacznie większe od oddziaływania spin-orbita, to takie pole określa się jako pole średnie. W takim przypadku pole krystaliczne daje rozszczepienie znacznie większe od rozszczepienia multipletowego, ale odległości pomiędzy multipletami pozostają w dalszym ciągu znacznie większe. Ponieważ pole krystaliczne niszczy sprzężenie $L-S$, dobrymi liczbami kwantowymi są wtedy całkowity kręt orbitalny L i spin całkowity S . Pole krystaliczne jako pole elektryczne działa tylko na kręt orbitalny L i dlatego każdy stan jest zwyrodniały $v(2S+1)$ -krotnie. Liczba v określa krotność zwyrodnienia składowych linii badanego kryształu. Wartości v podaje tablica II. Przypadek oddziaływań średnich jest zrealizowany w grupie soli żelazowców, dla których zapelnia się podwarstwa $3d$.

2.3. Oddziaływania silne

Oddziaływania silne pomiędzy siatką krystaliczną a elektronami w jonie powodują rozerwanie sprzężeń pomiędzy poszczególnymi elektronami. Interakcja pola krystalicznego jest wtedy znacznie większa od oddziaływania kulombowskiego, czyli rozszczepienie w polu krystalicznym jest znacznie większe od rozszczepień pomiędzy multipletami. Ten typ oddziaływania występuje dla większości kryształów jonowych.

2.4. Potencjał pola krystalicznego

Wielkość i symetria pola elektrycznego krystalicznego pozostaje w ścisłym związku ze strukturą geometryczną kryształów. Jeżeli jon leży w środku symetrii pola, wówczas $V(r) = V(-r)$. Jego jądro, które jest centrum symetrii dla jonu swobodnego, jest wtedy również środkiem symetrii pola krystalicznego. W rzeczywistej siatce krystalicznej jon na ogół nie leży w środku symetrii pola bądź ze względu na brak tego elementu symetrii w strukturze kryształu, lub też dlatego, że pole zostaje zdeformowane oddziaływaniem dalszych sąsiadów, wreszcie dlatego, że jony oscylują wokół położenia równowagi. Z tych racji potencjał krystaliczny V można rozdzielić na dwa składniki:

$$V = V_s + V_{ns}. \quad (4)$$

Składnik pierwszy V_s jest symetryczną częścią potencjału posiadającą podaną wyżej własność potencjału $V(r) = V(-r)$, natomiast V_{ns} jest potencjałem niesymetrycznym, zawierającym człony czule na inwersję.

Jeżeli potencjał V rozwinąć na szereg potęgowy, to wyrazy z potęgami parzystymi będą opisywały potencjał symetryczny, a z potęgami nieparzystymi — potencjał niesymetryczny. Rozszczepienie w polu krystalicznym w pierwszym niezerującym się przybliżeniu zależy wyłącznie od potencjału symetrycznego, ponieważ wyrazy szeregu w pierwszej potędze rozwinięcia znikają na podstawie warunku, że potencjał w miejscu jonu powinien przyjmować wartość najmniejszą $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_0 = \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 = 0$.) Dopiero przybliżenia wyższych rzędów dają przyczynek od potencjału niesymetrycznego [6].

3. Przejścia pomiędzy stanami. Reguły wyboru

Przejścia promieniste, spontaniczne dla atomu swobodnego, mogą wystąpić, jeżeli są spełnione reguły wyboru dla promieniowania określonej multipolowości. Podstawową regułą wyboru jest reguła parzystości Laporta³, według której emisja względnie absorpcja promieniowania elektrycznego dipolowego jest możliwa tylko dla przejść pomiędzy stanami różnej parzystości, natomiast

³ Parzystość stanu określa się jako $(-1)^{\sum l_k}$, gdzie l_k są krętami orbitalnymi poszczególnych elektronów w konfiguracji.

dla promieniowań magnetycznego dipolowego i elektrycznego kwadrupolowego dla przejść pomiędzy stanami o jednakowej parzystości. Ponadto dla promieniowania elektrycznego dipolowego i magnetycznego dipolowego musi być spełniona reguła wyboru $\Delta J = 0, \pm 1$ z wykluczeniem $J = 0 \rightarrow J = 0$, natomiast dla promieniowania elektrycznego kwadrupolowego $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. W kryształach soli ziem rzadkich można obserwować przejścia elektronowe tylko pomiędzy poziomami konfiguracji $4f$. Parzystość, zgodnie z przytoczoną w przypisie definicją, jest jednakowa dla wszystkich stanów tej konfiguracji. W tej sytuacji są możliwe tylko spontaniczne przejścia elektryczne kwadrupolowe i magnetyczne dipolowe. Naruszenie symetrii pola przez obecność niesymetrycznego potencjału siatki krystalicznej umożliwia jednak powstanie wymuszonego promieniowania elektrycznego dipolowego. Nawet gdy niesymetryczna część potencjału zeruje się, można również oczekiwać wystąpienia promieniowania dipolowego elektrycznego, wymuszonego oscylacjami jonu centralnego względnie drganiami jonów sąsiednich. Jak wynika z przybliżonych obliczeń Elia-szewicza [6], prawdopodobieństwo przejść dla wymuszonego promieniowania elektrycznego dipolowego jest jeszcze nieco większe od prawdopodobieństw przejść dla innych promieniowań. W związku z tym promieniowania elektryczne dipolowe i magnetyczne dipolowe mogą być obserwowane jednocześnie. Dla jonów swobodnych nie jest to do pomyślenia, gdyż prawdopodobieństwa spontanicznych przejść elektrycznych i magnetycznych różnią się o kilka rzędów wielkości.

W polu krystalicznym promieniowania elektryczne kwadrupolowe i magnetyczne dipolowe, jako promieniowania spontaniczne, podlegają tym samym regułom wyboru jak w atomie swobodnym. Natomiast wymuszone promieniowanie elektryczne dipolowe spełnia nowe reguły wyboru:

$$\Delta J \leq 4 \quad \text{dla pól ze środkiem symetrii,}$$

$$\Delta J \leq 2 \quad \text{dla pól bez środka symetrii.}$$

Przytoczone reguły wyboru dla wszystkich trzech promieniowań nie wykluczają się wzajemnie, w związku z tym rozróżnienie połowości promieniowania na podstawie tych reguł jest niemożliwe. Także wprowadzenie reguł wyboru dla M lub na μ nie umożliwia jeszcze określenia rodzaju przejścia.

Jeżeli liczba kwantowa M przestaje być dobrą liczbą kwantową, konieczne jest wprowadzenie reguł wyboru dla μ . Sytuacja jest dość złożona, gdyż dla każdej grupy krystalograficznej reguły wyboru dla μ są nieco inne. Dla przykładu podaję reguły wyboru na μ dla klasy symetrii z p -krotną osią obrotu jako jedynym elementem symetrii

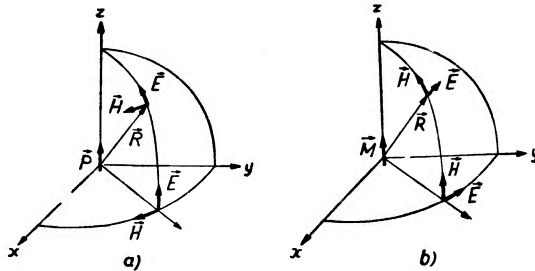
$$\left. \begin{array}{l} (P_z)_{ab} \neq 0 \\ (P_x + iP_y)_{ab} \neq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta\mu = 0 \\ \Delta\mu = \pm 1 \end{array} \Delta\mu \leq 1 \quad \begin{array}{l} \text{promieniowanie dipolowe} \\ \text{elektryczne} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} (M_z)_{ab} \neq 0 \\ (M_x + iM_y)_{ab} \neq 0; \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta\mu = 0 \\ \Delta\mu = \pm 1 \end{array} \Delta\mu \leq 1 \quad \begin{array}{l} \text{promieniowanie dipolowe} \\ \text{magnetyczne,} \end{array} \quad (5)$$

gdzie $P_x, P_y, P_z, M_x, M_y, M_z$ są elementami macierzowymi odpowiednich promieniowań przy przejściu ze stanu a do stanu b . Z przytoczonych reguł wyboru wynika, że ponieważ reguły wyboru dla obydwu promieniowań dipolowych są identyczne, (wzory (5)), rozróżnienie pomiędzy tymi promienowaniami jest możliwe dopiero przez pomiary polaryzacji promieniowania.

4. Polaryzacja promieniowania

Punktem wyjścia dla badania zagadnienia kierunkowych własności promieniowania w kryształach było stwierdzenie Hellwege [7, 8], że kierunki drgań multipoli jednego typu są równoległe do określonego kierunku krystalograficznego, a ponadto, że ten kierunek powinien być zgodny z osią indyktryksy. Pierwszy warunek nie jest spełniony w siatce kubicznej, drugi zaś



Rys. 2. Pole promieniowania dipola drgającego w kierunku osi z ; a) dipol elektryczny P_z , b) dipol magnetyczny M_z

dla układu trójskośnego. Korzystając z powyższych warunków oraz wyznaczając polaryzację promieniowania można już określić połowść badanego promieniowania.

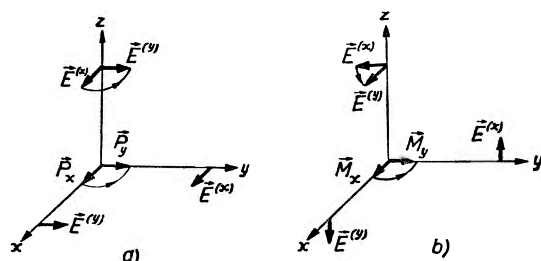
Niech dipol elektryczny drga w kierunku osi krystalograficznej z (rys. 2a). Drgania wektora świetlnego, obserwowane w płaszczyźnie xy , będą spolaryzowane liniowo w kierunku równoległym do osi z . Natężenie światła na kole leżącym w płaszczyźnie xy jest jednakowe, natomiast na kuli w każdym kierunku obserwacji natężenie światła zmienia się proporcjonalnie do $\sin^2\vartheta$, gdzie ϑ jest kątem pomiędzy kierunkiem drgań dipola i kierunkiem obserwacji. W związku z powyższym, w kierunku osi z promieniowania nie obserwuje się.

Dla dipola magnetycznego, drgającego także w kierunku osi z (rys. 2b), drgania wektora elektrycznego określającego kierunek polaryzacji są prostopadłe do drgań dipola. Promieniowanie obserwowane w płaszczyźnie xy jest spolaryzowane liniowo, a kierunek jego polaryzacji jest prostopadły do kierunku polaryzacji wektora świetlnego dipola elektrycznego, identycznie zorientowanego w przestrzeni.

Wektor świetlny, wirującego w płaszczyźnie xy dipola elektrycznego ($P_x + iP_y$) (rys. 3a), obserwowany w kierunku osi z jest spolaryzowany elip-

tycznie, natomiast obserwowany w kierunkach leżących w płaszczyźnie xy jest spolaryzowany liniowo. Podobnie dla dipola magnetycznego wirującego w tej samej płaszczyźnie (rys. 3b) polaryzacja jest taka sama, z tą różnicą, że kierunek polaryzacji w płaszczyźnie xy jest skrócony o kąt $\pi/2$ względem kierunku wyznaczonego przez drgania wektora świetlnego dipola elektrycznego.

Z przytoczonych rozważań wynika, że wyznaczanie polaryzacji promieniowania w dwu wzajemnie prostopadłych kierunkach daje bezsporne rozróżnienie pomiędzy promieniowaniem elektrycznym i magnetycznym dipolowym.



Rys. 3. Pole promieniowania dipola wirującego w płaszczyźnie xy ; a) dipol elektryczny $P_x - iP_y$, b) dipol magnetyczny $M_x - iM_y$

Identyfikacja promieniowania elektrycznego kwadrupolowego jest bardziej skomplikowana nie tylko dlatego, że natężenie promieniowania jest mniejsze od natężenia obydwu promieniowań dipolowych, ale także dlatego, że obraz geometryczny drgającego kwadrupola jest bardziej złożony i dopiero porównanie natężenia linii oraz ich polaryzacji dla kilku różnych kierunków może dać rozstrzygnięcie [6].

5. Przejścia elektronowo-oscylacyjne. Drgania sprężyste siatki

Każdemu przejściu elektronowemu towarzyszy zmiana energii elektronowej układu. W siatce krystalicznej energia elektronowa jest funkcją odległości jonów i drobin. Istnieje więc ścisła współzależność pomiędzy przejściami elektronowymi a przejściami elektronowo-oscylacyjnymi w sąsiednich drobinach kationów (np. NO_3 , SO_4 itp.) i w drobinach wody krystalicznej. W wyniku interakcji każdemu przejściu elektronowemu towarzyszy dyskretne widmo przejść elektronowo-oscylacyjnych, których natężenie jest miarą interakcji jonu z siatką. W przypadku kryształów soli ziem rzadkich natężenie linii dla przejść elektronowych jest znacznie większe od natężenia przejść elektronowo-oscylacyjnych. Natężenia te są porównywalne dopiero dla przejść elektronowych z wysokich poziomów energetycznych.

Energia elektronowa kryształu może zmieniać się także przez oscylacje jonów i drobin w siatce krystalicznej. Drgania sprężyste siatki, jako drgania tłumione, mają widmo ciągłe energii, które dodaje się do każdej linii przejścia elektronowego. Ponieważ amplituda drgań sprężystych jest funkcją temperatury, rozmycie linii elektronowej, spowodowane nałożeniem się rozkładu ciągłego

drgań sprężystych, zależy również od temperatury. Jak można łatwo wykazać [6], szerokość linii jest proporcjonalna do \sqrt{T} . Zależność ta jest dobrze spełniona, gdy szerokość linii widmowej jest znacznie większa od szerokości naturalnej. W związku z tym można oczekiwać wystąpienia odstępstw w pobliżu temperatury zera bezwzględnego [1].

6. Badanie stanów energetycznych jonów ziem rzadkich

Badania własności stanów energetycznych jonów ziem rzadkich w kryształach są prowadzone kilkoma metodami. Do badania przejść pomiędzy stanami poziomu podstawowego stosuje się często szczególnie dokładną metodę rezonansu paramagnetycznego. Metodą tą wyznaczono kręt całkowity stanów podstawowych, odległości pomiędzy poziomami Starkowskimi stanu podstawowego, a także czynniki Landego g i stałe ekranowania [9].

Projekt zastosowania rezonansu mikrofalowego do badań odległości pomiędzy poziomami dla jonu gadolinu podali Kittel i Luttinger [10]. Metoda ta była zastosowana z powodzeniem dla soli chromu i żelaza, które, podobnie jak sole gadolinu, mają bardzo niewielkie Starkowskie rozszczepienie stanu podstawowego. Wynosi ono dla gadolinu około 1 cm^{-1} . Trudności wytwarzania mikrofal o długościach fali setnych i dziesiętnych milimetra narzuca znaczne ograniczenia na stosowalność tej metody do innych jonów ziem rzadkich, których rozszczepienie Starkowskie wynosi na ogół kilkadziesiąt, a nawet kilkaset cm^{-1} .

Obydwie przytoczone metody nie mogą służyć jednak do badań stanów wzbudzonych. Stany te można badać za pomocą metody emisji albo absorpcji promieniowania optycznego. Emisję światła z kryształu można spowodować bądź bombardowaniem elektronów (elektroluminiscencja), bądź przez oświetlanie promieniowaniem o długości fali krótszej od długości fali światła emitowanego (fluorescencja). Badana przez Tomaschka [11] elektroluminiscencja kryształów nie odegrała jednak większej roli w dotychczasowych badaniach widm liniowych jonów ziem rzadkich.

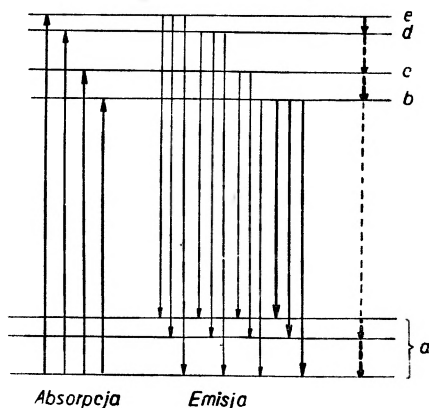
6.1. Fluorescencja kryształów

Atom pobudzony krótkofalowym promieniowaniem emituje promieniowanie o długości fali określonej przez rozmieszczenie poziomów energetycznych w atomie, a także uwarunkowane przez reguły wyboru dla przejść promienistych. Dlatego fluorescencja kryształów może służyć jako skuteczne narzędzie badań poziomów energetycznych jonów wbudowanych w siatkę. Poważną przeszkodą w otrzymaniu luminescencji w kryształach jest możliwość wygaszania przejść promienistych, przez przekazywanie energii siatce krystalicznej. W związku z tym efektem, stosunkowo bardzo prawdopodobnym, w kryształach może być obserwowana tylko nieznaczna liczba przejść dozwolonych regułami wyboru. Wygaszanie przejść może być tak znaczne, że w niektórych

przypadkach fluorescencja może nie być nawet w ogóle obserwowana. Zdolność wyświecania kryształów, której miarą jest natężenie fluorescencji, określa się wzorem

$$L = \frac{A}{A + W}, \quad (6)$$

gdzie A jest prawdopodobieństwem przejścia promienistego, a W prawdopodobieństwem wygaszenia. Prawdopodobieństwo przejścia bezpromienistego W rośnie dla malejącej odległości pomiędzy poziomami energetycznymi. Dlatego dla jonów o dużej różnicy energii, pomiędzy najwyższym poziomem stanu podstawowego a pierwszym stanem wzbudzonym, fluorescencja występuje



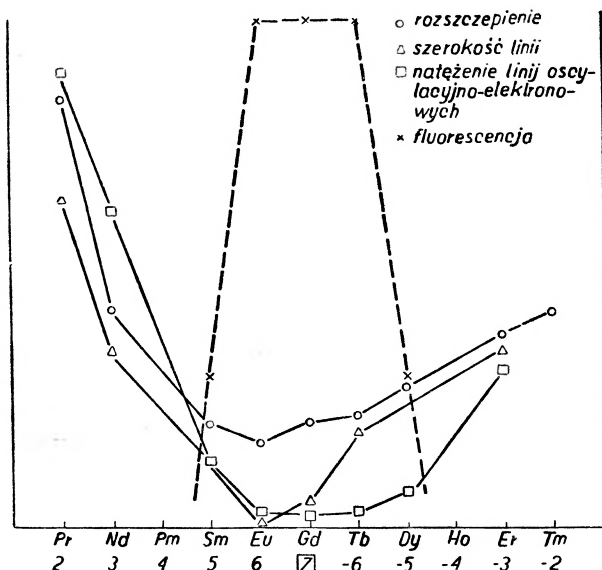
Rys. 4. Schemat przejść promienistych. Przejścia promieniste zaznaczono liniami ciągłymi. Przejścia bezpromieniste liniami kreskowanymi. Przejścia najbardziej prawdopodobne zostały zaznaczone grubszymi liniami

ze znacznym natężeniem. Dla innych jonów o mniejszej różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi zdolność wyświecania L jest mniejsza i wtedy fluorescencja jest słaba. Stany wzbudzone leżą na ogół blisko siebie, więc przejścia bezpromieniste pomiędzy nimi są bardzo prawdopodobne. W rezultacie tego obserwuje się tylko przejścia z najbliższych poziomów (rys. 4).

Na rysunku 5 przedstawiono zależność pomiędzy średnim natężeniem fluorescencji, proporcjonalnym do zdolności wyświecania L , a liczbą elektronów w podwarstwie $4f$. Szczególnie duże natężenie fluorescencji obserwuje się dla jonów europu, gadolinu i terbu. Dla innych jonów natężenie fluorescencji jest mniejsze. Fakt ten łączy się z silniejszym wiązaniem elektronów $4f$ w jonie dla podwarstwy zapelnionej w połowie (gadolin).

Fluorescencję obserwowano [12—25] zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturach ciekłego azotu i helu [13, 18, 20, 25]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie aktywowaniem innych kryształów, np. CaWO_4 , jonami ziem rzadkich, co pozostaje w związku z bardzo aktualnym zagadnieniem maserów optycznych.

Najbardziej skuteczną metodą badania stanów wzbudzonych jonów ziem rzadkich okazała się metoda absorpcji, stosowana do badań w roztworach [31, 32], a także do badań polikryształów i monokryształów w niskich temperaturach⁴.



Rys. 5. Wpływ oddziaływania siatki krystalicznej na szereg jonów ziem rzadkich

6.2. Absorpcja roztworów

Absorpcja światła w roztworach daje przede wszystkim informację o rozmieszczeniu poziomów energetycznych jonu w skali długości fali. Każdy poziom energetyczny jest w roztworze rozmytą linią absorpcji, o szerokości połówkowej równej kilkadziesiąt angstromów. Tak znaczne rozmycie poziomów energetycznych jest spowodowane wzajemnym oddziaływaniem badanego jonu z drobinami rozpuszczalnika.

Z pól zawartych pod profilem linii absorpcji można wyliczyć moce oscylatora dla poziomów energetycznych jonów ziem rzadkich na podstawie wzoru

$$P = \frac{1000}{N} \frac{mc^2}{\pi e^2} \int k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1,88 \cdot 10^{-9} \int k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (7)$$

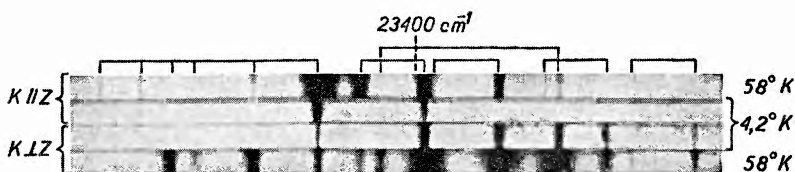
gdzie N — liczba Avogadry, m , c , π , e — stałe konwencjonalne, $\tilde{\nu}$ — liczba falowa w cm^{-1} , a $k(\tilde{\nu})$ jest gramorównoważnikowym współczynnikiem przepuszczalności określonym ze związku $k(\tilde{\nu}) = \frac{1}{Cd} \log \frac{I_0}{I}$, w którym C jest kon-

⁴ Poniżej zestawiono najważniejsze pozycje literatury oryginalnej z ostatnich kilku lat, dotyczące badań jonów ziem rzadkich metodą absorpcji w kryształach. *Prazeodym* [13, 33], *neodym* [18, 34, 35], *promet* badano tylko w emisji [19], *samar* [36–39], *europ* [40], *gadolin* [20], *terb* [21, 41], *dysproz* [22, 42–44], *holm* [45–47], *erb* [25, 48, 49], *tamar* [50], *iterb* [51]. Wcześniejsze pozycje literatury można znaleźć w opracowaniach monograficznych Ficka i Joosa [1] i w książce Eliaszewicza *Spektry rzadkich zemeł*.

centracją roztworu w gramach na litr, d — drogą promienia świetlnego w cm, I — natężeniem światła przechodzącego przez roztwór soli, I_0 — natężeniem światła przechodzącego przez to samo naczynie napelnione wodą [6, 31]. Z wyznaczonych doświadczalnie za pomocą wzoru (7) mocy oscylatora można wyliczyć prawdopodobieństwa przejść, a co za tym idzie elementy macierzowe dla promieniowań multipolowych. Pomiedzy wyliczonymi wartościami mocy oscylatora a zmierzonymi doświadczalnie zgodność jest dobra. Zestawienie mocy oscylatora dla kilku jonów ziem rzadkich (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Eb^{3+}) można znaleźć w publikacji Hoogshagena i Goertera [31].

6.3. Absorpcja w kryształach

Struktura linii absorpcji, rozmazana w roztworach przez interakcję jonów z drobinami rozpuszczalnika, a także przez rozmycie spowodowane ruchami termicznymi, może być obserwowana w kryształach w niskich temperaturach,



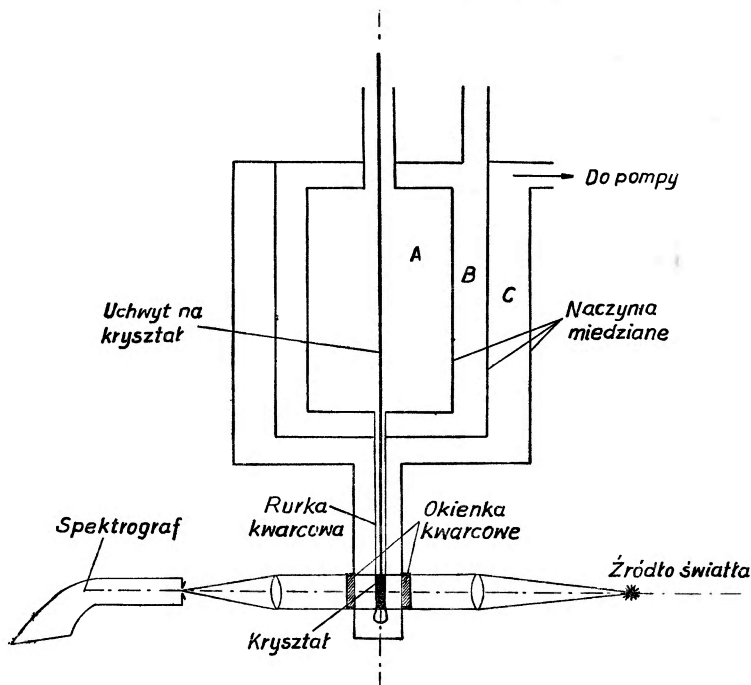
Rys. 6. Wpływ temperatury na szerokość linii absorpcji. Dla każdej temperatury obserwacji dokonywano, gdy kierunek padania światła był równoległy do kierunku głównego kryształu ($K \parallel Z$) oraz gdy kierunki te były do siebie prostopadłe ($K \perp Z$)

przy zastosowaniu przyrządów spektralnych o dużej dyspersji. Dieke [20] używał do pomiarów 6,5 m (21 stóp) siatki o dyspersji liniowej $0,6 \text{ \AA/mm}$. W ośrodku badawczym prowadzonym przez Hellwege stosuje się do pomiarów w obszarze widzialnym spektrograf siatkowy z dyspersją 1 \AA/mm w drugim rzędzie.

Jak wiadomo z rozdziału 5., szerokość linii absorpcji w kryształach jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z temperatury bezwzględnej. Zależność szerokości linii od temperatury ilustrują spektrogramy z rysunku 6. Ponieważ poszerzenie temperaturowe linii może zamazywać obraz z rozszczepieniem starkowskim, dlatego jest konieczne wykonywanie pomiarów w możliwie najniższej temperaturze. We wszystkich laboratoriach pracujących nad widmami liniowymi w kryształach stosuje się temperatury ciekłego wodoru i helu. Stosowano także temperaturę $1,7^\circ \text{K}$, otrzymaną przez odpompowywanie ciekłego helu.

Dla ustalonej temperatury, szerokość linii absorpcji zależy od liczby elektronów w podwarstwie $4f$. Z wykresów na rysunku 5 widać, że kiedy obserwuje się silną fluorescencję, linie absorpcji są wąskie, rozszczepienie starkowskie małe, a ponadto natężenie przejść elektronowo-oscylacyjnych jest małe w porównaniu z natężeniem przejść czysto elektronowych. Wszystkie wymienione wielkości są miarą oddziaływania pomiędzy jonami metali ziem rzadkich

a siatką. Szczególnie wyraźnie można zauważyć małe oddziaływanie jonu z siatką na bardzo wąskich liniach absorpcji europu i gadolinu (np. linie europu mają szerokość połówkową równą około 1 cm^{-1} , co odpowiada szerokości linii rtęci 2537 \AA). W przypadku silnej interakcji linie fluorescencji są słabe, a rozszerezenie starkowskie znaczne. W tej sytuacji znajdują się jony ziem rzadkich z początku, a szczególnie z końca szeregu grupy lantanowców.



Rys. 7. Schemat aparatury do pomiarów absorpcji w niskich temperaturach

Stosowanie do pomiarów absorpcji w kryształach temperatury ciekłego wodoru względnie helu wymaga budowy dewarów odpowiedniej konstrukcji. Skonstruowany przez Dieke i Heroux [34] dewar helowy składa się z trzech koncentrycznych naczyń metalowych A, B, C (rys. 7). Naczynie A, z wyprowadzoną do naczynia C zasklepioną rurką kwarcową o średnicy około 9 mm, napienia się ciekłym helu. W celu jak najlepszego odizolowania naczynia A od otoczenia naczynie B napienia się ciekłym azotem. Przestrzeń ograniczoną naczyniem C odpompowuje się i w ten sposób zapewnia się wystarczającą izolację cieplną. Badany kryształ umieszcza się w ciekłym helu w uchwycie, wprowadzanym do rurki kwarcowej. Ciekawą konstrukcję uchwytu, dostosowanego do obracania wokół osi poziomej, kryształu umieszczonego w rurce, podali Dieke i Leopold [20].

Wiązka światła użyta do pomiaru absorpcji była wprowadzana przez okienka kwarcowe wbudowane w ścianki naczynia C (rys. 7).

Linie absorpcji obserwowane w niskich temperaturach są zwykle na tyle wąskie, że można na nich łatwo obserwować rozszerezenie starkowskie. Jed-

nakże pomiar długości fali składowych starkowskich i ich polaryzacji nie wystarcza na ogół do wyznaczenia krętu całkowitego J i czynników Landego g , charakteryzujących typ wiązania elektronu w danym stanie elektronowym. Uzyskane informacje wystarczają do wyznaczenia J tylko dla jonów o parzystej liczbie elektronów wbudowanych w siatkę krystaliczną jednoskośną lub w trójskośną. Dla pozostałych układów krystalograficznych i dla nieparzystej liczby elektronów (patrz tablica II) konieczne jest użycie zewnętrznego pola magnetycznego. Identyfikowanie poziomów z rozszczepienia starkowskiego, nawet w przypadkach gdy to jest możliwe, jest znacznie mniej pewne, niż identyfikacja przeprowadzona z zastosowaniem zewnętrznego pola magnetycznego [47, 45]. Dlatego obecnie pomiary niemal zawsze przeprowadza się w zewnętrznym polu magnetycznym.

6.4. Efekt Zeemana w kryształach

Efekt Zeemana, zbadany po raz pierwszy w widmach liniowych kryształów przez Bequerela [52] w roku 1929, znacznie różni się od efektu Zeemana dla linii widmowych emitowanych przez atomy swobodne. Wyniki doświadczalne Bequerela uzasadnił rok później Bethe [53] dla szczególnego przypadku symetrii tetragonalnej. Opracowanie teoretyczne dla innych klas symetrii podał Hellwege [54] znacznie później, bo aż w roku 1950. Do obliczeń Bethe, a później Hellwege zastosowali metodę rachunku zaburzeń.

W teorii efektu Zeemana dla kryształów przyjmuje się, że rozszczepienie zeemanowskie jest małe w porównaniu z rozszczepieniem starkowskim. Założenie to jest na ogół spełnione wystarczająco, gdyż normalne rozszczepienie Zeemana wynosi kilka cm^{-1} , gdy tymczasem rozszczepienie w polu krystalicznym bywa nawet sto razy większe. Powyższe założenie nie jest spełnione wystarczająco tylko dla europu i gadolinu, dla których obydwa rozszczepienia są tego samego rzędu.

Wyniki teorii Hellwege dla jonów ziem rzadkich zostały potwierdzone w szeregu prac doświadczalnych, prowadzonych pod jego kierunkiem, np. [36, 45, 55], a także przez badaczy amerykańskich pracujących z Diekem [20, 22, 25, 34, 42, 51]

Rozszczepienie w polu magnetycznym zależy od kierunku tego pola względem kierunku głównego kryształu (kierunek wyznaczony przez oś o najwyższej krotności). W związku z tym należy rozpatrzyć następujące przypadki:

1. Pole magnetyczne równoległe do kierunku głównego kryształu,
2. Pole magnetyczne prostopadłe do kierunku głównego kryształu,
3. Pole magnetyczne w dowolnym kierunku.

6.4.1. Pole magnetyczne równoległe do osi głównej kryształu

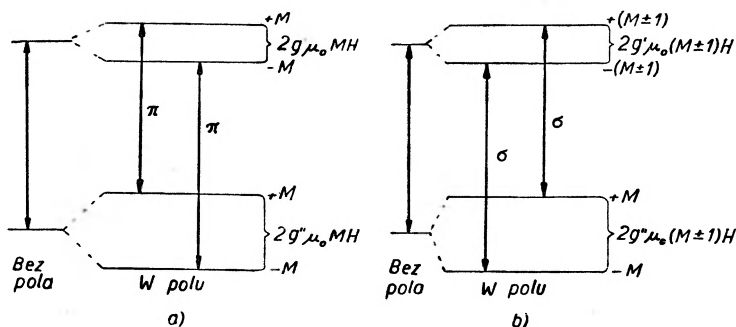
Stany energetyczne, rozszczepione częściowo w polu kryształu dla wszystkich układów krystalograficznych z wyjątkiem kubicznego, składają się z termów, co najwyżej dwukrotnie zdegenerowanych. Degeneracja tych poziomów wiąże się z nierozróżnianiem przez pole elektryczne kryształu składowych M i $-M$.

W zewnętrznym polu magnetycznym, równoległym do osi głównej kryształu, zwyrodniałe stany rozszczepiają się na składowe pojedyncze. Rozszczepienie to jest wprost proporcjonalne do natężenia pola magnetycznego. Zmiana energii składowych wyraża się podobnym wzorem jak dla atomów swobodnych:

$$\Delta E = g\mu_0 H M, \quad (8)$$

gdzie g jest czynnikiem Landego, μ_0 — magnetonem Bohra, H — natężeniem pola magnetycznego, M — magnetyczną liczbą kwantową.

Dla poziomów z dwukrotnym zwyrodnieniem odległości pomiędzy składowymi wynoszą $2\Delta E$, ponieważ rozszczepienia dla M i $-M$ są jednakowe, lecz przeciwnie skierowane.



Rys. 8. Przejścia promienne w polu magnetycznym; a) $\Delta M = 0$ ($\pm M \rightarrow \pm M$), b) $\Delta M = +1$ ($\pm M \rightarrow \pm (M \pm 1)$)

Zdarza się często, że w silnym polu krystalicznym liczba kwantowa M przestaje być dobrą liczbą kwantową, wówczas właściwą numerację stanów daje, określona wzorem (1), liczba kwantowa krystaliczna μ . W tym przypadku zastępuje się czasem w związku (8) liczbę kwantową M przez liczbę magnetyczną efektywną M_{ef} . Taka operacja jest sztuczna, więc znacznie częściej i bardziej konsekwentnie wprowadzają niektórzy autorzy współczynnik rozszczepienia $\gamma = gM$ wyznaczany doświadczalnie ze wzoru:

$$\gamma = \frac{\Delta E}{\mu_0 \cdot H} \left[\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Oe}} \right]. \quad (9)$$

Współczynnik γ , dla większości jonów ziem rzadkich wbudowanych w siatkę krystaliczną, różni się znacznie od identycznie zdefiniowanego współczynnika γ dla jonu swobodnego. Różnica pomiędzy wyliczoną wartością współczynnika rozszczepienia dla stanów jonu swobodnego, a wyznaczoną empirycznie wartością γ dla tych samych stanów jonu w kryształach, jest miarą interakcji jonu z siatką.

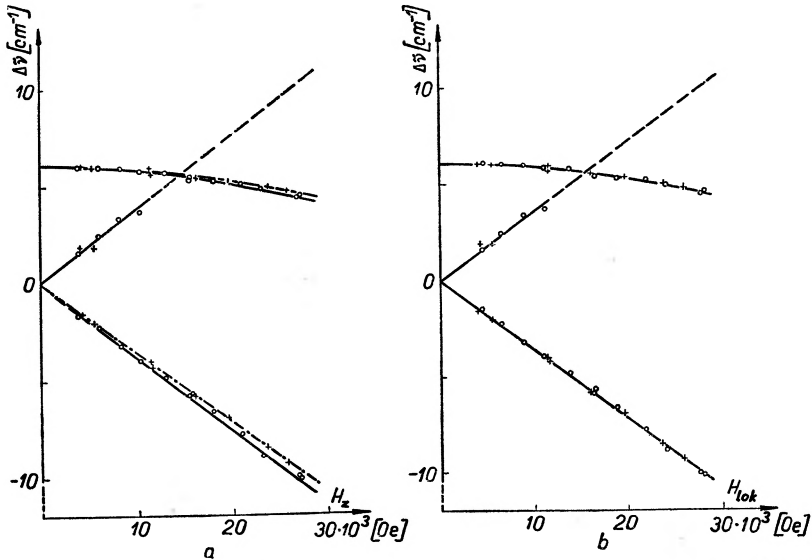
Przejścia pomiędzy stanami zeemanowskimi są określone przez reguły wyboru $\Delta M = 0, \pm 1$.

Jeżeli $\Delta M = 0$ (rys. 8) zmiana energii przejścia wyraża się wzorem:

dla przejścia $M \rightarrow M$ $\Delta E = g'\mu_0 H M - g''\mu_0 H M = (g' - g'')\mu_0 H M$
 oraz dla przejścia $-M \rightarrow -M$ $\Delta E = -(g' - g'')\mu_0 H M. \quad (10)$

Przejścia promieniste dla $\Delta M = 0$ są spolaryzowane liniowo w kierunku pola magnetycznego. Oznacza się je literą grecką π . Jeżeli $\Delta M = \pm 1$ pojawiają się składowe σ spolaryzowane kołowo i przesunięte w stosunku do linii w polu zerowym o wartość równą,

$$\begin{aligned} \Delta E &= (g' - g'')\mu_0 H M \pm g'\mu_0 H, & \text{gdy } M \rightarrow M \pm 1 \\ \Delta E &= -(g' - g'')\mu_0 H M \pm g'\mu_0 H, & \text{gdy } -M \rightarrow -(M \pm 1). \end{aligned} \quad (11)$$



Rys. 9. Efekt Zeemana dla etylosiarczanu holmu w polu magnetycznym równoległym do osi kryształu o największej krotności; a) porównanie wyników doświadczalnych dla monokryształu czystego etylosiarczanu holmu z wynikami dla monokryształu ze znaczną domieszką iterbu, w funkcji natężenia pola magnetycznego, b) porównanie wyników z wykresu a) po uwzględnieniu wpływu wewnętrznego pola magnetycznego; \circ — punkty pomiarowe dla kryształów z czystego etylosiarczanu holmu; \times — punkty pomiarowe dla kryształów ze znaczną domieszką iterbu

W przypadku gdy liczba M przestaje być dobrą liczbą kwantową, przesunięcie ΔE względem linii w zerowym polu magnetycznym wyrazi się wzorem

$$\Delta E = \pm(\gamma' - \gamma'')\mu_0 H, \quad (12)$$

gdzie γ' i γ'' są współczynnikami rozszczepienia dla poziomów początkowego i końcowego.

Składowe pojedyncze, uzyskane w wyniku działania elektrycznego pola krystalicznego w polu magnetycznym w pierwszym przybliżeniu, nie przesuwają się. Obserwowane niewielkie przesunięcia są proporcjonalne do wyższych potęg natężenia pola magnetycznego i można je wyjaśnić teoretycznie, wprowadzając przybliżenia wyższych rzędów.

Rozszczepienie zeemanowskie jonów w kryształach zależy nie tylko od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, ale również od natężenia pola magnetycznego, wytwarzanego przez sąsiednie jony i drobiny. Jeżeli przyczynę

od pola wewnętrznego nie jest do zaniedbania, wtedy rozszczepienie zeemanowskie jest określone przez nateżenie pola magnetycznego lokalnego H_{lok} , które jest sumą nateżeń pola zewnętrznego i średniego pola wewnętrznego. Istnienie takiego pola lokalnego potwierdzili Grohmann, Hellwege i Kahle [45] w monokryształach $\text{Ho}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. W ich doświadczeniu rozszczepienie zeemanowskie, otrzymane dla czystych monokryształów etylosiarczanu holmu, różniło się od rozszczepienia otrzymanego w monokryształach z dużą domieszką iterbu (rys. 9a). Z eksperymentu tego wynika, że przyczynek do pola zewnętrznego pochodzi głównie od jonów holmu, które w stanie podstawowym posiadają bardzo duży moment magnetyczny. Po uwzględnieniu wpływu nateżenia pola wewnętrznego, rezultaty otrzymane dla czystych kryształów, oraz dla kryształów z holmem znacznie rozcieńczonym jonami iterbu, układają się na jednej krzywej (9b). Powyższe rezultaty nie podważają założeń wprowadzonych poprzednio, ponieważ rozszczepienie pochodzące od pola magnetycznego wewnętrznego jest małe w porównaniu z rozszczepieniem spowodowanym polem zewnętrznym. Tak więc udział pola wewnętrznego można w obliczeniach na ogół bez obaw pomijać.

6.4.2. Pole magnetyczne prostopadłe do osi głównej kryształu

W polu magnetycznym prostopadłym do p -krotnej osi kryształu tylko niektóre elementy macierzowe przejść w pierwszym przybliżeniu nie zerują się. W związku z tym, można oczekiwać liniowego efektu Zeemana tylko dla przejść spełniających warunki

$$(f-f')p = -2\mu \pm 1, \quad (13)$$

gdzie f i f' są liczbami określonymi przez związek (2) dla poziomu górnego i dolnego. Dyskusja warunku (13) dla μ całkowitych i połowkowych (dla parzystej i nieparzystej liczby elektronów) prowadzi do rezultatów zestawionych w tablicy III. Wszystkie inne stany nie objęte zestawieniem, w pierwszym przybliżeniu pozostają nierozszczepione. Dla tych stanów przybliżenia wyższych rzędów dają nieliniowy efekt Zeemana.

Tablica III

Zestawienie liczb kwantowych krystalicznych, dla których można by obserwować liniowy efekt Zeemana

Liczba elektronów	Krotność osi p	Liczba kwantowa krystaliczna μ
parzysta	3	± 1
nieparzysta	2, 3	$\pm 1/2$
	4, 6	$\pm 1/2, \pm \frac{p-1}{2}$

Grohmann, Hellwege i Kahle [45] w heksagonalnych monokryształach etylosiarczanu holmu obserwowali bardzo wyraźny efekt kwadratowy, zgodny z przewidywaniami teoretycznymi.

6.4.3. Pole magnetyczne w dowolnym kierunku

Zależność wielkości rozszczepienia zeemanowskiego od wzajemnego położenia osi pola magnetycznego i kierunków głównych kryształu, sprawia, że rozszczepienie w dowolnym kierunku jest złożeniem rozszczepienia w kierunkach wzajemnie prostopadłych.

Rozszczepienie zeemanowskie dla dowolnego kąta pomiędzy kierunkiem pola magnetycznego, a wybranym kierunkiem w kryształach, można wyrazić wzorem

$$\gamma^2 = \gamma_1 \sin^2 \alpha \cos^2 \beta + \gamma_2 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \gamma_3 \cos^2 \alpha, \quad (14)$$

gdzie $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ są rozszczepieniami w trzech kierunkach wzajemnie prostopadłych, a α i β są współrzędnymi sferycznymi wybranego kierunku względem wyróżnionego kierunku w kryształach. Powyższy wzór łatwo uzasadnić dla układów krystalograficznych o niskiej symetrii i dla jonów z nieparzystą liczbą elektronów w niezapełnionej podpowłoce $4f$ [51]. Wybór układu o niskiej symetrii jest założeniem bardzo ogólnym, gdyż dla takich układów rozszczepienie w każdym z trzech wzajemnie prostopadłych kierunków jest różne.

Jeżeli \vec{m} jest momentem magnetycznym jonu o składowych m_1, m_2, m_3 względem wybranego kierunku w kryształach, a wektor natężenia pola magnetycznego \vec{H} ma współrzędne H_1, H_2, H_3 , wówczas zmianę hamiltonianu wywołaną oddziaływaniem momentu magnetycznego z polem zewnętrznym można wyrazić wzorem

$$U = m_1 H_1 + m_2 H_2 + m_3 H_3. \quad (15)$$

Zgodnie z założeniami, że wszystkie stany są dwukrotnie zwyrodniałe, można napisać

$$\begin{vmatrix} U' - \varepsilon & U'' \\ \bar{U}'' & -U' - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (16)$$

U' i $-U'$ są elementami diagonalnymi odpowiadającymi obydwu stanom po zniesieniu zwyrodnienia, oraz U'' jest elementem niediagonalnym. Z wyznacznika (16) otrzymuje się postać

$$\varepsilon^2 = U'^2 + |U''|^2. \quad (17)$$

Po podstawieniu wzoru (15) do równania (17) otrzymuje się formę kwadratową

$$\varepsilon^2 = \sum_{ij} \mu_{ij} H_i H_j, \quad (18)$$

gdzie

$$2\mu_{ij} = 2m'_i m'_j + \langle m'_i \rangle m'_j + m'_i \langle m'_j \rangle$$

oraz

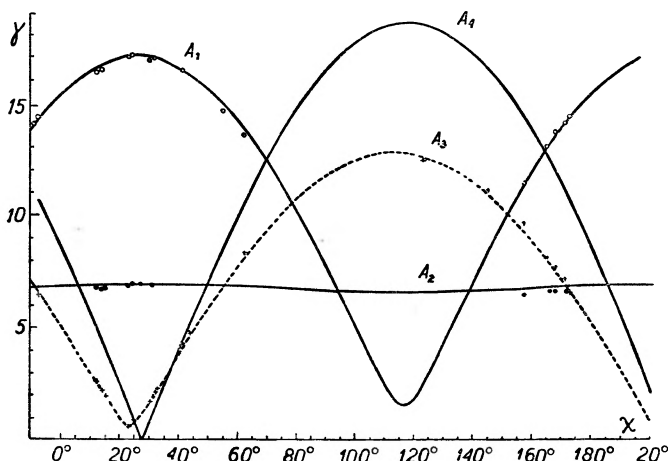
$$\mu_{ii} = |m'_i|^2 + |m''_i|^2.$$

Formę kwadratową (18) przedstawiającą elipsoidę można sprowadzić do postaci kanonicznej:

$$\varepsilon^2 = \mu_1^2 H_1^2 + \mu_2^2 H_2^2 + \mu_3^2 H_3^2. \quad (19)$$

Jeżeli następnie wektor \vec{H} opisać z pomocą współrzędnych sferycznych i wprowadzić rozszczępienia w kierunkach osi kryształu, otrzymujemy wprost wzór (14).

Interesujące badania jednoskośnych monokryształów chlorków iterbu i gadolinu przeprowadził Dieke ze współpracownikami [20, 51]. W ich doświadczeniach pole magnetyczne było prostopadłe do osi dwukrotnej kryształu,



Rys. 10. Rozszczępienie zeemanowskie w polu magnetycznym 35 000 kOe w zależności od kąta obrotu

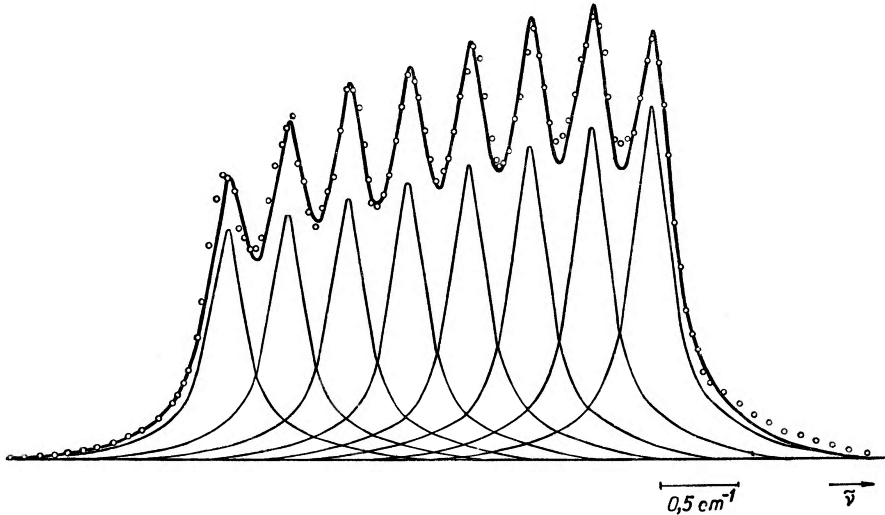
wokół której kryształy były obracane, obserwacji dokonywano wzdłuż osi obrotu kryształu. Dieke zauważył przy obracaniu kryształu periodyczne zmiany wartości rozszczępienia zeemanowskiego i natężenia składowych zeemanowskich. Rozszczępienie to dla niektórych linii osiągało wartość największą, dla pewnego kąta χ , a dla innych linii, osiągało wtedy wartość najmniejszą (rys. 10). Obserwowane zależności, związane niewątpliwie z orientacją w przestrzeni dipoli absorbujących, nie zostały jeszcze należycie wyjaśnione.

Warto zaznaczyć, że zależność rozszczępienia od orientacji pola magnetycznego uniemożliwia badania efektu Zeemana przy użyciu polikryształów i proszków krystalicznych. Dawniej przeprowadzane badania przy użyciu proszków w rezultacie dają wyniki średnie, które pozostają w zgodności z uśrednionymi wynikami otrzymanymi dla monokryształów zorientowanych w polu magnetycznym [1].

7. Struktura nadsubtelna w widmach liniowych kryształów

Grohmann, Hellwege i Kahle [45, 56] zaobserwowali w widmach liniowych kryształów soli holmu, w temperaturze ciekłego helu, charakterystyczne prostokątne profile linii widmowych, których kształt można

wyjaśnić obecnością w profilu szeregu linii struktury nadsubtelnej. W polu magnetycznym, równoległym do osi głównej heksagonalnego kryształu $\text{Ho}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zaobserwowali oni, w składowej zeemanowskiej stanu 3K_8 , osiem składowych struktury nadsubtelnej holmu (rys. 11). Uzyskany rezultat jest jeszcze jednym potwierdzeniem tego, że jedyny stabilny izotop Ho^{165} ma spin jądra równy $7/2$. Rozszczepienie składowych struktury nad-



Rys. 11. Fotometryczny obraz struktury nadsubtelnej w składowej zeemanowskiej poziomu 3K_8 dla holmu 165

subtelnej jest złożeniem rozszczepienia nadsubtelnego najniższego Starkowskiego poziomu podstawowego oraz rozszczepienia nadsubtelnego składowej poziomu 3K_8 .

Z pomiaru rozkładu natężeń składowych struktury nadsubtelnej wynika, że otrzymany rozkład odpowiada rozkładowi Boltzmannowskiemu o temperaturze $(4,8 \pm 1,0)^\circ\text{K}$. To oznacza, że temperatura spinów jest równa, w granicach błędów, temperaturze kąpieli kryształu $(4,2^\circ\text{K})$.

8. Zakończenie

W oparciu o dobrze już dziś poznane zjawisko Zeemana w kryształach prowadzi się bardzo intensywne badania nad identyfikacją stanów energetycznych jonów ziem rzadkich. Bódcem do tego przedsięwzięcia stała się możliwość wykonywania skomplikowanych obliczeń z pomocą maszyn, a także poważny rozwój techniki pomiarowej. W chwili obecnej doświadczenie pozostaje w tyle za teorią. Przewidywania teoretyczne ogłoszone przez Wybourne'a [57], Hüfnera [46] i innych, dotyczące położenia, kolejności termów i wyboru typu wiązania, najlepiej opisującego stan, zostały potwierdzone doświadczalnie tylko w nieznacznym procencie. Wysiłki badaczy pracujących z Hellwege

zmierzają właśnie do jak najbardziej systematycznego opracowania doświadczalnego i porównania tych rezultatów z teorią. Problem ten, eksperymentalnie coraz trudniejszy, nie został jak dotychczas zadowalająco opracowany, szczególnie dla wyższych poziomów energetycznych, dla których przejścia promieniste leżą w nadfiolecie.

Zagadnieniem uzupełniającym badania linii wzbronionych w gazach jest badanie w kryształach przejść dla wyższych połowoci. Dotyczy to w szczególności jeszcze nie obserwowanego w kryształach promieniowania elektrycznego kwadrupolowego, dla którego prawdopodobieństwo przejścia jest porównywalne z prawdopodobieństwem przejścia dla promieniowania dipolowego [58].

Należy jeszcze zwrócić uwagę, że badania widm liniowych w kryształach mogą stanowić ponadto narzędzie badań struktury kryształu. Zmiany w budowie siatki krystalicznej silnie wpływają na obraz spektroskopowy widm liniowych. Tą drogą można dokładniej niż innymi metodami wykrywać drobne zmiany w strukturze siatki krystalicznej, spowodowane procesami obróbki kryształu lub przebiegiem samej krystalizacji. Z rozszczepienia poziomów w polu krystalicznym można wyznaczać elementy macierzowe siatki krystalicznej.

Przegląd tylko niektórych zagadnień, związanych z badaniem widm liniowych w kryształach jonów ziem rzadkich, utwierdza w przekonaniu, że w tej rozległej dziedzinie badań jeszcze pozostaje wiele problemów oczekujących pełnego rozwiązania. Bardzo szybko rosące trudności doświadczalne, związane z ciągłym podwyższaniem wymagań w stosunku do aparatury pomiarowej (pole magnetyczne 50 kOe, temperatury niższe od temperatury ciekłego helu, przyrządy o bardzo dużej dyspersji) pozwalają przypuszczać, że gruntowne i wszechstronne opracowanie omawianych zagadnień nie nastąpi jeszcze zbyt szybko.

Literatura

- [1] E. Fick, G. Joos, *Handbuch der Physik* XXVIII, 205, Springer Verlag 1957.
- [2] K. H. Hellwege, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **4**, 97, 127, 151, 357 (1948).
- [3] H. Kramers, *Proc. Amst. Acad.*, **33**, 959 (1930).
- [4] K. H. Hellwege, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **4**, 143 (1948).
- [5] H. Bohm, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **32**, 521 (1938).
- [6] M. A. Eliasiewicz, *Spektry redkich zemel*, Moskwa 1953.
- [7] K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, **119**, 325 (1942).
- [8] K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, **121**, 588 (1943).
- [9] S. A. Altszuler, B. M. Kozyrew, *Elektronnyj paramagnitnyj rezonans*, Moskwa 1961.
- [10] C. Kittel, J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, **73**, 162 (1948).
- [11] R. Tomaschek, *Ergeb. exakt. Naturwissenschaften*, **20**, 268 (1942).
- [12] B. R. Judd, *Proc. Roy. Soc.*, **A241**, 414 (1957).
- [13] G. H. Dieke, R. Sarup, *J. chem. Phys.*, **29**, 741 (1958).
- [14] S. P. Keller, G. D. Petit, *J. chem. Phys.*, **31**, 1272 (1959).
- [15] E. Carlson, G. H. Dieke, *J. chem. Phys.*, **29**, 229 (1958).
- [16] B. R. Judd, *Proc. Roy. Soc.*, **A251**, 134 (1959).
- [17] E. Wong, *J. chem. Phys.*, **34**, 1989 (1961).

- [18] E. H. Carlson, G. H. Dieke, *J. chem. Phys.*, **34**, 1602 (1961).
- [19] J. G. Conway, J. B. Gruber, *J. chem. Phys.*, **32**, 1586 (1960).
- [20] G. H. Dieke, L. Leopold, *J. Opt. Soc. Amer.*, **47**, 944 (1957).
- [21] H. F. Geisler, K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, **136**, 293 (1953).
- [22] G. H. Dieke, S. Singh, *J. Opt. Soc. Amer.*, **46**, 495 (1956).
- [23] G. A. Crosby, R. E. Whan, *J. chem. Phys.*, **32**, 614 (1960).
- [24] G. A. Crosby, R. E. Whan, *Naturwissenschaften*, **47**, 276 (1960).
- [25] G. H. Dieke, S. Singh, *J. chem. Phys.*, **35**, 555 (1961).
- [26] L. G. van Uitert, R. R. Sodden, *J. chem. Phys.*, **33**, 1532 (1960).
- [27] L. G. van Uitert, R. R. Sodden, *J. chem. Phys.*, **32**, 1687 (1960).
- [28] L. G. van Uitert, R. R. Sodden, *J. chem. Phys.*, **33**, 567 (1960).
- [29] L. G. van Uitert, R. R. Sodden, *J. chem. Phys.*, **34**, 276 (1961).
- [30] W. Low, *Nuovo Cimento*, **17**, 607 (1960).
- [31] J. Hoogshagen, C. J. Goerter, *Physica*, **14**, 197 (1948).
- [32] J. Hoogshagen, G. Scholte, S. Kruyer, *Physica*, **11**, 504 (1946).
- [33] J. Brochard, K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, **135**, 620 (1953).
- [34] G. H. Dieke, L. Heroux, *Phys. Rev.*, **103**, 1227 (1956).
- [35] A. Satten, *J. chem. Phys.*, **21**, 637 (1953).
- [36] H. Lämmermann, *Z. Phys.*, **150**, 551 (1958).
- [37] White, Andelin, *Phys. Rev.*, **115**, 1435 (1959).
- [38] A. Friedrich, K. H. Hellwege, H. Lämmermann, *Z. Phys.*, **158**, 251 (1961).
- [39] K. H. Hellwege, G. Horstik, S. Hüfner, H. Lämmermann, *Z. Phys.*, **165**, 259 (1961).
- [40] G. H. Kahle, *Z. Phys.*, **155**, 129, 145, 157 (1959).
- [41] G. H. Kahle, H. Kalbfleisch, *Z. Phys.*, **166**, 184 (1962).
- [42] H. M. Crosswhite, G. H. Dieke, *J. chem. Phys.*, **35**, 1535 (1961).
- [43] K. H. Hellwege, G. Horstik, S. Hüfner, H. Lämmermann, *Z. Phys.*, **165**, 253 (1961).
- [44] G. Gramberg, *Z. Phys.*, **159**, 125 (1960).
- [45] I. Grohmann, K. H. Hellwege, H. G. Kahle, *Z. Phys.*, **164**, 243 (1961).
- [46] S. Hüfner, *Z. Phys.*, **164**, 269 (1961).
- [47] H. G. Kahle, *Z. Phys.*, **145**, 347 (1956).
- [48] K. H. Hellwege, S. Hüfner, H. G. Kahle, *Z. Phys.*, **160**, 149, 162 (1960).
- [49] G. H. Kahle, *Z. Phys.*, **161**, 486 (1961).
- [50] H. Gobrecht, *Ann. Phys.* **7**, 88 (1950).
- [51] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Amer.*, **46**, 885 (1956).
- [52] J. Bequerel, *Z. Phys.*, **58**, 205 (1929).
- [53] H. Bethe, *Z. Phys.*, **60**, 218 (1930).
- [54] K. H. Hellwege, *Z. Phys.*, **127**, 513 (1950); *ibid.* **128**, 172 (1950).
- [55] K. Hellwege, G. Hess, H. G. Kahle, *Z. Phys.*, **159**, 333 (1960).
- [56] I. Grohmann, K. H. Hellwege, H. G. Kahle, *Naturwissenschaften* **47**, 277 (1960).
- [57] B. G. Wybourne, *J. chem. Phys.*, **32**, 639 (1960).
- [58] Borisoglebskij, *Uspiechi fiz. Nauk*, **64**, 603 (1958).

Marian Herman

Katedra Fizyki Ogólnej „B“ Politechniki Warszawskiej
Warszawa

Projektowanie punktu pracy trójpoziomowego, rubinowego masera wnąkowego

I Wstęp

Artykuł niniejszy ma na celu zapoznanie czytelników z metodami projektowania punktu pracy masera krystalicznego. Maser¹, jak wiadomo [1], [2], [3], jest urządzeniem, którego zasada działania oparta jest na zjawisku emisji indukowanej² promieniowania elektromagnetycznego. Zjawisko to związane jest z układami wieloatomowymi wzbudzonymi energetycznie, przy czym wzbudzenie to jest tak wielkie, że na poziomach o większej energii znajduje się więcej atomów danego układu niż na poziomach o mniejszej energii.

Posługując się półklasycznym obrazem energetycznym układu atomów, można przyjąć, że atomy tego układu podporządkowują się prawu rozkładu statystycznego Boltzmanna. Liczba zatem atomów N_2 , znajdujących się w stanie o energii E_2 , związana jest z liczbą atomów N_1 w stanie o energii $E_1 < E_2$ poniższą zależnością

$$N_2 = N_1 \exp \left(- \frac{E_2 - E_1}{kT} \right), \quad (1)$$

gdzie k — stała Boltzmanna,

T — temperatura bezwzględna.

Wzór (1) umożliwia zdefiniowanie pojęcia temperatury bezwzględnej, w jakiej znajduje się układ atomów czy cząstek.

Po zlogarytmowaniu obu stron tego wzoru, można określić temperaturę bezwzględną następującym wyrażeniem

$$T = - \frac{E_2 - E_1}{k \ln \frac{N_2}{N_1}}. \quad (2)$$

¹ Słowo „maser“ pochodzi od zdania opisującego zasadę wzmacniania „*Microwave amplification by stimulated emission of radiation*“.

² W literaturze maserowej często używa się określeń: emisja wymuszona lub emisja pobudzona.

Widać stąd, że tak zdefiniowana temperatura zmienia swój znak, w zależności od wielkości stosunku N_2/N_1 .

Jeżeli spełniona jest nierówność $N_2 > N_1$, to temperatura układu atomów jest ujemna, co z punktu widzenia zasady działania masera stanowi warunek konieczny wystąpienia efektywnego wzmocnienia sygnału elektromagnetycznego.

W stanie równowagi atomy danego układu znajdują się na najniższych możliwych poziomach energetycznych, przy czym ich rozmieszczenie na tych poziomach określone jest statystyką Boltzmannna.

Gdy na układ atomów, będący w stanie równowagi, działać będzie promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości odpowiadającej różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami, to atomy znajdujące się na poziomie energetycznie niższym przejdą wskutek pochłaniania przez nie energii tego promieniowania na poziom energetycznie wyższy.

Tak wzbudzone atomy mogą wrócić na poziom podstawowy albo samorzutnie, przez tzw. emisję spontaniczną promieniowania elektromagnetycznego, albo też pod wpływem słabego promieniowania indukującego.

Prawdopodobieństwo samorzutnego przejścia atomów ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego zależy od temperatury termostatu, w którym znajduje się dany układ atomów i jest tym mniejsze, im bardziej jest ona zbliżona do zera bezwzględnego.

Przejścia samorzutne są podstawowym źródłem szumów, które stanowią istotny czynnik ograniczający możliwość wzmacniania słabych sygnałów elektromagnetycznych. (Masery pracujące w ciekłym helu pozwalają uzyskać możliwie najniższy poziom szumów, scharakteryzowany temperaturą rzędu kilku stopni w skali Kelvina.)

Przejścia indukowane natomiast nie są bezpośrednio zależne od temperatury termostatu. Charakterystyczne jest to, że wywołanie ich nie wiąże się ze stratami energii promieniowania indukującego.

Indukowaną emisję promieniowania elektromagnetycznego, a co za tym idzie proces maserowy, zrealizowano praktycznie dla pewnych molekuł, takich jak np. amoniak czy formaldehyd [1], [2], [3] oraz dla szeregu kryształów paramagnetycznych³, takich jak rubin, szmaragd czy rutyl [5].

Najszerze jednak zastosowanie przy budowie maserów znalazły do chwili obecnej kryształy rubinu⁴. Tłumaczy się to stosunkowo mało uciążliwym procesem hodowli oraz dużymi zaletami eksploatacyjnymi ($\text{tg } \delta \sim 4 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon \sim 10,5$, trwałość własności chemicznych i fizycznych). Dlatego też w artykule niniejszym opisano tylko masery rubinowe, aczkolwiek pojęcia ogólne i metody projektowania punktu pracy, stosują się również do maserów budowanych na innych kryształach paramagnetycznych.

³ Kryształ paramagnetyczny, jaki wykorzystany być może do budowy masera, złożony jest z jonów diamagnetycznych, tworzących zasadniczą strukturę sieci oraz z niewielkiej — rzędu dziesiątych części procentu ogólnej masy kryształu — domieszki jonów paramagnetycznych, zastępujących w sieci krystalicznej część jonów diamagnetycznych.

⁴ W rubinie własności diamagnetyczne wykazuje korund Al_2O_3 , natomiast jony chromu (Cr^{3+}), posiadające nieskompensowany moment magnetyczny własny, stanowią domieszkę o własnościach paramagnetycznych.

Proces wzmocnienia można zrealizować w kryształach rubinu różnymi metodami [1], [2]. Najszerszej stosowana jest jednak tzw. metoda pompowania, zapewniająca ciągłość procesu wzmacniania, przy czym w najprostszym przypadku wykorzystuje się tylko trzy spośród czterech zeemanowskich poziomów energetycznych jonów chromu [6].

Doprowadzając do rubinu, umieszczonego w rezonatorze wńukowym lub w falowodzie, promieniowanie elektromagnetyczne, o częstotliwości odpowiadającej różnicy energii pomiędzy dwoma skrajnymi poziomami energetycznymi, powoduje się przechodzenie jonów chromu z poziomu niższego energetycznie na poziom wyższy. Moc tego promieniowania, zwanego promieniowaniem pompującym, powinna być przy tym tak duża, żeby nasyciała to przejście kwantowe.

Nasycenie przejść kwantowych, pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi, jest równoznaczne z wyrównaniem się ilości jonów znajdujących się na tych poziomach [4].

W związku z tym, dzięki promieniowaniu pompującemu, przy odpowiednim rozkładzie poziomów energetycznych, wystąpi tzw. inwersja obsadzeń lub temperatura ujemna w układzie jonów chromu, znajdujących się na poziomach energetycznie najwyższym i pośrednim.

Gdy przy tym cały kryształ, wraz z rezonatorem lub falowodem, umieszczony jest w kąpieli z ciekłego helu (4,2° K), to wskutek zmniejszenia się prawdopodobieństwa wystąpienia przejść samorzutnych, z poziomu wyższego na poziom niższy, stan inwersji obsadzeń utrzymuje się wystarczająco długo na to, by można było doprowadzić do kryształu słabe⁵ promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości odpowiadającej różnicy energii poziomów, pomiędzy którymi wystąpiła inwersja obsadzeń. Promieniowanie to indukuje gwałtowne przejścia kwantowe z poziomu najwyższego energetycznie na poziom pośredni.

Przejścia jonów chromu, z poziomu energetycznie wyższego E_3 na poziom energetycznie niższy E_2 , związane są z emisją promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości

$$\nu_s = \frac{E_3 - E_2}{h}, \quad (3)$$

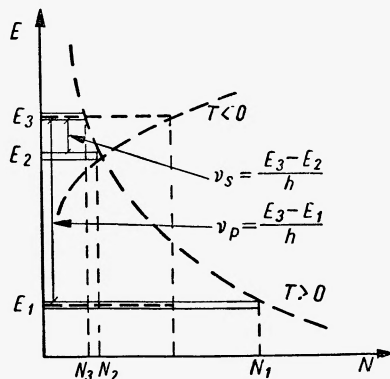
która równa jest częstotliwości promieniowania indukującego. Ze względu na spójność obu tych promieniowań (indukującego i indukowanego) cała energia oddawana przez jony, wykonujące przejścia kwantowe, zostaje przekazana promieniowaniu indukującemu, co równoznaczne jest z wzmocnieniem tego promieniowania. Kosztem zatem energii promieniowania pompującego następuje w kryształach rubinu wzmocnienie promieniowania sygnału.

W chwili obecnej coraz szerzej wykorzystuje się wszystkie cztery poziomy energetyczne chromu, co pozwala uzyskać znacznie większą wydajność masera.

Związane to jest z odkrytymi w ostatnich latach zjawiskami harmonicznego sprzężenia spinów [7] i tzw. cross-relaksacji [8], [9] w rubinie. Odkrycia te ode-

⁵ Moc promieniowania indukującego przejścia kwantowe między poziomami, dla których istnieje inwersja obsadzeń, musi być znacznie mniejsza od mocy nasycającej te przejścia.

grały decydującą rolę w rozwoju maserów krystalicznych, gdyż jedno z nich (harmoniczne sprzężenie spinów) pozwoliło zbudować maser pracujący na częstotliwości sygnału większej od częstotliwości pompy [10], a drugie (cross-relaksacja) pozwoliło znacznie poprawić wzmacnienie uzyskiwane w maserze, w porównaniu z maserem trójpoziomym.



Rys. 1. Obsadzenie poziomów energetycznych przez jony chromu Cr^{3+} w rubinie, dla masera trójpoziomowego, przed włączeniem generatora pompującego i w czasie pompowania

Metody projektowania opisane w niniejszym artykule, znajdują również zastosowanie przy projektowaniu maserów czteropoziomowych, mimo iż zostały podane w odniesieniu do masera trójpoziomowego. Zasadę pracy trójpoziomowego masera przedstawia rys. 1.

II. Zasada projektowania punktu pracy

Rozkład stanów energetycznych, w jakich mogą się znajdować jony chromu w rubinie, określony jest przez dwie grupy czynników. Pierwszą grupę stanowią czynniki wewnątrzkrystaliczne, do których należą: symetria i natężenie krystalicznego pola elektrycznego korundu (Al_2O_3) oraz własności magnetyczne jonów trójwartościowego chromu (Cr^{3+}).

Do drugiej grupy należą czynniki zewnętrzne, tj. natężenie stałego pola magnetycznego H_0 , w którym znajduje się kryształ rubinu w czasie pracy masera i kąt ϑ , jaki tworzy to stałe pole magnetyczne z osią trygonalną siatki krystalicznej korundu [2]. Przedmiotem projektowania są właśnie czynniki należące do drugiej grupy, tzn. H_0 i ϑ , które należy tak dobrać, by otrzymać dla zazwyczaj danych częstotliwości pompowania i sygnału odpowiedni rozkład stanów energetycznych dla jonów chromu, zapewniający spełnienie równości uwidocznionych na rys. 1.

Pierwszą czynnością, jaką należy wykonać w czasie projektowania punktu pracy, jest znalezienie równania pozwalającego wyznaczyć energie poziomów kwantowych chromu, wyrażone w częstotliwości, jako funkcje natężenia pola zewnętrznego H_0 i kąta ϑ . Równanie takie znajduje się, stosując metodę ra-

chunku zaburzeń dla stanów zwyrodniałych [11], [12] w odniesieniu do jonów chromu znajdujących się w rubinie.

Hamiltonian, czyli operator energii całkowitej pojedynczego jonu chromu, wchodzącego w skład rubinu, wyraża się następującym wzorem:

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k^0 + \hat{H}' + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{00} + \hat{H}_{S0} + \hat{H}_H + \hat{H}_C, \quad (4)$$

gdzie

$$\sum_k \hat{H}_k^0 = - \sum_k \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_k^2 + \frac{Ze^2}{r_k} \right\}$$

jest Hamiltonianem oddziaływania wszystkich elektronów jonu chromu z jądrem tego jonu, m — masa atomu chromu, h — stała Plancka, ∇_k^2 — operator Laplace'a dla k -tego elektronu, Z — liczba porządkowa atomu chromu w układzie okresowym pierwiastków, e — nabój elektronu, r — odległość k -tego elektronu od jądra.

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{r_{jk}}$$

jest Hamiltonianem coulombowskich oddziaływań elektronów j i k .

$\hat{H}_{SS} = \sum_k \sum_j a_{jk} \hat{S}_j \hat{S}_k$ jest Hamiltonianem oddziaływań między spinami elektronów j i k , \hat{S}_j — operator spinu j -tego elektronu.

$\hat{H}_{00} = \sum_j \sum_k \beta_{jk} \hat{M}_j \hat{M}_k$ jest Hamiltonianem oddziaływań między momentami pędu orbitalnego elektronów j i k , \hat{M}_j — operator momentu pędu orbitalnego j -tego elektronu.

$\hat{H}_{S0} = \sum_j \sum_k \gamma_{jk} \hat{M}_j \hat{S}_k$ jest Hamiltonianem oddziaływań między spinem elektronu k i momentem pędu orbitalnego elektronu j .

$\hat{H}_H = \beta H_0 (L + 2S)$ jest Hamiltonianem działania zewnętrznego pola magnetycznego na jon chromu, L — operator całkowitego momentu pędu orbitalnego jonu chromu, S — operator całkowitego spinu jonu chromu, β — magneton Bohra, H_0 — natężenie stałego magnetycznego pola zewnętrznego.

$\hat{H}_C = -e \sum_k V_C(r_k)$ jest Hamiltonianem pola krystalicznego, $V_C(r_k)$ — potencjał elektrycznego pola wewnątrzkrystalicznego.

W układzie współrzędnych prostokątnych, którego początek pokrywa się z miejscem położenia jonu chromu w rubinie, źródła elektrycznego pola krystalicznego, tzn. najbliższe jony, są rozłożone bardzo blisko punktów o współrzędnych $(\pm p, 0, 0)$, $(0, \pm p, 0)$ i $(0, 0, \pm p)$, gdzie p jest stałą sieci krystalicznej.

Powyższy fakt czyni realnym założenie, że pole elektryczne, w jakim znajduje się jon chromu, charakteryzuje się symetrią bardzo zbliżoną do symetrii kubicznej. Można zatem wyrazić potencjał elektrycznego pola wewnątrzkrystalicznego następującą zależnością:

$$V_C(r) = V_{CC}(r) + V_{NC}(r), \quad (5)$$

gdzie V_{CC} — potencjał pola o symetrii kubicznej,

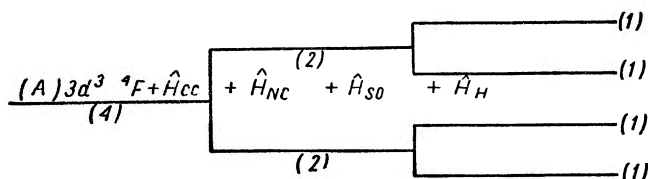
V_{NC} — potencjał pola o symetrii różnej od kubicznej.

Oczywiście również $\hat{H}_C = \hat{H}_{CC} + \hat{H}_{NC}$.

Pole krystaliczne występujące w rubinie spełnia ponadto poniższą nierówność [2]

$$\hat{H}_{S_0} < \hat{H}_C < \hat{H}' + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{00}. \quad (6)$$

Na podstawie wzorów (5) i (6) przyjmuje się, że w pierwszym przybliżeniu pole krystaliczne wpływa zaburzająco na poziomy energetyczne swobodnego jonu chromu, działając poprzez potencjał sieci o symetrii kubicznej. W drugim przybliżeniu działa poprzez potencjał sieci niekubicznej, energię oddziaływań spi-



Rys. 2. Konfiguracja poziomów energetycznych jonu chromu Cr^{3+} w prawie kubicznym polu krystalicznym korundu Al_2O_3 i w zewnętrznym stałym polu magnetycznym. Liczby w nawiasach przedstawiają krotność degeneracji poszczególnych poziomów

nowoorbitalnych i energię zewnętrznego pola magnetycznego stałego, jako małe zaburzenie na obliczone w pierwszym przybliżeniu poziomy energetyczne.

Ponieważ konfiguracja elektronów w swobodnym jonie chromu Cr^{3+} , w jego stanie podstawowym, daje się przedstawić przy wykorzystaniu symboliki liczb kwantowych [11], [12] w postaci $3d^3$ (odpowiada to stanowi podstawowemu 4F), to rozwiązanie zagadnienia energii poziomów kwantowych jonu chromu w kryształach daje w pierwszym przybliżeniu jeden poziom czterokrotnie zdegenerowany [2]. Dopiero wpływ potencjału sieci o symetrii niekubicznej, oddziaływań spinowo-orbitalnych i zewnętrznego stałego pola magnetycznego, uwzględniony w drugim przybliżeniu, usuwa degenerację obliczonego poziomu kwantowego, rozszczepiając go na cztery poziomy różniące się między sobą energiami, odpowiadającymi częstotliwościom leżącym w zakresie mikrofalowym.

Działanie poszczególnych czynników, rozszczepiających zdegenerowany poziom energetyczny jonu chromu, przedstawia wyraźnie schemat na rysunku 2.

Operator energii zaburzającej w drugim przybliżeniu, istotnym z punktu widzenia projektowania warunków pracy masera, jest sumą trzech operatorów.

$$\hat{H}_Z = \hat{H}_{NC} + \hat{H}_{S_0} + \hat{H}_H, \quad (7)$$

gdzie

$$\hat{H}_{NC} = -e \sum_k V_{NC}(r_k).$$

* Stan energetyczny jest zdegenerowany wtedy, gdy do wartości własnej operatora energii, odpowiadającej temu stanowi, należy kilka różnych funkcji falowych.

Ponieważ ściśle sprecyzowanie formy \hat{H}_{NC} i jego wielkości, względem operatora energii oddziaływań spinowo-orbitalnych, stanowi poważną trudność doświadczalną, wygodniej jest wyrażać Hamiltonian zaburzenia w drugim przybliżeniu, jako funkcję operatorów składowych spinu i składowych natężenia pola magnetycznego. Tak utworzone wyrażenie nosi nazwę Hamiltonianu spinowego \hat{H}_S i zawiera szereg stałych wyznaczanych doświadczalnie dla danej sieci krystalicznej, w której znajdują się jony paramagnetyczne. Zaletę Hamiltonianu spinowego stanowi jego własność, polegająca na tym, że przyjmuje on dla danego jonu paramagnetycznego tę samą postać, we wszystkich sieciach krystalicznych, charakteryzujących się tą samą symetrią. Zmieniają się tylko wartości liczbowe stałych występujących w Hamiltonianie w zależności od konkretnej sieci.

Dla rubinu Hamiltonian spinowy wyraża się następującą zależnością [13], [14].

$$\hat{H}_S = \beta g H_0 S_x \sin \vartheta + \beta g H_0 S_z \cos \vartheta + D \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right), \quad (8)$$

gdzie β — magneton Bohra, g — współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, ϑ — kąt między kierunkiem zewnętrznego stałego pola magnetycznego a kierunkiem osi trygonalnej (osi symetrii) sieci krystalicznej, D — stała związana z symetrią krystalicznego pola elektrycznego, wyznaczana doświadczalnie; $S_{x,y,z}$ — składowe operatora spinu względem osi układu współrzędnych prostokątnych, H_0 — natężenie zewnętrznego stałego pola magnetycznego.

We wzorze (8) prawa strona wyrażona jest w jednostkach energii. Podstawiając za D wyrażenie $h\nu_D$ oraz za $\beta g H_0$ wyrażenie $h\nu_0$, można przedstawić Hamiltonian spinowy w formie, w której wyraża się on w jednostkach częstotliwości.

Należy teraz wyznaczyć poziomy energetyczne jonu chromu w rubinie.

W pierwszym przybliżeniu, tzn. przy uwzględnieniu tylko pola krystalicznego o symetrii kubicznej, stan podstawowy jonu chromu — jak już wyżej wspomniano — jest czterokrotnie zdegenerowany względem spinu, z magnetycznymi liczbami kwantowymi spinowymi odpowiednio $M_s = \pm \frac{1}{2}$ i $M_s = \pm \frac{3}{2}$.

W drugim przybliżeniu uważa się Hamiltonian spinowy za zaburzenie poziomu zdegenerowanego i stosuje się rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych. Oznaczając cztery funkcje falowe odpowiadające stanowi zdegenerowanemu przez Ψ_{S,M_S} , można napisać element macierzowy równania wiekowego w formie wyrażenia

$$(H_S)_{M_S, M'_S} = \int \Psi_{S, M_S}^* \cdot \hat{H}_S \cdot \Psi_{S, M'_S} d\tau, \quad (9)$$

gdzie $d\tau$ — element objętości przestrzeni konfiguracyjnej, po której przeprowadza się całkowanie.

Po obliczeniu tych elementów macierzowych ([9], [11], [12]), wstawieniu ich do wyznacznika równania wiekowego i rozwinięciu tego wyznacznika,

otrzymuje się równanie następujące:

$$\nu^4 - 2(\nu_D^2 + \frac{5}{4}\nu_0^2)\nu^2 + 2\nu_0^2\nu_D(1 - 3\cos^2\vartheta)\nu + \nu_D^4 + \frac{5}{16}\nu_0^4 + \frac{1}{2}\nu_D^2\nu_0^2(1 - 6\cos^2\vartheta) = 0. \quad (10)$$

Pierwiastki tego równania stanowią właśnie szukane częstotliwości, odpowiadające energiom poszczególnych stanów, w jakich mogą się znajdować jony chromu w kryształach rubinu, w zewnętrznym stałym polu magnetycznym o natężeniu H_0 . Każde z rozwiązań równania (10) można uważać, ze względu na stałość V_D dla danego kryształu, za funkcję dwu zmiennych ν_0 i ϑ , przy czym ν_0 jest związane z natężeniem zewnętrznego stałego pola magnetycznego H_0 następującą zależnością:

$$\nu_0 = \frac{g \cdot \beta}{h} \cdot H_0. \quad (11)$$

Różnica dowolnych dwóch rozwiązań równania (10) jest również funkcją tych samych zmiennych, a ponadto jest równa częstotliwości odpowiadającej przejściom kwantowym pomiędzy stanami energetycznymi należącymi do tych rozwiązań. Przyjmując np., że $\nu_1 - \nu_2 = \nu_{\text{sygn.}}$ oraz $\nu_1 - \nu_3 = \nu_{\text{pomp.}}$ można, korzystając z wzoru (11), wykreślić krzywe dane równaniami

$$H_0 = f_p(Q) \quad (12')$$

oraz

$$H_0 = f_s(Q) \quad (12'')$$

dla danych częstotliwości pompowania i sygnału.

Punkt przecięcia się tych krzywych, zwanych krzywymi równej częstotliwości [1], wyznacza wartość kąta ϑ , pod jakim musi być skierowane zewnętrzne pole magnetyczne do osi symetrii kryształu oraz wartość natężenia pola magnetycznego H_0 , jakie musi działać z zewnątrz na kryształ, by rozkład stanów energetycznych, w jakich mogą się znajdować jony Cr^{3+} w rubinie, odpowiadał założonym wartościom ν_s i ν_p .

Często zdarza się, że nie uzyskuje się żadnego wspólnego punktu krzywych jednakowej częstotliwości. Oznacza to, że dla założonych częstotliwości sygnału i pompy, dla których wykreślono te krzywe, praca masera jest niemożliwa. Należy wtedy zmienić jedną z częstotliwości i dla niej ponownie wykreślić krzywą zależności H_0 od ϑ . Jeżeli krzywe (12') i (12'') mają kilka punktów wspólnych, to punktem pracy masera powinien być ten punkt, którego współrzędne, to znaczy H_0 i ϑ , zapewniają uzyskanie maksymalnej wartości iloczynu szerokości wstęgi przenoszenia masera i pierwiastka kwadratowego z jego wzmocnienia.

Iloczyn ten wyraża się dla masera krystalicznego wnątkowego (wnątka odbiciowa) następującą zależnością [2]

$$B \cdot \sqrt{G} = 2 \frac{\left[\frac{1}{|Q_{MS}|} - \frac{1}{Q_0} \right]}{\left[\frac{1}{|Q_{MS}|} + \frac{1}{Q_L} \right]} \cdot \frac{\omega_C}{2\pi Q_L}, \quad (13)$$

gdzie $Q_L = \frac{2\pi\nu_c \cdot \tau_{23}}{2}$ — dobroć wnęki z kryształem paramagnetycznym,

ν_c — częstotliwość sygnału wzmacnianego,

τ_{23} — czas relaksacji spin-sieciowej, dla przejść kwantowych między poziomami energetycznymi odpowiadającymi częstotliwości ν_c [4]. Jest to wielkość zależna w istotny sposób od kąta ϑ , jaki tworzy zewnętrzne pole magnetyczne z osią symetrii kryształu.

Q_0 — Dobroć wnęki nieobciążonej,

Q_{MS} — rzeczywisty współczynnik jakości materiału, zależny od kwantowo-mechanicznych własności kryształu paramagnetycznego, takich jak czas relaksacji spin-sieciowej dla przejścia nasycanego mocą promieniowania pompującego, prawdopodobieństwo przejść kwantowych, wywołanych działającym polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości itp.

Ze względu na skomplikowany charakter obliczeń, występujących przy określeniu wartości liczbowej iloczynu $B \cdot \sqrt{G}$, znacznie wygodniej jest doświadczalnie określić, który z punktów wspólnych obu krzywych równej częstotliwości jest optymalnym punktem pracy masera.

Przy projektowaniu maserów czteropoziomowych [5], [10], wykorzystujących zjawiska cross-relaksacji lub harmonicznego sprzężenia spinów, zagadnienie stojące przed projektantem wygląda bardziej skomplikowanie. Należy bowiem tak wyznaczyć warunki pracy kryształu masera, by jednocześnie współodpowiadały sobie: częstotliwości pompowania i sygnału, kąt ϑ , natężenie pola magnetycznego H_0 oraz odpowiedni rozkład poziomów energetycznych jonu paramagnetycznego, warunkujący wystąpienie wyżej wspomnianych zjawisk cross-relaksacji czy harmonicznego sprzężenia spinów. W tym przypadku punktem pracy będzie miejsce przecięcia się trzech lub czterech krzywych jednakowej częstotliwości. Celem wykreślenia krzywych równej częstotliwości należy rozwiązać równanie (10) taką metodą, która pozwoli uzyskane pierwiastki tego równania przedstawić w postaci funkcji wielkości H_0 i ϑ . Metoda prowadząca do tego celu polega na przekształceniu równania (10) w równanie stopnia drugiego, przy pomocy kolejnych podstawień nowych zmiennych. Wyznaczenie jednak zależności funkcyjnych $H_0 = f(\vartheta)$, dla stałej różnicy dwóch pierwiastków równania (10), wymaga stosowania metody kolejnych przybliżeń. Wykonanie tych obliczeń z dokładnością konieczną dla zbudowania masera jest problemem wymagającym zastosowania cyfrowej maszyny matematycznej.

Jeżeli częstotliwości sygnału i pompowania mogą być dowolnie dobrane, to obliczenia wykonywane przy projektowaniu znacznie się upraszczają. Nie wykreśla się wtedy krzywych równej częstotliwości, a wystarczy wykreślić schemat zmian energii, poszczególnych poziomów jonu paramagnetycznego, w funkcji zewnętrznego stałego pola magnetycznego, przy ustalonym kącie ϑ , między kierunkiem tego pola a kierunkiem osi symetrii kryształu. Ze schematu tego odczytać można wartości częstotliwości sygnału i pompowania, odpowia-

dające założonym wartościom H_0 i ϑ . Traktując wielkości H_0 i ϑ jako znane, można równanie (10) rozwiązać metodą numeryczną, gdyż staje się ono wtedy równaniem stopnia czwartego o współczynnikach stałych.

III. Obliczenia

W formie ilustracji metod projektowania punktu pracy masera krystalicznego autor poniżej przytacza część obliczeń, które wykonał jako jedną z prac wstępnych przy budowie tego urządzenia.

Istotą obliczeń przy projektowaniu punktu pracy kryształu masera jest rozwiązanie równania (10), przedstawiającego sobą wielomian czwartego stopnia. Jak wiadomo, dowolne równanie czwartego stopnia można przedstawić w postaci układu dwóch równań kwadratowych (15).

Napiszmy równanie (10) w formie następującej

$$x^4 + px^2 + qx + r = 0. \quad (14)$$

Jeżeli $q \neq 0$, to pierwiastki równania (14) są pierwiastkami równań

$$x^2 + x\sqrt{\lambda - p} + \left(\frac{\lambda}{2} - \frac{q}{2\sqrt{\lambda - p}}\right) = 0 \quad (15')$$

$$x^2 - x\sqrt{\lambda - p} + \left(\frac{\lambda}{2} + \frac{q}{2\sqrt{\lambda - p}}\right) = 0, \quad (15'')$$

gdzie λ jest którymkolwiek pierwiastkiem równania rozwiązującego

$$\lambda^3 - p\lambda^2 - 4r\lambda + 4pr - q^2 = 0. \quad (16)$$

Twierdzenie odwrotne, stwierdzające, że pierwiastki równań (15') i (15'') są pierwiastkami równania (14), jest również prawdziwe. Rozwiązania zatem równania (14), dane są następującymi związkami

$$\begin{aligned} x_1 &= -\sqrt{\frac{\lambda - p}{4}} + \sqrt{\frac{-\lambda - p + \frac{2q}{\sqrt{\lambda - p}}}{4}} \\ x_2 &= -\sqrt{\frac{\lambda - p}{4}} - \sqrt{\frac{-\lambda - p + \frac{2q}{\lambda - p}}{4}} \\ x_3 &= \sqrt{\frac{\lambda - p}{4}} + \sqrt{\frac{-\lambda - p - \frac{2q}{\sqrt{\lambda - p}}}{4}} \\ x_4 &= \sqrt{\frac{\lambda - p}{4}} - \sqrt{\frac{-\lambda - p - \frac{2q}{\sqrt{\lambda - p}}}{4}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Należy teraz rozwiązać równanie (16) i którykolwiek pierwiastek tego równania wstawić do wyrażeń (17). Podstawiając za λ wyrażenie $t + \frac{p}{3}$, można równanie

(16) przekształcić w równanie bez wyrazów zawierających niewiadomą w drugiej potęgze.

$$t^3 - \left(4r + \frac{p^2}{3}\right)t + p\left(\frac{8}{3}r - \frac{2}{27}p^2\right) - q^2 = 0. \quad (18)$$

Przez kolejne podstawienie za $t = y + \frac{K}{3y}$,

gdzie $K = 4r + \frac{p^2}{3}$

i przyjęcie oznaczenia $L = p\left(\frac{8}{3}r - \frac{2}{27}p^2\right) - q^2$

można równanie (18) przekształcić w następujące równanie stopnia drugiego

$$z^2 + Lz + \frac{K^3}{27} = 0, \quad (19)$$

gdzie $z = y^3$.

Równanie stopnia czwartego można zatem, przez kolejne podstawienia, doprowadzić do układu równań stopnia drugiego, których rozwiązanie jest problemem elementarnym. Ponieważ pierwiastki równania (19) są liczbami zespolonymi

$$\begin{aligned} z_1 &= -\frac{L}{2} + j\sqrt{\frac{K^3}{27} - \frac{L^2}{4}} \\ z_2 &= -\frac{L}{2} - j\sqrt{\frac{K^3}{27} - \frac{L^2}{4}} \end{aligned} \quad (20)$$

szukana wartość λ dana jest wzorem

$$\lambda = \sqrt[3]{z_1} + \sqrt[3]{z_2} + \frac{p}{3} = 2\sqrt{|z|} \cos \frac{S}{3} + \frac{P}{3}. \quad (21)$$

Wracając do oznaczeń używanych w równaniu (10), można wyrazić częstotliwości odpowiadające energii stanów, w jakich mogą się znajdować jony chromu, następującymi zależnościami:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -\sqrt{\frac{\lambda+A}{4}} - \sqrt{\frac{A-\lambda + \frac{2B}{\sqrt{A+\lambda}}}{4}} \\ \nu_2 &= -\sqrt{\frac{\lambda+A}{4}} + \sqrt{\frac{A-\lambda + \frac{2B}{\sqrt{A+\lambda}}}{4}} \\ \nu_3 &= \sqrt{\frac{\lambda+A}{4}} - \sqrt{\frac{A-\lambda - \frac{2B}{\sqrt{A+\lambda}}}{4}} \\ \nu_4 &= \sqrt{\frac{\lambda+A}{4}} + \sqrt{\frac{A-\lambda - \frac{2B}{\sqrt{A+\lambda}}}{4}}, \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie

$$A = 2\nu_D^2 + \frac{5}{2}\nu_0^2$$

$$B = 2\nu_0^2\nu_D(1 - \cos^2\vartheta)$$

$$C = \nu_D^4 + \frac{9}{16}\nu_0^4 + \frac{1}{2}\nu_D^2\nu_0^2(1 - 6\cos^2\vartheta)$$

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{4C + \frac{R^2}{3}}{3}} \cos \left\{ \frac{\arccos \left[\frac{-B^2 + A \left(\frac{8}{3}C - \frac{2}{27}A^2 \right)}{2 \sqrt{\frac{4C + \frac{A^2}{3}}{27}}} \right]}{3} \right\} - \frac{A}{3}$$

$$\nu_0[H_z] = 2,78038 \cdot 10^6 H_0[\text{Oe}] \text{ — dla rubinu [14]}$$

$$\nu_D = 5,7965 \cdot 10^9 [\text{Hz}] \text{ — dla rubinu [14].}$$

Widać wyraźnie, że wykreślenie krzywych równej częstotliwości, wymagające podania funkcyjnej zależności H_0 od ϑ przy narzuconej wartości różnicy $\nu_i - \nu_j$, jest problemem bardzo skomplikowanym.

Celem zilustrowania prawidłowości wyżej podanych wyrażeń obliczono powyższą metodą wartości pierwiastków równania (10) w funkcji natężenia stałego pola magnetycznego, dla stosunkowo prostego przypadku, gdy kąt ϑ równy jest $54,74^\circ$, co pociąga za sobą zerowanie się współczynnika B we wzorze (22).

Dla takiego kąta ϑ , Kikuchi z współpracownikami [16] uzyskali pracę masera w rodzaju „push-pull“ dla częstotliwości sygnału równej 9,3 kHz i częstotliwości pompy równej 24,2 kHz, przy polu o natężeniu $H_0 = 4200$ oerstedów. Wyniki obliczeń autora podane są w tab. I i na wykresie na rys. 3.

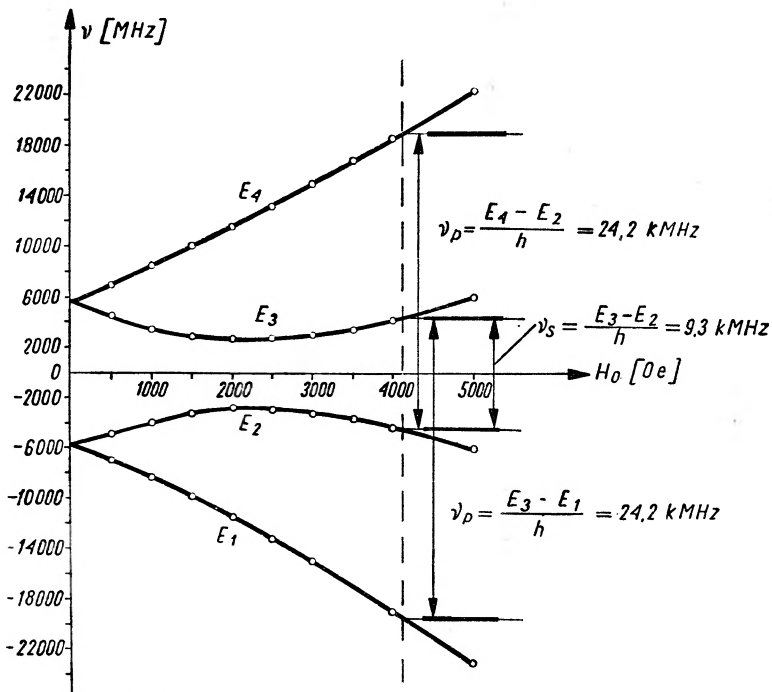
Tablica I

H_0 (Oe)	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000
ν_1 (kHz)	-7,078	-8,494	-10,034	-11,665	-13,374	-15,147	-18,837	-22,652
ν_2 (kHz)	-4,683	-3,791	-3,162	-2,904	-3,019	-3,420	-4,480	-6,055
ν_3 (kHz)	+4,683	+3,791	+3,162	+2,904	+3,019	+3,420	+4,480	+6,055
ν_4 (kHz)	+7,078	+8,494	+10,034	+11,665	+13,374	+15,147	+18,837	+22,652

Przekształcenie równania (10) w równanie stopnia drugiego jest tylko wtedy konieczne, gdy traktujemy je jako wielomian o współczynnikach funkcyjnych, co występuje przy projektowaniu punktu pracy masera metodą krzywych jednakowej częstotliwości (dane są ν_s i ν_p). Jeżeli można traktować równanie (10) jako wielomian o współczynnikach stałych, co słuszne jest przy projektowaniu punktu pracy metodą schematu rozkładu poziomów energetycznych (dane są H_0 i ϑ), to można wyznaczyć jego pierwiastki przy pomocy metod numerycznych, które są znacznie mniej pracochłonne.

Metodami numerycznymi obliczył autor wartości częstotliwości poziomów energetycznych jonów chromu, w funkcji natężenia stałego pola magnetycznego H_0 dla danego kąta $\vartheta = 90^\circ$.

Metoda Graeffego [17], zastosowana przez autora do obliczeń „zgrubnych“, opiera się na następującym postępowaniu.



Rys. 3. Poziome energetyczne jonów chromu Cr^{3+} w funkcji natężenia stałego pola magnetycznego, dla kąta $\vartheta = 54,74^\circ$. Uwidoczniono przejścia kwantowe dla masera typu „push-pull“, zbudowanego przez Kikuchi'ego z współpracownikami [16]. Widać zgodność obliczeń autora z danymi doświadczalnymi Kikuchi'ego

Niech wielomian stopnia n -tego, którego pierwiastki należy wyznaczyć, wyraża się w formie

$$y(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \dots + a_n = 0. \quad (23)$$

Korzystając z poszczególnych współczynników równania (23) należy obliczyć tablicę II.⁷

W trakcie bezpośrednich obliczeń można się przekonać, że podwojone iloczyny czynników w tablicy II stają się stopniowo coraz mniejsze albo nie dodają nic do następnych składników kwadratowych. Dzięki temu można je pomijać, gdy staną się dostatecznie małe, co prowadzi do tego, że po kilku kolejnych

⁷ Czynniki $b_1, b_2 \dots$ powstają przez zsumowanie wyrazów odpowiednich kolumn tablicy II. Analogicznie tworzy się czynniki $c_1, c_2 \dots$ sumując wyrazy tej tablicy dotyczące czynników $b_1, b_2 \dots$

Tablica II

1	a_1	a_2	a_3	a_4
1	a_1^2 $-2a_2$	a_2^2 $-2a_1a_3$ $+2a_4$	a_3^2 $-2a_2a_4$ $+2a_1a_5$ $-2a_6$	$a_4^2 \dots$ $-2a_3a_5 + 2a_2a_6 \dots$ $-2a_1a_7 \dots$ $+2a_8 \dots$
1	b_1	b_2	b_3	$b_4 \dots$
1	b_1^2	b_2^2	b_3^2	$b_4^2 \dots$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
1	c_1	c_2	c_3	c_4

operacjach podnoszenia do kwadratu, otrzyma się w wyniku n współczynników, np. z_1, z_2, \dots, z_n .

Wówczas, oznaczając pierwiastki wielomianu (23) przez x_1, x_2, \dots, x_n można napisać

$$\begin{aligned} (x_1)^p &= z_1, & (x_2)^p &= \frac{z_2}{z_1} \\ &\vdots & & \\ &\vdots & & \\ (x_n)^p &= \frac{z_n}{z_{n-1}}, \end{aligned}$$

gdzie $p = 2^k$, a k oznacza krotność dokonanych operacji podnoszenia do kwadratu.

Obliczone w ten sposób pierwiastki powinny być w sumie równe współczynnikowi a_1 w równaniu (23), co stanowi sprawdzian dokładności obliczeń i pozwala określić znak poszczególnych pierwiastków równania (23).

Ponieważ otrzymane metodą Graeffego wyniki są zwykle mało dokładne, autor zastosował metodę Newtona-Raphsona [17], w celu skorygowania wartości obliczonych pierwiastków.

Oznaczając przez x_0 przybliżoną wartość pierwiastka równania (23), można zapisać wartość poprawioną w formie

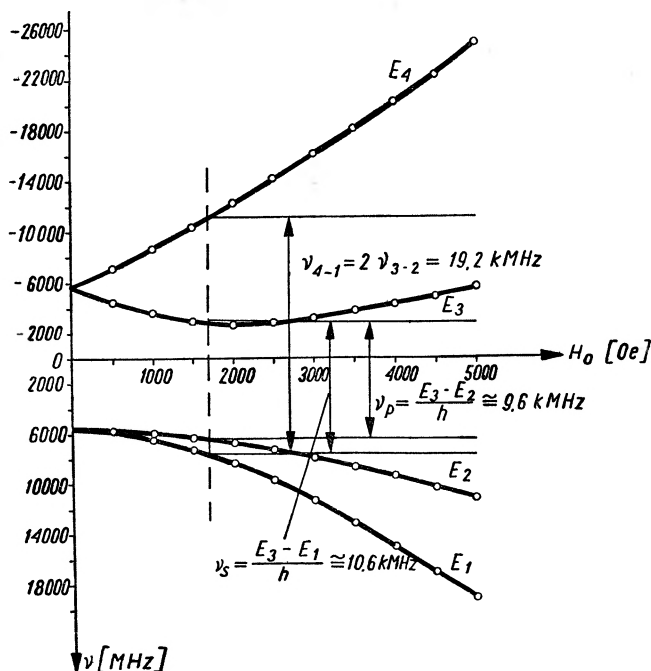
$$x = x_0 + \Delta x,$$

gdzie

$$\Delta x = -\frac{y(x_0)}{y'(x_0)}.$$

Następną dokładniejszą wartość pierwiastka równania (23) znajduje się traktując obliczoną wartość x jako przybliżenie, dla którego ponownie wyznacza się $\Delta x_1 = -y(x)/y'(x)$. W ten sposób postępuje się tak długo, aż uzyska się dostateczną dokładność obliczonych pierwiastków równania (23).

Wyniki obliczeń, przeprowadzonych przez autora metodami numerycznymi, przedstawia tablica III i wykres poziomów energetycznych na rysunku 4.



Rys. 4. Poziomy energetyczne jonów chromu Cr^{3+} , w funkcji natężenia pola magnetycznego dla kąta $\vartheta = 90^\circ$. Uwidoczniono przejścia kwantowe dla masera zbudowanego przez Aramsa [10], pracującego przy częstotliwości sygnału wyższej od częstotliwości pompowania. Wartości poszczególnych częstotliwości pracy masera, i oznaczenie poziomów energetycznych, pokazane na wykresie, są zgodne z danymi doświadczalnymi Aramsa

Tablica III

H_0 (Oe)	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000
ν_4 (MHz)	-7299	-8923	-10720	-12681	-14635	-16540	-20564	-24485
ν_3 (MHz)	-4420	-3596	-3104	-2820	-2915	-3234	-4238	-5143
ν_2 (MHz)	+5963	+6213	+6587	+7110	+7646	+8139	+9228	+10583
ν_1 (MHz)	+6190	+6704	+7385	+8329	+9617	+11575	+14642	+19088

IV. Zakończenie

Projektowanie punktu pracy masera jest, oczywiście, tylko częścią ogólnego projektu masera, w skład którego wchodzi jeszcze zagadnienia następujące:

a) projekt rezonatora wnekowego lub układu spowalniającego, w którym umieszczony jest kryształ paramagnetyczny,

b) projekt generatora mocy pompującej, wraz ze stabilizowanym zasilaczem,

e) projekt układu detekcyjnego
i inne projekty urządzeń pomocniczych.

Masery lub wzmacniacze kwantowe są wykorzystywane ze względu na duży koszt ich wykonania tylko tam, gdzie nakłady finansowe i wysiłki konstrukcyjne zostają zrównoważone możliwością uzyskania cennych informacji, która dla konwencjonalnych urządzeń elektronicznych, ze względu na ich wysoką temperaturę szumów własnych, nie istnieje.

Do dziedzin stosujących z powodzeniem w chwili obecnej masery, jako wstępne stopnie wzmacniaczy, należą: radioastronomia, radiospektroskopia i dalekosiężna radiolokacja.

Ogromny rozwój badań prowadzonych nad zagadnieniami dotyczącymi wzmacniaczy kwantowych na całym świecie i coraz lepsze parametry eksploatacyjne budowanych maserów pozwalają przewidywać dalszy, szybki rozwój kwantowej metody wzmacniania sygnałów elektromagnetycznych.

Autor wyraża serdeczne podziękowanie Pani doc. dr K. Leibler za cenne uwagi i owocną dyskusję przy pisaniu niniejszego artykułu.

Literatura

- [1] J. R. Singer, *Masers* New York, John Wiley and Sons Inc. 1959.
- [2] A. A. Vuylsteke, *Elements of maser theory*, D. Van Nostrand Company, Inc. New York 1960.
- [3] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **95**, 284 (1954); *Phys. Rev.*, **99**, 1264 (1955)
A. Bajorek, *Postępy Fizyki*, **12**, 335 (1961).
- [4] C. A. Altszuler, B. M. Kozyrev, *Elektronnyj Paramagnitnyj Rezonans*, Moskwa „Fizmatgiz“ 1961.
- [5] G. S. Bogle, *PIRE*, **49**, 573 (1961).
- [6] N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 324 (1956).
- [7] J. E. Geusic, *Phys. Rev.*, t. 118, nr 1 (1960).
- [8] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman, *Phys. Rev.*, **114**, 445 (1959).
- [9] G. Feher, H. E. Scovil, *Phys. Rev.*, **105**, 760 (1957).
- [10] F. R. Arams, *IRE Transactions MTT*, **9** (1961).
- [11] D. Błochincew, *Podstawy mechaniki kwantowej*, PWN, 1954.
- [12] Landau, Lifszyc, *Mechanika kwantowa*, PWN, 1958.
- [13] K. D. Bowers, J. Oven, *Reports of Progress in Phys.*, **18**, 304 (1955).
- [14] J. E. Geusic, *Phys. Rev.*, **102**, 1252 (1956).
- [15] A. Mostowski, M. Stark, *Elementy algebry wyższej*, PWN, 1958.
- [16] C. Kikuchi, G. Makhov, J. Lambe, R. Terhune, *Phys. Rev.*, **109**, 1399 (1958).
- [17] H. Margenau, G. M. Murphy, *Matematyka w fizyce i chemii*, PWN, 1956.

Alfons Kawski, Maria Korba

Katedra Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej
Gdańsk

Związek między widmami absorpcji i luminescencji złożonych drobin

Zwierciadlana symetria pasm absorpcji i luminescencji drobin złożonych została odkryta przez Nicholasa i Merrita [1] oraz przez Lewszina [2]. Blochincew [3], Förster [4] a następnie Stiepanow [5] wykazali, że w większości prac, poświęconych badaniom zwierciadlanej symetrii widm absorpcji i emisji, nieprawidłowo opracowuje się wyniki doświadczalne, co prowadzi bardzo często do mylnych wniosków. Okazuje się, że w widmach absorpcji na osi rzędnych należy odkladać $\frac{\kappa_{\nu}}{\nu_{\text{abs}}}$, zamiast κ_{ν} , a w widmach

luminescencji $\frac{W_{\nu}^{\text{lum}}}{\nu_{\text{lum}}^4}$ zamiast $\frac{W_{\nu}^{\text{lum}}}{\nu_{\text{lum}}}$ (κ_{ν} — współczynnik absorpcji, W_{ν}^{lum} — moc

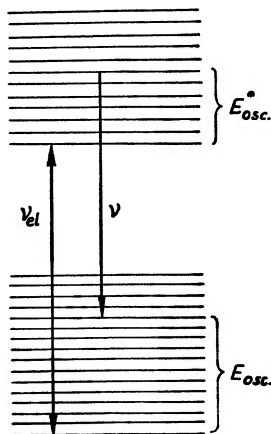
luminescencji). W takim przypadku symetria widm odpowiada symetrii macierzowych elementów momentów dipolowych elektronowo-oseylacyjnych przejść. Prosta analiza wyników doświadczalnych mogła dać dobre wyniki tylko w tym przypadku, gdy ν_{abs} lub ν_{lum}^3 nieznacznie zmieniało się w przedziałach pasma absorpcji lub emisji, co zachodzi na przykład dla chlorofilu, którego pasma absorpcji i luminescencji są bardzo wąskie. Dla rodaminy 6G mnożnik ν_{lum}^3 zmienia się w przedziałach szerokości połówkowej pasma emisji o około 10% [5]. Ponieważ zmiana ta jest niewielka, dlatego też Lewszinowi [2] udało się stwierdzić symetrię zwierciadlaną widm absorpcji i emisji. Ścisła symetria zwierciadlana widm absorpcji i luminescencji jest obserwowana tylko w nielicznych przypadkach [5], [6]. Widma absorpcji i luminescencji licznych złożonych drobin są ze sobą związane według Stiepanowa [8], [9], [10] uniwersalnym związkiem (wzór 7), pozwalającym obliczyć kształt widma luminescencji, gdy znany jest kształt długofalowego pasma absorpcji i odwrotnie.

W niniejszym artykule zajmiemy się właśnie zagadnieniem związku między widmami absorpcji i luminescencji złożonych drobin.

W przypadku fluorescencji roztworów złożonych drobin, w czasie przebywania drobin w elektronowym stanie wzbudzenia, ustala się statystyczna równowaga centrum luminezującego z otaczającym środowiskiem [7] i odpowiednio równomierny rozkład na oseylnacyjnych poziomach energii [8] (warunek a). Założenie to wprowadzono już znacznie wcześniej, celem wyjaśnienia

niezależności wydajności kwantowej i widm luminescencji od częstości wzbudającego światła przy wzbudzeniu stoksowskim. Ponadto Stiepanow [8], [9], [10] założył, że nie zachodzą przejścia między oscylacyjnymi poziomami podstawowego stanu elektronowego (warunek b).

Ponieważ wyprowadzenie równania Stiepanowa [9], [10], dotyczącego związku widm absorpcji i luminescencji, jest bardzo krótkie, celowym jest więc jego przytoczenie. Na rys. 1. przedstawiono schemat poziomów: u dołu mamy poziomy oscylacyjne podstawowego stanu elektronowego, u góry poziomy oscylacyjne wzbudzonego stanu elektronowego. Moc promieniowania



Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych

(zrównoważonego i niezrównoważonego) o częstości ν określona jest w ogólnym przypadku następującym równaniem [11]:

$$W_\nu = h\nu \int n^*(E_{osc}^*) A(E_{osc}^*, \nu) dE_{osc}^*, \quad (1)$$

gdzie $n^*(E_{osc}^*)$ — oznacza liczbę wzbudzonych drobin, przypadającą na jednostkowy przedział energii oscylacyjnej, $A(E_{osc}^*, \nu)$ — współczynnik Einsteina, określający prawdopodobieństwo samorzutnego przejścia z poziomu oscylacyjnego E_{osc}^* wzbudzonego stanu elektronowego na oscylacyjny poziom $E_{osc} = E_{osc}^* - h\nu + h\nu_{el}$ podstawowego stanu elektronowego.

Ponieważ wymuszona emisja w widzialnej części widma jest wyjątkowo mała, więc nie uwzględnia się jej. Całkowanie w równaniu (1) przeprowadza się po wszystkich wartościach energii oscylacyjnej stanu wzbudzonego. W przypadku ustalenia się w rozpatrywanym układzie całkowitej równowagi termodynamicznej, zgodnie z równaniem Boltzmanna, mamy

$$n^*(E_{osc}^*) = C(T) n g^*(E_{osc}^*) \exp\left(-\frac{h\nu_{el} + E_{osc}^*}{kT}\right), \quad (2)$$

przy czym n jest ogólną liczbą drobin, $g^*(E_{osc}^*)$ — wagą statystyczną oscylacyjnych poziomów wzbudzonego stanu elektronowego, $h\nu_{el} + E_{osc}^*$ — całkowitą energią poziomu oscylacyjnego E_{osc}^* wzbudzonego stanu.

Na podstawie (1) i (2) otrzymamy na moc emisji termicznej wyrażenie

$$W_{\nu}^{\text{em.term.}} = h\nu C(T)n \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{el}}}{kT}\right) \int g^*(E_{\text{osc}}^*) A(E_{\text{osc}}^*, \nu) \exp\left(-\frac{E_{\text{osc}}^*}{kT}\right) dE_{\text{osc}}^*. \quad (3)$$

Zgodnie z podanym wyżej założeniem przed aktem emisji ustala się równomierny rozkład wzbudzonych centrów luminezujących na oscylacyjnych poziomach stanu wzbudzonego:

$$n^*(E_{\text{osc}}^*) = C^*(T)n^*g^*(E_{\text{osc}}^*) \exp\left(-\frac{E_{\text{osc}}^*}{kT}\right), \quad (4)$$

gdzie n^* — liczba wzbudzonych drobin zależna od właściwości wzbudzenia (natężenia padającego światła, temperatury i właściwości samej drobin). Podstawiając (4) do (1) otrzymamy na moc luminescencji

$$W_{\nu}^{\text{lum}} = h\nu C^*(T)n^*(T, \text{war.wzbudz.}) \int g^*(E_{\text{osc}}^*) A(E_{\text{osc}}^*, \nu) \exp\left(-\frac{E_{\text{osc}}^*}{kT}\right) dE_{\text{osc}}^*. \quad (5)$$

Porównując (3) i (5) oraz wykorzystując prawo Kirchhoffa

$$W_{\nu}^{\text{em.term.}} = U_{\nu} \cdot u_{\nu} \quad (6)$$

(U_{ν} — zdolność absorpcji, u_{ν} — gęstość zrównoważonego promieniowania) otrzymamy, że kontur pasma fluorescencji złożonych drobin W_{ν}^{lum} związany jest z konturem długofalowego pasma absorpcji U_{ν} , następującą prostą zależnością

$$W_{\nu}^{\text{lum}} = DW_{\nu}^{\text{em.term.}} = d \cdot U_{\nu} \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \approx d \cdot U_{\nu} \cdot \nu^3 e^{-h\nu/kT}, \quad (7)$$

przy czym współczynniki proporcjonalności D i d zależą tylko od temperatury i warunków wzbudzenia, nie zależą zaś od ν .

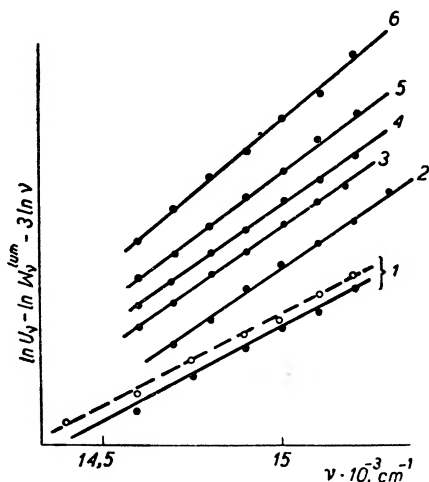
Zgodnie z wzorem (7), znając z doświadczenia kontur pasma absorpcji łatwo jest wyznaczyć kontur pasma luminescencji. Ponadto zależność (7) pozwala obserwować zachowanie się praw symetrii zwierciadlanej i określać częstość czysto elektronowego przejścia, bez potrzeby dokonywania pomiarów widma luminescencji. Niekiedy trudno jest zmierzyć kontur pasma absorpcji. W takim przypadku wykonuje się staranne pomiary konturu pasma emisji.

Pierwsze próby sprawdzenia zależności (7) przeprowadziła Kazaczenko [12]. Alencew [13] celem doświadczalnego sprawdzenia równania (7), przedstawił je w postaci

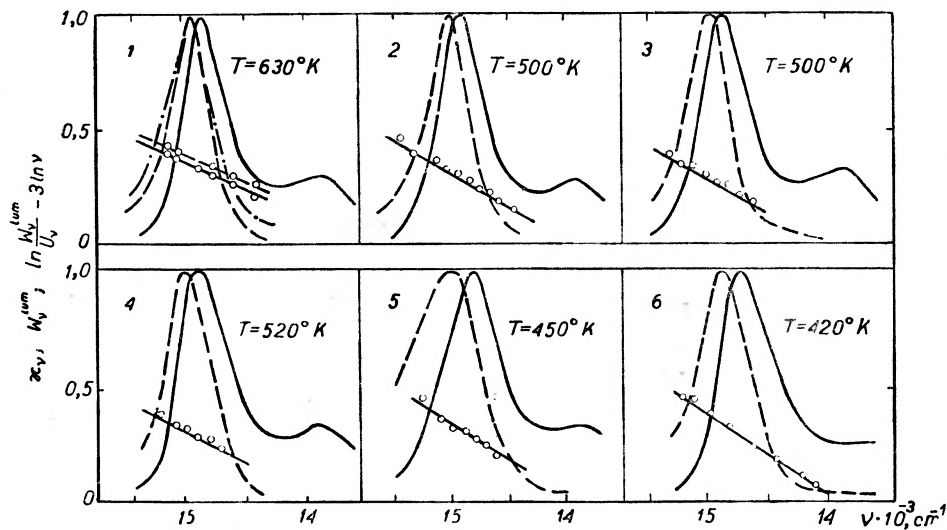
$$\ln \frac{U_{\nu}}{W_{\nu}^{\text{lum}}} + 3 \ln \nu = \frac{h\nu}{kT} + \text{const} \quad (8)$$

i skorzystał z szeregu danych doświadczalnych innych autorów. Odkładając na wykresie lewą część równania (8) jako funkcję częstości, Alencew stwierdził, że doświadczalne punkty zupełnie zadowalająco układają się wzdłuż prostej. Jednakże wartości temperatur T^* , określone z nachylenia prostych, są wyższe od rzeczywistej temperatury T środowiska. Alencew [13] wnioskuje,

że rozkład energii między fluoryzującą drobiną i drobinami rozpuszczalnika jest względnie powolny i dlatego, w czasie przebywania drobin fluoryzujących w stanie wzbudzonym, drobinny przekazują tylko część energii cieplnej uzyskanej podczas wzbudzenia. W związku z tym wzbudzone drobinny powinny charakteryzować bardzo duża średnia temperatura. Na rys. 2 i 3 przedstawiono



Rys. 2. Doświadczalne sprawdzenie zależności (8) (wg pracy [14])
Feofityna a: 1 — w izobutanolu ($T^* = 620^\circ\text{K}$); 2 — w metanolu ($T^* = 520^\circ\text{K}$); 3 — w etanolu ($T^* = 500^\circ\text{K}$); 4 — w alkoholu izoamylowym ($T^* = 500^\circ\text{K}$)
Chlorofil: 5 — chlorofil b w etanolu ($T^* = 450^\circ\text{K}$); 6 — chlorofil a w etanolu ($T^* = 420^\circ\text{K}$)

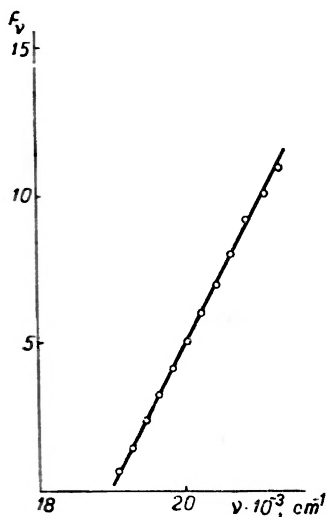


Rys. 3. Widma absorpcji (linia przerywana) i luminescencji (linia ciągła) i proste $\ln \frac{W_v^{lum}}{U_v}$

— $3 \ln \nu$ dla każdego widma (wg pracy [15])
Feofityna a: 1 — w izobutanolu; 2 — w etanolu; 3 — w alkoholu izoamylowym; 4 — w metanolu
Chlorofil: 5 — chlorofil b w etanolu; 6 — chlorofil a w etanolu

wyniki doświadczalne z uwzględnieniem reabsorpcji, otrzymane przez Krawcowa [14], [15] dla chlorofilu i feofityny. Jak widać z rys. 2 i 3 temperatura T^* , wyliczona z nachylenia prostych (równanie 8), w niektórych przypadkach osiąga nawet 630°K .

Alencew i Pachomiczewa [16] przeprowadzili dokładne pomiary w bardzo szerokim przedziale częstości dla fluoresceiny w wodzie (+1% wagowo



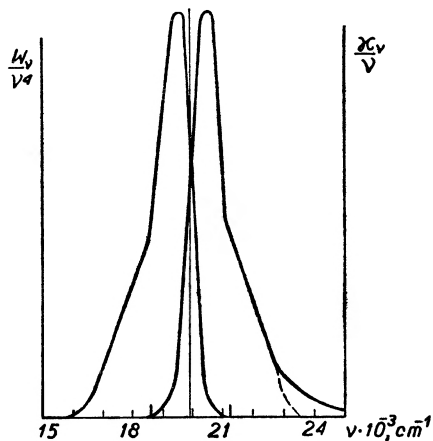
Rys. 4. Zależność $F_v = 3 \ln \nu - \ln \frac{W_v^{\text{lum}}}{U_v}$ od $\tilde{\nu}$ dla fluoresceiny ($C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$) w wodzie (+1% wagowo NaOH), $T^* = 305^\circ\text{K}$, $T = 297^\circ\text{K}$ (wg pracy [16])

NaOH) o stężeniu fluoresceiny $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Otrzymane przez nich wyniki pokazane są na rys. 4. Jak widać, zależność

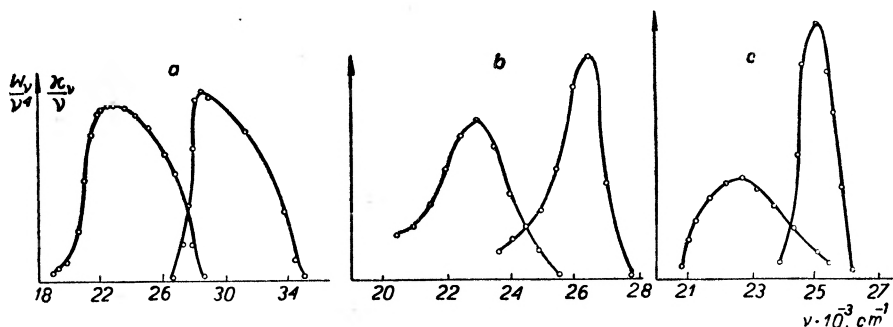
$$F_v = 3 \ln \nu - \ln \frac{W_v^{\text{lum}}}{U_v} \quad (9)$$

przedstawia linię prostą. Wyznaczona temperatura T^* z nachylenia prostej wynosi 305°K i dobrze zgadza się z temperaturą doświadczenia $T = 297^\circ\text{K}$. W tym przypadku między aktem absorpcji i aktem emisji światła ustala się równomierny rozkład energii oscylacyjnej na poszczególne oscylacyjne stopnie swobody wzbudzonej drobin, jak również między wzbudzoną drobiną i drobinami rozpuszczalnika. Celem stwierdzenia, czy rozkłady drobin na oscylacyjnych poziomach podstawowego i wzbudzonego stanu elektronowego są podobne, Alencew i Pachomiczewa [16] zbadali widma absorpcji i emisji dla tego samego roztworu fluoresceiny. Na podstawie rys. 5 wynika, że dla fluoresceiny w wodzie istnieje symetria zwierciadlana, co oznacza, że rzeczywiście rozkłady drobin na oscylacyjnych poziomach w górnym i dolnym stanach elektronowych są jednakowe.

Doświadczalne sprawdzenie zależności (7) dokonane w pracach [10], [15], [16] wykazało więc, że wartości temperatur T^* , określone zgodnie z równaniem (8), są rzędu temperatur, w których wykonywane były doświadczenia, a w niektórych przypadkach znacznie je przewyższają [15]. Jak już wyżej zaznaczono, fakt ten ($T^* > T$) wyjaśniony został brakiem całkowitej równowagi



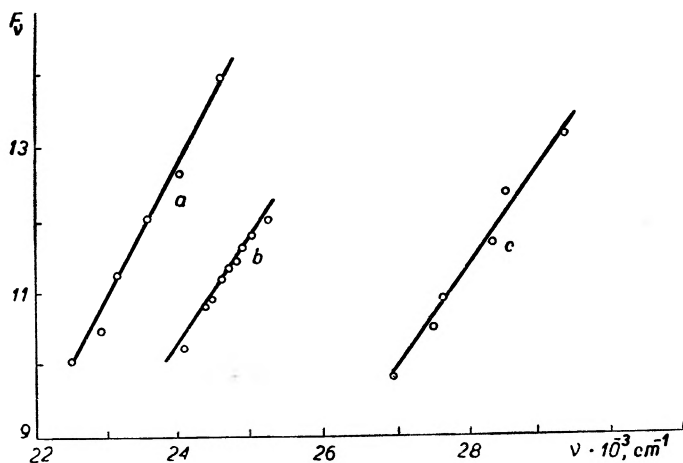
Rys. 5. Widma luminescencji i absorpcji roztworu fluoresceiny w wodzie (+1% wagowo NaOH) o stężeniu $C = 5 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, $\nu_{el} = 19,9 \cdot 10^3$ cm⁻¹ (wg pracy [16])



Rys. 6. Widma absorpcji i luminescencji w temperaturze pokojowej: *a* — m-fenylenodwuamina, *b* — kwas brotydynamowy, *c* — kwas adyptynowy (wg pracy [17])

między stopniami swobody wzbudzonej drobiną a drobinami rozpuszczalnika. W związku z tym Rjasanowa, Fadejewa i Pawlina [17] przeprowadziły doświadczalne sprawdzenie zależności (8) dla niektórych związków organicznych w stanie krystalicznym. Cienką warstwę substancji nanoszono na płytę krystaliczną metodą sublimacji lub też cienką warstwę krystalicznego proszku ścisłano między dwiema płytkami kwarcowymi. Widma luminescencji i absorpcji związków: m-fenylenodwuamina, kwas brotydynamowy, kwas adyptynowy, przedstawia rys. 6. Widzimy, że dla wszystkich związków obserwuje się częściowe pokrywanie widm luminescencji i absorpcji, przy czym jednak widma

są niesymetryczne. Na podstawie rys. 7 widać, że dla przebadanych związków organicznych, doświadczalne punkty leżą na prostej zgodnie z zależnością (9). Jednakże i w tym przypadku wartości temperatur T^* , otrzymane z nachylenia prostych, są wyższe od temperatury doświadczenia T . Zatem duża rozbieżność wartości T^* i T dla obserwowanych związków nie może być wyjaśniona ani wpływem drobin rozpuszczalnika na wzbudzone drobinę substancji luminescującej w krótkotrwałym procesie rozdzielenia energii pomiędzy oscylacyjne stopnie



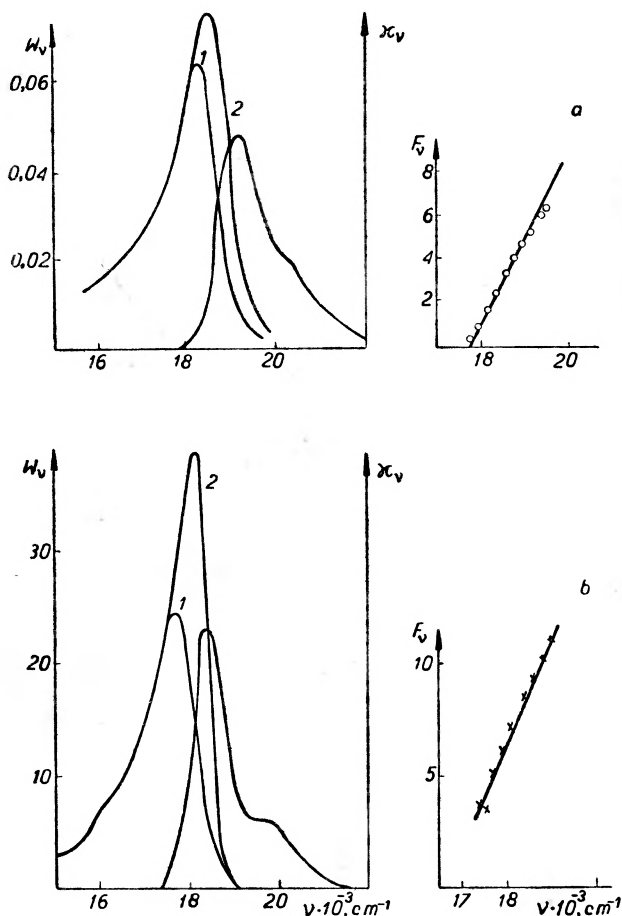
Rys. 7. Zależność $F_v = 3 \ln \nu - \ln \frac{W_v^{\text{lum}}}{U_v}$ od $\tilde{\nu}$ (wg pracy [17]),

a — kwas brozydnowy ($T^* = 345^\circ \text{K}$); *b* — kwas adypinowy ($T^* = 366^\circ \text{K}$); *c* — m-fenyleno-dwuamina ($T^* = 388^\circ \text{K}$)

swobody, ani rodzajem rozpuszczalnika. Przypuszczenie, że wzbudzone drobinę w roztworach nie dochodzą do równowagi cieplnej ze środowiskiem, jest więc mało prawdopodobne.

Alencew i Pachomiczewa [18] sugerują, że w tych przypadkach, kiedy otrzymuje się duże różnice między T^* i T , mamy do czynienia nie z jednorodnym roztworem, lecz z mieszaniną drobin nieznacznie różniących się pod względem właściwości optycznych. Dla wodnego roztworu erytrozyny, gdy widma absorpcji i luminescencji są bardzo szerokie, różnica między T^* i T jest duża ($T^* = 380^\circ \text{K}$, $T = 293^\circ \text{K}$), natomiast dla erytrozyny w acetonie, gdy widma są bardzo wąskie, temperatura wyznaczona zgodnie ze wzorem (8) dobrze zgadzała się z temperaturą doświadczenia ($T^* = 305^\circ \text{K}$, $T = 293^\circ \text{K}$) (rys. 8). Na rys. 9. widzimy, że dodanie dodatkowej nieaktywnej absorpcji lub dodatkowej luminescencji (widma II na rys. 9a i b) prowadzi do zniekształcenia obserwowanych widm (krzywe punktowe III), co powoduje mniejsze nachylenie prostej F_v w funkcji częstości ν (proste 2 w porównaniu z 1) i zgodnie z (8) wyliczona wartość T^* okazuje się większa od wartości T doświadczenia.

Bardzo ciekawe wyniki otrzymali Alenczew i Pachomiczewska [18] także dla roztworów fluoresceiny przy różnych pH (rys. 10). Jak widać na podstawie rys. 10 w przypadku roztworów fluoresceiny w kwasie siarkowym (rys. 10a) i w 1% wodnym roztworze NaOH (rys. 10c), gdy mamy do czynienia z dro-

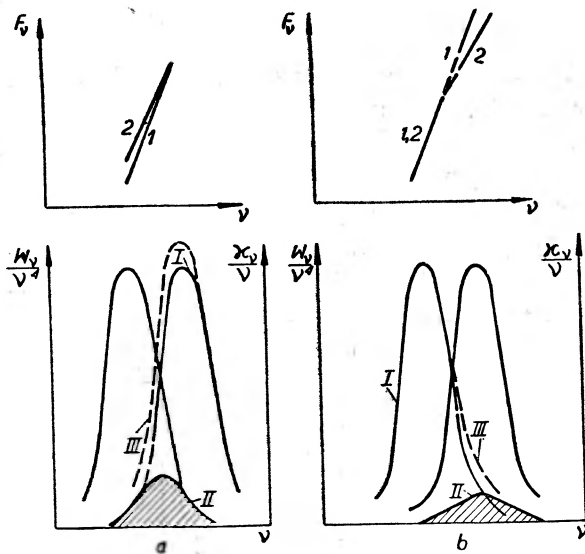


Rys. 8. Widma luminescencji i absorpcji oraz zależność F_v od ν (wzór (9)) roztworów erytrozyny
 a — w wodzie ($T = 293^\circ\text{K}$, $T^* = 380^\circ\text{K}$); b — w acetonie ($T = 293^\circ\text{K}$, $T^* = 305^\circ\text{K}$);
 1 — bez uwzględnienia reabsorpcji; 2 — z uwzględnieniem reabsorpcji (wg pracy [18])

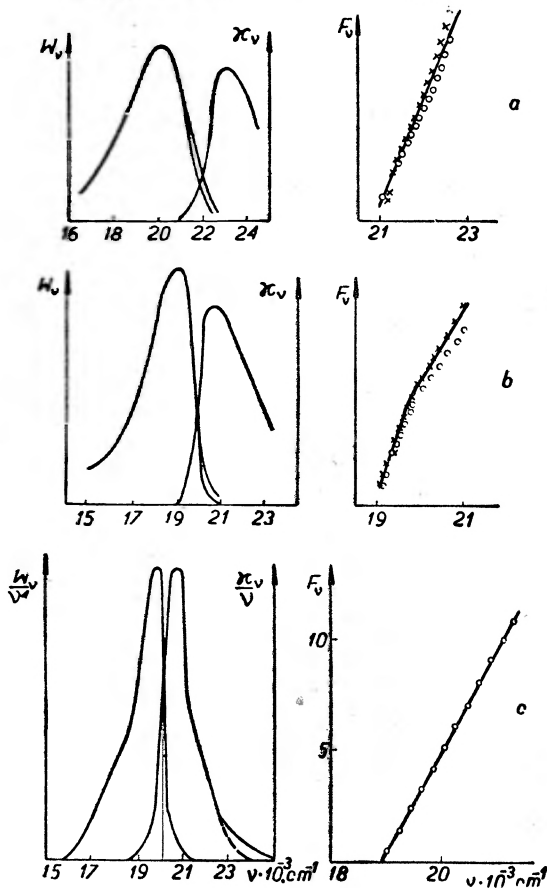
binami jednego tylko rodzaju, T^* jest równe T , natomiast gdy można założyć niejednorodny skład drobin (rys. 10b) obserwuje się T^* znacznie większe od T . A więc ostatecznie należy stwierdzić, że odchylenie T^* od T świadczy o niejednorodnym składzie badanego związku lumineszującego.

Na koniec warto także wspomnieć o pracy [19], [20] dotyczącej modyfikacji wzoru Stiepanowa (7). Ketskéméty i współpracownicy [20] w oparciu o następujące założenia:

- 1) roztwór zawiera tylko jeden rodzaj drobin fluoryzujących,



Rys. 9. Wpływ dodatkowej nieaktywnej absorpcji (a) i dodatkowej luminescencji (b) na nachylenie krzywej F_v (wg pracy [18])

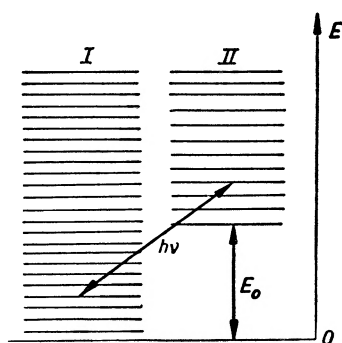


Rys. 10. Widma absorpcji i luminescencji roztworów fluoresceiny:
 a — w kwasie siarkowym ($T = 293^\circ\text{K}$, $T^* = 308^\circ\text{K}$); b — w wodzie ($T = 293^\circ\text{K}$, $T^* = 400^\circ\text{K}$);
 c — w 1% NaOH roztworze wodnym ($T = 293^\circ\text{K}$, $T^* = 305^\circ\text{K}$) (wg pracy [18])

2) roztwór jest optycznie izotropowy i światło absorbowane przez roztwór podlega prawu Lamberta-Bouguera,

3) absorpcja w obszarze badanego widma spowodowana jest całkowicie przez drobiny luminezujące roztworu,

4) fluorescencję roztworu tłumaczy się przy pomocy schematu termów Stiepanowa (rys. 11). (Przejścia związane z absorpcją I→II są ze względu na wzbudzenie nieaktywne, natomiast akty emisji fluorescencji odpowiadają przejściom związanym z emisją II→I),



Rys. 11. Schemat termów Stiepanowa

5) emisję wymuszoną roztworu pomija się w obszarze widzialnym widma,
6) tylko bezpośrednie przejścia drobin ze stanu podstawowego do wzbudzonego są wynikiem wzbudzenia roztworu,

7) przejścia związane z emisją fluorescencji są spowodowane spontanicznymi przejściami ze stanu wzbudzonego do podstawowego,

8) w przypadku stacjonarnego wzbudzenia, drobiny w stanie wzbudzonym są rozłożone na podpoziomy zgodnie z funkcją rozkładu równowagi odpowiadającej temperaturze T ,

wyprowadzili następujący wzór na związek widm absorpcji i emisji z kwantową wydajnością w zależności od długości fali światła wzbudzającego

$$\frac{W_{\nu}^{\text{lum}}}{U_{\nu}} = D \cdot \eta^*(\nu) n^2(\nu) \nu^3 e^{-h\nu/kT}, \quad (10)$$

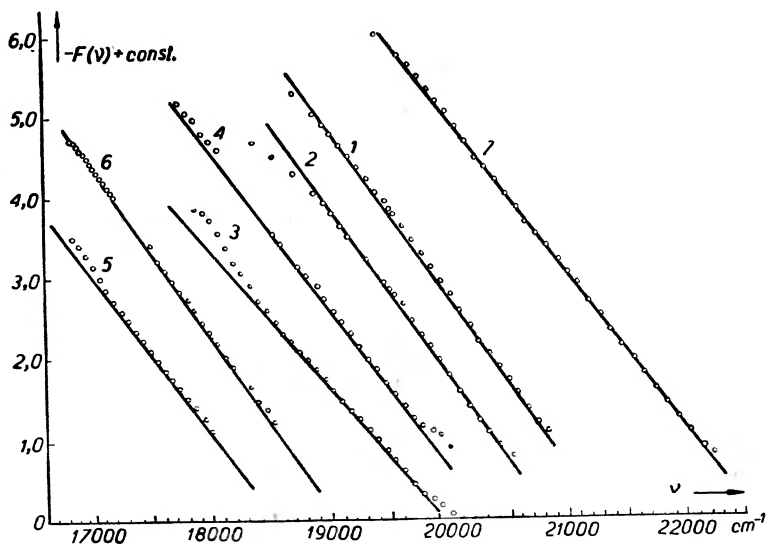
gdzie D — stała niezależna od częstości ν , $n(\nu)$ — współczynnik załamania roztworu, $\eta^*(\nu)$ — względna wydajność kwantowa fluorescencji roztworu. W przypadku gdy $n(\nu) \equiv \text{const}$ i $\eta^*(\nu) \equiv \text{const}$, otrzymuje się równanie (7).

Już Stiepanow [21] przypuszczał, że spadek wydajności kwantowej roztworów ze wzrostem długości fali wzbudzającej należy tłumaczyć optycznymi przejściami pomiędzy podpoziomami stanu podstawowego, tzn., że nie jest spełniony warunek Stiepanowa b . W przypadku roztworów dwu- lub więcej-składnikowych, równanie (10) nie jest spełnione. Jednakże odchylenie od założenia 3), to znaczy obecność niefluoryzujących, ale absorbujących obcych

drobin, jak dimery w roztworze, nie wpływa na słuszność wzoru (10) tak długo, jak długo spełnione jest założenie 4) i o ile $\eta(\nu)$ oznacza wydajność roztworu a nie fluoryzujących drobin¹.

Funkcja $\eta^*(\nu)$ różni się od bezwzględnej wydajności kwantowej $\eta(\nu)$ roztworu tylko stałym czynnikiem. Bezwzględna wydajność kwantowa wyraża się następującym wzorem [20]

$$\eta(\nu) = \text{const} \frac{W_\nu^{\text{lum}} \cdot n(\nu)}{U_\nu \cdot u_\nu} = \text{const} \frac{W_\nu^{\text{lum}}}{W_\nu^{\text{em.term.}}} \quad (11)$$



Rys. 12. Zależność F_ν od $\tilde{\nu}$ (wg pracy [20])

- 1 — fluoresceina w wodzie (+NaOH, 0,03 g/g) $C = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 436 \text{ m}\mu$, $T^* = 296^\circ \text{K}$,
- 2 — fluoresceina w wodzie (+NaOH, 0,03 g/g) $C = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 460 \text{ m}\mu$; $T^* = 297^\circ \text{K}$,
- 3 — eozyrna ($1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) w 80% obj. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20\%$ obj. H_2O i $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 436 \text{ m}\mu$, $T^* = 367^\circ \text{K}$,
- 4 — eozyrna w takim samym rozpuszczalniku i o tym samym stężeniu jak pod 3, lecz $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 546 \text{ m}\mu$, $T^* = 318^\circ \text{K}$,
- 5 — rodamina B ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) w $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl, $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 546 \text{ m}\mu$, $T^* = 316^\circ \text{K}$,
- 6 — rodamina B jak pod 5, lecz $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 578 \text{ m}\mu$, $T^* = 295^\circ \text{K}$,
- 7 — trypaflawina w $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\lambda_{\text{wzbudz.}} = 436 \text{ m}\mu$, $T^* = 321^\circ \text{K}$, przy czym temperatura doświadczenia była dla wszystkich barwników jednakowa i wynosiła $T = 298^\circ \text{K}$

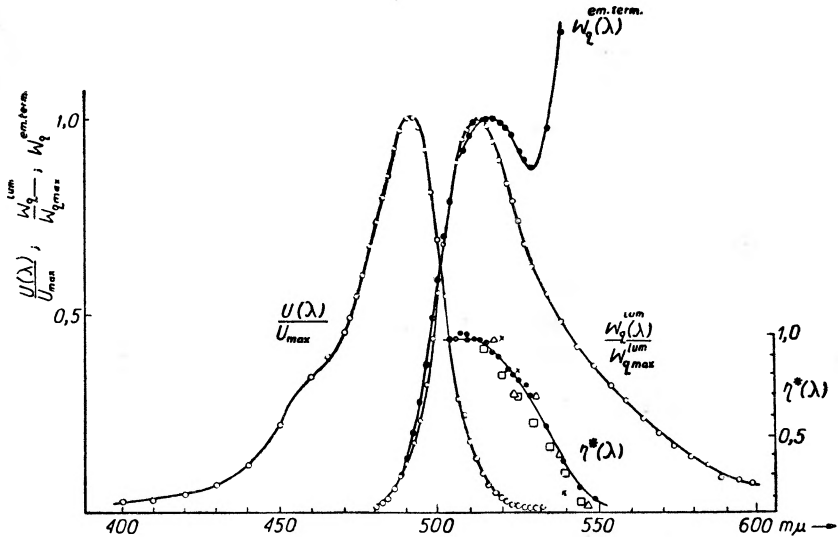
Na rys. 12 przedstawiono wyniki pomiarów Ketskeméty'ego i współpracowników [19] dla kilku barwników. Jak widać, zgodność wyników doświadczalnych z wyrażeniem (7) lub (10) jest dobra. Jednakże temperatury wyzna-

¹ Spadek $\eta(\nu)$ ze zmniejszeniem się częstości wzbudzającego światła, na podstawie Förstera [4] i Jabłońskiego [22], spowodowany jest niezdolnymi do fluoryzowania dimerami, które występują także w rozcieńczonych roztworach. Maksimum absorpcji dimerów leży po stronie krótkofalowej maksimum absorpcji monomerów. Ponieważ jednak pasmo dimerowe jest znacznie szersze, więc długofalowa granica dimerów leży także po długofalowej stronie drobin pojedynczych. Takie wyjaśnienie zgadza się dobrze z obserwacjami Jabłońskiego [23], zgodnie z którymi w znacznie stężonych roztworach spadek wydajności fluorescencji jest bardziej wyraźny aniżeli w roztworach rozcieńczonych.

czony z nachylenia prostych opisanych równaniem (10), podobnie jak to zaobserwowali już przedtem inni badacze, w niektórych przypadkach są równe temperaturom doświadczenia, w innych natomiast przypadkach dużo większe. Celem sprawdzenia równania (10) zastosowano poza tym jeszcze inną bardziej czułą metodę. Gdy T^* jest w przybliżeniu równe T , wówczas rozkład kwantowy promieniowania cieplnego roztworu, tzn. funkcja

$$W_q^{\text{em.term.}}(\lambda) = D' \cdot U(\lambda) \lambda^{-4} e^{-hc/kT\lambda} \quad (12)$$

dla pewnej wartości stałej D' , niezależnej od długości fali, powinna na podstawie równania (1) odpowiadać $W_q^{\text{lum}}(\lambda)$. Skoro natomiast zamiast (1) słuszne jest



Rys. 13. Widma absorpcji i luminescencji promieniowania temperaturowego roztworu fluoresceiny (prosta 1 na rys. 12) oraz przebieg funkcji wydajności $\eta^*(\nu)$. Oznaczenia dla $\eta^*(\nu)$:

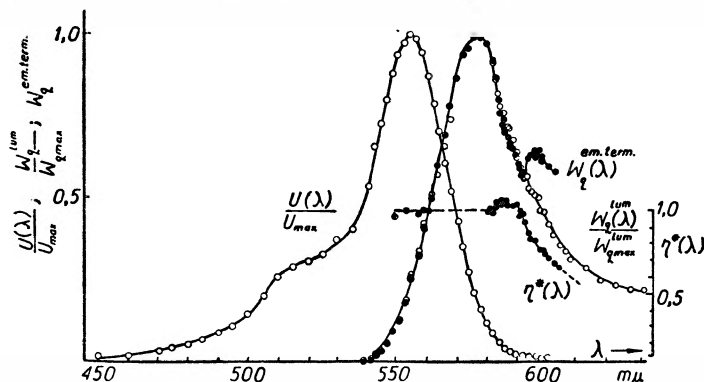
- — obliczone wartości,
- △ — punkty zmierzone przez Wawilowa,
- × — punkty zmierzone przez Jabłońskiego,
- — punkty zmierzone przez Tumermanna (wg pracy [20])

równanie (10), wówczas iloraz z $W_q^{\text{lum}}(\lambda)$ i $W_q^{\text{em.term.}}(\lambda)$ nie jest stały, lecz proporcjonalny do wydajności $\eta(\lambda)$. Na podstawie badań Ketskeméty'ego i współpracowników [19], [20], $T^* \approx T$, dla fluoresceiny (proste 1 i 2 na rys. 12) i rodaminy B (prosta 6 na rys. 12). Na rys. 13 i 14 przedstawiono funkcję $W_q^{\text{em.term.}}(\lambda)$ dla przypadków 1 i 2 (z rys. 12) wraz z widmami absorpcji i emisji w odpowiednich jednostkach. Stąd wynika, że $W_q^{\text{em.term.}}(\lambda)$ w obszarze pomiędzy maksimumami absorpcji i emisji odpowiada $W_q^{\text{lum}}(\lambda)$, po stronie długofalowej maksimum emisji natomiast silnie odbiega od $W_q^{\text{lum}}(\lambda)$. Na rys. 13 i 14 przedstawiono także

ilorazy $\frac{W_q^{\text{lum}}(\lambda)}{W_q^{\text{em.term.}}(\lambda)}$, które zgodnie z równaniem (10) oznaczono przez $\eta^*(\lambda)$.

Jak widać, przebieg obliczonej funkcji $\eta^*(\lambda)$ w obu przypadkach zgodny jest z prawem Wawilowa i dobrze zgadza się dla fluoresceiny (rys. 13) z pomiarami Wawilowa [24], Jabłońskiego [23] i Tumermana [25].

A więc uniwersalny związek Stiepanowa dla widm absorpcji i emisji złożonych drobin pozwala nie tylko obserwować zachowanie się praw symetrii zwierciadlanej i określać częstość elektronowego przejścia na podstawie zna-



Rys. 14. Widma absorpcji i luminescencji, widmo promieniowania temperaturowego roztworu rodaminy B oraz przebieg funkcji wydajności $\eta^*(\nu)$ (prosta 6 z rys. 12) (wg pracy [20])

jomości widm absorpcji, lecz także pozwala obliczyć, w przypadku gdy efektywna temperatura drobin T^* odpowiada prawdziwej temperaturze T (doświadczenia), wydajność kwantową jako funkcję długości fali światła wzbudzającego.

Literatura

- [1] E. L. Nichols, E. Merrit, Phys. Rev., **30**, 328 (1910).
- [2] W. L. Lewszin, Z. Phys., **72**, 368 (1931).
- [3] D. Błochincew, Ż. eksper. teor. Fiz., **9**, 452 (1939).
- [4] Th. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951).
- [5] L. P. Kazaczenko, B. I. Stiepanow, Optika i Spekt., **2**, 339 (1957).
- [6] A. Kawski, B. Polacka, Z. Naturforsch. **17a**, 352 (1962).
- [7] A. Jabłoński, Z. Phys., **73**, 460 (1931).
- [8] B. I. Stiepanow, Dokł. AN SSSR, **112**, 839 (1957).
- [9] B. I. Stiepanow, Izv. AN SSSR, ser. fiz., **22**, 1034 (1958).
- [10] B. I. Stiepanow, Izv. AN SSSR, ser. fiz., **22**, 1367 (1958).
- [11] B. I. Stiepanow, *Luminescencja złożonych molekul*, Mińsk (1955).
- [12] L. P. Kazaczenko, Ucz. zap. BGU, wyp. 41, ser. fiz., 151 (1958).
- [13] M. N. Alencew, Optika i Spekt., **4**, 690 (1958).
- [14] L. A. Krawcow, Inż. fiz. Żurnal, **1**, (1958).
- [15] L. A. Krawcow, Izv. AN SSSR, ser. fiz., **23**, 78 (1959).
- [16] M. N. Alencew, L. A. Pachomiczewa, Izv. AN SSSR, ser. fiz., **22**, 1377 (1958).

- [17] E. F. Rjasanowa, M. S. Fadejewa, T. S. Pawlina, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **24**, 769 (1960).
- [18] M. N. Alencew, L. A. Pachomiczewa, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **24**, 734 (1960).
- [19] I. Ketskemény, J. Dombi, R. Horvai, *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **12**, 263 (1960).
- [20] I. Ketskemény, J. Dombi, R. Horvai, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **8**, 342 (1961).
- [21] B. I. Stiepanow, *Izw. AN SSSR, ser. fiz.*, **20**, 493 (1956).
- [22] A. Jabłoński, *Acta phys. Polon.*, **13**, 239 (1954).
- [23] A. Jabłoński, *Acta phys. Polon.*, **2**, 98 (1933).
- [24] S. I. Wawilow, *Z. Phys.*, **42**, 311 (1927).
- [25] L. A. Tumerman *Trud. fiz. Inst. AN SSSR*, **1**, 77 (1938).

K. GŁADKOW — Energia atomu

Tłumaczył z rosyjskiego Zbigniew Przybyłowicz
Wiedza Powszechna, Warszawa, 1961, str. 372, zł 23

Na polskim rynku księgarskim odczuwa się brak książek popularnonaukowych w ogóle a w szczególności z fizyki, toteż książka K. Gładkova *Energia atomu* została powitana z radością.

Autor książki *Energia atomu* przedstawia w sposób popularny, ciekawy i poglądowy wybrane fragmenty rozwoju fizyki atomowej i jądrowej, a także rozwoju teorii i metod badawczych. Główny nacisk autor położył na przedstawienie możliwości pokojowego wykorzystania energii jądrowej.

Popularyzacja podstawowych pojęć i aparatu poznawczego fizyki współczesnej jest zadaniem bardzo trudnym. Nie darmo jednak nasz wiek nazwany został erą atomową. Życie współczesnego człowieka jest bardzo ściśle związane z rozwojem fizyki, konieczny jest więc trud jak najszerszego spopularyzowania osiągnięć fizyki.

Książka K. Gładkova niewątpliwie jest dobrą książką popularnonaukową, do czego waleńie przyczyniają się pomysłowe rysunki. Książka zawiera olbrzymi materiał. Fakty przedstawione są ciekawie, lecz, niestety, nie zawsze poprawnie. W fizyce jądrowej nie wszystko można sobie wyobrazić. Jeśli autor stara się fakty niewyobrażalne udostępnić wyobraźni czytelnika w sposób niewłaściwy, to można mu to wybaczyć, gdy wyraźnie podkreśla, że są to tylko przedstawienia modelowe.

Książka zawiera, niestety, cały szereg błędów rzeczowych i terminologicznych. A oto kilka przykładów:

- 1) Wszędzie, gdzie mowa jest o masie atomowej, używany jest termin ciężar atomowy itp.
- 2) Wymiar stałej Plancka na str. 119 jest podany w ergach na sekundę, na str. 301 w ergach zamiast w ergach razy sekunda.
- 3) Błędnie przedstawione jest na str. 100 wykorzystanie neutronów opóźnionych do sterowania mocą reaktorów jądrowych.
- 4) Teoria promieniowania świetlnego zawiera na str. 116, 118, 120 i 121 szereg błędów rzeczowych.
- 5) Na str. 329 podana jest błędnie zasada działania silnika odrzutowego.

Nie wyczerpuje to długiej listy błędów, jakie książka zawiera. Koniecznym jest staranne przejrzanie jej i usunięcie błędów rzeczowych i przyjęcie terminologii obowiązującej w piśmiennictwie polskim.

Książka robi wrażenie, że jest przeznaczona dla nierzetelnych polykaczy ciekawostek, a nie dla czytelnika pragnącego dostać do ręki pełnowartościową książkę popularnonaukową, któremu nie wolno podawać złych informacji.

Marian Gąsior

KONFERENCJA FIZYKI PÓLPRZEWODNIKÓW

Exeter, 16—20 lipiec 1962

Tegoroczną międzynarodową konferencję poświęconą fizyce półprzewodników organizowały, pod patronatem Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, brytyjskie Towarzystwo Fizyczne oraz Instytut Fizyki (zjednoczone od r. 1960). Jako miejsce konferencji wybrano malowniczo położone miasto Exeter na półwyspie Kornwalijskim. Obrady odbywały się w budynkach miejscowego uniwersytetu.

Organizatorzy przeprowadzili dosyć staranną selekcję zgłoszonych referatów, w wyniku której zakwalifikowano 130 prac na ok. 400 zgłoszonych. Z Polski zostały przyjęte 4 referaty z prac wykonanych w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Współautorami dwóch dalszych referatów byli polscy stypendyści przebywający na stażu naukowym w USA. W konferencji uczestniczyło ogółem 420 osób, reprezentujących wszystkie poważniejsze ośrodki badań półprzewodników na świecie.

Obrady odbywały się w kilkunastu sekcjach problemowych. W tym roku, poza klasycznymi problemami, takimi jak np. teoria pasmowa, rekombinacja, własności powierzchniowe, pojawiło się nowe zagadnienie: *disordered semiconductors*. W sekcji pod tym tytułem wygłoszono między innymi 5 referatów teoretycznych dotyczących modyfikacji struktury pasmowej wywołanej silnym domieszkowaniem materiału. Zagadnienie to wyrosło zupełnie niedawno na gruncie badań nad efektem tunelowym w półprzewodnikach. Przedstawione prace, z których bez wątpienia najpoważniejszą była praca Kiełdysza (ZSRR), wskazują na to, że przy dostatecznie dużej koncentracji domieszek pojawia się w przerwie energetycznej półprzewodnika kontinuum poziomów elektronowych, których gęstość maleje w miarę oddalania się od krawędzi pasm. Jest to bardzo ciekawy rezultat, wyjaśniający np. pochodzenie, tzw. prądu nadmiarowego w diodach Esaki.

Znaczna liczba referatów dotyczyła zjawisk transportu. Rozwój teorii, jaki się obserwuje w tej dziedzinie, pozwala obecnie na przeprowadzanie bardzo szczegółowej analizy danych eksperymentalnych. Jedną z ciekawszych prac doświadczalnych była tu praca przedstawiona przez Hubnera i Shockleya (USA) dotycząca rozpraszania fononów na dyslokacjach w germanie. Autorzy zastosowali niezwykle pomysłową metodę, opartą na bezpośrednim oddziaływaniu fonon-elektron, do wyznaczania wprost średnich dróg swobodnych fononów w kryształach.

Na uwagę zasługuje również doniesienie Sasaki i współpracowników (Japonia) o zaobserwowaniu efektu magnetooporowego w germanie w zakresie przewodnictwa domieszkowego. Ten bardzo interesujący z teoretycznego punktu widzenia efekt, nie został, jak dotychczas, zadalajaco wyjaśniony.

Dość dużą liczbę prac poświęcono fizyce tzw. *gorących elektronów* w półprzewodnikach. Jest to temat niewątpliwie rozwojowy. Aktualne zadanie stanowi tu znalezienie funkcji rozkładu nośników prądu w zależności od ich efektywnej temperatury. Dwie próby eksperymentalnego wyznaczenia tego parametru były przedstawione przez Browna, Paigea i Simcoxa (U.K.) oraz Gunna i Erlbacha (USA). Pierwsza grupa uzyskała przebiegi funkcji rozkładu z badań absorpcji wewnątrzpasmovej w obecności silnych pól elektrycznych, druga natomiast z pomiarów widma szumów. Odstępstwa od rozkładu makswelewskiego były obserwowane w obu przypadkach. Warto tu zauważyć, że jeżeliby towarzyszące w pewnych warunkach gorącym nośnikom promieniowanie elektromagnetyczne wynikało z *bremstrahlung*,

jak to sugerowała jedna z prac polskich, to wówczas funkcję rozkładu można by znajdować bezpośrednio z widma tego promieniowania.

Dało się zauważyć ciągle wzrastające znaczenie metod magnetoptycznych w badaniach półprzewodników. Widać tu dalsze wysubtelnienie zarówno techniki pomiarowej, jak i teorii. Dużo wysiłków poświęca się nadal badaniu widm ekscytonowych. Trzeba w tym miejscu wspomnieć o pracy Thomasa (USA), który zidentyfikował w CdS ekscytony związane na centrach donorowych i akceptorowych. Przy oddziaływaniu takich ekscytonów z fononami uzyskuje się cenne informacje o widmie fononowym kryształu.

Konferencja przyniosła niewątpliwie postęp we wszystkich gałęziach fizyki półprzewodników. Będzie go można właściwie ocenić po ukazaniu się sprawozdania zawierającego pełny tekst referatów, co, jak zapewniają organizatorzy, ma nastąpić jeszcze przed końcem bieżącego roku. W ramach tej krótkiej notatki autor chciał jedynie zasygnalizować te wyniki, które wniosły jakies zasadniczo nowe elementy do obecnego stanu wiedzy o półprzewodnikach.

Trzeba z przyjemnością podkreślić duże zainteresowanie, z jakim zostały przyjęte referaty polskie, które wywołały bardzo ożywione dyskusje wśród uczestników obrad.

Następna konferencja poświęcona fizyce półprzewodników odbędzie się w roku 1964 w Paryżu.

T. Figielski

Medal Lamba 1962

Medal Lamba za rok 1962 otrzymał Jean Pierre Barrat, profesor uniwersytetu w Caen.

Medal Lamba przyznaje Amerykańskie Towarzystwo Optyczne co dwa lata osobom, które wniosły wybitny wkład do optyki, a które nie ukończyły jeszcze 30 lat życia.

Jean Pierre Barrat urodził się w r. 1933 w Paryżu, studiował matematykę i fizykę w Ecole Normale Supérieure. Doktoryzował się w r. 1959. W latach 1958—60 był wykładowcą Sorbony, a od r. 1961 jest docentem uniwersytetu w Caen. Barrat przeprowadził szczegółowe badania doświadczalne spójności promieniowania rezonansowego i wykazał zależność fazową w oddziaływaniu światła z materią.

Seitz prezesem amerykańskiej Akademii Nauk

Frederick Seitz, wybitny fizyk amerykański znany ze swoich prac w dziedzinie fizyki ciała stałego, został wybrany prezesem amerykańskiej Narodowej Akademii Nauk w Waszyngtonie.

Oppenheimer członkiem Towarzystwa Królewskiego

J. R. Oppenheimer, znany fizyk teoretyk amerykański, dyrektor Institute for Advanced Study w Princeton, został wybrany członkiem zagranicznym brytyjskiego Towarzystwa Królewskiego.

Nowi członkowie amerykańskiej Akademii Sztuk i Nauk

Amerykańska Akademia Sztuk i Nauk na dorocznym zebraniu w maju b. r. wybrała nowych członków. Spośród fizyków wybrani zostali między innymi: Hans A. Bethe

(Cornell University), W. K. H. Panofsky (Stanford University), F. Seitz (University of Illinois), Roman Smoluchowski (Princeton University).

Medal Plancka 1962

23 kwietnia b. r. Związek Niemieckich Towarzystw Fizycznych przyznał Medal Maxa Plancka za rok 1962 Ralphowi Kronigowi, profesorowi politechniki w Delft.

Kronig urodził się w r. 1904 w Dreźnie, studiował na uniwersytecie Columbia, a później u Ehrenfesta w Lejdzie i u Bohra w Kopenhadze. Był asystentem Pauliego w ETH w Zurychu, a od r. 1939 jest profesorem politechniki w Delft. Tematyka jego prac badawczych dotyczy przede wszystkim związku między widmami optycznymi a strukturą cząsteczek. Jest autorem klasycznych już dziś podręczników *Widma pasmowe a struktura cząsteczek* i *Podstawy optyczne teorii wartościowości*.

80-ta rocznica urodzin Francka

26 sierpnia b. r. James Franck obchodził 80-tą rocznicę urodzin.

Franck studiował w Berlinie, gdzie doktoryzował się w r. 1906. Wspólnie z G. Hertzem wykonał Franck słynne doświadczenie polegające na badaniu zależności natężenia prądu elektronów, płynących przez naczynie wypełnione parą lub gazem, od prędkości elektronów. Nieciągłości w przebiegu tej zależności wskazały na istnienie dyskretnych stanów energetycznych atomu, co stanowiło odkrycie podstawowego znaczenia. Za badania te Franck i Hertz otrzymali w r. 1926 Nagrodę Nobla.

W latach 1920—1934 był Franck profesorem i kierownikiem II Zakładu Fizyki Uniwersytetu w Getyndze. W okresie tym

głównym tematem jego badań pozostawały nadal atomowe i cząsteczkowe poziomy energetyczne. Wspólnie ze swoim uczniem, E. Condonem, opracował teorię widm cząsteczek dwuatomowych, opartą na przyjęciu pewnego kształtu zależności energii potencjalnej układu od odległości między atomami a cząsteczką. Zależność tę wyrażają tak zwane krzywe Francka—Condon. Franck stworzył w Getyndze świetną „szkołę” (jego uczniami byli m. inn. Blackett, Condon, Oppenheimer). W r. 1934 Franck, który jest Żydem, opuścił Niemcy, chociaż ówczesny rząd narodowo-socjalistyczny godził się, ze względu na jego służbę frontową w I wojnie światowej, pozostawić go na katedrze. Początkowo udał się do Kopenhagi, a następnie do Stanów Zjednoczonych. Tu poświęcił się nadzwyczaj trudnym i bardzo ciekawym badaniom fotosyntezy w żywych organizmach. W uznaniu tych prac otrzymał niedawno nagrodę Akademii w Getyndze.

W czasie II wojny światowej brał udział w pracach tak zwanego *Manhattan Project*, które doprowadziły do wytworzenia pierwszych bomb jądrowych. Franck był jednak przeciwny użyciu ich.

Kanadyjski liniak

Instytut Fizyki Uniwersytetu Saskatchewan, korzystając częściowo z pomocy finansowej kanadyjskiej Narodowej Rady Badań Naukowych, przystąpił do budowy akceleratora liniowego. Będzie to urządzenie oparte na zastosowaniu fali bieżącej, składające się z 6 oddzielnych sekcji przyspieszających, każda o długości 4,8 m. Będą one zasilane trzema wzmacniaczami klistronowymi pracującymi w pasmie 2856 Mc/sek (jest to typ wzmacniaczy, jakie zastosowano w dwumilowym liniaku Uniwersytetu Stanforda).

Należy się spodziewać, że przy pomocy wiązki 20 kW zostanie osiągnięta energia 150 MeV, mocy zerowej odpowiadałaby energia 250 MeV. Akcelerator będzie pracował bardzo krótkimi impulsami rzędu 10 nanosekund. Prąd wiązki w impulsie osiągnie 2 A. Energię wiązki elektronów będzie można zmieniać w sposób ciągły, w granicach od 5 MeV do 250 MeV.

Nowy Synchrotron w Anglii

Lord Hailsham, brytyjski minister nauki, oświadczył, że został zatwierdzony projekt budowy synchrotronu przyspieszającego elektrony do energii 4 GeV. Laboratorium, które pomieści ten synchrotron będzie usytuowane w północnej Anglii i będzie ściśle związane swoim programem badań z uniwersytetem liverpoolskim. Z akceleratora korzystać będą prawdopodobnie także uniwersytety w Manchester i Glasgow. Dyrektorem nowego laboratorium został mianowany prof. A. W. Merrison, który uzyskał pięcioletni urlop z uniwersytetu w Liverpoolsu.

Koszt energii jądrowej

Brytyjskie Ministerstwo Energetyki podało do wiadomości przewidywane koszty jednostkowe produkcji energii w elektrowniach jądrowych na lata 1962—66: Berkeley 1,05 \$, Bradwell 0,95 \$, Hinckley Point 0,85 \$, Trawsfynydd 0,81 \$, Dungeness 0,66 \$, Sizewell 0,66 \$. Oldbury 0,66 \$. Przeciętny koszt jednostkowy energii produkowanej w elektrowniach konwencjonalnych wyniósł w latach 1960/1961 0,88 \$.

Pisto-laser

Brytyjska firma Kollsman Instrument Ltd. rozpoczęła produkcję laserów nazwanych *Pisto Laser* ze względu na sposób uruchamiania analogiczny do spustu pistoletu. *Pisto-laser* wysyła silną wiązkę spójnego światła czerwonego o długości fali 6929 Å i rozbieżności wiązki 0,3°. Czas trwania impulsu świetlnego wynosi około 0,2 msek.

Diantentowa konferencja

W dniach 25 i 26 czerwca b. r. odbyła się w Cambridge konferencja poświęcona syntezie diamentów oraz ich zastosowaniu w różnych dziedzinach nauki. Jeśli chodzi o zagadnienia związane z fizyką, to E. M. Wilks (Oxford) omówił wpływ naświetlania neutronami na właściwości mechaniczne diamentów, S. Tolansky, (Royal Holloway College) zreferował wyniki badań powierzchni kryształów pro-

wadzone metodą interferencji podwójnej wiązki, a T. Evans i C. Phaal (Reading) przedstawili bardzo ciekawe aspekty transmisyjnej mikroskopii elektronowej w diamentach.

19000 \$ za listy Einsteina

Na licytacji w Nowym Jorku sprzedano za 19 000 \$ serię listów Einsteina do jego asystenta Alberta Mayera. Zawarte w nich są rozważania Einsteina na temat unitarnej teorii pola. Listy pisane były w latach 1930—33 z Brukseli, Amsterdamu, Oxfordu, statku na Atlantyku i Pasadeny. Zbiór ten uzyskał nadzwyczaj wysoką cenę, inne listy sprzedaje się w granicach 60—160 \$.

Icarus

W maju b. r. ukazał się pierwszy zeszyt nowego czasopisma *Icarus*, poświęconego zagadnieniom astronomicznym, fizycznym i chemicznym układu słonecznego. *Icarus* zawiera prace oryginalne, artykuły przeglądowe oraz bibliografię i krótkie streszczenia ważniejszych prac z tej dziedziny, które ukazały się w innych czasopismach.

Redaktorami Naczelnymi są Z. Kopal (Manchester) i A. G. Wilson (Planetary Sciences Department, the Rand Corp.). Rada redakcyjna składa się z 35 osób — z Polski wszedł do niej K. Koziół (Uniwersytet Jagielloński).

II Letnia Szkoła Fizyki Teoretycznej w Zakopanem

W dniach 17—30 czerwca 1962r. odbyła się w Schronisku PTTK na Kalatówkach w Zakopanem II Letnia Szkoła Fizyki Teoretycznej zorganizowana przez Katedrę Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego (I Letnia Szkoła Fizyki Teoretycznej odbyła się w dniach 4—17 czerwca 1961 r. w Schronisku PTTK na Turbaczu). W czasie trwania Szkoły uczestnicy wygłosili łącznie 13 referatów (przeważnie 4 do 6 godzinnych). Poniżej podajemy listę referatów według kolejności, w jakiej były wygłaszane.

1. Prof. J. Rayski — *O związku izoprze-strzeni z czasoprzestrzenią.*
2. Dr A. Białas — *O klasyfikacji pól grawitacyjnych.*
3. Mgr J. Bartke — *Stany rezonansowe cząstek elementarnych.*
4. Mgr E. Białas — *O falach grawitacyjnych.*
5. Mgr A. Kotański — *Związek biegunów CDD z istnieniem cząstek niestabilnych.*
6. Mgr A. Staruszkiewicz — *O pomiarach w polu grawitacyjnym.*
7. Dr J. Olszewski — *Grupowo-teoretyczne metody klasyfikacji symetrii w silnych oddziaływaniach.*
8. Dr A. Kowalska — *O rozpraszaniu neutronów na drobinach.*
9. Mgr K. Umiałowski — *O metodzie Bogolubowa.*
10. Mgr R. Wit — *Progi anomalne.*
11. Mgr J. Grabowski — *Nadprzewodzący model jądra.*
12. Mgr J. Namysłowski — *Biegunki macierzy S w płaszczyźnie zespolonego krętu.*
13. Doc. W. Czyż — *Pewne zagadnienia z teorii zderzeń wysokich energii.*

Ogółem w Szkole wzięło udział 17 fizyków teoretyków ośrodka krakowskiego, w tym wszyscy pracownicy Katedry Fizyki Teoretycznej. Spośród samodzielnych pracowników nauki uczestnikami Szkoły byli: profesorowie J. Weyssenhoff, J. Rayski i B. Średniawa oraz docent W. Czyż. W ostatnim dniu Szkołę odwiedzili profesor R. E. Marshak z Rochester oraz mgr Z. Białynicka-Birula i docent I. Białynicki-Birula z Uniwersytetu Warszawskiego. Profesor Marshak i docent Białynicki-Birula wygłosili dodatkowo dwa odczyty: Prof. R. E. Marshak — *Pewne zagadnienia z teorii cząstek elementarnych.* Doc. I. Białynicki-Birula — *O roli funkcjonalów w elektrodynamice kwantowej.*

Oceniając powyższą imprezę należy stwierdzić, że jako pierwsza tego rodzaju inicjatywa w Polsce spełniła w zupełności swoje zadanie. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że większość uczestników (a więc i referentów) rekrutowała się spośród pomocniczych pracowników nauki, a pomimo tego poziom referatów był stosunkowo wysoki.

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz
Prof. dr WŁODZIMIERZ ŚCISŁOWSKI

Skarbnik
Dr HALINA CHECIŃSKA

Członek Zarządu
Doc. dr TADEUSZ SKALIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Gdańsk - Dr O. GZOWSKI
Gliwice - Prof. dr KAZIMIERZ GOSTKOWSKI
Kraków - Prof. dr BRONISŁAW ŚREDNIAWA
Lublin - Prof. dr ARMIN TESKE
Łódź - Prof. dr FELIKS WIŚNIEWSKI
Poznań - Prof. dr FELIKS KARAŚKIEWICZ
Szczecin - Doc. dr JÓZEF KONARSKI
Toruń - Doc. dr KAZIMIERZ ANTONOWICZ
Warszawa - Prof. dr WITOLD ŁANIECKI
Wrocław - Prof. dr JAN ŁOPUSZAŃSKI

TREŚĆ

I. E. Działoszyński, E. M. Lifszic, L. P. Pitajewski—Ogólna teoria sił van der Waalsa (<i>tlum. K. Wojciechowski</i>)	3
B. Średniawa — O różnicach mas mezonów i barionów	51
A. Kisiel — Widma liniowe kryształów soli ziem rzadkich	61
M. Herman — Projektowanie punktu pracy trójpoziomowego, rubinowego masera wnąkowego	85
A. Kawski, M. Korba — Związek między widmami absorpcji i luminescencji złożonych drobin	101
RECENZJE	
K. Gładkow — Energia atomu (<i>M. Gąsior</i>)	115
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	
T. Figielski — Konferencja fizyki półprzewodników, Exeter, 16-20 lipiec 1962	117
KRONIKA	119

Warunki prenumeraty czasopisma

„POSTĘPY FIZYKI“ — dwumiesięcznik

Cena w prenumeracie zł 90.— rocznie, zł 45.— półrocznie

Zamówienia i wpłaty przyjmują:

1. Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“, Kraków, ul. Worcella 6, konto PKO nr 4-6-777.
2. Urzędy pocztowe i listonosze.
3. Księgarnie „Domu Książki“.

Prenumerata ze zleceniem wysyłki za granicę 40% drożej. Zamówienie dla zagranicy przyjmuje Przedsiębiorstwo Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wilcza 46, konto PKO nr 1-6-100.024.

Bieżące numery można nabyć lub zamówić w księgarniach „Domu Książki“ oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma