

С. Э. ФРИШ

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА • 1963 • ЛЕНИНГРАД

Сергей Эдуардович Фриш
ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ

Редактор *М. М. Каль*

Техн. редактор *А. А. Лукьянов*

Корректор *Л. А. Любович*

Сдано в набор 4/IX 1962 г. Подписано к печати 22/III 1963 г. Бумага 70×108¹/₁₆. Физ. печ. л. 40.00.
Условн. печ. л. 54,8. Уч.-изд. л. 50.49 Тираж 9000 экз. Т-01599. Цена книги 2 р. 72 к. Заказ № 688.

Государственное издательство физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УЦБ и ПП Ленсовнархоза. Ленинград, Измайловский пр., 29.

Отпечатано с готовых матриц во 2-й типографии Трансжелдориздата МПС.
Ленинград, ул. Правды, 15. Заказ № 1030.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	7
Глава I. Основы теории Бора и векторная модель атомов	9
§ 1. Эмпирические закономерности	9
§ 2. Природа спектральных термов	14
§ 3. Строение атома водорода и сходных с ним ионов	18
§ 4. Сравнение выводов из теории Бора с экспериментальными данными	23
§ 5. Эллиптические орбиты	29
§ 6. Пространственное квантование; магнитный момент атома	35
§ 7. Расщепление спектральных линий во внешнем магнитном поле	38
§ 8. Принцип соответствия	42
§ 9. Спектры щелочных металлов	44
§ 10. Атомные спектры и периодическая система Менделеева	49
§ 11. Затруднения теории Бора; гипотеза об электронном спине	57
§ 12. Спектральные дублеты	59
§ 13. Общая векторная схема атомов	65
§ 14. Применение векторной схемы к атомам с двумя валентными электронами	68
§ 15. Методы определения численных значений термов	74
§ 16. Анализ сложных спектров	79
Литература	86
Глава II. Спектры атомов и ионов с одним валентным электроном	87
§ 17. Основные представления квантовой механики	87
§ 18. Уравнение Шредингера	90
§ 19. Границы применимости классической теории	94
§ 20. Атом водорода с точки зрения квантовой механики	98
§ 21. Дальнейшие выводы из квантовой теории атома водорода	103
§ 22. Операторный метод в квантовой механике	108
§ 23. Момент количества движения атома водорода	113
§ 24. Магнитный момент атома водорода	116
§ 25. Учет спинового момента электрона	119
§ 26. Тонкая структура энергетических уровней атома водорода и сходных с ним ионов	123
§ 27. Тонкая структура линий водорода и ионизованного гелия	126
§ 28. Спектры щелочных металлов и сходных с ними ионов	131
§ 29. Дублетная структура в спектрах щелочных металлов	136
§ 30. Ширина спектральных дублетов	139
Литература	145

Глава III. Спектры атомов и ионов с двумя и более валентными электронами	147
§ 31. Квантовая механика многих тел. Атом гелия	147
§ 32. Точный расчет энергии атома гелия	152
§ 33. Принцип Паули	154
§ 34. Учет спиновых свойств электронов. Обменная энергия	157
§ 35. Спектры атомов и ионов с двумя валентными электронами. Атом гелия и сходные с ним ионы	160
§ 36. Спектры атомов щелочноземельных элементов и других атомов и ионов с двумя валентными электронами	166
§ 37. Возбуждение двух электронов. Эквивалентные электроны	171
§ 38. Смещенные термы	174
§ 39. Общая векторная схема	181
§ 40. Состояния атомов с эквивалентными электронами	184
§ 41. Мультиплетное расщепление термов	188
§ 42. Приближенные методы расчета энергий атомов со многими электронами	194
§ 43. Вариационный метод	198
§ 44. Методы Хартри и Фока	201
§ 45. Метод Томаса — Ферми	208
§ 46. Различные типы связи между моментами	212
§ 47. Возмущение в сериях	216
Литература	221
Глава IV. Атомные спектры и периодическая система элементов	223
§ 48. Периодичность свойств элементов и расположение электронов в атомах	223
§ 49. Спектроскопические данные о расположении электронов в атомах	229
§ 50. Спектры элементов с одним и двумя р-электронами	237
§ 51. Спектры элементов с тремя и большим числом р-электронов	247
§ 52. Спектры атомов с замкнутой электронной оболочкой	253
§ 53. Спектры атомов с достраивающейся d-оболочкой. Спектры скандия и титана	263
§ 54. Спектры элементов с тремя и большим числом d-электронов	272
§ 55. Спектры элементов группы железа	281
§ 56. Спектры элементов с достраивающейся f-оболочкой	288
§ 57. Спектры самария, европия и гадолиния	296
§ 58. Спектры элементов группы урана	303
§ 59. Общие закономерности в спектрах в связи с положением элементов в периодической системе	309
§ 60. Рентгеновы спектры	315
§ 61. Рентгеновы и оптические спектры поглощения	322
Литература	327
Глава V. Влияние на атомные спектры внешних магнитного и электрического полей	331
§ 62. Простой эффект Зеемана	331
§ 63. Сложный эффект Зеемана в слабых полях	334
§ 64. Эффект Зеемана на линиях с различными типами связи	347
§ 65. Эффект Зеемана в сильных полях. Квадратичный эффект Зеемана	353

	Стр.
§ 66. Переход от слабых к сильным полям	360
§ 67. Анализ спектров по типу магнитного расщепления линий	369
§ 68. Эффект Штарка на линиях водорода	375
§ 69. Эффект Штарка на линиях неводородных атомов	383
Литература	
Глава VI. Интенсивность спектральных линий	390
§ 70. Излучение и поглощение спектральных линий с классической точки зрения	390
§ 71. Описание излучения и поглощения спектральных линий с помощью вероятностей переходов	393
§ 72. Определение вероятностей переходов по излучению и поглощению спектральных линий	397
§ 73. Определение вероятностей переходов по аномальной дисперсии	400
§ 74. Интенсивность спектральных линий	406
§ 75. Влияние самопоглощения на интенсивность спектральных линий	412
§ 76. Излучение спектральных линий с точки зрения квантовой механики	418
§ 77. Возбуждение спектральных линий	428
§ 78. Функции возбуждения	438
§ 79. Экспериментальное определение функций возбуждения и эффективных сечений атомов	444
§ 80. Возбуждение спектральных линий при столкновениях с атомами и ионами	454
§ 81. Возбуждение ударами второго рода	459
§ 82. Квантовая теория неупругих столкновений	466
Литература	472
Глава VII. Ширина спектральных линий	476
§ 83. Естественная ширина линий	476
§ 84. Допплеровская ширина линий	481
§ 85. Ударная и статистическая теории расширения спектральных линий	489
§ 86. Дальнейшее развитие теории расширения и сдвига спектральных линий	496
§ 87. Квантовая теория ударного расширения спектральных линий. Нестационарная теория	501
§ 88. Сравнение теоретических и экспериментальных данных	506
§ 89. Контур линий поглощения	514
Литература	519
Глава VIII. Сверхтонкая структура спектральных линий	521
§ 90. Моменты атомных ядер и сверхтонкая структура спектральных линий	521
§ 91. Связь сверхтонкой структуры спектральных линий с изотопным составом элементов	528
§ 92. Эффект Зеемана на линиях со сверхтонкой структурой	533
§ 93. Вычисление магнитных моментов ядер по сверхтонкому расщеплению уровней	541

	Стр.
§ 94. Влияние квадрупольных моментов ядер	551
§ 95. Изотопический сдвиг уровней	557
§ 96. Определение ядерных моментов неоптическими методами. Метод радиочастотный	566
§ 97. Некоторые дальнейшие применения радиочастотного метода	573
§ 98. Свойства атомных ядер	578
Литература	586
Приложения	589
Фотографии спектров	591
Таблицы	597
Предметный указатель	637

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1934 г. Государственным технико-теоретическим издательством была выпущена книга автора „Атомные спектры“. С тех пор она не только давно исчезла с книжного рынка, но и настолько устарела по содержанию, что не представлялось возможным ограничиться для нового издания исправлениями и дополнениями.

Вместе с тем потребность в книге, посвященной атомным спектрам, существует и в наши дни. По-прежнему знание спектров необходимо и физики, занимающемуся строением атомов или свойствами газоразрядной плазмы, и специалисту-практику, работающему в области применения спектрального анализа или создания газосветных ламп. Астрофизик определяет по спектру звезды или туманности происходящие в них процессы. Химику знание спектров дает возможность проследить расположение внешних электронов в атомах и тем самым подвести физический фундамент под периодическую систему Менделеева. Со спектрами встречается и геофизик, наблюдающий свечение верхних слоев земной атмосферы.

Одна из наиболее актуальных проблем современной науки — проблема о строении атомных ядер — также связана с вопросами оптической спектроскопии. Изучение сверхтонкого строения спектральных линий и изотопических сдвигов позволяет определять механические, магнитные и квадрупольные моменты ядер и дает сведения об их размерах и деформациях. Появление в последнее время радиочастотной спектроскопии не снизило значения „старой“ оптической спектроскопии. Лишь комбинирование обоих методов приводит к достаточной полноте знаний о строении и свойствах ядер.

Все это выдвинуло задачу написания заново книги, посвященной атомным спектрам. Новое ее название — „Оптические спектры атомов“ подчеркивает, что она посвящена оптическим спектрам. Рентгеновым и радиочастотным спектрам отводится лишь весьма ограниченное место, поскольку это необходимо для понимания области применимости оптической спектроскопии.

Появился ряд новых разделов, например о поглощении спектральных линий. Ширине линий вместо короткого параграфа теперь посвящена целая глава.

Существенным при изложении материала о спектрах является вопрос о том, какое место следует отвести квантовой механике, на которой всецело зиждется учение о спектрах. Однако при слишком подробном изложении квантово-механических расчетов существует опасность превращения книги в учебник

по квантовой механике. Поэтому пришлось ограничиться, главным образом изложением постановки задач с точки зрения квантовой механики, не вдаваясь в подробности вычислений. Вместе с тем, для удовлетворения по возможности широкого круга читателей дано и краткое изложение основных ее идей и приемов. Можно было бы, конечно, по этим вопросам просто отсылать читателя к существующей литературе, но наличие таких вводных в квантовую механику параграфов облегчает знакомство с книгой. С этой же целью во многих случаях используется не строгий, но более наглядный полумодельный метод рассмотрения. Желание сделать книгу доступной и лицам, мало знакомым с оптическими спектрами, побудило автора написать довольно обширную первую главу, посвященную основным идеям Бора и векторной модели атомов.

В общем книга рассчитана на студентов старших курсов физических факультетов, аспирантов и научных работников — физиков, астрономов и химиков, встречающихся по роду своих исследований с теми или другими вопросами современной спектроскопии атомов.

В конце каждой главы приведены основные литературные ссылки для желающих более подробно ознакомиться с излагаемыми вопросами.

Отдельные главы рукописи были просмотрены научными работниками Ленинградского университета А. М. Шухтиным, Ю. М. Каганом, О. П. Бочковой, М. П. Чайкой и др. И. И. Собельман взял на себя труд прочесть рукопись полностью. Ряд числовых данных по силам осцилляторов сообщен Н. П. Пенкиным и Ю. И. Островским. Всем указанным лицам автор выражает искреннюю благодарность за ценные советы и замечания. Я благодарен также М. М. Каль за тщательное редактирование книги.

С. Э. Фриш

Ленинград
Июнь, 1960 г.

ГЛАВА I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ БОРА И ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМОВ

§ 1. Эмпирические закономерности

Во второй половине прошлого столетия было выяснено, что линейчатые спектры испускаются атомами, в то время как полосатые — молекулами. Было также замечено, что линии в атомных спектрах располагаются не беспорядочно, но во многих случаях составляют определенные группы или, как принято говорить, *серии*. Так, в видимой и близкой ультрафиолетовой части спектра водорода располагается весьма характерная серия линий (снимок I Приложения). Она носит название *серии Бальмера* по имени швейцарского физика, открывшего, что длины волн линий этой серии могут быть представлены простой формулой:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1)$$

где λ_{∞} — некоторая постоянная, а $n = 3, 4, 5, \dots$, т. е. принимает значения последовательного ряда целых чисел. Формуле Бальмера можно придать более простой вид, если характеризовать спектральные линии не длинами волн, а частотами или величинами, им пропорциональными, — *волновыми числами*. Под волновым числом подразумевается число волн, укладывающихся на длине в 1 см, т. е. величина

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{\nu}},$$

где λ_{ν} — длина волны, выраженная в сантиметрах и отнесенная к вакууму. *) В этом случае формула Бальмера (1) принимает вид

$$\nu = A - \frac{R}{n^2}, \quad (2)$$

где A и R — постоянные, а n — по-прежнему равно 3, 4, 5, ... Из формулы (2) видно, что по мере увеличения n линии располагаются все теснее и теснее друг к другу, как бы сбегаясь к некоторому пределу, лежащему у значения $\nu_{\infty} = A = 27412,9 \text{ см}^{-1}$ или, в длинах волн, — у $\lambda_{\infty} = 3647,0 \text{ \AA}$.

Как видно из рис. 1, функция $\nu(n)$ изображается плавной кривой, асимптотически приближающейся к прямой ν_{∞} . Закономерность принимает еще более простой вид, если по оси ординат отложить величины, равные R/n^2 (см. рис. 2). Физический смысл формулы Бальмера был выяснен значительно позже, лишь после появления теории строения атомов [1-6].

*) Единица измерения волнового числа называется „обратным сантиметром“ (см^{-1}). В немецкой литературе эту единицу называют „кейзером“ (K) в честь известного спектроскописта Кейзера.

Насколько хорошо совпадают длины волн, вычисленные по формуле (2) и наблюдаемые, видно из табл. 1, где приведены данные для 9 первых линий водорода. В этой таблице значения длин волн отнесены к воздуху в соответствии с результатами измерений. Однако волновые числа, входящие в формулу (2), должны вычисляться, как указано, через длины волн λ_v , отнесенные к вакууму; поэтому необходимо при переходе от измеренных в воздухе длин волн к волновым числам делать соответственный пересчет. Если через λ_a обозначить длину волны, отнесенную к воздуху, то $\lambda_a = \frac{\lambda_v}{\mu}$, где μ — коэффициент преломления воздуха. Хотя для видимой части спектра при нормальных условиях значение μ близко к единице ($\mu - 1 \approx 3 \cdot 10^{-4}$), все же при той точности, с которой производятся спектроскопические измерения, различие между λ_a и λ_v вполне заметно, например для области спектра с длиной волны около 5000 \AA $\lambda_v - \lambda_a \approx 1,4 \text{ \AA}$. Существуют специальные таблицы,

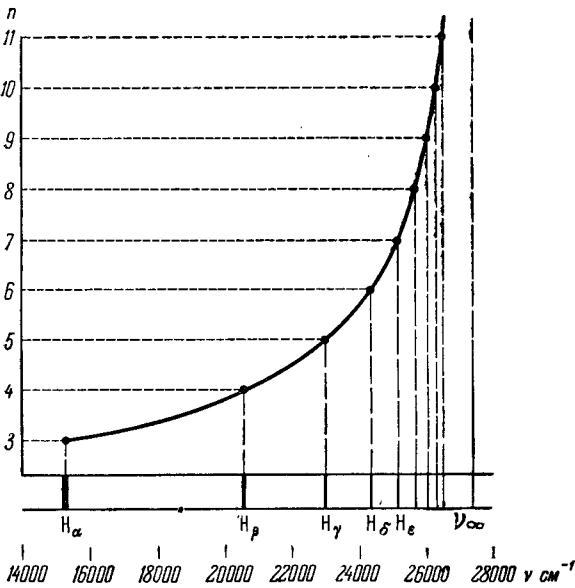


Рис. 1. Расположение линий в спектре водорода.

различие между λ_a и λ_v вполне заметно, например для области спектра с длиной волны около 5000 \AA $\lambda_v - \lambda_a \approx 1,4 \text{ \AA}$. Существуют специальные таблицы,

Таблица 1
Длины волн бальмеровской серии водорода

n	Обозначение линии	$\lambda, \text{ \AA}$	
		вычислено	наблюдено
3	H $_{\alpha}$	6562,79	6562,85
4	H $_{\beta}$	4861,33	4861,32
5	H $_{\gamma}$	4340,47	4340,46
6	H $_{\delta}$	4101,74	4101,73
7	H $_{\epsilon}$	3970,08	3970,07
8	H $_{\zeta}$	3889,05	3889,06
9	H $_{\eta}$	3835,39	3835,40
10	H $_{\theta}$	3797,90	3797,91
11	H $_{i}$	3770,67	3770,65

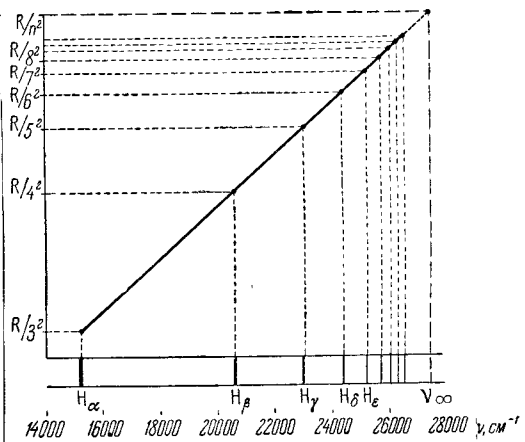


Рис. 2. Частоты линий водорода как функция от R/n^2 .

позволяющие непосредственно по длинам волн в воздухе находить соответствующие им волновые числа, отнесенные к вакууму, и обратно [7, 8].

Как видно из табл. 1, вычисленные и наблюдаемые значения расходятся лишь в 6-й значащей цифре и не выходят за пределы ошибок наблюдений, так что формула Бальмера принадлежит к числу наиболее точно выполнимых

законов физики. Ее отличительной чертой является зависимость длин волн последовательного ряда спектральных линий от последовательного ряда целых чисел.

Вскоре после Бальмера шведский физик Ридберг заметил, что между постоянными A и R в формуле (2) имеется простое и вполне точно выполняемое соотношение

$$A = \frac{R}{2^2}.$$

Таким образом, волновые числа линий бальмеровской серии водорода охватываются формулой с одной только постоянной:

$$\nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2} \quad (n = 3, 4, 5, \dots). \quad (3)$$

Постоянная R носит название *постоянной Ридберга* и имеет значение

$$R = 109678,76 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}.$$

Далее Ридбергу удалось показать, что не только в спектре водорода, но и в спектрах некоторых других элементов, прежде всего щелочных металлов, линии образуют закономерные серии. Разбирая расположение линий в сериях, Ридберг сделал открытие, что частоты (или волновые числа) линий могут быть представлены в виде разности двух функций от целых чисел n_1 и n_2 :

$$\nu = T_1(n_1) - T_2(n_2). \quad (4)$$

Для каждой данной серии $T_1(n_1)$ имеет постоянное значение, $T_2(n_2)$ — переменное. Значения функций $T_1(n_1)$ и $T_2(n_2)$ носят название *спектральных термов*. Сравнение с формулой (3) показывает, что для бальмеровской серии водорода

$$T_1(n_1) = \frac{R}{2^2}, \quad T_2(n_2) = \frac{R}{n_2^2}. \quad (5)$$

В спектрах щелочных металлов отдельные серии внешне подходят на серию Бальмера (см., например, рис. 3). Как видно из рис. 4, для тех же серий лития зависимость ν от R/n^2 изображаются линиями, близкими к прямым, аналогично рис. 2 для бальмеровской серии водорода. Основываясь на

этом, Ридберг попытался придать спектральным термам различных элементов вид, аналогичный тому, который они имеют для водорода, а именно он по-

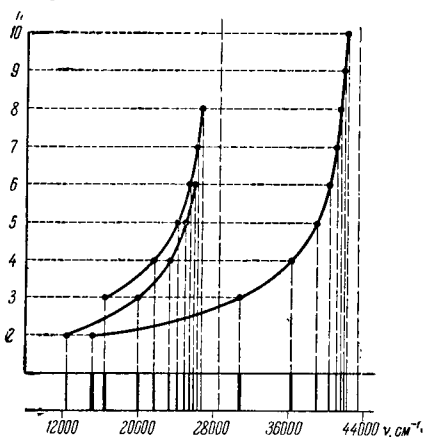


Рис. 3. Серии в спектре лития.

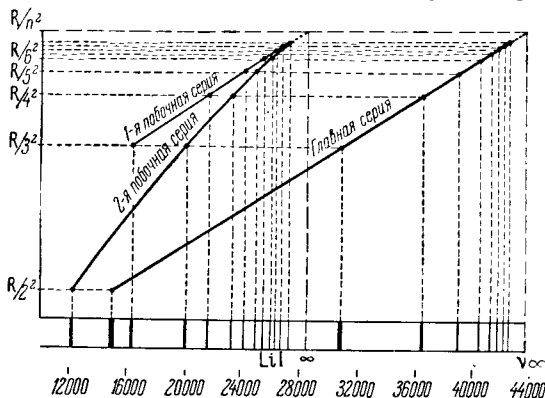


Рис. 4. Частоты линий лития как функция от R/n^2 .

$$T(n) = \frac{R}{(n + a)^2}, \quad (5a)$$

где R — прежняя постоянная, n — целое число, а α — некоторая поправка, представляющая собой правильную дробь. Эта поправка оказывается для всех линий одной серии приблизительно постоянной. Более точно термы могут быть представлены формулой

$$T(n) = \frac{R}{(n + \alpha + \beta/n^2)^2}, \quad (56)$$

где β — вторая поправка, значительно меньшая, чем α . При $n \rightarrow \infty$

$$T(n) \rightarrow \frac{R}{n^2},$$

т. е. все термы при возрастании целого числа n делаются все более и более „водородоподобными“.

У щелочных металлов Ридбергом было установлено существование трех различных серий (см. спектр лития на рис. 3 и 4). Эти серии получили следующие названия: 1) *главная*, 2) *1-я побочная*, 3) *2-я побочная*. Главная серия содержит самые яркие и наиболее легко получаемые линии; первая (головная) линия главной серии наиболее характерна для спектра данного элемента. Кроме того, линии главной серии обнаруживаются также в поглощении. Переменный терм каждой из указанных серий может быть довольно точно представлен формулой вида (5а). При этом поправку α принято обозначать для переменного терма главной серии через p , 1-й побочной — через d , 2-й побочной — через s .*) Линии обеих побочных серий стремятся к одному и тому же пределу. Благодаря этому сериальные формулы всех трех серий принимают следующий вид:

$$\text{главная серия: } \nu = A - \frac{R}{(n + p)^2} \quad (n = 2, 3, 4, \dots),$$

$$\text{1-я побочная серия: } \nu = B - \frac{R}{(n + d)^2} \quad (n = 3, 4, 5, \dots),$$

$$\text{2-я побочная серия: } \nu = B - \frac{R}{(n + s)^2} \quad (n = 2, 3, 4, \dots),$$

где A — предел главной серии, B — общий предел побочных серий. Поправки s , p , d , по определению, представляют собою правильные дроби; так как знак их без каких-либо добавочных соображений остается неопределенным, то n может иметь значение одного из двух последующих целых чисел. Так, например, для первой линии 2-й побочной серии лития на основании эмпирических данных $n + s = 2,59$, что может быть представлено либо как $2 + 0,59$, либо как $3 - 0,41$; в первом случае для n получается значение $n = 2$, во втором $n = 3$. Оказывается, что можно приписать поправкам s , p , d такие знаки, что для всех щелочных металлов для главной и 2-й побочной серий n принимает значения начиная с $n = 2$, а для 1-й побочной — начиная с $n = 3$ и т. д., причем по численному значению поправка $|s| > |p|$, а $|p| > |d|$.

Далее было установлено соотношение между пределами серий, а именно оказалось, что предел главной серии

$$A = \frac{R}{(1 + s)^2},$$

*) Линии 1-й побочной серии имеют более размытый, а 2-й побочной — более резкий вид. Поэтому эти серии также называются „диффузная“ и „резкая“. Обозначение поправок буквами p , d и s происходит от первых букв английских слов: principal, diffuse, sharp.

а общий предел побочных серий

$$B = \frac{R}{(2+p)^2}.$$

Впоследствии у щелочных металлов в инфракрасной части спектра была открыта еще одна серия (*серия Бергмана*), предел которой равен

$$C = \frac{R}{(3+d)^2}.$$

Будем пользоваться символическим обозначением термов, по которому терм $\frac{R}{(n+x)^2}$ обозначается символом nX ; *) тогда сериальные формулы различных серий запишутся в следующем виде:

$$\text{главная серия: } \nu = 1S - nP \quad (n = 2, 3, 4, \dots),$$

$$2\text{-я побочная: } \nu = 2P - nS \quad (n = 2, 3, 4, \dots),$$

$$1\text{-я побочная: } \nu = 2P - nD \quad (n = 3, 4, 5, \dots),$$

$$\text{серия Бергмана: } \nu = 3D - nF \quad (n = 4, 5, 6, \dots).$$

На самом деле у щелочных металлов все линии двойные или, как принято говорить, представляют собою *дублеты*, **) причем эти дублеты очень узки у лития, несколько шире у натрия и вообще тем шире, чем больше атомный вес элемента. На природе этих дублетов мы остановимся ниже.

Впоследствии был установлен так называемый *принцип комбинаций*, по которому волновые числа линий в данном спектре отвечают не только разностям термов, представляющих собой главную и т. д. серии, но и многим другим разностям. Например, у многих элементов встречаются так называемые *комбинационные линии*, волновые числа которых равны:

$$\nu = 2S - nP \quad (n = 3, 4, 5, \dots),$$

$$\nu = 3P - nS \quad (n = 3, 4, 5, \dots),$$

$$\nu = 2P - nF \quad (n = 4, 5, 6, \dots)$$

и т. д.

Существенно отметить, что частоты спектральных линий выражаются через разности термов с гораздо большей точностью, чем точность, с которой удается представить последующий ряд термов формулами (5а) или (5б). Это видно из следующего примера. Для лития значение терма $2P$, вычисленное из пределов побочных серий, равно $2P = 28581,4 \text{ см}^{-1}$. Отсюда по длинам волн линий $2P - 3D$ и $3D - 4F$ вычисляются значения термов $3D$ и $4F$:

$$\begin{array}{r} 2P - 3D \\ \lambda = 6103,77 \text{ \AA}; \quad \nu = 16378,9 \text{ см}^{-1} \\ 2P \quad 28581,4 \\ \quad - 16378,9 \\ \hline 3D \quad 12202,5 \text{ см}^{-1} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3D - 4F \\ \lambda = 18697,0 \text{ \AA}; \quad \nu = 5347,0 \text{ см}^{-1} \\ 3D \quad 12202,5 \\ \quad - 5347,0 \\ \hline 4F \quad 6855,5 \text{ см}^{-1} \end{array}$$

*) В дальнейшем (см. § 10) мы несколько изменим эту символику и будем перед символом терма X выписывать не целую часть числа, стоящего в знаменателе формулы (5а), а так называемое главное квантовое число.

**) В некоторых случаях они представляют собой группы из трех линий, о чем будет сказано ниже (§ 12).

Частота комбинационной линии $2P - 4F$ должна равняться разности термов $2P$ и $4F$:

$$\begin{array}{r} 2P \quad 28581,4 \\ 4F \quad - 6855,5 \\ \hline \nu = 21725,9 \text{ см}^{-1} \end{array}.$$

И действительно, в спектре лития наблюдается линия $\nu = 21725,6 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 4601,6 \text{ \AA}$. Как видно, расхождение между вычисленным и наблюдаемым значениями ν имеется лишь в шестой значащей цифре и лежит в пределах ошибок измерений.

Отсюда следует, что из эмпирических закономерностей, которым подчиняется распределение линий в спектрах, можно сделать следующий основной вывод: вместо того, чтобы характеризовать спектр какого-нибудь элемента длинами волн λ его линий или их волновыми числами ν , его можно охарактеризовать с помощью меньшего числа других величин — спектральных термов T , являющихся функциями от целых чисел n . Разности термов согласно формуле (4) дают волновые числа ν наблюдаемых линий спектра.

§ 2. Природа спектральных термов

С самого начала было ясно, что спектральные термы должны иметь определенный физический смысл, а соотношение (4) § 1 (соотношение Ридберга) — связь с механизмом испускания спектральных линий. Однако истинную природу сериальных термов удалось выяснить лишь Бору через тридцать с лишним лет после Ридберга. Одновременно Бор показал, что соотношение Ридберга выражает собою один из основных законов физики, которому подчиняется процесс лучеиспускания.

Бор исходил из гипотезы, принятой Планком для объяснения наблюдаемого распределения энергии в сплошном спектре абсолютно черного тела. Планку пришлось предположить, что вибраторы абсолютно черного тела испускают энергию не непрерывно, но порциями — *квантами*, величина которых зависит от частоты ν *) испускаемого излучения

$$\Delta W = h\nu, \quad (1)$$

где h — постоянная, называемая постоянной Планка, равная $6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$. Бор перенес гипотезу Планка на атомы светящихся паров и газов: элементарный акт испускания заключается в потере *кванта энергии* ΔW в виде света монохроматической частоты ν , определяемой равенством (1).

Обозначим энергию атома до акта испускания света через W_2 , а после испускания — через W_1 , тогда $\Delta W = W_2 - W_1$ и в силу равенства (1):

$$W_2 - W_1 = h\nu$$

или

$$\nu = \frac{W_2}{h} - \frac{W_1}{h}. \quad (2)$$

Формула (2) выражает *правило частот Бора*. Из сравнения ее с соотношением Ридберга

$$\nu = T_1 - T_2$$

следует, что сериальные термы T_i пропорциональны с точностью до некоторой аддитивной постоянной значениям энергии атома W_i . Так как опыт показы-

*) Буквой ν одновременно обозначаются и частоты, и волновые числа.

вает, что каждый атом характеризуется определенным рядом термов, то Бор предположил, что каждый атом может находиться лишь в определенном прерывном ряде устойчивых состояний, характеризующихся вполне определенными значениями энергии W_i . Эти состояния Бор назвал *стационарными*. В стационарном состоянии атом не излучает. Излучение происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом правило частот Бора, если не касаться механизма самого излучения, позволяет по энергиям атома в различных стационарных состояниях определить испускаемые им частоты, т. е. его спектр.

Таким образом, каждому терму соответствует определенное значение энергии атома. Положим

$$T_i = -\frac{W_i}{h}, \quad *) \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, тогда правило частот Бора (2) ведет непосредственно к соотношению Ридберга (4) § 1. Наименьшей по алгебраическому значению энергии атома W_i соответствует наибольший по численному значению терм. Если изобразить графически значения энергии в виде уровней (рис. 5), причем сопоставить наименьшей энергии самый глубокий уровень, то ему будет соответствовать наибольший терм. Испускание линий показано стрелками, соединяющими два уровня, при переходе между которыми возникает данная линия.

Нормально атом находится в том стационарном состоянии, которое характеризуется наименьшим значением энергии, т. е. на нижнем уровне. В этом состоянии он не излучает. Если благодаря какому-либо внешнему энергетическому воздействию атом будет переведен в другое стационарное состояние с большей энергией — поднят на более высокий уровень — то, возвращаясь обратно, он испустит определенные линии с частотами, определяемыми формулой (2). Процессу поглощения света частоты, соответствующей по равенству (2) одной из разностей энергий $W_k - W_i$, отвечает переход атома с уровня с меньшей энергией на уровень с большей энергией (см. рис. 5).

У щелочных металлов самым глубоким является уровень 1S, энергетически ближайшим к нему — уровень 2P (рис. 6); на него легче всего и перевести атом с нормального уровня 1S. Обратному переходу с уровня 2P на уровень 1S соответствует испускание головной линии главной серии $\nu = 1S - 2P$. Таким образом объясняется тот факт, что эта линия является наиболее характерной для всего спектра и что она возбуждается легче других линий. Для получения следующих линий в спектре надо сообщить атому больше энергии, чтобы перевести его на более высокие энергетические уровни.

Для того чтобы объяснить возникновение серий в спектрах щелочных металлов, надо допустить, что в атомах осуществляются не все возможные переходы между энергетическими уровнями, а только некоторые. На переходы нужно наложить ограничение — некоторое *правило отбора*. Это правило сводится к тому, что термы S „комбинируют“ только с термами P,

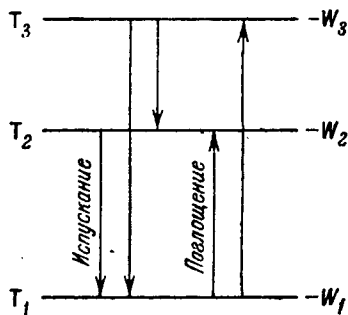


Рис. 5. Уровни энергии атома.

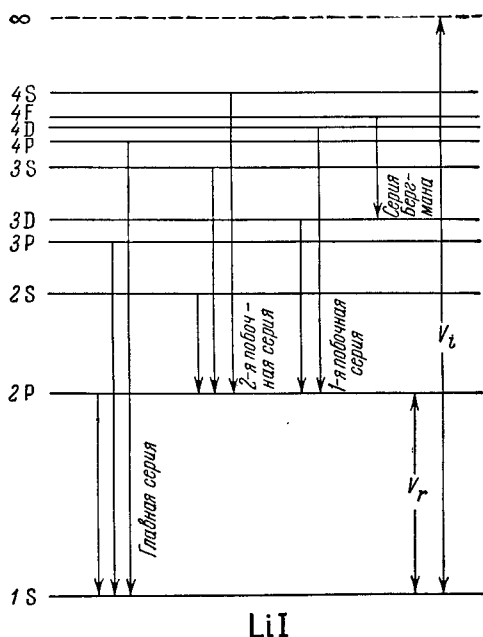
*) В дальнейшем мы увидим, что энергии атома отрицательны (при соответствующем выборе нулевого значения потенциальной энергии). Поэтому в формуле (3) справа взят знак минус.

термы Р — только с термами S и D, термы D — только с термами Р и F и т. д. Встречаются исключения, однако линии, противоречащие правилу отбора, выражены слабее.

В силу правила отбора атом может переходить на нормальный уровень 1S лишь с уровнем nP; при этом по правилу частот будут испущены линии:

$$\nu = 1S - nP \quad (n = 2, 3, 4, \dots),$$

т. е. линии главной серии. Значение терма 1S дает при этом предел главной серии. На уровень 2P атом может перейти как с уровней nD, так и с более высоких уровней nS; при этом испускаются линии (рис. 6)



$$\nu = 2P - nD \quad (n = 3, 4, \dots),$$

$$\nu = 2P - nS \quad (n = 2, 3, \dots),$$

т. е. линии обеих побочных серий. Уровень 2P дает их общий предел.

Излучение происходит при переходе атома из стационарного состояния с большей энергией в стационарное состояние с меньшей энергией; поглощение света, как мы указали, связано с обратным переходом. Так как нормально атом находится в состоянии с наименьшей энергией, то, следовательно, атом может поглощать свет только тех длин волн, которые совпадают с длинами волн спектральных линий, возникающих при переходе атома с более высоких уровней на нормальный, т. е. линий главной серии. Это, как уже отмечалось, действительно и подтверждается на опыте.

Положение уровней может быть проверено непосредственными опы-

тами. Прежде всего сюда относятся опыты с электронным ударом (рис. 7). В центре вакуируемого сосуда установлен горячий катод K. Испускаемые им электроны ускоряются полем, приложенным между катодом и анодом A, имеющим вид цилиндра из металлической сетки. Расстояние между катодом и анодом выбирается настолько малым, чтобы электроны проходили его без столкновений с атомами исследуемого пара, заполняющего сосуд. Благодаря этому энергия электронов, достигающих анода, равна eV , где V — разность потенциалов между катодом K и анодом A. Второй, более широкий металлический цилиндр A' поддерживается при том же потенциале, что анод. Таким образом, электроны, проскочив через отверстия сетчатого анода, движутся далее в пространстве, свободном от поля, с постоянной энергией. В этом пространстве осуществляются столкновения электронов с атомами пара. Возникающее при этом свечение можно наблюдать через окошко в верхней части сосуда (опыты Франка — Герца и др.).

Энергия электронов eV измеряется обычно в единицах, называемых электрон-вольтами (эв). Эта единица равна энергии, приобретаемой электроном при прохождении пути, разность потенциалов на концах которого

равна 1 вольту. Так как заряд электрона $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ CGSE, а 1 вольт $= \frac{1}{300}$ CGSE, то 1 электрон-вольт $= 1,602 \cdot 10^{-12}$ эргов.

Пока энергия электрона eV настолько мала, что он не может перевести атом из нормального состояния в энергетически ближайшее стационарное состояние, столкновение происходит упруго и при этом никакого свечения не наблюдается. Как только энергия электрона окажется достаточной для перевода атома в следующее стационарное состояние, она будет практически целиком передаваться атому при столкновении (благодаря тому, что масса электрона много меньше массы атома). Согласно сказанному выше, атом, возвращаясь после столкновения в нормальное состояние, испустит эту же самую энергию $\Delta W = eV$ в виде монохроматического света с частотой

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{eV}{h}$$

или с длиной волны

$$\lambda = \frac{ch}{eV},$$

где c — скорость света. Подставляя вместо e , h и c их численные значения и выражая λ в ангстремах, а V в вольтах, получим весьма удобное соотношение, позволяющее по ускоряющему потенциалу V вычислить длину волны испускаемой линии:

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12\,340}{V(e)}. \quad (4)$$

Таким образом, при постепенном увеличении энергии возбуждающих электронов не наблюдается свечения, пока энергия электронов не достигнет значения eV_r , достаточного для перевода атома из нормального в ближайшее состояние с большей энергией. Тогда начинает испускаться одна единственная линия с длиной волны, определяемой соотношением (4). Эту линию и соответствующий ей потенциал ускоряющего поля принято называть *резонансными*. При дальнейшем увеличении энергии электронов появляются все линии спектра, одна за другой.

Когда энергия становится достаточной, чтобы удалить электрон из атома, происходит процесс ионизации атома. Соответствующий потенциал V_i носит название *потенциала ионизации*.

У щелочных металлов, как видно из схемы уровней (см. рис. 6), резонансной линией является головная линия главной серии $\nu = 1S - 2P$. Для случая натрия это будет желтая D-линия; соответствующий ей резонансный потенциал равен 2,1 в. И действительно, при пропускании через пары натрия электронов с энергией, меньшей чем 2,1 эв, не наблюдается никакого свечения. При энергии электронов в 2,1 эв появляется лишь желтая линия. При дальнейшем увеличении энергии ударяющих электронов появляются остальные линии. Совершенно аналогичные явления имеют место у прочих щелочных металлов.

Вторая группа опытов, также подтверждающая схему уровней, — это опыты с *флуоресценцией*, в частности с так называемым *резонансным свечением*. Как впервые показал Вуд, пары натрия, освещенные светом, частота которого совпадает с частотой желтой линии натрия, сами начинают излучать свет с частотой той же желтой линии $\nu = 1S - 2P$ (резонансное свечение).

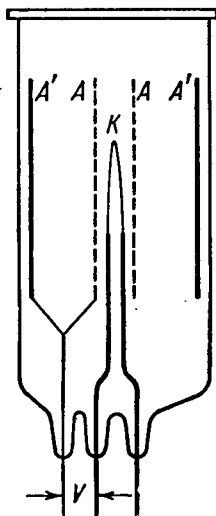


Рис. 7. Схема опыта по возбуждению атомов электронным ударом.

Схема опыта представлена на рис. 8, где A — сосуд, содержащий пары натрия при малом давлении, J — источник натриевого света. Наблюдение флуоресценции производится с помощью спектрографа в направлении AB .

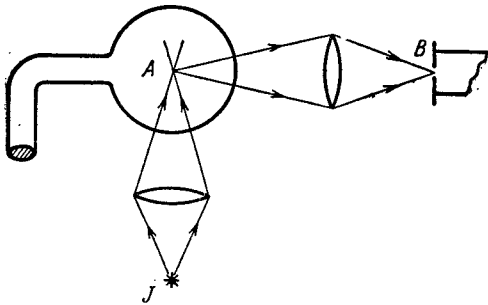


Рис. 8. Схема опыта по флуоресценции паров.

наблюдается свечение паров (флуоресценция); однако в этом случае испускается не только та же самая линия, которая поглощается, но и снова желтая линия $\nu = 1S - 2P$. С точки зрения Бора этот факт легко объясняется: с уровня $3P$ атом может перейти на уровень $1S$ (рис. 9б), не только непосредственно, излучая линию $\nu = 1S - 3P$, но и проходя через промежуточные уровни, например, с $3P$ на $2S$, с $2S$ на $2P$ и, наконец, с $2P$ на $1S$; при этом последнем переходе будет излучаться желтая линия $\nu = 1S - 2P$; двум другим переходам соответствует излучение линий $\nu = 2S - 3P$ и $\nu = 2P - 2S$, лежащих в далекой инфракрасной части спектра. В опытах Вуда эти линии остались незамеченными.

Совершенно аналогично схема уровней позволяет разбираться и во всех прочих случаях флуоресценции одноатомных паров и газов. Такие опыты по изучению спектров флуоресценции ряда элементов (Hg, Cd, Sr, Tl, Pb, Bi) были произведены А. Н. Терениным [9, 10] и полностью подтвердили возможность объяснения всех подробностей явления флуоресценции одноатомных паров с помощью представления об энергетических уровнях в атомах.

§ 3. Строение атома водорода и сходных с ним ионов

Более детального развития теории строения атома Бор достиг, исходя из модели Резерфорда. Основываясь на опытах по рассеянию α -частиц тонкими металлическими пленками, Резерфорд, как известно, предложил так называемую „ядерную“ теорию атомов, которая предполагает, что атом состоит из тяжелого положительно заряженного ядра (размеры которого малы по сравнению с размерами всего атома) и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра равен $+Ze$, где e — заряд электрона, а Z — зарядовое число элемента, равное его порядковому номеру в периодической

По теории Бора флуоресценция объясняется тем, что атом натрия, поглощая свет, переходит из нормального состояния $1S$ в соседнее состояние $2P$ (рис. 9а). Возвращаясь обратно в нормальное состояние $1S$, он излучает линию $\nu = 1S - 2P$, т. е. ту же самую, которую поглотил. При освещении паров натрия ультрафиолетовым светом с частотой, равной частоте второй линии главной серии натрия $\nu = 1S - 3P$, также

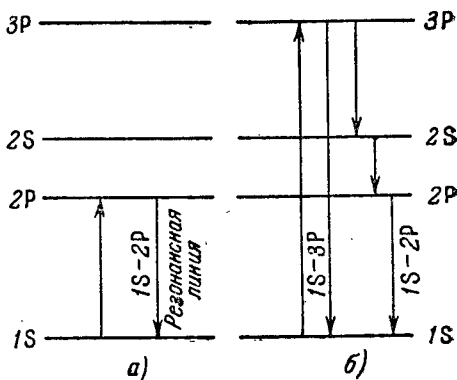


Рис. 9. Возникновение флуоресцентного свечения в атоме натрия.

системе Менделеева. Однако с точки зрения классической электродинамики такая модель неустойчива: двигаясь по замкнутой орбите и, следовательно, имея ускорение, электроны должны непрерывно терять энергию и в конце концов упасть в ядро. При этом атом будет испускать не отдельные резкие спектральные линии, как это наблюдается на опыте, но размытые полосы.

Принимая модель Резерфорда, Бор, как уже отмечалось, пошел по пути отказа от приложимости классической электродинамики к внутриатомным процессам; по Бору, атом способен, вопреки классическим представлениям, находиться в прерывном ряде устойчивых („стационарных“) состояний. В этих состояниях он не излучает. Испускание света происходит при переходе из одного стационарного состояния в другое. Если при таком переходе энергия изменяется на ΔW , то, согласно равенству (1) § 2, частота испущенного света ν связана с ΔW квантовым соотношением

$$\Delta W = h\nu. \quad (1)$$

Возникает вопрос: какие из всех механически возможных состояний атомной системы являются стационарными? Каким они подчиняются условиям? Условия эти можно выяснить исходя из следующего принципа: для сравнительно медленных колебаний частоты, вычисленные классически и на основании квантового соотношения (1) § 2, должны совпадать. Указанный принцип вытекает из того соображения, что для сравнительно медленных колебаний (область радиочастот) несомненно справедлива классическая электродинамика, а для быстрых колебаний (видимый и ультрафиолетовый свет) справедливо квантовое соотношение (1). Отсюда естественно предположить, что в промежуточной области оба способа должны давать сходные результаты.

Рассмотрим простейшую модель атома, состоящего из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона. При $Z=1$ такая модель представит атом водорода, при $Z=2$ — однажды ионизованный атом гелия (He^+), при $Z=3$ — дважды ионизованный атом лития (Li^{++}) и т. д. Массу ядра будем первоначально считать бесконечно большой по сравнению с массой электрона m_0 . Электрон, двигаясь под влиянием кулоновой силы $f = Ze^2/r^2$, описывает вокруг ядра орбиту в виде кеплерова эллипса, в частном случае — в виде круга. Остановимся сперва лишь на круговых орбитах.

Потенциальная энергия электрона в кулоновом поле ядра равна

$$W_p = C - \frac{Ze^2}{r},$$

где C — постоянная, равная потенциальной энергии электрона, удаленного от ядра на бесконечность. Кинетическая энергия

$$W_k = \frac{m_0 v^2}{2}.$$

Полная энергия

$$W = W_p + W_k$$

равна

$$W = C - \frac{Ze^2}{r} + \frac{m_0 v^2}{2}.$$

Кулонова сила $f = Ze^2/r^2$ представляет собою центростремительную силу, равную для круговой орбиты $\frac{m_0 v^2}{r}$, откуда

$$\frac{Ze^2}{r} = m_0 v^2. \quad (2)$$

Подставляя это значение $\frac{Ze^2}{r}$ в выражение для полной энергии и полагая постоянную $C = 0$, получим

$$W = -\frac{m_0 v^2}{2}. \quad (3)$$

Введем в рассмотрение момент количества движения электрона

$$p = m_0 v r. \quad (4)$$

Исключая из выражений (3) и (4) скорость v , получим для абсолютного значения полной энергии

$$|W| = \frac{p^2}{2m_0 r^2}.$$

Отсюда находим, что частная производная от энергии по моменту равна

$$\frac{\partial |W|}{\partial p} = \frac{p}{m_0 r^2},$$

или, подставляя вместо p его значение по (4),

$$\frac{\partial |W|}{\partial p} = \frac{v}{r}. \quad (5)$$

Период обращения электрона на орбите

$$\tau = \frac{2\pi r}{v},$$

следовательно, частота обращения

$$\nu_{\text{обр}} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{v}{r}.$$

Сравнивая это выражение с (5), найдем

$$\nu_{\text{обр}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\partial |W|}{\partial p}. \quad (6)$$

С классической точки зрения электрон должен испускать свет с частотой $\nu_{\text{кл}}$, равной частоте его обращения $\nu_{\text{обр}}$. По мере изменения энергии W меняется и ее производная $\frac{\partial |W|}{\partial p}$, следовательно, в соответствии со сказанным в начале этого параграфа, должна непрерывно меняться и частота испускаемого света $\nu_{\text{кл}}$.

Если энергия W меняется на малую, но конечную величину ΔW , то испустится свет с частотами, лежащими в некотором интервале, причем средняя частота $\nu_{\text{кл}}$ равна

$$\nu_{\text{кл}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta |W|}{\Delta p}, \quad (6a)$$

где Δp — изменение момента p , соответствующее изменению энергии на $\Delta |W|$. Так обстоит дело с классической точки зрения.

По гипотезе же Бора изменение энергии на $\Delta |W|$ происходит скачкообразно, и при этом по (1) испускается монохроматическая линия с квантовой частотой

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{\Delta |W|}{h}. \quad (7)$$

В соответствии с этой формулой при малом изменении энергии $\Delta |W|$ мала и частота $\nu_{\text{кв}}$, т. е. мы имеем дело с медленными колебаниями.

В силу указанных выше соображений классические и квантовые расчёты для медленных колебаний должны совпадать, т. е. формулы (6a) и (7) должны

давать одинаковый результат. Это, очевидно, будет выполнено, если положить

$$\Delta p = \frac{1}{2\pi} h. \quad (8)$$

Введем вместо постоянной Планка h новую постоянную \hbar , отличающуюся от нее численным множителем $\frac{1}{2\pi}$. Таким образом, положив $\frac{1}{2\pi} h = \hbar$, перепишем формулу (8):

$$\Delta p = \hbar. \quad (8a)$$

Из формулы (8a) вытекает: ближайшие друг к другу стационарные состояния атома характеризуются значениями момента количества движения p , отличающимися на \hbar . Равенство (8a) определяет только разности между моментами количества движения в стационарных состояниях и, следовательно, оставляет неопределенными сами значения p . Бор сделал простейшее предположение, совместимое с соотношением (8a): он положил, что стационарными являются только те круговые орбиты, для которых момент количества движения p является целым кратным от \hbar :

$$p = n\hbar. \quad (9)$$

Целое число n называется *квантовым числом*.

Боровское квантовое условие (9) позволяет вычислить радиусы стационарных круговых орбит и соответствующие им энергии. Из соотношений (2) и (4) имеем

$$r = \frac{p^2}{m_0 e^2 Z}.$$

Подставляя сюда вместо p его значение по (9), найдем

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \cdot \frac{1}{Z}. \quad (10)$$

Величина

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$$

представляет собою радиус 1-й, т. е. самой близкой к ядру круговой орбиты электрона в атоме водорода. Подставляя вместо \hbar , m_0 и e их численные значения, найдем $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см. Отсюда видно, что размеры атома водорода, найденные на основании гипотез Бора, находятся в соответствии с размерами, определяемыми из кинетической теории газов. Радиусы остальных орбит в атоме водорода и в сходных с ним ионах могут быть выражены через a_0 :

$$r = n^2 \frac{a_0}{Z}. \quad (10a)$$

Для полной энергии W на основании соотношений (2) и (3) имеем

$$W = - \frac{e^2 Z}{2r}.$$

Подставляя сюда вместо r его значение по (10), найдем

$$W = - \frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (11)$$

Введем постоянную

$$R = \frac{m_0 e^4}{4\pi\hbar^3 c}. \quad (12)$$

где c — скорость света в пустоте. Тогда полная энергия W примет вид

$$W = - \frac{RhcZ^2}{n^2}. \quad (11a)$$

Сравнивая выражение (11a) с формулой (3) § 2, устанавливающей связь между сериальными термами и энергией стационарных состояний, находим

$$T = \frac{RcZ^2}{n^2} \quad (13)$$

или, измеряя терм в волновых числах и обозначая его через $T(\nu)$, получим

$$T(\nu) = \frac{RZ^2}{n^2}. \quad (13a)$$

Это выражение при $Z=1$ точно совпадает с эмпирическим значением для водородных термов (см. формулу (5) § 1). Величина R совпадает с постоянной Ридберга, ее численное значение, определенное по формуле (12) через заряд и массу электрона, постоянную Планка и скорость света, хорошо согласуется с эмпирическим.

Для характеристики внутриатомных процессов иногда вводят особую „атомную“ систему единиц, в которой за единицы принимаются: масса покоя электрона m_0 , заряд электрона e и постоянная $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Тогда радиус первой круговой орбиты электрона в атоме водорода $a_0 = \hbar^2/m_0e^2 = 1$. Радиус любых орбит в атоме водорода и в сходных с ним ионах выражается в этой системе, в соответствии с формулой (10a), следующим образом:

$$r = \frac{n^2}{Z}, \quad (10b)$$

а энергии стационарных состояний, в соответствии с формулой (11), выражаются таким образом:

$$W = - \frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}. \quad (11b)$$

Отсюда получаем, что в „атомной“ системе за единицу длины берется длина, равная $0,529 \cdot 10^{-8}$ см, а за единицу энергии — энергия, равная удвоенной величине абсолютного значения энергии атома водорода в первом (наиболее глубоком) стационарном состоянии. В этой же системе мы можем выразить другие величины, характеризующие движение электрона в атоме. Из формул (4), (9), (10) получаем для скорости движения по круговой орбите в атоме водорода или в сходных с ним ионах:

$$v = \frac{1}{n} \cdot \frac{e^2}{\hbar} \cdot Z. \quad (14)$$

В атомной системе эта величина будет равна:

$$v = \frac{Z}{n}, \quad (14a)$$

откуда следует, что в такой системе скорость движения электрона на 1-й круговой орбите в атоме водорода равна единице. Для отношения этой скорости v_0 к скорости света в пустоте получим

$$\frac{v_0}{c} = \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (14b)$$

Величина $\alpha = e^2/\hbar c = 7,2969 \cdot 10^{-3} \approx 1/137$. Таким образом, в атомной системе за единицу скорости принимается приблизительно 1/137 от скорости света в пустоте.

Наконец, определим период обращения электрона по одной из орбит в атоме водорода или в сходном с ним ионе:

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi n^3 \hbar^3}{m_0 e^4 Z^2}, \quad (15)$$

или в атомной системе:

$$\tau = \frac{2\pi n^3}{Z^2}. \quad (15a)$$

Из последней формулы видно, что в атомной системе за единицу времени принимается $1/2\pi$ от времени обращения электрона по 1-й круговой орбите в атоме водорода; это время равно $2,42 \cdot 10^{-17}$ сек.

§ 4. Сравнение выводов из теории Бора с экспериментальными данными

В общем случае атомная система, состоящая из ядра и одного электрона, переходя из стационарного состояния, характеризуемого большим квантовым числом n_k , в стационарное состояние, характеризуемое меньшим квантовым числом n_i испускает, по правилу частот Бора, линию с частотой

$$\nu = \frac{W_k}{h} - \frac{W_i}{h} = \frac{m_0 e^4 Z^2}{4\pi \hbar^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$

или, переходя к волновым числам,

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right). \quad (1)$$

При $Z = 1$ и $n_i = 2$ эта формула точно совпадает с водородной формулой Бальмера. Таким образом, серия Бальмера испускается при переходе водородного атома из более высоких стационарных состояний во второе (рис. 10). При переходе в первое стационарное состояние (нормальное) испускается серия линий

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4 \dots).$$

Эта серия водородных линий — *серия Лаймана* (табл. 2),

Таблица 2

Серия Лаймана водорода

n	λ, A
2	1215,67
3	1025,72
4	972,54

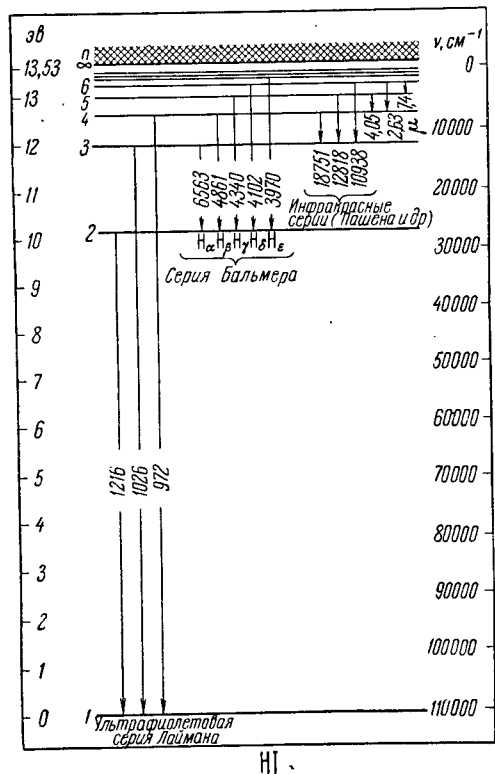


Рис. 10. Схема уровней водорода.

расположенная в далекой ультрафиолетовой части спектра, была экспериментально обнаружена после того, как Бор теоретически предсказал ее существование.

При переходе в третье стационарное состояние испускается так называемая *серия Пашена*, лежащая в инфракрасной части спектра:

$$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6, \dots),$$

а при переходе в четвертое, пятое и шестое состояния — далекие инфракрасные серии

$$\nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad \nu = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad \nu = R \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Наблюдаемые длины волн этих линий приведены в табл. 3. Таким образом, весь спектр атомного водорода целиком охватывается обобщенной формулой

Таблица 3

Инфракрасные линии водорода

n	$R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{Å}$	$R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{мк}$	$R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{мк}$	$R \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{мк}$
4	18751,4	—	—	—
5	12818,3	4,052	—	—
6	10938,2	2,63	7,463	—
7	—	—	—	12,37

Бальмера (1) при $Z=1$. Та же формула при $Z=2$ дает спектр ионизованного гелия. В спектроскопии принято обозначать нейтральный атом римской цифрой I, однократно-ионизованный положительный ион — цифрой II, двукратно-ионизованный — цифрой III и т. д. Вводя эти обозначения, получим, что серии He II имеют вид:

$$\nu = 4R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right).$$

При $n_i=1$, $n_k=n=2, 3, 4, \dots$ получается серия линий, лежащих в крайней ультрафиолетовой части спектра:

$$\nu = 4R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Длины волн λ двух первых линий этой серии соответственно равны 303,78 Å и 256,32 Å. При $n_i=2$ и $n_k=n=3, 4, \dots$ получается серия

$$\nu = 4R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

которую можно также переписать в виде

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} \right).$$

Отсюда следует, что при четных n эта серия дает линии, совпадающие с линиями лаймановской серии водорода. При $n=3, 5, 7, \dots$ получаются линии, лежащие между соответственными линиями водорода с длинами волн λ , равными 1640,51 Å, 1084,99 Å и т. д. То же наблюдается для серии

$$\nu = 4R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} \right),$$

линии которой через одну совпадают с бальмеровскими линиями водорода. Эта серия наблюдалась еще до появления теории Бора в спектрах некоторых звезд и туманностей и ошибочно приписывалась водороду. Впоследствии линии ее были получены в лабораторных условиях при свечении чистого гелия, так что вопрос об их принадлежности гелию оказался решенным не только теоретически, но и чисто экспериментально. Более точные измерения показывают, что линии рассматриваемой серии He II не вполне точно совпадают с водородными линиями бальмеровской серии, как это видно из табл. 4.

То же относится и к серии $\nu = 4R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, вторая линия которой имеет длину волны $\lambda = 1215,130 \text{ \AA}$, в то время как длина волны первой линии лаймановской серии водорода $\lambda = 1215,670 \text{ \AA}$ [11, 12].

Если определять численное значение постоянной Ридберга один раз по эмпирическим значениям длин волн водородной серии Бальмера, а другой раз — по линиям He II, то получаются несколько различные значения:

$$R_H = 109678,76 \text{ см}^{-1},$$

$$R_{He} = 109722,26 \text{ см}^{-1}.$$

Отношение между ними равно

$$\frac{R_H}{R_{He}} = 0,999604.$$

Таблица 4
Сравнение длин волн линий He II и H I

$\lambda, \text{ \AA}$	
He II	H I
6560,13	6562,85
5411,55	—
4859,34	4861,32
4541,61	—
4338,69	4340,46
4199,85	—
4100,00	4101,73

Это отношение непосредственно объясняется теорией Бора. Действительно, в приведенном выше расчете энергии ядро рассматривалось как неподвижное, что справедливо только в том случае, если его масса бесконечно велика по сравнению с массой вращающегося электрона. В противном случае следует принять во внимание еще движение ядра вокруг их общего центра тяжести, что ведет к необходимости замены массы электрона m_0 приведенной массой всей системы:

$$m' = \frac{m_0 M}{M + m_0} = \frac{m_0}{1 + \frac{m_0}{M}},$$

где M — масса ядра. Это приводит к изменению энергии в отношении $\frac{1}{1 + \frac{m_0}{M}}$ и к соответствующему изменению постоянной Ридберга:

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_0}{M}}, \quad (2)$$

где R_∞ — значение постоянной Ридберга, вычисленное в предположении неподвижного ядра, т. е. даваемое формулой (12) § 3. Пользуясь этим соотношением, имеем:

$$\frac{R_H}{R_{He}} = \frac{1 + \frac{m_0}{M_{He}}}{1 + \frac{m_0}{M_H}} = \frac{1 + \frac{1}{4 \cdot 1836}}{1 + \frac{1}{1836}} = 0,999596,$$

что полностью согласуется с опытом.

Аналогичный сдвиг линий наблюдается у изотопа водорода с атомным весом 2 по отношению к линиям обычного водорода. В табл. 5, во втором и третьем столбцах, приведены длины волн 4-х первых линий бальмеровской серии обычного водорода (H^1) и его тяжелого изотопа (дейтерия D^2)*; в двух последних столбцах даны разности между ними, вычисленные на основании соотношения (2) и измеренные В. И. Черняевым [13] с помощью большой дифракционной решетки.

Таблица 5
Сравнение длин волн линий H^1 и D^2 и их сдвигов

Обозначение линии	$\lambda, \text{Å}$		$\Delta\lambda, \text{Å}$	
	H^1	D^2	вычислено	наблюдено
α	6562,846	6561,063	1,783	1,783
β	4861,322	4859,992	1,330	1,326
γ	4340,458	4339,277	1,181	1,185
δ	4101,731	4100,621	1,110	1,119

Тяжелый изотоп водорода D^2 подмешан к легкому водороду H^1 в естественной смеси в отношении примерно 1 : 5000. Поэтому при наблюдении спектра естественного водорода линии D^2 чрезвычайно слабы и могут быть обнаружены лишь при очень больших экспозициях. Для наблюдения линий D^2 пользуются смесью, искусственно обогащенной тяжелым изотопом каким-либо способом, например, путем электролиза воды. Сдвиг линий дейтерия обнаружен также на ультрафиолетовых и инфракрасных линиях (серии Лаймана и Пашена [$^{13-16}$]). В настоящее время известен еще третий, радиоактивный изотоп водорода с массой три (тритий, T^3). Он обнаруживает сдвиг линий, относительно H^1 и D^2 , также хорошо согласующийся с формулой (2). Линии D_α и T_α сдвинуты друг относительно друга на 0,60 Å.

Постоянная Ридберга для D^2 равна

$$R_D = 109708,60 \cdot \text{см}^{-1}.$$

Зная постоянные Ридберга для изотопов водорода R_H и R_D , можно определить массу электрона. Действительно, из соотношения (2) имеем:

$$R_H \left(1 + \frac{m_0}{M_H}\right) = R_D \left(1 + \frac{m_0}{M_D}\right), \quad (3)$$

где m_0 — масса электрона, M_H и M_D — массы ядер легкого и тяжелого изотопов водорода (протона и дейтона).

Из равенства (3) получаем

$$m_0 = \frac{M_H M_D (R_D - R_H)}{M_D R_H - M_H R_D}.$$

Массы ядер M_H и M_D берутся из масс-спектрографических измерений. Аналогичным образом можно найти массу электрона по значениям ридберговских постоянных водорода и ионизированного гелия. Расчеты массы электрона

*) Для головных линий H_α и D_α длины волн относятся к длинноволновым составляющим тонкого строения (см. § 25). Для остальных линий даны длины волн центров тяжести неразрешенного тонкого строения.

по ридберговским постоянным были произведены В. И. Черняевым [13] и рядом других авторов [17, 18] и оказались в хорошем согласии с данными, получаемыми иными методами.

Спектры Li III, Be IV, ... охватываются той же обобщенной формулой Бальмера (1) при $Z = 3, 4, \dots$. Их линии сдвинуты в далекую ультрафиолетовую часть спектра. В табл. 6 сравниваются для H I, He II, Li III, Be IV, B V и C VI длины волн головных линий серии

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

вычисленные по известным значениям постоянной Ридберга R, и наблюдаемые экспериментально [11, 12]. Ряд H I, He II, Li III, Be IV, B V, C VI называется *изоэлектронным*, так как число электронов, вращающихся вокруг ядра, одно и то же для всех его членов. Благодаря различию масс ядер указанных ионов постоянные Ридберга R для них несколько различны. Для Li III и Be IV имеем значения $R_{Li} = 109728,6$, $R_{Be} =$

$= 109730,5$. Как видно, это различие невелико и мы будем считать их в дальнейшем совпадающими с R_∞ . Тогда частоты линий, приведенных в табл. 6, могут быть представлены в виде

Таблица 6
Длины волн линий водорода и сходных с ним ионов

Z	Атом или ион	$\lambda, \text{Å}$	
		вычислено	наблюдено
1	H I	1215,67	1215,67
2	He II	303,80	303,78
3	Li III	135,01	135,02
4	Be IV	75,94	75,94
5	B V	48,58	48,58
6	C VI	33,74	33,74

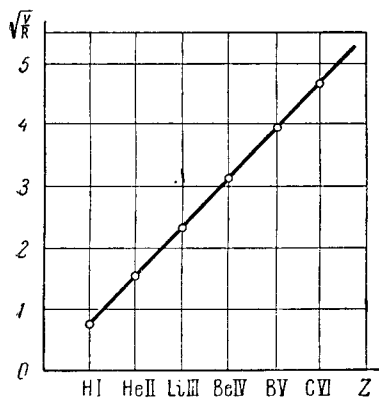


Рис 11. График Мозеля для изоэлектронного ряда H I, He II, Li III...

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} RZ^2,$$

откуда получаем соотношение

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{\frac{3}{4}} Z, \quad (4)$$

т. е. корни квадратные из частот линий растут пропорционально зарядовому числу Z. Это соотношение носит название *закона Мозеля*. Прямолинейная зависимость $\sqrt{\nu/R}$ от Z представлена на рис. 11

Модель водородного атома позволяет также установить его критические потенциалы. Для возбуждения первой линии лямбовской серии L_α (см. рис. 10):

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad \lambda = 1216 \text{ Å},$$

нужно перевести электрон в атоме водорода на орбиту $n = 2$; для этого по формуле (4) § 2 нужен ускоряющий потенциал:

$$V_1 = \frac{12\,340}{1216} = 10,15 \text{ в.}$$

Этот потенциал носит название *резонансного потенциала*, поскольку линия водорода $\lambda 1216 \text{ Å}$ является резонансной линией.

Чтобы получить первую линию бальмеровской серии, так называемую линию H_α :

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad \lambda = 6563 \text{ \AA},$$

надо перевести электрон с нормальной одноквантовой орбиты (характеризуемой $n = 1$) на трехквантовую ($n = 3$). Поэтому энергия возбуждения данной линии равна сумме энергий, необходимых для перевода атома сперва на двухквантовую орбиту, а затем с нее — на трехквантовую. Отсюда следует, что потенциал возбуждения линии H_α :

$$V_2 = 10,15 + \frac{12\,340}{6563} = 12,03 \text{ в.}$$

Этот потенциал совпадает с потенциалом возбуждения второй линии лаймановской серии $\lambda 1026 \text{ \AA}$.

Для удаления электрона с нормальной орбиты в бесконечность, т. е. для ионизации атома нужно затратить работу, численно равную энергии нормальной орбиты водорода:

$$|W| = \frac{Rhc}{1^2} = 2,15 \cdot 10^{-11} \text{ эрг},$$

или в электрон-вольтах: $|W| = 13,53 \text{ эв}$.

Соответствующий ускоряющий потенциал V_i носит название *ионизационного потенциала*. Так как термы пропорциональны энергиям, то ионизационный потенциал определяется значением наиболее глубокого терма.

Экспериментальная проверка потенциалов возбуждения и ионизации водорода затруднена из-за того, что водород при обычных условиях двухатомен. Таким образом, нужно сперва разбить молекулу на атомы, а уже затем возбуждать ее до свечения. Это можно сделать, экспериментируя с водородом, диссоциированным очень высокой температурой. Полученные таким способом потенциал возбуждения лаймановской серии и потенциал ионизации хорошо совпадают с теоретическими.

Аналогично потенциалы ионизации V_i ионов He II, Li III, Be IV, ..., т. е. работы отрыва от них последнего электрона, считая, что остальные уже удалены, выражаются через энергию нормальной орбиты:

$$eV_i = |W| = \frac{Rhc}{1^2} Z^2.$$

Из этого соотношения следует, что $\sqrt{V_i} \sim Z$, т. е., что корни квадратных из ионизационных потенциалов изоэлектронного ряда растут пропорционально зарядовому номеру Z . В табл. 7 сопоставлены ионизационные и

Таблица 7

Сравнение резонансных и ионизационных потенциалов H I, He II, Li III, ...

Z	Атом или ион	Резонансная линия, \AA	Резонансный потенциал, в	Ионизационный потенциал, в
1	H I	1215,67	10,15	13,59
2	He II	303,78	40,60	54,40
3	Li III	135,02	91,35	122,4
4	Be IV	75,94	162,4	217,6
5	B V	48,58	253,7	340,13
6	C VI	33,74	365,4	489,8

резонансные потенциалы ряда H I , He II , Li III ... (см. также табл. III Приложения).

Наконец, теория Бора объясняет и появление сплошного спектра поглощения за пределами серий. Как указано в § 2, по Бору поглощение связано с поднятием электрона с нормального уровня на один из более высоких. При этом, благодаря наличию прерывного ряда стационарных состояний, поглощаются только определенные частоты света, которые совпадают с частотами линий испускания. В случае атома водорода такими линиями поглощения являются линии лаймановской серии. Если же частоты падающего света $\nu > \nu_\infty$, где ν_∞ — частота, соответствующая пределу серий, то при акте поглощения атому передается энергия $h\nu$, большая, чем энергия ионизации. Падающим светом электрон выбрасывается за пределы атома — возникает процесс *фотоионизации*. При этом, так как вне атома электрон может иметь любую скорость, а вместе с тем и любую энергию eV , то в силу соотношения

$$h\nu = eV_i + eV,$$

где eV_i — работа ионизации, частота ν может иметь любое значение, т. е. атом обнаруживает сплошное поглощение. Опыт показывает, что это поглощение, значительное в непосредственной близости за пределом серии, затем быстро спадает по мере увеличения частоты ν . На рис. 10 сплошному поглощению соответствует заштрихованная область непрерывных энергетических состояний электрона за пределом серий.

§ 5. Эллиптические орбиты

В общем случае электрон, движущийся в кулоновом поле ядра, описывает орбиту в виде кеплерова эллипса. При этом условие Бора (9) § 3 недостаточно, чтобы из числа всех механически возможных эллипсов выбрать те, которые соответствуют стационарным состояниям атома.

Условия, которым должны удовлетворять стационарные состояния, в общем виде были даны Зоммерфельдом и заключаются в следующем: если механическая система с i степенями свободы описывается с помощью обобщенных координат q_i и соответствующих им обобщенных моментов

$$p_i = \frac{\partial W_k}{\partial \dot{q}_i}, \quad (1)$$

где W_k — кинетическая энергия системы и \dot{q}_i — производная от координаты по времени, то стационарны только те состояния системы, которые удовлетворяют условиям:

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, а n_i — целое квантовое число. Эти условия носят название *квантовых условий*.

Интегрирование в квантовых условиях (2) распространяется на всю область изменения соответствующей переменной q_i .

Расчеты, произведенные на основании квантовых условий (2), приводят к соответствию с опытом лишь для простейших атомных систем. В более сложных случаях условия (2) не оправдываются и, как мы увидим далее (гл. II), расчеты должны проводиться на основе квантовой механики. Тем не менее, мы несколько остановимся на применениях квантовых условий (2), так как исторически они сыграли большую роль в развитии наших сведений об атомах.

Для случая круговой орбиты условия (2) сводятся к одному прежнему условию Бора. В самом деле, при данном радиусе движение по окружности

есть движение с одной степенью свободы, причем в качестве единственной координаты может быть взят азимут φ , изменяющийся в пределах от $\varphi = 0$ до $\varphi = 2\pi$. Угловой момент p_φ сохраняет при этом постоянное значение $p_\varphi = p = \text{const}$; отсюда условия (2) сводятся к условию

$$\int_0^{2\pi} p d\varphi = nh$$

или

$$2\pi p = nh,$$

откуда

$$p = n \frac{h}{2\pi} = nh.$$

В случае эллиптической орбиты ядро помещается в одном из фокусов эллипса. Положим, что заряд ядра равен $+Ze$. Вводя полярные координаты r и φ (рис. 12), получим известное из аналитической геометрии уравнение эллипса:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2}, \quad (3)$$

где a — большая полуось, а ε — эксцентриситет.

Потенциальная энергия электрона равна:

$$W_p = -\frac{e^2 Z}{r}, \quad (4)$$

а кинетическая:

$$W_k = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (5)$$

Принимая во внимание, что $v = \frac{ds}{dt}$ и что элемент дуги ds определяется в полярных координатах выражением

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2,$$

перепишем выражение для кинетической энергии в виде

$$W_k = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2), \quad (5a)$$

где \dot{r} и $\dot{\varphi}$ — производные по времени. Пользуясь этим выражением для кинетической энергии, находим в силу соотношения (1) значения для обобщенных моментов p_φ и p_r :

$$p_\varphi = \frac{\partial W_k}{\partial \dot{\varphi}} = m_0 r^2 \dot{\varphi}, \quad (6)$$

$$p_r = \frac{\partial W_k}{\partial \dot{r}} = m_0 \dot{r}. \quad (6a)$$

По второму закону Кеплера радиус-вектор описывает в равные времена равные площади, откуда угловой момент p_φ сохраняет постоянное значение p :

$$p_\varphi = p = \text{const}.$$

Движение по плоской эллиптической орбите представляет собою движение с двумя степенями свободы, причем мы пользуемся для его описания

полярными координатами r и φ . Поэтому по условиям (2) стационарными будут те эллипсы, для которых выполнены условия:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h, \quad \oint p_r dr = n_r h. \quad (7)$$

Целые числа n_φ и n_r называются *азимутальным* и *радиальным* квантовыми числами.

Первый из интегралов (7) в силу постоянства углового момента $p_\varphi = p$ дает так же, как и для случая круговой орбиты:

$$p = n_\varphi \frac{h}{2\pi} = n_\varphi \hbar. \quad (8)$$

Во втором интеграле интегрирование должно быть распространено на всю область изменения r , т. е. от r_{\min} в перигелии до r_{\max} в афелии и обратно до r_{\min} при возвращении в перигелий. Для упрощения выкладок произведем замену переменных. Логарифмируя уравнение эллипса (3), а затем дифференцируя его по φ , находим:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}. \quad (3a)$$

Принимая во внимание равенство (6a), преобразуем момент p_r следующим образом:

$$p_r = m_0 \dot{r} = m_0 \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi}$$

или, имея в виду, что по (6)

$$m_0 \dot{\varphi} = \frac{p_\varphi}{r^2} = \frac{p}{r^2},$$

получаем

$$p_r = \frac{p}{r^2} \cdot \frac{dr}{d\varphi}.$$

Замечая, что

$$dr = \frac{dr}{d\varphi} d\varphi,$$

имеем:

$$p_r dr = p \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi.$$

Подставляя сюда выражение для $\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\varphi}$ из (3a), находим

$$p_r dr = p \varepsilon^2 \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2}.$$

Далее, подставляя это выражение для $p_r dr$ во второе из условий (7), перепишем его:

$$p \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = n_r h.$$

Здесь интегрирование распространяется на всю область изменения переменной φ , т. е. от $\varphi = 0$ до $\varphi = 2\pi$. Подставляя вместо p его значение из (8), имеем:

$$\frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \frac{n_r}{n_\varphi}. \quad (9)$$

Определенный интеграл

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right).$$

Воспользовавшись этим значением определенного интеграла, получим из (9):

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 = \frac{n_r}{n_\varphi}$$

или, обозначая

$$n_\varphi + n_r = n, \quad (10)$$

находим:

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{n_\varphi^2}{n^2}. \quad (11)$$

Величина n , равная сумме азимутального и радиального квантовых чисел, называется *главным квантовым числом*.

Таким образом, если первое из квантовых условий налагает ограничения на угловые моменты эллиптических орбит, то второе налагает ограничение на их эксцентриситеты. Условиями (8) и (11) определяются энергия и все прочие характеристики эллиптических орбит.

Кинетическая энергия, даваемая выражением (5а), может быть в силу равенств (6) и (6а) переписана в виде:

$$W_k = \frac{1}{2m_0} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right)$$

или, пользуясь выражением (6б),

$$W_k = \frac{p^2}{2m_0 r^2} \left[\frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + 1 \right].$$

Наконец, воспользовавшись выражениями (3) и (3а), можно придать кинетической энергии вид:

$$W_k = \frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left(\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right).$$

Потенциальная энергия

$$W_p = -\frac{e^2 Z}{r}.$$

Это выражение может быть в силу соотношения (3) переписано как

$$W_p = -\frac{e^2 Z}{a} \cdot \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2},$$

откуда полная энергия будет равна:

$$W = W_k + W_p = \left. \begin{aligned} & \frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \cdot \frac{1 + \varepsilon^2}{2} - \frac{e^2 Z}{a (1 - \varepsilon^2)} + \\ & + \left(\frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} - \frac{e^2 Z}{a (1 - \varepsilon^2)} \right) \varepsilon \cos \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Полная энергия должна иметь постоянное значение, не зависящее от времени, а следовательно, и от угла φ . Отсюда видно, что множитель при $\cos \varphi$ в выражении (12) должен равняться нулю, т. е.

$$\frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} - \frac{e^2 Z}{a (1 - \varepsilon^2)} = 0, \quad (13)$$

откуда

$$a = \frac{p^2}{m_0 e^2 Z (1 - \varepsilon^2)}. \quad (14)$$

В силу равенств (13) и (14) выражение для полной энергии принимает вид:

$$W = \frac{e^2 Z}{a(1-\varepsilon^2)} \left(\frac{1+\varepsilon^2}{2} - 1 \right)$$

или

$$W = -\frac{e^2 Z}{2a}. \quad (15)$$

Таким образом, полная энергия зависит только от большой полуоси, аналогично зависимости от радиуса при движении по окружности (§ 3). Подставляя в (14) вместо p и $1-\varepsilon^2$ их значения через квантовые числа по (8) и (11), получаем выражение для большой полуоси эллиптических орбит, соответствующих стационарным состояниям атома:

$$a = n^2 \frac{\hbar^2}{m_0 e^2 Z}, \quad (16)$$

где n — главное квантовое число. Сравнивая это выражение с выражением (10) § 3, видим, что большие полуоси эллипсов совпадают с радиусами соответствующих круговых орбит, а вместо единственного, при круговом движении, квантового числа n стоит сумма азимутального и радиального квантовых чисел (главное квантовое число). Малая полуось b зависит от обоих квантовых чисел в отдельности. В самом деле, принимая во внимание, что

$$b = a \sqrt{1-\varepsilon^2},$$

и подставляя вместо $1-\varepsilon^2$ его значение по (11), находим:

$$\left. \begin{aligned} b &= n_\varphi n \frac{\hbar^2}{m_0 e^2 Z}, \\ \frac{b}{a} &= \frac{n_\varphi}{n}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Выражение для энергии стационарных орбит получаем, подставив в (15) вместо a его значение по (16):

$$W = -\frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad (18)$$

т. е. имеем ту же формулу, что и для энергии стационарных круговых орбит (см. § 3), только вместо прежнего квантового числа стоит главное квантовое число. Таким образом, эллиптические орбиты не меняют значений энергий стационарных состояний. Вместе с тем остаются в силе и все полученные из рассмотрения простых круговых орбит выводы, касающиеся спектра водорода и сходных с ним ионов. Только каждому возможному значению энергии W соответствует не одна, а несколько различных орбит, так как при каждом данном главном квантовом числе n азимутальное квантовое число может принимать несколько значений. Такого рода состояния называются *вырожденными*.

Значению азимутального квантового числа $n_\varphi = 0$ соответствует прямая линия, проходящая через ядро; считая движение электрона по такой прямой невозможным, мы приходим к выводу, что n_φ принимает значения целых чисел начиная с 1; тогда в силу равенства $n = n_\varphi + n_r$, имеем, что при данном главном квантовом числе n азимутальное и радиальное квантовые числа могут принимать значения:

$$\left. \begin{aligned} n_\varphi &= 1, 2, 3, \dots, n, \\ n_r &= (n-1), (n-2), \dots, 0. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Следовательно, при данном главном квантовом числе n возможны n геометрически различных орбит; все они обладают одной и той же энергией W и одной и той же большой полуосью a ; различны у них, согласно равенству (11), эксцентриситеты e , а следовательно, и малые полуоси b . Как указано, такие состояния называются вырожденными; при этом, если одному значению энергии W соответствует n различных механических состояний, то говорят о вырождении $(n - 1)$ -го порядка.

Значению $n_r = 0$, $n_\varphi = n$ соответствует круг, значению $n_r = n - 1$, $n_\varphi = 1$ — наиболее вытянутый эллипс.

На рис. 13 представлены орбиты, соответствующие $n = 3$. Здесь имеются три возможности:

а) $n_\varphi = 3$, $n_r = 0$, $a = b = \frac{9a_0}{Z}$ (круг);

б) $n_\varphi = 2$, $n_r = 1$, $a = \frac{9a_0}{Z}$, $b = \frac{2}{3}a$ (эллипс с эксцентриситетом $e = \frac{\sqrt{5}}{3}$);

в) $n_\varphi = 1$, $n_r = 2$, $a = \frac{9a_0}{Z}$, $b = \frac{1}{3}a$ (эллипс с эксцентриситетом $e = \frac{\sqrt{8}}{3}$).

Различные эллипсы с одним и тем же главным квантовым числом имеют одинаковую энергию, пока нет никаких возмущающих сил. В случае какой-нибудь внешней возмущающей силы, например внешнего магнитного поля, эллиптические орбиты с одной и той же энергией, но различной геометрической формы будут возмущены различно и это должно определенным образом сказаться на спектре.

То же имеет место и в случае возмущающей силы внутриатомного происхождения. Такая сила существует в атомах, где вокруг ядра движется более одного электрона. Тогда для каждого данного электрона эллиптические орбиты различной геометрической формы различно возмущены остальными электронами. Как мы увидим ниже, эта причина объясняет существование у щелочных металлов различных серий.

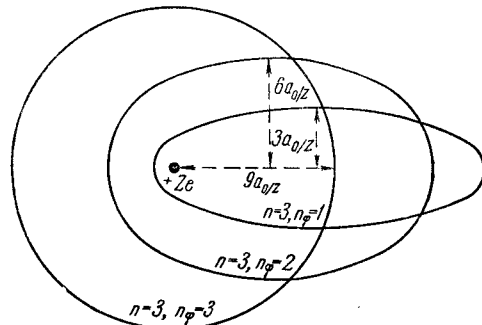


Рис. 13. Различные орбиты электрона при $n = 3$.

Зоммерфельд показал, что и для случая водорода и сходных с ним ионов энергии различных эллипсов с одним и тем же главным квантовым числом не могут считаться строго совпадающими. Причиной этого служит зависимость массы электрона от скорости согласно принципу относительности; если m_0 — масса покоящегося электрона, а m_v — масса электрона, движущегося со скоростью v , то по принципу относительности

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

где $\beta = \frac{v}{c}$, а c — скорость света. Чем более вытянут эллипс, тем ближе он подходит в перигелии к ядру и тем больше в этой точке скорость электрона, тем сильнее и влияние поправки, происходящей от зависимости массы от скорости. Соответствующие выкладки, которые мы пропускаем, так как в настоящее время они имеют лишь исторический интерес, показывают, что орбита приобретает при этом плоскую прецессию, т. е. электрон начинает двигаться по незамкнутой кривой, имеющей вид розетки, которая возникает

при медленном вращении эллипса вокруг фокуса с некоторой постоянной угловой скоростью (рис. 14).

Прецессия происходит чрезвычайно медленно по сравнению с периодом обращения. Для водорода, для случая $n_\varphi = 1$, за один оборот электрона большая полуось поворачивается на угол $\Delta\varphi$, примерно равный $0,01^\circ$. Тем не менее эта прецессия вызывает некоторое изменение энергии.

Зоммерфельд пытался этим изменением энергии объяснить так называемую *тонкую структуру* линий водорода и ионизованного гелия. Дело в том, что при наблюдении с помощью приборов высокой разрешающей силы можно обнаружить, что линии этих элементов состоят из нескольких тесно расположенных составляющих. В гл. II мы увидим, однако, что такое объяснение не вполне правильно и что причины, вызывающие тонкое строение линий водорода, не исчерпываются зависимостью массы от скорости.

§ 6. Пространственное квантование; магнитный момент атома

Под влиянием кулонова поля ядра электрон движется по плоской эллиптической орбите. Зависимость массы от скорости, как указано в предыдущем параграфе, вызывает прецессию, но орбита по-прежнему остается плоской. Однако возможны такие возмущения орбиты, например, внешним магнитным или электрическим полем, при которых орбита перестает быть плоской. В этом случае движение электрона становится движением с тремя степенями свободы и стационарные орбиты должны удовлетворять трем квантовым условиям (2) § 5.

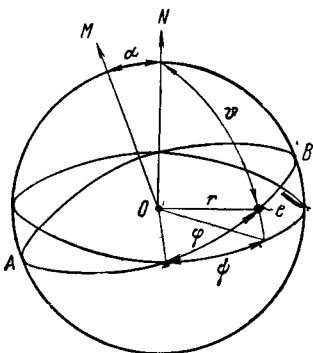


Рис. 15. Пространственное квантование орбиты.

удовлетворяет соотношению

$$p = n_\varphi \hbar, \quad (1)$$

где n_φ — прежнее азимутальное квантовое число. С другой стороны, в сферических координатах должны выполняться квантовые условия:

$$\int p_r dr = n_r h, \quad \int p_\vartheta d\vartheta = n_\vartheta h, \quad \int p_\varphi d\varphi = n_\varphi h. \quad (2)$$

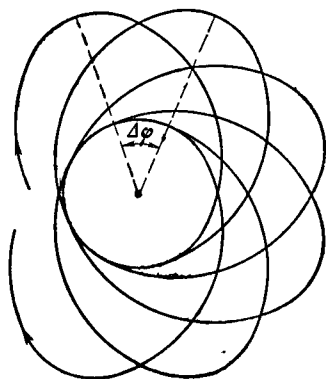


Рис. 14. Прецессирующая орбита.

Здесь p_ψ — момент, соответствующий азимуту ψ , отсчитанному в экваториальной плоскости; очевидно, p_ψ есть проекция полного момента количества движения p на направление внешнего поля ON :

$$p_\psi = p \cos \alpha. \quad (3)$$

Так как полный момент p постоянен во время движения, то постоянен и момент p_ψ , откуда последнее из квантовых условий (2) дает:

$$p_\psi = n_\psi \frac{h}{2\pi} = n_\psi \hbar. \quad (4)$$

Сравнивая равенства (1), (3) и (4), находим:

$$n_\psi = n_\varphi \cos \alpha.$$

Ввиду значительной роли квантового числа n_ψ при рассмотрении поведения атомов во внешнем магнитном поле, для него принято особое название — *магнитное квантовое число*, обозначаемое буквой m ; исходя из этого, получим:

$$\cos \alpha = \frac{m}{n_\varphi}, \quad (5)$$

$$p_\psi = \frac{m}{n_\varphi} p. \quad (5a)$$

Так как $|\cos \alpha| \leq 1$, то целое число m может принимать при данном n_φ следующие значения:

$$m = n_\varphi, n_\varphi - 1, \dots, 0, \dots, -n_\varphi. \quad (6)$$

Таким образом, $\cos \alpha$ при данном n_φ принимает $2n_\varphi + 1$ различных значений соответственно $2n_\varphi + 1$ различным значениям m , а вместе с тем и момент количества движения p располагается только $2n_\varphi + 1$ различными способами по отношению к внешнему преимущественному направлению. В квантовой механике показывается, что этот вывод, полученный нами для исчезающе слабого внешнего поля, справедлив и в общем случае внешнего поля любой напряженности.

Момент p располагается только под такими углами α к внешнему преимущественному направлению, при которых численное значение его проекции $|p_\psi|$ на это направление будет кратным от \hbar , т. е.

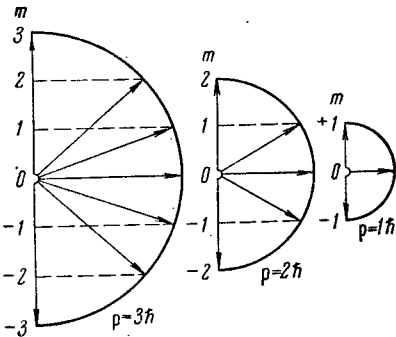
$$p_\psi = m\hbar, \quad (4a)$$

где возможные значения m определяются равенством (6).

Рис. 16 относится к случаям $p = 1\hbar$, $2\hbar$ и $3\hbar$. Согласно сказанному, момент p

Рис. 16. Возможные ориентации момента p относительно преимущественного направления.

может располагаться по отношению к направлению внешнего поля в первом случае тремя, во втором — пятью и в третьем — семью различными способами. Его проекции на направление внешнего поля принимают соответственно значения $0, \pm \hbar$; $0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$ и $0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar$.



По классической электродинамике движущийся электрон, будучи подобен току, возбуждает в окружающем пространстве магнитное поле, равное полю магнита с моментом

$$\mu = \frac{1}{c} \frac{e}{\tau} S,$$

где S — площадь, охватываемая орбитой электрона, а τ — период обращения. Для кеплерова эллипса

$$S = \int_0^{2\pi} \frac{r^2}{2} d\varphi = \int_0^{\tau} \frac{p}{2m_0} dt = \frac{\tau}{2m_0} p,$$

откуда

$$\mu = \frac{e}{2m_0 c} p; \quad (7)$$

так как магнитный момент μ направлен вдоль той же прямой, что и механический момент p , то равенство (7) можно написать в векторном виде:

$$\mu = \frac{e}{2m_0 c} p. \quad (7a)$$

Это соотношение между магнитным и механическим моментами электронной орбиты является общим и сохраняется и для случая орбит, отличных по форме от кеплеровых эллипсов.

Подставляя в (7) вместо p его значение,

$$p = n_{\varphi} \hbar,$$

получим:

$$\mu = n_{\varphi} \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}. \quad (8)$$

Таким образом, магнитные моменты стационарных орбит являются целыми кратными от постоянной величины

$$\mu_0 = \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}, \quad (9)$$

носящей название *магнетона Бора*. Подставляя вместо e , \hbar , c и m_0 их численные значения, находим:

$$\mu_0 = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/гс.}$$

Так как магнитный момент орбиты направлен вдоль той же прямой, что и ее механический момент, то правила пространственного квантования распространяются и на него: во внешнем магнитном поле магнитный момент μ может располагаться лишь под прерывным рядом углов к направлению внешнего поля, определяемых условием (5).

Наличие у атомов магнитных моментов и явление пространственного квантования было подтверждено опытами Штерна и Герлаха по отклонению атомных пучков в неоднородном магнитном поле (рис. 17). В сосуде с высоким вакуумом с помощью диафрагм B и B' создается резко ограниченный атомный пучок элемента, испаряемого в печи K . Прежде чем оставить след на пластинке P , пучок проходит через интенсивное и неоднородное магнитное поле, вызванное электромагнитом с наконечниками N и S специальной формы: один из них (N) имеет вид призмы с острым ребром, а вдоль другого (S) выточена канавка. Если μ есть магнитный момент

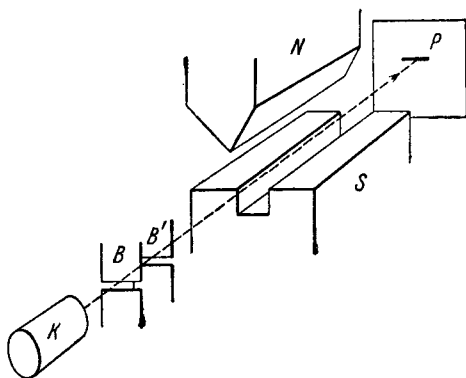


Рис. 17. Схема опыта Штерна и Герлаха.

атомов, пролетающих через это поле, то магнитная сила f_m , действующая на них со стороны поля, равна:

$$f_m = \mu \frac{\partial H}{\partial s} \cos(\mu, \mathbf{H}),$$

где $\frac{\partial H}{\partial s}$ — величина, характеризующая неоднородность поля вдоль его линий

сил. Таким образом, в данном поле атомный пучок отклоняется на величину, зависящую от μ и от угла между μ и \mathbf{H} , который задается правилами пространственного квантования. Если угол (μ, \mathbf{H}) может принимать несколько значений, то пучок расщепляется на соответствующее число составляющих.

Для атома, характеризуемого данным значением азимутального квантового числа n_φ , по (6) возможно $2n_\varphi + 1$ различных ориентаций относительно внешнего магнитного поля и, следовательно, пучок таких атомов должен расщепляться на $2n_\varphi + 1$ составляющих. Расстояние между этими составляющими определяется значениями магнитного момента атома μ и степенью неоднородности внешнего магнитного поля $\frac{\partial H}{\partial s}$. Так как n_φ есть целое число,

то при любом значении n_φ пучок должен расщепляться на нечетное число составляющих и среди них всегда должна присутствовать составляющая, соответствующая неотклоненным атомам (для которых $m = 0$). опыты Штерна и Герлаха подтвердили расщепление атомного пучка во внешнем магнитном поле на несколько отдельных пучков. Однако в ряде случаев пучок расщеплялся на четное число составляющих, причем отсутствовала средняя неотклоненная составляющая. Например, пучок атомов серебра расщеплялся на два пучка; расстояние между ними соответствовало значению магнитного момента атомов серебра μ , равному одному магнетону Бора μ_0 . В других случаях магнитные моменты атомов оказались равными величинам, кратным магнетону Бора μ_0 или дробным его значениям.

Следует отметить, что изложенная нами теория относилась к атому или иону, обладающему лишь одним электроном, обращающимся вокруг ядра. Атомы же серебра и другие атомы, исследованные Штерном и Герлахом, представляют собою сложные системы, в которых вокруг ядра обращается много электронов. Тем не менее дальнейшее развитие теории показало, что соответствие с опытом не может быть получено на основании предположения, что магнитный момент атома определяется лишь орбитальным движением его электронов. Приходится допустить, что каждый электрон обладает своим собственным магнитным моментом (см. § 9).

§ 7. Расщепление спектральных линий во внешнем магнитном поле

Наличие пространственного квантования подтверждается также расщеплением спектральных линий при помещении источника света во внешнее магнитное поле.

Внешнее магнитное поле вызывает возмущение электронной орбиты, заключающееся в том, что орбита прецессирует вокруг направления поля \mathbf{H} с постоянной угловой скоростью:

$$\omega = - \frac{e\mathbf{H}}{2m_0c}, \quad (1)$$

так что нормаль к плоскости орбиты ON движется по поверхности конуса, ось которого совпадает по направлению с направлением магнитного поля

(рис. 18). Эта теорема, выведенная впервые Лармором, носит название *теоремы Лармора*.

В самом деле, на электрон, движущийся в магнитном поле \mathbf{H} со скоростью \mathbf{v} , действует магнитная сила

$$\mathbf{f}_m = \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}),$$

где знак \times означает векторное произведение векторов \mathbf{v} и \mathbf{H} .

Введем в рассмотрение координатную систему, вращающуюся относительно направления внешнего магнитного поля с угловой скоростью ω . Тогда относительно этой координатной системы появляются две новые инерционные силы — центробежная сила $\omega^2 R$ и кориолисова сила \mathbf{f}' , определяемая равенством

$$\mathbf{f}' = 2m_0 (\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}).$$

Подставляя сюда вместо $\boldsymbol{\omega}$ его значение по (1), получим:

$$\mathbf{f}' = -\frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{f}_m.$$

Если магнитное поле не слишком сильно, то центробежной силой, содержащей множитель ω^2 , можно пренебречь. Тогда окажется, что надо принимать во внимание только одну инерционную силу \mathbf{f}' . Благодаря равенству $\mathbf{f}' = -\mathbf{f}_m$, во вращающейся координатной системе магнитная сила \mathbf{f}_m будет уравновешена силой \mathbf{f}' и, следовательно, орбита электрона относительно вращающейся координатной системы будет прежним кеплеровым эллипсом, а относительно неподвижной — эллипсом, прецессирующим с угловой скоростью ω , даваемой формулой (1). Введем вместо обычных сферических координат r, ϑ, ψ (см. рис. 15) координатную систему r, ϑ, χ , вращающуюся вокруг направления магнитного поля \mathbf{H} с постоянной угловой скоростью ω . Полагая, что \mathbf{H} совпадает по направлению с ON , получим:

$$\chi = \psi + \omega t. \quad (2)$$

Кинетическая энергия электрона $W_k(H)$ в магнитном поле, записанная относительно вращающейся координатной системы, будет иметь такое значение, как если бы магнитное поле отсутствовало, т. е. выразится в сферических координатах формулой:

$$W_k(H) = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\chi}^2).$$

Подставляя сюда вместо χ его значение по (2) и пренебрегая членом ω^2 , что можно сделать для не слишком больших магнитных полей, найдем выражение для кинетической энергии относительно неподвижной координатной системы:

$$W_k(H) = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2 + 2r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi} \omega).$$

Далее, имея в виду выражение для кинетической энергии вне магнитного поля:

$$W_k(0) = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2)$$

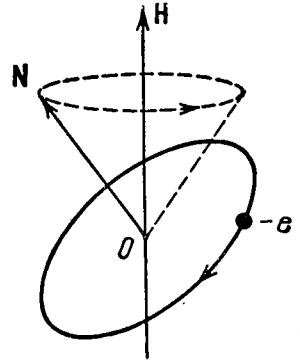


Рис. 18. Прецессия орбиты электрона во внешнем магнитном поле.

и выражение для обобщенного момента p_ψ , соответствующего координате ψ :

$$p_\psi = \frac{\partial W_k}{\partial \dot{\psi}} = m_0 r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi},$$

получим:

$$W_k(H) = W_k(0) + p_\psi \phi. \quad (3)$$

Так как потенциальная энергия не изменяется внешним магнитным полем, то отсюда полное изменение энергии равно:

$$\Delta W = p_\psi \phi.$$

Принимая, далее, во внимание равенство (3) § 6 и то, что угол α есть угол между направлениями момента орбиты p и магнитного поля \mathbf{H} , найдем:

$$\Delta W = p \phi \cos(\mathbf{p}, \mathbf{H}). \quad (4)$$

Этому выражению может быть придан другой вид, если вместо угловой скорости ларморовой прецессии подставить ее выражение по (1) и вместо момента p — его значение $p = n_\varphi \hbar$; выполняя эти подстановки, получим:

$$\Delta W = -n_\varphi \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0} H \cos(\mathbf{p}, \mathbf{H}).$$

По формуле (8) § 6 величина $n_\varphi \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}$ равна магнитному моменту атома μ , откуда:

$$\Delta W = -\mu H \cos(\mathbf{p}, \mathbf{H}). \quad (4a)$$

Магнитный момент атома, по сказанному в том же § 6, может быть представлен через магнетон Бора μ_0 , а именно $\mu = n_\varphi \mu_0$. Так как заряд электрона отрицателен, то отрицателен и возникающий в результате его движения магнитный момент атома. Если же, как это обычно делают, подразумевать под μ_0 численное значение магнитного момента, то формула (4a) примет вид:

$$\Delta W = n_\varphi \mu_0 H \cos(\mathbf{p}, \mathbf{H}). \quad (5)$$

В силу пространственного квантования (см. формулу 5 § 6), $\cos(\mathbf{p}, \mathbf{H})$ может принимать лишь следующее значение:

$$\cos(\mathbf{p}, \mathbf{H}) = \frac{m}{n_\varphi},$$

откуда на основании формулы (5) получаем:

$$\Delta W = m \mu_0 H, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_\varphi). \quad (6)$$

Таким образом, каждый первоначально простой уровень расщепляется в магнитном поле на $2n_\varphi + 1$ подуровней, отстоящих друг от друга на одинаковую величину

$$\partial W = \mu_0 H.$$

Эти различные подуровни отвечают различным возможным ориентациям электронной орбиты по отношению к внешнему магнитному полю. Благодаря расщеплению уровней и каждая спектральная линия расщепляется на несколько тесно расположенных составляющих. Как будет показано в следующем параграфе, между подуровнями возможны лишь такие переходы, при которых m либо изменяется на ± 1 , либо остается неизменным (кроме случая, когда и для начального и для конечного подуровня $m = 0$), т. е. когда

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

Это правило носит название „правила отбора“. При этом если $\Delta m = 0$, то испускается линия, поляризованная прямолинейно, с колебаниями вдоль направления поля (так называемая π -компонента), а при $\Delta m = \pm 1$ — линии, поляризованные по кругу, по ходу и против хода часовой стрелки, с колебаниями в плоскости, перпендикулярной \mathbf{H} (σ -компоненты). Это правило отбора ведет к тому, что в магнитном поле любая линия расщепляется на три составляющих, средняя из которых ($\Delta m = 0$) остается не смещенной и поляризована прямолинейно, а крайние ($\Delta m = \pm 1$) смещены на частоту

$$\Delta\nu = \pm \frac{1}{4\pi c} \cdot \frac{e}{m_0} H \quad (7)$$

или, в длинах волн, на

$$\Delta\lambda = \pm \frac{1}{4\pi c^2} \cdot \frac{e}{m_0} \lambda^2 H \quad (7a)$$

и поляризованы по кругу: смещенная в сторону больших частот ($\Delta m = +1$) — по часовой стрелке, а смещенная в сторону меньших частот ($\Delta m = -1$) — против часовой стрелки. *) На рис. 19, относящемся к частному случаю $n_\varphi = 1$ и 2, указано возникновение составляющих; каждая из них возникает при трех различных переходах. При наблюдении в направлении, перпендикулярном к линиям сил магнитного поля, круговые колебания проектируются в виде прямолинейных, так что спектральная линия расщепляется на три составляющих, поляризованных прямолинейно — среднюю, с колебанием вдоль поля, и крайние, с колебаниями перпендикулярно к полю (рис. 19a). При наблюдении вдоль линий сил поля средняя составляющая пропадает (рис. 19б), оставшиеся две поляризованы по кругу: смещенная в красную сторону спектра — против часовой стрелки и смещенная в фиолетовую — по часовой стрелке. Смещение линий пропорционально напряженности магнитного поля H . Множитель

$$\frac{1}{4\pi c^2} \cdot \frac{e}{m_0} = 4,674 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} \text{ гс}^{-1},$$

откуда видно, что расщепление незначительно. Для линий с длиной волны $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, в магнитном поле 20 000 гс, расщепление равно приблизительно $\Delta\lambda = \pm 0,23 \text{ \AA}$.

Это явление, предсказанное Лоренцом еще задолго до появления квантовой теории спектров, обнаружено на опыте Зееманом (рис. 20); оно носит название *эффекта Зеемана*. В схеме, приведенной на рисунке, J — источник света, помещенный между полюсами электромагнита, и Sp — щель спектрографа;

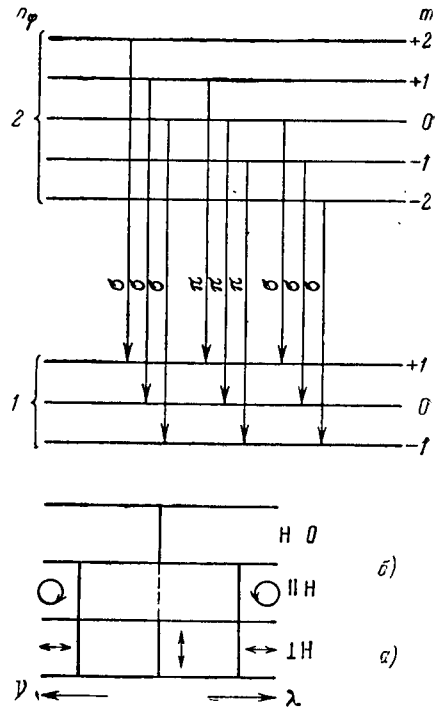


Рис. 19. Расщепление спектральной линии в магнитном поле.

*) При условии, что колебания рассматриваются в направлении линий магнитного поля. Другими словами, круговые колебания электрического вектора составляющей с частотой $\nu + \Delta\nu$ происходят в направлении вращения головки буравчика, если его поступательное движение совпадает с направлением вектора \mathbf{H} .

последний должен быть взят достаточно большой разрешающей силы, чтобы составляющие могли наблюдаться раздельно. При наблюдении в направлении, перпендикулярном к вектору напряженности магнитного поля \mathbf{H} (как показано на рисунке), наблюдаются π - и σ -составляющие, причем и те и другие поляризованы прямолинейно (см. рис. 19а). При наблюдении излучения, распространяющегося вдоль линий напряженности магнитного поля \mathbf{H} (в направлении $J\alpha$ на рис. 20; для такого наблюдения сердечник электромагнита просверливается), наблюдаются лишь σ -составляющие, причем они поляризованы по кругу (см. рис. 19б).

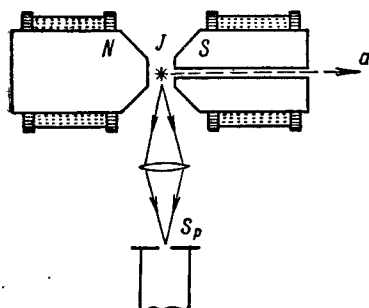


Рис. 20. Схема наблюдения явления Зеемана.

друг от друга на „нормальном расстоянии“, выраженном формулой (7). Большой частью линии расщепляются на большое число составляющих и находятся на других расстояниях друг от друга. Причина этого явления будет рассмотрена в дальнейшем.

§ 8. Принцип соответствия

В § 3 мы видели, что при движении электрона вокруг ядра по круговой орбите частота его обращения

$$\nu_{\text{обр}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\partial |W|}{\partial p},$$

где W — энергия электрона и p — его момент количества движения. По классической электродинамике этой же величине равна частота $\nu_{\text{кл}}$ испускаемого света. С частотой $\nu_{\text{кл}}$ совпадает частота $\nu_{\text{кв}}$, вычисленная по квантовым соотношениям для перехода между двумя орбитами, если считать что оба квантовых числа n_i и n_k , характеризующих эти орбиты, велики, а разность между ними ($n_k - n_i$) — мала. Таким образом, для относительно медленных колебаний между результатами, вычисленными классическим и квантовым методом, имеет место совпадение.

Квантовая теория Бора позволяет определить лишь частоты, испускаемые атомной системой, ничего не говоря об интенсивности света и его поляризации. Однако, исходя из того, что классическая теория дает в случае далеких орбит правильные частоты, можно предположить, что она дает и правильные амплитуды и поляризацию излучения.

Рассмотрим случай более общий, чем движение электрона вокруг ядра по круговой орбите. При любом периодическом движении электрона проекция его смещения на некоторую ось может быть по теореме Фурье представлена, как сумма гармонических колебательных движений:

$$x = C_1 \cos 2\pi (\nu_0 t + \delta_1) + C_2 \cos 2\pi (2\nu_0 t + \delta_2) + C_3 \cos 2\pi (3\nu_0 t + \delta_3) + \dots$$

или сокращенно:

$$x = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \cos 2\pi (k\nu_0 t + \delta_k), \quad (1)$$

где суммирование производится по k . По классической электродинамике свет, испускаемый электроном в направлении, перпендикулярном к оси проекции, состоит из монохроматических линий с амплитудами C_k и частотами $\nu_{кл.}$ равными основной частоте ν_0 и ее обертонам:

$$\nu_{кл} = k\nu_0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots). \quad (2)$$

С квантовой точки зрения, как при круговом, так и при эллиптическом движении электрона осуществляются лишь орбиты с энергиями

$$W = -\frac{RhcZ^2}{n^2},$$

где n — главное квантовое число. Частота, испускаемая при переходе с орбиты с квантовым числом n_k на орбиту с квантовым числом n_i , по правилу частот Бора равна:

$$\nu_{кв} = \frac{W_k}{h} - \frac{W_i}{h} = RcZ^2 \frac{n_k^2 - n_i^2}{n_k^2 n_i^2}$$

или

$$\nu_{кв} = (n_k - n_i) \frac{RcZ^2 (n_k + n_i)}{n_k^2 n_i^2}.$$

Если мы будем рассматривать группу далеких орбит, для которых n_i и n_k велики, а разность $\Delta n = n_k - n_i$ мала, то можно приближенно положить $n_i = n_k = n$ и тогда

$$\nu_{кв} = \Delta n \frac{2RcZ^2}{n^3}.$$

Так как Δn — число целое, то отсюда видно, что при различных переходах между далекими орбитами излучаются частоты, кратные некоторой определенной частоте $\nu_0 = \frac{2RcZ^2}{n^3}$, т. е. излучаются основная частота ν_0 и ее обертоны аналогично тому, как это имеет место при классическом расчете (равенство (2)).

Можно положить, что такого рода совпадение сохраняется и для периодического движения любого вида и что каждая частота, вычисленная квантовым методом и соответствующая изменению квантового числа $\Delta n = k$, совпадает с k -м обертоном, получаемым классическим методом. Можно также положить, что и интенсивность, и поляризация линии, испускаемой при изменении квантового числа на Δn , также совпадает с интенсивностью и поляризацией k -го обертона, вычисленного классически, для которого $k = \Delta n$.

Если переходить к более глубоким орбитам, то, очевидно, классическая теория не сразу начнет давать неправильные результаты; они будут еще до некоторой степени походить на истинные. Обобщая этот круг идей, Бор высказал „*принцип соответствия*“, формулируя его следующим образом: каждому квантовому переходу соответствует некоторая частота, вычисленная по классической теории, именно та частота, порядковое число k которой совпадает с изменением Δn квантового числа.

Если вычислить по классической теории амплитуду и поляризацию колебания, соответствующего этой частоте, и перенести их на спектральную линию, получающуюся благодаря квантовому переходу, то интенсивность и поляризация спектральной линии получаются точно для бесконечно больших и приблизительно верно для средних квантовых чисел.

При такой формулировке принципа соответствия имеет место некоторая неоднозначность: неизвестно, следует ли разлагать в ряд Фурье (1) движение

по начальной, конечной или по некоторой средней орбите. В предельном случае больших квантовых чисел и начальная и конечная орбиты дадут близкие друг другу результаты, этого не будет в случае средних или малых n . Неопределенность пропадает, если амплитуда C_k для начальной и для конечной орбиты имеет одно и то же значение, например нуль. В этом последнем случае соответствующая линия должна отсутствовать. Таким образом, принцип соответствия дает правило отбора: атомная система не испускает таких спектральных линий, „классические“ частоты которых отсутствуют в разложении проекции смещения x в ряд (1).

Рассмотрим применение принципа соответствия к случаю эллиптической орбиты, прецессирующей во внешнем магнитном поле. Как мы видели (§ 7), в этом случае по теореме Лармора имеет место пространственная равномерная прецессия вокруг направления магнитного поля \mathbf{H} .

Энергия $W(H)$ в магнитном поле по формуле (3) § 7 равна:

$$W(H) = W(0) + p_\psi \omega$$

или, так как $p_\psi = m\hbar$, то

$$W(H) = W(0) + m\hbar\omega,$$

где ω — частота ларморовой прецессии.

Ларморова прецессия скажется в том, что каждая гармоническая составляющая $k\nu_0$, появляющаяся в разложении невозмущенного движения, распадается в магнитном поле на три составляющих: прямолинейную, вдоль линий напряженности магнитного поля с прежней частотой $k\nu_0$, и две круговых с частотами $k\nu_0 + \omega$ и $k\nu_0 - \omega$, с движениями в противоположных направлениях в плоскости, перпендикулярной вектору напряженности поля. Таким образом, разложение будет иметь вид:

$$x = \sum_{k, \chi} C_{k, \chi} \cos 2\pi [(k\nu_0 + \chi\omega)t + \delta_{k, \chi}], \quad (3)$$

где в случае, если проекция берется на направление, параллельное магнитному полю, $\chi = 0$, а в случае проекции на направление, перпендикулярное к полю, $\chi = \pm 1$. Так как χ есть „порядковое число“ частоты прецессии ω , то его нужно сравнивать с изменением квантового числа Δm . Отсюда следует, что по принципу соответствия возможны только такие переходы между подуровнями, при которых m либо остается неизменным, либо меняется на ± 1 . Далее, при $\Delta m = 0$ должна испускаться линия, поляризованная прямолинейно с колебаниями вдоль направления внешнего магнитного поля; при $\Delta m = \pm 1$ — две линии, поляризованные по кругу с плоскостями колебаний, перпендикулярными к направлению магнитного поля. Таким образом, принцип соответствия ведет к правилу отбора для квантового числа m , приведенному в предыдущем параграфе при изложении теории эффекта Зеемана.

В случае плоской прецессии, при разложении движения в ряд Фурье (3) χ будет принимать лишь два значения: $\chi = \pm 1$. В этом случае соответствующее квантовое число по принципу соответствия может меняться лишь на ± 1 . На применение данного результата мы укажем в следующем параграфе.

§ 9. Спектры щелочных металлов

Сходство отдельных серий щелочных металлов с водородной серией Бальмера заставляет предположить, что спектры щелочных металлов испускаются при переходе самого внешнего, так называемого *валентного* электрона с орбиты на орбиту. Внешний электрон движется в поле ядра и остальных электронов или, как принято говорить, в поле *атомного остова*.

На больших расстояниях это поле в достаточной мере походит на поле точечного заряда $E = +e/r^2$. Отсюда, как впервые указал Д. С. Рождественский, далекие орбиты в щелочных атомах должны походить на водородные; это действительно и подтверждается тем эмпирическим фактом, что „далекие“ термы щелочных металлов почти точно совпадают с аналогичными термами водорода, как это видно из табл. 8.

При переходе с одной из далеких орбит на другую, тоже далекую, испускаются линии, длины волн которых лишь весьма мало отличаются от длин волн соответствующих линий водорода. Так, у всех щелочных металлов в далекой инфракрасной области наблюдается по две линии, которые, как видно из табл. 9, почти совпадают с линиями водорода.

Чем ближе подходит электронная орбита к атомному остову, тем более она искажена по сравнению с водородной. Но если поле атомного остова обладает шаровой симметрией, то орбиты остаются плоскими и должны по-прежнему удовлетворять двум квантовым условиям:

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = n_{\varphi} h, \quad \oint p_r dr = n_r h.$$

Д. С. Рождественский [19], сравнивая термы щелочных металлов с термами водорода, установил, что число возможных орбит у щелочных металлов равно числу возможных орбит у водорода.

Таблица 9

Инфракрасные линии водорода и щелочных металлов

Элемент	H I	Li I	Na I	K I	Rb I	Cs I
λ , $\mu\text{к}$	4,052	4,0475	4,0449	4,0115	3,9867	3,9398
	7,463	7,436	7,443	7,426	7,428	7,425

Но у щелочных металлов орбиты с одним и тем же главным квантовым числом n , но с различными азимутальными квантовыми числами n_{φ} , т. е. имеющие различную геометрическую форму, в различной степени возмущены и, следовательно, заметно отличаются друг от друга энергией, в то время как у водорода все орбиты с одинаковыми n имеют одинаковую энергию (при пренебрежении зависимостью массы от скорости). Если энергия водородного атома, соответствующая различным стационарным движениям электрона, выражается в указанном приближении формулой:

$$W_n = -\frac{Rhc}{n^2},$$

где главное квантовое число $n = n_r + n_{\varphi}$, то энергия сложного атома выражается формулой Ридберга:

$$W_n = -\frac{Rhc}{(n + \alpha)^2} = -\frac{Rhc}{n^{*2}}, \quad (1)$$

где α — поправка, зависящая от азимутального квантового числа n_{φ} ; величина $n^* = n + \alpha$ называется *эффективным квантовым числом*, она может

Таблица 8
Сравнение термов водорода и лития

n	H	Li	
		D	F
3	12 193	12 202	—
4	6 858	6 862	6855
5	4 389	4 389	4387

быть непосредственно найдена по численному значению терма. Поправка α — отрицательна и по численному значению тем больше, чем ближе к атомному остову подходит электронная орбита.

В простейших случаях влияние остальных электронов на валентный электрон можно учесть. Рассмотрим следующую модель атома: все электроны, кроме самого внешнего (валентного), движутся около ядра по симметрично

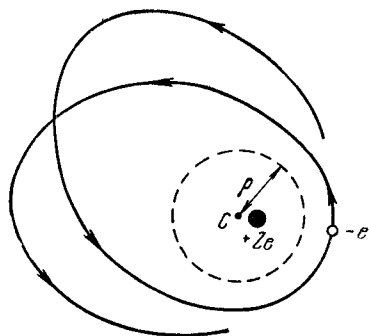


Рис. 21. Орбита электрона около поляризуемого атомного остова.

расположенным орбитам, так что в среднем их можно заменить отрицательным зарядом, равномерно распределенным на некоторой проведенной около ядра как центра сфере с радиусом r (или на нескольких сферах с радиусами ρ_1, ρ_2, \dots). В этом случае вне атомного остова поле чисто кулоново; однако под влиянием внешнего электрона атомный остов поляризуется: внешний электрон отталкивает от себя отрицательно заряженную сферу и притягивает к себе положительное ядро, которое сместится относительно центра сферы C (рис. 21). Таким образом, поле атомного остова будет подобно полю диполя, а не точечного заряда.

Соответствующий расчет показывает, что в этом случае возмущение носит следующий характер: орбита превращается из кеплерова эллипса в эллипс, совершающий плоскую прецессию с угловой скоростью ω , зависящей от азимутального квантового числа n_φ . Это возмущение подобно возмущению, вызванному зависимостью массы от скорости (см. § 5), но значительно больше. Наличие прецессии, зависящей от n_φ , ведет к тому, что и энергия будет зависеть от квантового числа n_φ . Указанный расчет подтверждает вывод Д. С. Рождественского о том, что число возможных орбит в атоме щелочного металла то же, что и в водородном атоме, но что у щелочных металлов орбиты с одинаковым главным квантовым числом n и различными азимутальными квантовыми числами n_φ энергетически заметно различаются друг от друга.

Из эмпирически установленной схемы щелочных металлов (см. § 1) видно, что существует по несколько термов, характеризующихся одним и тем же целым числом, например термы 4S, 4P, 4D, 4F. На основании сказанного выше ясно, что эти термы могут отвечать электронным орбитам с одним и тем же главным квантовым числом, но с различными азимутальными квантовыми числами n_φ . Будем обозначать электронные орбиты, соответствующие термам nS, nP, nD, nF , теми же символами, но малыми буквами: ns, np, nd, nf . Д. С. Рождественский показал, путем сравнения термов щелочных металлов с термами водорода, что орбитам ns соответствуют $n_\varphi = 1$, орбитам np — $n_\varphi = 2$ и т. д. Отсюда мы получаем схему возможных орбит в щелочном металле (схема 1)*.

Схема 1

Возможные электронные орбиты

$n \backslash n_\varphi$	1	2	3	4
1	1s	—	—	—
2	2s	2p	—	—
3	3s	3p	3d	—
4	4s	4p	4d	4f

* Главные квантовые числа n начинаются с 1 лишь для водорода и сходных с ним ионов. Для валентного электрона щелочных металлов n начинаются с больших значений (см. ниже).

но с большими буквами вместо малых, представит число возможных термов.

Эта схема получает веское подтверждение благодаря принципу соответствия. Как мы видели (§ 8), в случае плоской прецессии по принципу соответствия возможны только такие переходы между орбитами, при которых n_ϕ меняется на ± 1 :

$$\Delta n_\phi = \pm 1. \quad (2)$$

Правило отбора (2) непосредственно объясняет тот эмпирический факт (см. § 2), что термы nS комбинируют лишь с термами nP , термы nP — лишь с термами nS и nD и т. д. Этим комбинациям соответствует изменение азимутального квантового числа на ± 1 ; все прочие комбинации „запрещены“, так как им соответствует либо изменение n_ϕ на величину > 1 , либо неизменность n_ϕ .

До сих пор мы считали, что все точки орбиты валентного электрона лежат достаточно далеко от атомного остова. Это справедливо только в случае больших n и n_ϕ , когда орбита имеет не только полуось a значительных размеров, но и представляет собою круг или мало вытянутый эллипс. При малых значениях n_ϕ , даже если n велико, перигелий может подходить весьма близко к атомному остову, что вызывает сильное возмущение всей орбиты; например, орбиты ns , для которых $n_\phi = 1$, и при больших n , представляя собой сильно вытянутые эллипсы, продолжают оставаться значительно возмущенными. В ряде орбит с одним и тем же главным квантовым числом, например $3s$, $3p$, $3d$, орбита $3d$ представляет собою круг, а орбита $3s$ — наиболее вытянутый эллипс (см. вид орбит на рис. 13). В соответствии с этим орбита $3s$ наиболее возмущена, а орбита $3d$ — наименее возмущена электронами, входящими в состав атомного остова. Отсюда следует, что в ряде термов $3S$, $3P$, $3D$ щелочного металла эффективное квантовое число n^* наименее отличается от значения $n = 3$ для терма $3D$ и наиболее — для терма $3S$.

Сильно вытянутая орбита в части, близкой к перигелию, может попасть внутрь атомного остова. Орбиты такого типа называются *проникающими*.

Предположим, по-прежнему, что часть электронов, входящих в состав атомного остова, можно в среднем заменить поверхностным отрицательным зарядом, расположенным на сфере радиуса ρ . Предположим, далее, что остальные электроны атомного остова располагаются настолько тесно к ядру, что их можно рассматривать вместе с ядром, как точечный заряд $+Z_1e$, расположенный в центре сферы радиуса ρ . Тогда, отвлекаясь от поляризации атомного остова внешним электроном, можно заключить: при $r > \rho$ внешний электрон движется под влиянием кулоновой силы $-\frac{e^2}{r^2}$, а при $r < \rho$ (т. е. проникнув внутрь сферы) — под влиянием большей силы $-\frac{e^2 Z_1}{r^2}$. Части орбиты и вне и

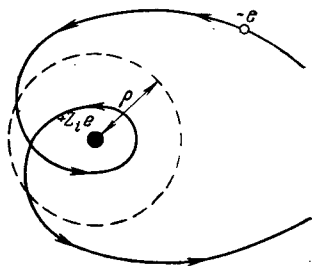


Рис. 22. Проникающая орбита электрона.

внутри сферы представляют собою части эллипсов, однако эллипсов с различными большими полуосями, ввиду различия зарядов $+e$ и $+Z_1e$; внутренний эллипс имеет значительно большую кривизну, чем внешний. Вся орбита состоит из двух петель — внешней и внутренней (рис. 22). Так как при движении по внутренней части петли электрон находится под влиянием большей кулоновой силы, чем при движении вне атомного остова, то энергетический уровень, соответствующий проникающей орбите, будет глубже, чем уровень, соответствующий орбите, которая всеми своими

частями лежит вне атомного остова. Обозначим через n главное квантовое число невозмущенной орбиты, а через W — ее энергию, тогда

$$W = -\frac{Rhc}{n^2}.$$

Энергию возмущенной проникающей орбиты обозначим через W' и положим ее равной

$$W' = -\frac{Rhc}{n^{*2}},$$

где n^* — эффективное квантовое число. По сказанному $W' < W$, откуда следует, что $n^* < n$. Так как W' может быть много меньше W , то и эффективное квантовое число проникающей орбиты n^* может быть значительно (на несколько единиц) меньше истинного главного квантового числа n .

Теперь мы можем уточнить схему уровней щелочного металла. Стационарные состояния щелочных металлов определяются движением лишь одного, самого внешнего (валентного) электрона. Орбиты этого внешнего электрона мы условились обозначать символами ns , np , nd , nf , где n — главное квантовое число, а буквам s , p , d , f , ... соответствуют $n_\varphi = 1, 2, 3, 4, \dots$

Орбитам соответствуют термы, которые мы обозначаем символами nS , nP , nD , nF и т. д. Каждому главному числу n соответствует n различных уровней, со значениями азимутального квантового числа $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$. Так, главному квантовому числу $n = 1$ соответствует лишь один терм $1S$, главному квантовому числу $n = 2$ соответствуют два терма: $2S$ и $2P$, глав-

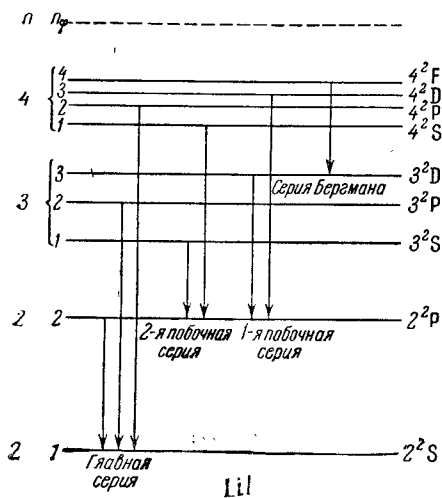


Рис. 23. Схема уровней лития, LiI.

ному квантовому числу $n = 3$ — три терма: $3S$, $3P$, $3D$ и т. д. Переходы возможны только между теми уровнями, для которых $\Delta n_\varphi = \pm 1$. В § 1 указывалось, что для всех щелочных металлов эффективные квантовые числа $n^* = n + a$ имеют для наиболее глубоких термов S численное значение, лежащее между 1 и 2. Теперь мы показали, что истинные главные квантовые числа для проникающих орбит могут значительно отличаться от n^* , следовательно, не совпадать с их целой частью. В дальнейшем мы увидим, что для наиболее глубокого S -терма лития $n = 2$, для наиболее глубокого S -терма натрия $n = 3$ и т. д. На рис. 23 вновь дана схема уровней лития (ср. рис. 6), но теперь около уровней приведены значения соответствующих им глав-

ных (n) и азимутальных (n_φ) квантовых чисел. Стрелки объясняют возникновение отдельных серий в соответствии с эмпирическим материалом, приведенным в § 1. В действительности термы щелочных металлов, кроме S -термов, двойные. Это двойное, или, как говорят, *дублетное* строение термов мы будем отмечать значком 2 и писать: n^2S , n^2P , n^2D и т. д. На причинах возникновения дублетов мы остановимся ниже.

§ 10. Атомные спектры и периодическая система Менделеева

Сходство физико-химических свойств атомов, стоящих в одном столбце периодической системы Менделеева (табл. 10), распространяется и на их атомные спектры. Мы уже указывали, что все щелочные металлы имеют совершенно аналогичные и сравнительно простые спектры, возникновение которых можно объяснить движениями одного наиболее внешнего, валентного электрона вокруг симметричного атомного остова. При передвижении же вдоль каждой из строк таблицы Менделеева слева направо встречаются все более и более сложные спектры. По Бору, это объясняется тем, что электроны располагаются в атомах по определенному рода слоям или оболочкам. Каждая оболочка начинается с щелочного металла и заканчивается инертным газом. Все электроны, входящие в состав одной и той же оболочки, движутся по орбитам с одинаковыми главными квантовыми числами. Каждый период таблицы Менделеева начинается с заполнения электронами новой оболочки. Физико-химические свойства элементов определяются числом и расположением их самых внешних, валентных электронов. Поэтому периодическое заполнение новых оболочек ведет к периодичности свойств атомов.

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность свойств элементов отражает периодичность расположения электронов в атомах. Эта гипотеза подтверждается строением рентгеновых спектров и спектров многократно-ионизованных элементов, которые расположены в далекой ультрафиолетовой части.

Рассмотрим, прежде всего, спектр лития и сходных с ним ионов. Простой характер спектра лития заставляет предполагать, что два из его трех электронов располагаются близко от ядра, в то время как третий движется по более далекой орбите, которой соответствует большее значение главного квантового числа n . По Бору, оба „внутренних“ электрона имеют $n = 1$, а третий валентный электрон — в невозбужденном состоянии $n = 2$. Изучение спектров ряда Li I , Be II , B III , C IV , ... подтверждает это предположение. Спектры Be II , B III , C IV , ... сдвинуты, по сравнению со спектром Li I , в ультрафиолетовую часть благодаря большим зарядам ядер. Их полное сходство со спектром лития указывает, что все три электрона в каждом из этих ионов расположены совершенно так же, как в нейтральном атоме лития.

Для водорода и сходных с ним ионов термы, выраженные в волновых числах, имеют вид:

$$\nu = \frac{RZ^2}{n^2}, \quad (1)$$

где Z — атомный номер.

В щелочных металлах мы учитывали возмущение орбиты внешнего электрона тем, что вместо главного квантового числа n вводили эффективное квантовое число n^* . Таким образом, термы Li I и сходных с ним ионов Be II , B III , C IV , ... должны представляться формулой:

$$\nu = \frac{RZ^2}{n^{*2}}.$$

Однако можно идти несколько иным путем, вводя в формулу (1) поправку другого рода, имеющую более определенный физический смысл. Именно, в соответствии с тем, что электрон движется в поле ядра, искаженном остальными электронами, можно относить поправку к заряду ядра: вместо истинного заряда $+Ze$ ввести эффективный заряд:

$$Z_{\text{эфф}}e = +(Z - a)e,$$

Периодическая система Д. И. Менделеева

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0						
1	1 H								2 He						
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne						
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar						
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni					
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br			36 Kr					
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd					
	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J			54 Xe					
6	55 Cs	56 Ba	57 La *)	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt					
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At			86 Rn					
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**)											
*) Лантаниды (редкие земли)															
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu
**) Актиниды															
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102	

где a — некоторая поправка, носящая название *величины экранирования*. Тогда термы принимают вид:

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - a)^2, \quad (2)$$

где n — истинное квантовое число. Сравнение термов изоэлектронных рядов показывает, что для сходных термов таких рядов поправка a остается приблизительно постоянной.

Соотношению (2) можно придать вид:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{n} (Z - a), \quad (3)$$

что представляет собой обобщение выражения для формулы Мозеля (4) § 4. Здесь, как и там, корень квадратный из численного значения термов зависит линейно от атомного номера Z . Изображая графически зависимость $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$

от Z , мы получим прямую, наклон которой определяется значением главного квантового числа n , а ордината пересечения с осью дает величину экранирования a . Таким образом, соотношение (3) позволяет непосредственно определить значение главного квантового числа n .

На рис. 24 приведен график Мозеля для наиболее глубоких 2^2S -, 2^2P -, 3^2D - и 4^2F -термов изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ... [20, 21]. Пунктирные линии относятся к «водородным» термам:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{2},$$

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{3},$$

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{4}.$$

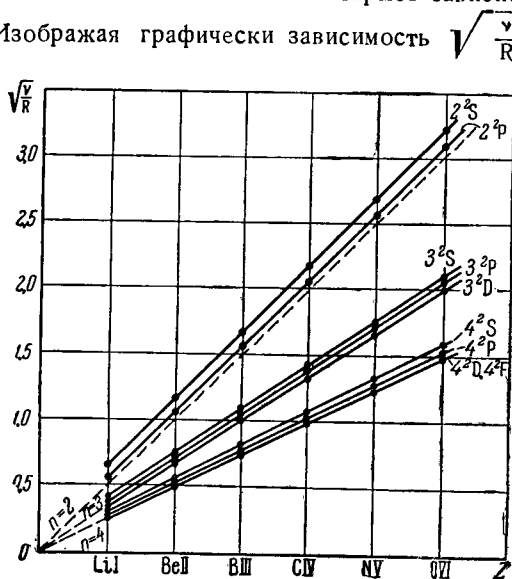


Рис. 24. График Мозеля для изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ...

Как видно, для всех трех групп термов зависимости от Z выражаются прямыми, что указывает на постоянство поправок a . Прямые, относящиеся к термам 2^2S и 2^2P , идут параллельно прямой $\sqrt{\nu/R} = Z/2$; прямая, соответствующая термам 3^2D , — параллельно прямой $\sqrt{\nu/R} = Z/3$. Отсюда непосредственно имеем: главные квантовые числа n наиболее глубоких орбит s и p лития и сходных с ним ионов равны 2; главное квантовое число n наиболее глубокой орбиты d равно 3, а наиболее глубокой орбиты f равно 4. Таким образом, в атоме лития и в сходных с ним ионах для валентного электрона не осуществляется орбита $1s$. Возможными орбитами являются $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ и т. д., причем орбита $2s$ является нормальной. Схема уровней атома лития и сходных с ним ионов начнется с группы термов, характеризуемых $n=2$ (см. рис. 23). При этом, однако, орбиты $2s$ (эллипс) и $2p$ (круг) возмущены настолько различно, что термы 2^2S и 2^2P лежат довольно далеко друг от друга. У Li I для термина 2^2S эффективное квантовое число $n^* = 1,59$, а для термина 2^2P — $n^* = 1,96$.

Придерживаясь формулы (3) для выражения термов, получим для частот головных линий главных серий рассматриваемого ряда:

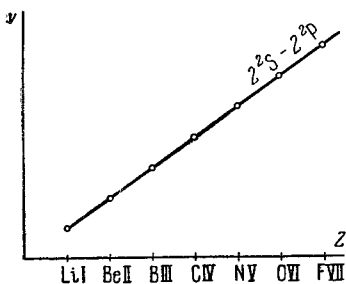


Рис. 25. Линейная зависимость от Z частот головных линий главных серий изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ...

мера Z . Как видно из рис. 25, эмпирические данные находятся в полном согласии с формулой (4а).

Совершенно аналогично изучение спектров изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III, ... показывает, что электроны во всех членах этого ряда расположены совершенно одинаково. Формула Мозеля (3) хорошо выполнена для всех термов. Рис. 26, относящийся к наиболее глубоким термам $2S$, $2P$, $2D$, показывает, что соответствующие им прямые лежат параллельно прямой

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{3},$$

откуда следует, что все эти термы соответствуют орбитам с $n=3$. Термам $2F$ соответствует $n=4$. Таким образом, самый внешний электрон в нейтральном атоме натрия нормально находится на орбите с истинным главным квантовым числом $n=3$. Этот результат позволяет установить истинные главные квантовые числа для всех одиннадцати электронов натрия. В самом деле, изучение спектров Li I и сходных с ним ионов показало, что во всех элементах, вплоть до кислорода, два наиболее внутренних электрона располагаются на орбитах с $n=1$. Естественно предположить, что эта конфигурация из двух электронов образует устойчивую „одноквантовую оболочку“ и сохраняется во всех прочих атомах.

Простой характер спектра натрия, как мы видели, можно объяснить, если предположить, что его наиболее внешний электрон движется на сравнительно больших расстояниях от остальных электронов, составляющих симметричный и сравнительно компактный атомный остов. Следовательно, восьми электронам атомного остова натрия, не входящим в состав одноквантовой оболочки, приходится приписать $n=2$. Эти восемь электронов составляют двухквантовую оболочку, отличающуюся симметрией. Естественно предположить, что заполнение двухквантовой оболочки электронами, начиная

$$\nu = \frac{R(Z - a_s)^2}{2^2} - \frac{R(Z - a_p)^2}{2^2}, \quad (4)$$

откуда

$$\nu = \frac{R}{2} (a_p - a_s) Z - \frac{R}{4} (a_p^2 - a_s^2).$$

Так как a_s и a_p не зависят от Z , то, следовательно, не зависят от Z и $(a_p - a_s)$ и $(a_p^2 - a_s^2)$, откуда получаем:

$$\nu = AZ + B, \quad (4a)$$

где A и B суть постоянные, не зависящие от Z . Иными словами, частота резонансных линий является линейной функцией от атомного но-

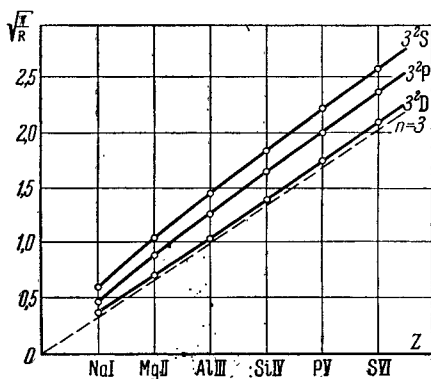


Рис. 26. График Мозеля для изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III, ...

с лития, идет равномерно и заканчивается на неоне. Из десяти электронов неона два расположены на одноквантовой орбите, а восемь — на двухквантовой. Совершенно также расположены электроны в атомном остове Na. Одиннадцатый электрон натрия уже не находит себе места в двухквантовой оболочке и начинает заполнять трехквантовую. Таким образом, двухквантовая оболочка достигает своего завершения или, как говорят, становится замкнутой у неона, что объясняет его полную неактивность в химическом отношении и другие физико-химические свойства.

В табл. 11 указано расположение и число электронов по орбитам с данным главным квантовым числом для первых одиннадцати элементов периодической системы.

Точно также изучение спектра КI и сходных с ним ионов показывает, что в нормальном состоянии самый внешний электрон калия находится на орбите с $n = 4$. В промежуточных элементах, начиная с натрия и кончая аргоном, идет заполнение электронами трехквантовой оболочки. Восемь трехквантовых электронов аргона составляют симметричную группу и обуславливают сходство его физико-химических свойств с неоном.

Однако, как мы увидим (гл. IV), трехквантовая оболочка не достигает своего завершения у аргона. Наиболее глубокая орбита d калия имеет $n = 3$. Короткие периоды системы Менделеева, содержащие по 8 элементов, ограничиваются двумя первыми строками. Начиная с калия, идет

период, содержащий 18 элементов. Оставляя рассмотрение этих фактов до гл. IV, отметим, что все инертные газы характеризуются симметричным расположением электронов; аналогично расположены электроны в атомных остовах последующих щелочных металлов. Валентный электрон щелочных металлов в нормальном состоянии располагается на орбите, главное квантовое число которой $n = 2$ для лития, $n = 3$ для натрия, $n = 4$ для калия и далее продолжает расти, принимая для Rb и Cs соответственно значения $n = 5$ и $n = 6$. При этом разность $n - n^*$ для наиболее глубоких орбит быстро растет, так что эффективное квантовое число n^* для тяжелых щелочных элементов сильно отличается от истинного n . Для наиболее же глубоких орбит f квантовые числа n^* и n почти совпадают для всех щелочных металлов. В табл. 12 сравнены истинные и эффективные квантовые числа наиболее глубоких орбит внешнего электрона водорода и щелочных элементов. На рис. 27 представлено расположение наиболее глубоких термов щелочных металлов в сравнении с положением водородных термов.

Последовательное заполнение электронных оболочек в атомах подтверждается и данными об ионизационных потенциалах. Как мы видели, ионизационный потенциал определяется значением наиболее глубокого терма. Если терм представить формулой (2), то для ионизационного потенциала V_i получим следующее выражение:

$$eV_i = \frac{R}{n^2} (Z - a)^2, \quad (5)$$

Таблица 11

Расположение электронов по орбитам

Z	Элемент	$n=1$	$n=2$	$n=3$
1	H	1	—	—
2	He	2	—	—
3	Li	2	1	—
4	Be	2	2	—
5	B	2	3	—
6	C	2	4	—
7	N	2	5	—
8	O	2	6	—
9	F	2	7	—
10	Ne	2	8	—
11	Na	2	8	1

Таблица 12

Истинные и эффективные квантовые числа водорода
и щелочных металлов

Z	Элемент	Квантовые числа	s	p	d	f
1	H	n n^*	1 1,00	2 2,00	3 3,00	4 4,00
3	Li	n n^*	2 1,59	2 1,96	3 3,00	4 4,00
11	Na	n n^*	3 1,63	3 2,12	3 2,99	4 4,00
19	K	n n^*	4 1,77	4 2,23	3 2,85	4 3,99
37	Rb	n n^*	5 1,80	5 2,28	4 2,77	4 3,99
55	Cs	n n^*	6 1,87	6 2,33	5 2,55	4 3,98

где главное квантовое число n и поправка a должны относиться к самому глубокому терму.

На рис. 28 приведены значения $\sqrt{V_i}$ для нейтральных (I), однажды ионизованных (II) и дважды ионизованных (III) атомов. Максимумы на линии I

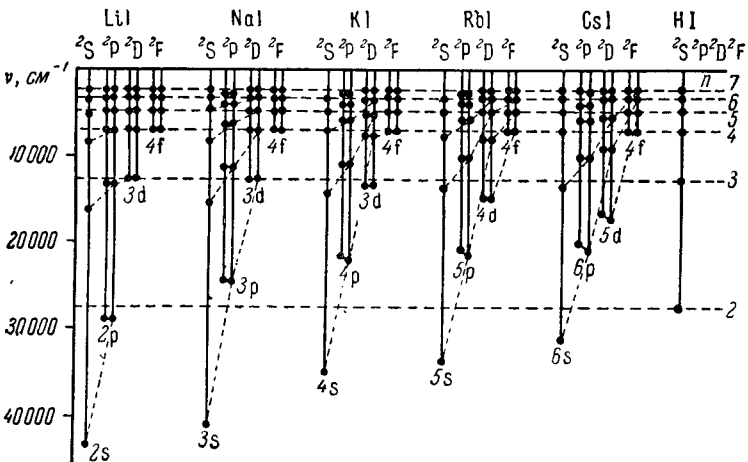


Рис. 27. Расположение уровней в нейтральных атомах щелочных металлов.

приходятся на инертные газы He, Ne и Ar, имеющие замкнутые оболочки, из которых наиболее трудно вырвать электрон. На линии II максимумы сдвинуты на одно место вправо, так как теперь замкнутыми электронными оболочками обладают ионы атомов, следующих в таблице Менделеева

за инертными газами, т. е. Li, Na и K. На линии III максимумы сдвинуты еще на одно место и приходятся на двукратные ионы Be, Mg и Ca. Максимумы непосредственно обнаруживают места, где электронные оболочки достигают замкнутости.

Из соотношения (5) находим, что

$$\sqrt{V_i} = \sqrt{\frac{R}{e}} \cdot \frac{1}{n} (Z - a). \quad (6)$$

Для изоэлектронного ряда поправка a приблизительно постоянна, откуда следует, что $\sqrt{V_i}$ должны линейно расти с Z , т. е. что ионизационные потенциалы подчиняются тому же закону Мозеля, что и термы. При этом V_i соответствует работе вырывания наиболее внешнего электрона из атома или сходного с ним иона. На рис. 29 приведены значения $\sqrt{V_i}$ для четырех изоэлектронных рядов: Li I, Be II, B III, ...; VI, C II, N III, ...; Na I, Mg II, Al III, ...; Al I, Si II, P III, ... Ионизационные потенциалы для

этих рядов соответственно дают работу вырывания 2s-, 2p-, 3s- и 3p-электронов в предположении, что все более внешние электроны уже вырваны. Как видно из рисунка, линейная зависимость $\sqrt{V_i}$ от Z сохраняется и при переходе через значения Z , соответствующие инертным газам, так как глубокие электроны расположены одинаково у всех атомов, следующих друг за другом в таблице Менделеева.

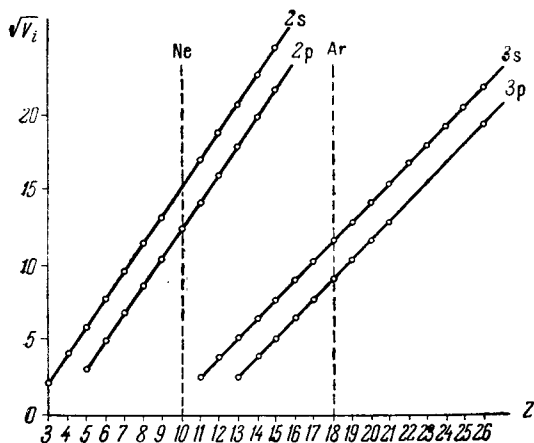


Рис. 29. Зависимость $\sqrt{V_i}$ от Z для потенциалов ионизации изоэлектронных рядов.

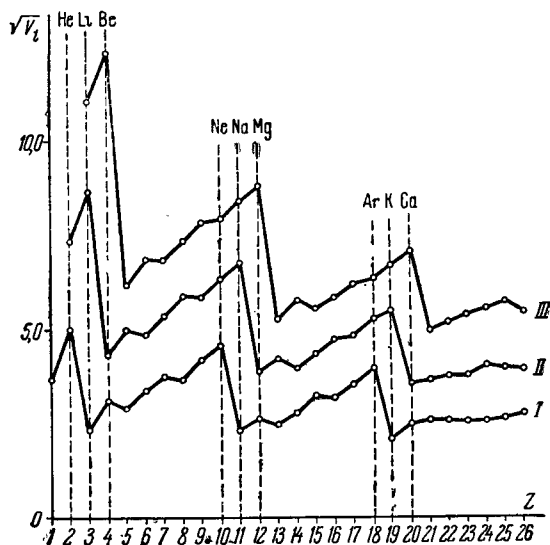


Рис. 28. Зависимость $\sqrt{V_i}$ от Z для I, II и III потенциалов ионизации.

электронном, ударяющемся об антикатод рентгеновой трубки, из атома выбивается один из внутренних электронов; тогда на место этого электрона пере-

Большинство физико-химических свойств элементов зависит от расположения наиболее внешних электронов и обнаруживает периодичность в зависимости от атомного номера, благодаря наслаиванию электронных оболочек. Явления же, обусловленные внутренними электронами, не должны обнаруживать периодичности. Этот вывод подтверждается также строением рентгеновых спектров.

Испускание рентгеновых лучей, по Бору, происходит следующим образом: сильным внешним воздействием, например быстрым

ходит другой, находящийся на одной из более внешних оболочек; при этом теряется соответствующая разность энергий $W_2 - W_1$ в виде монохроматического излучения с частотой

$$\nu = \frac{W_2}{h} - \frac{W_1}{h}.$$

В частном случае, когда электрон выбивается с самой внутренней одноквантовой оболочки и замещается электроном из соседней двухквантовой, испускается так называемая линия K_α с частотой

$$\nu = \frac{R(Z-a)^2}{1^2} - \frac{R(Z-a')^2}{2^2}.$$

Частоты других рентгеновых линий изображаются аналогичными разностями других термов вида:

$$\nu = \frac{R(Z-a)^2}{n^2}.$$

Термы, соответствующие $n=1$, носят название К-термов, $n=2$ — L-термов, $n=3$ — M-термов и т. д. Серия линий, возникающая при переходе на К-уровень с более высоких уровней, носит название К-серии; ее головная линия обозначается через K_α . Серия, возникающая при переходе на L-уровень, носит название L-серии и т. д.

Так как у тяжелых атомов внутренние оболочки построены одинаково, а внешние мало влияют на них, то поправка a для данного терма одинакова для всех тяжелых элементов, т. е. не зависит от атомного номера Z . Отсюда,

перепишывая выражение для рентгеновых термов в виде

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{n}(Z-a),$$

находим, что корни квадратные из термов зависят линейно от атомного номера Z , т. е. подчиняются закону Мозеля. Исторически закон Мозеля и был впервые установлен в области рентгеновых термов. Распространить его на оптические уровни удалось лишь после того, как развитие вакуум-спектрографии позволило исследовать спектры ряда изоэлектронных ионов.

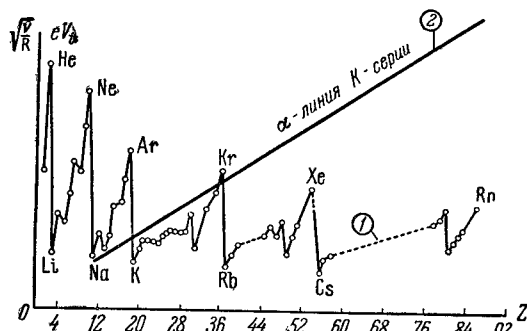


Рис. 30. Сравнение графика Мозеля для рентгеновых К-термов (2) с кривой ионизационных потенциалов (1).

Прямые Мозеля не обнаруживают никаких следов периодичности, столь характерной для графиков, дающих зависимость ионизационных потенциалов, атомных объемов, температур плавления и других физико-химических констант от атомных весов или атомных номеров элементов. На рис. 30 приведены два графика: ионизационных потенциалов атомов, т. е. работы отрыва от них самого внешнего электрона (eV_i), и закона Мозеля для рентгеновых К-термов, $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ в зависимости от Z . Первый из них обнаруживает резкие максимумы в местах окончания каждого периода таблицы Менделеева (инертные газы), второй дает прямую в области всех значений Z . Таким образом, подтверждается гипотеза, что внутренние электроны образуют во всех элементах одинаковые слои, и что периодичность обнаруживает только те физические свойства, которые обуславливаются внешними электронами.

§ 11. Затруднения теории Бора; гипотеза об электронном спине

Материал, приведенный в предыдущих параграфах, с несомненностью указывает на чрезвычайную плодотворность идей Бора. Понятие о стационарных уровнях и правило частот принадлежат к основным представлениям современной атомной физики. Тем не менее дальнейшее развитие теории Бора встречает существенные трудности, которые носят принципиальный характер. Из этих принципиальных, логических затруднений мы остановимся прежде всего на следующих: правила квантования (2) § 4 не однозначны, даваемый ими результат зависит от выбора координат; энергия стационарных состояний получается одна и та же, независимо от того, какие выбраны координаты, но форма стационарных орбит — различна.

Кроме того, теория Бора недостаточна: она позволяет определить лишь энергии стационарных состояний и частоты испускаемых линий, ничего не говоря об их интенсивности, поляризации и когерентности. Принцип соответствия только отчасти восполняет этот недостаток; он скорее указывает, что классическая электродинамика и квантовая теория Бора являются лишь двумя приближениями, оправдывающимися в ограниченных областях, в то время как истинная микромеханика, охватывающая всю совокупность явлений, остается невыясненной.

За пределами теории Бора также остается и область дисперсии, связанная с поглощением света. Д. С. Рождественский весьма точными измерениями показал полную применимость формулы Зельмейера, дающей зависимость коэффициента преломления μ от длины волны λ , к парам щелочных металлов. Вместе с тем формула Зельмейера, выводимая из классических представлений о квазиупругом электроны, указывает на зависимость коэффициента преломления μ от частот ν_i линий поглощения. По теории же Бора частоты линий поглощения ν_i связаны с переходом атома из одного стационарного состояния в другое, причем эти переходы не осуществляются, если частоты диспергирующего света не совпадают ни с одной из частот линий поглощения ν_i . Таким образом, для одноатомного пара при не слишком высокой температуре, когда практически все его атомы находятся только в нормальном состоянии, оказывается совершенно непонятным, как может получиться зависимость коэффициента преломления μ от частот линий поглощения ν_i .

Наконец, серьезные затруднения теория Бора испытывает при попытках объяснить *дублетный* характер спектров щелочных металлов и более сложный, так называемый *мультиплетный* характер спектров остальных элементов.

Как мы видели, если принять, что поле атомного остова щелочных металлов обладает шаровой симметрией, то число стационарных орбит валентного электрона будет то же, что и у водорода, чего недостаточно, чтобы объяснить дублетный характер линий. Формально дублетность может быть объяснена, если предположить, что все термы, кроме термов S, двойные и что переходы между ними регулируются некоторым добавочным правилом отбора. У прочих элементов, у которых линии представляют собою еще более сложные группы, приходится считать уровни тройными, четверными и т. д. Делалась попытка объяснить это сложное строение спектров гипотезой, что атомные остовы не обладают шаровой симметрией. Тогда для всякой орбиты квантовые условия (2) § 4 должны быть распространены не только на радиус-вектор r и азимут φ , но и на третью координату, например на широту ϑ , аналогично случаю внешнего возмущающего поля. Это третье пространственное квантование приводит к результату, что плоскость орбиты внешнего электрона может располагаться лишь под опреде-

ленным прерывным рядом углов к направлению момента атомного остова. При несимметрии поля атомного остова орбиты, пространственно различно ориентированные, искажаются в различной степени, и, следовательно, им соответствуют различные значения энергии. Однако симметричный характер атомных остовов в щелочных металлах подтверждается рядом веских соображений: щелочной металл, лишенный одного электрона, подобен инертному газу — это следует из полного сходства спектров ионов щелочных металлов со спектрами соответствующих инертных газов. Физико-химические же свойства инертных газов с несомненностью указывают на исключительную симметрию их электронной оболочки, не имеющей электрического или магнитного момента, отличного от нуля. Аналогичные затруднения встречаются при попытке объяснить так называемый *триплетный* характер спектров щелочноземельных элементов и более сложный характер спектров элементов, стоящих в прочих столбцах периодической системы Менделеева.

Д. С. Рождественский [19] высказал гипотезу, что спектральные дублеты и триплеты возникают в результате расщепления уровней валентного электрона под влиянием магнитного поля, образованного остальными электронами. Действительно, как выяснилось впоследствии, природа спектральных дублетов и триплетов носит магнитный характер, но предположение Рождественского, что магнитное воздействие на валентный электрон вызвано лишь внутренними электронами, не согласуется с симметрией атомного остова щелочных металлов.

Не меньшие затруднения возникают при попытках объяснить экспериментальные данные о магнитных моментах атомов. Для многих атомов они не являются целыми кратными от магнетона Бора (см. § 6). Однако простое обобщение теории Бора на атомы с несколькими электронами требует, чтобы их магнитные моменты были также целыми кратными от магнетона Бора.

В самом деле, пусть атом содержит несколько электронов, вращающихся вокруг ядра. Тогда для каждой из орбит момент p_i должен быть по численному значению кратным от \hbar :

$$p_i = n\hbar$$

и сможет в силу пространственного квантования составлять лишь определенные углы с направлением результирующего момента всех орбит \mathcal{P} . Отсюда и результирующий момент \mathcal{P} будет по численному значению кратным от \hbar :

$$\mathcal{P} = j\hbar, \quad (1)$$

где j — некоторое целое число. При этом с каждой из орбит будет связан (см. § 6) магнитный момент

$$\mu_i = p_i \frac{1}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}, \quad (2)$$

а весь атом будет обладать магнитным моментом

$$\mu = \mathcal{P} \frac{1}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}.$$

Подставляя в это выражение вместо \mathcal{P} его численное значение (1), получим:

$$\mu = j \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0} = j\mu_0, \quad (3)$$

где μ_0 — магнетон Бора.

Таким образом, магнитный момент не только отдельной орбиты, но и всего атома в целом должен быть кратным от магнетона Бора μ_0 .

Трудности, связанные с магнитными аномалиями атомов, удалось в некоторой мере устранить на основании гипотезы, впервые высказанной

Юленбеком и Гоудсмитом, о наличии у электронов собственных механического и магнитного моментов.

По указанной гипотезе каждый электрон наряду с зарядом e и массой m_0 обладает постоянным механическим моментом количества движения \mathbf{p}_s , численно равным $\frac{1}{2}\hbar$, и постоянным магнитным моментом μ_0 , равным одному магнетону Бора.

Наличие у электрона механического момента количества движения и связанного с ним магнитного момента можно объяснить модельным представлением о постоянном вращении электрона вокруг собственной оси („вращающийся электрон“). Поэтому собственный момент электрона и назван „спином“ (от английского слова spin — веретено).

При орбитальном движении электрона между численными значениями его механического и магнитного моментов \mathbf{p} и $\boldsymbol{\mu}$ имеет место, как это следует из формулы (2), простое соотношение:

$$\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mathbf{p}} = \frac{1}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}.$$

Для собственных механического и магнитного моментов электрона это отношение вдвое больше*):

$$\frac{\mu_0}{p_s} = \frac{1}{c} \cdot \frac{e}{m_0}.$$

С электродинамической точки зрения гипотеза о вращающемся электроне содержит противоречия: для того чтобы объяснить численные значения моментов \mathbf{p}_s и μ_0 , приходится допускать столь большую угловую скорость вращения электронов, что линейная скорость точек на его экваторе становится больше скорости света, а это противоречит теории относительности.

В настоящее время обнаружены такие явления (например, дифракция электронов), которые с несомненностью указывают, что представление об электроне, как о механической частице, движущейся по определенной траектории, не может быть сохранено в современной физике.

Представления, составленные нами в результате наблюдений над макроскопическими явлениями, не применимы к явлениям внутриатомным, по самой своей природе не обладающим наглядностью механических моделей. Тем не менее представления об электронных орбитах внутри атома можно сохранить, правда, лишь в грубом приближении. В ряде случаев они приводят даже к довольно верным результатам, которые затем для полного согласования с опытом требуют незначительных поправок. Аналогией здесь является взаимоотношение теорий света Френеля и Максвелла. Электромагнитная теория Максвелла показывает, что свет не представляет собою упругих колебаний в эфире, как это полагала теория Френеля, однако при рассмотрении простейших случаев интерференции и дифракции простая упругостная теория Френеля может быть сохранена, как известное приближение, правильное в некоторой ограниченной области.

§ 12. Спектральные дублеты

В § 11 указывалось, что дублетный характер линий щелочных металлов может быть объяснен, если предположить, что все термы этих элементов — двойные, за исключением S-термов. Такое расщепление термов вытекает из гипотезы о наличии у электрона спинового момента. Как мы видели (§ 9),

* По современным данным это отношение несколько больше двух и равно $2 \cdot 1,00116$ (см. гл. VIII).

в атомах щелочных металлов, благодаря возмущению орбиты валентного электрона в поле атомного остова, каждой паре квантовых чисел n , n_φ соответствует определенный энергетический уровень. С модельной точки зрения этой паре квантовых чисел соответствует орбита валентного электрона определенных размеров и формы. Принимая гипотезу о собственном моменте электрона, необходимо учесть возможные ориентации механического момента электрона \mathbf{p}_s относительно орбитального момента \mathbf{p} . Так как электрон, наряду с механическим моментом \mathbf{p}_s , обладает связанным с ним магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_0$, то при его движении в электрическом поле атомного остова возникает добавочная энергия $\Delta W'$, зависящая от ориентации момента \mathbf{p}_s . По гипотезе Юленбека и Гоудсмита собственный момент \mathbf{p}_s может ориентироваться относительно орбитального момента \mathbf{p} только двумя способами. Этим двум возможным ориентациям соответствуют два значения добавочной энергии $\Delta W'$ и, следовательно, расщепление каждого терма на два. Таким образом, оправдывается гипотеза Д. С. Рождественского о магнитном происхождении спектральных дублетов. Только магнитное взаимодействие обусловлено наличием собственных магнитных моментов у электронов, а не взаимодействием между валентным электроном и атомным остовом.

Для соответствия с опытными данными необходимо допустить, что двойными являются лишь термы P, D, F и т. д., в то время как термы S остаются простыми. Это обстоятельство может быть объяснено, если положить, что среди стационарных состояний валентного электрона осуществляются и такие, для которых орбитальный момент количества движения $p = 0$. В § 5 предполагалось, что эти состояния не осуществляются, так как им соответствует движение электрона по прямой, проходящей через ядро. Однако мы уже указывали, что модельное представление о движении электрона внутри атома по определенным орбитам не может быть сохранено, в результате чего отпадают и соображения, заставлявшие исключить из числа стационарных состояний состояния с моментом $p = 0$. В дальнейшем мы увидим, что и численные значения моментов p отличаются от величин целых кратных от \hbar , а именно, орбитальные моменты электрона (которые мы теперь будем обозначать через \mathbf{p}_l) принимают значения:

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad [l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)]. \quad (1)$$

Новое квантовое число l заменяет прежнее азимутальное квантовое число n_φ . При данном главном квантовом числе n оно, так же как и n_φ , принимает n различных значений, но начиная с 0, а не с 1, как это имело место для n_φ .

При наличии преимущественного направления проекция момента \mathbf{p}_l на это направление принимает следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} p_{lz} &= m_l \hbar, \\ \text{где } m_l &= l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -(l-1), -l. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Как видно, m_l принимает $2l+1$ различных значений; отсюда следует, что момент количества движения \mathbf{p}_l может ориентироваться относительно преимущественного направления $2l+1$ различными способами.

Для согласования с опытом необходимо несколько изменить первоначальное предположение о значении собственного момента электрона и положить, что значение $\frac{1}{2}$ принимает не сам электронный момент \mathbf{p}_s , а численное значение его проекции $|p_{sz}|$ на преимущественное направление. Отсюда

следует, что сама проекция p_{sz} принимает два следующих значения:

$$\text{где } \left. \begin{aligned} p_{sz} &= m_s \hbar, \\ m_s &= \pm 1/2. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Окончательно получаем, что состояние движения электрона в атоме может быть охарактеризовано следующими четырьмя квантовыми числами:

- 1) главным квантовым числом n , принимающим значения 1, 2, 3, ...;
- 2) побочным квантовым числом l , принимающим, при данном n , значения 0, 1, 2, ..., $(n - 1)$;
- 3) квантовым числом m_l , определяющим число возможных ориентаций момента \mathbf{p}_l относительно преимущественного направления;
- 4) квантовым числом m_s , принимающим значения $\pm 1/2$.

В атоме щелочного металла, благодаря симметрии его остова, по отношению к валентному электрону нет преимущественного направления (при отсутствии собственного момента у ядра, см. § 90). Поэтому, при рассмотрении состояния движения валентного электрона щелочного металла, достаточно пользоваться тремя квантовыми числами n , l , m_s .

С модельной точки зрения главное квантовое число n определяет размеры орбиты и в первом приближении ее энергию, равную

$$W = - \frac{Rhc}{n^2}.$$

Побочное квантовое число l определяет численное значение орбитального момента \mathbf{p}_l и тем самым форму орбиты и степень ее возмущения в поле атомного остова. Квантовое число m_s определяет ориентацию собственного момента электрона \mathbf{p}_s относительно орбитального момента \mathbf{p}_l .

Для s -состояний электрона $l = 0$ и $p_l = 0$. Благодаря этому пропадает возможность различной ориентации собственного момента электрона \mathbf{p}_s ; связанная с этими различными ориентациями добавочная энергия $\Delta W' = 0$. Таким образом объясняется, почему термы S остаются простыми, в то время как все другие термы расщепляются на два.

Вместо указанной тройки квантовых чисел n , l , m_s , характеризующих состояние движения электрона в атоме, можно ввести другую тройку квантовых чисел, рассматривая полный момент количества движения электрона \mathbf{p}_j . Очевидно, этот полный момент \mathbf{p}_j определяется геометрической суммой орбитального момента \mathbf{p}_l и собственного момента электрона \mathbf{p}_s :

$$\mathbf{p}_j = \mathbf{p}_l + \mathbf{p}_s. \quad (3)$$

Для определения значений полного момента \mathbf{p}_j необходимо сделать некоторое предположение о численном значении собственного момента электрона \mathbf{p}_s . По схеме, которая может быть обоснована с помощью квантовой механики (§ 24), предполагается, что

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad (4)$$

где квантовое число s имеет одно единственное значение: $s = 1/2$. *) При этом моменты \mathbf{p}_l и \mathbf{p}_s могут составлять между собою лишь углы, при которых момент \mathbf{p}_j принимает следующие численные значения:

$$\text{где } \left. \begin{aligned} p_j &= \sqrt{j(j+1)} \hbar, \\ j &= |l + m_s|. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

*) Буква s одновременно употребляется и для обозначения квантового числа $s = 1/2$, и в качестве символа, обозначающего состояние электрона при $l = 0$.

Так как $m_s = \pm 1/2$, то, следовательно, при любом $l \neq 0$ квантовое число j принимает два значения: $j = l \pm 1/2$, а при $l = 0$ — одно значение: $j = 1/2$. При $l \neq 0$, из взаимного расположения моментов p_l , p_s и p_j , показанного на рис. 31а и 31б, следует, что

$$p_j^2 = p_l^2 + p_s^2 + 2p_l p_s \cos \alpha,$$

откуда угол α между моментами p_l и p_s определяется соотношением

$$\cos \alpha = \frac{p_j^2 - p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_s}. \quad (6)$$

Следует иметь в виду, что рассматриваемая в этом и в следующем параграфе векторная модель носит в основном иллюстративный характер. Тем не менее в ряде случаев она годится и для расчетов, хотя строгое решение задачи должно всегда даваться на основе квантовой механики (см. гл. II и III).

Будем, как и раньше, обозначать состояния электрона в атоме символами $1s$, $2p$, $3d$ и т. д. Однако дополним эти символы так, чтобы они давали и значения полного момента p_j . Для этого около указанных

рис. 31. Сложение орбитального и спинового моментов электрона.

символов будем выписывать соответствующее значение j в виде индекса. Тогда, например, символ $2p_{1/2}$ обозначит состояние электрона, характеризваемое значениями квантовых чисел: $n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$. Также символ $3d_{5/2}$ обозначит состояние электрона, характеризваемое $n = 3$, $l = 2$, $j = 5/2$. Состояние атома в целом по-прежнему будем обозначать большими латинскими буквами 2S , 2P , 2D , ..., у которых также в виде индекса выпишем значение j . Таким образом, получим символы $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ и т. д.

Для атомов щелочных металлов символы S, P, D и т. д. ничего нового не дают, так как состояния этих атомов полностью определяются состояниями их единственного валентного электрона. Но, как мы увидим в следующем параграфе, такая двойная символика весьма удобна для обозначения состояний атомов с двумя и большим числом внешних электронов. Возможные состояния атомов с одним валентным электроном представлены в схеме 2.

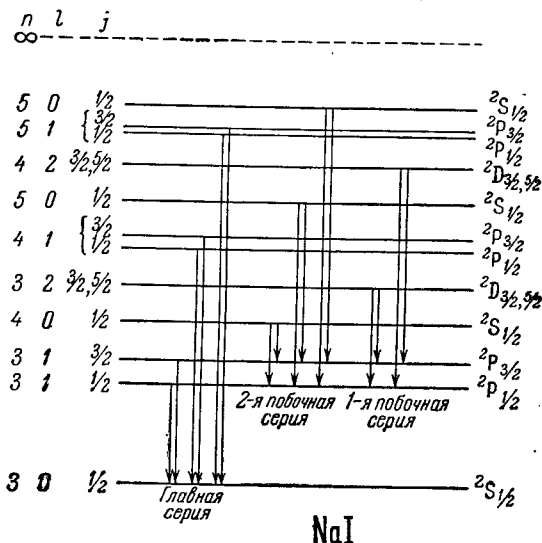


Рис. 32. Схема уровней натрия, NaI.

Каждому состоянию соответствует особое значение энергии атома и, следовательно, свой терм. Поэтому символы, обозначенные большими латинскими буквами, одновременно означают и состояния атома, и термы.

В соответствии со сказанным в § 10, у щелочных металлов для валентного электрона главные квантовые числа начинаются не со значения $n = 1$, а с более высоких значений ($n = 2$ — для лития, $n = 3$ — для натрия и т. д.). На рис. 32 схематически представлены уровни атома натрия или сходных

с ним ионов, начиная с $n = 3$. Уровни ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ нарисованы сливающимися, так как в действительности их расщепление очень мало. Стрелки указывают на возможные переходы между уровнями, ведущие к испусканию спектральных линий в соответствии с правилами отбора для квантового числа l (аналогичным правилом отбора для квантового числа n_φ , см. § 9):

$$\Delta l = \pm 1 \quad (7)$$

и для квантового числа j :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (8)$$

(кроме случая $j_1 = 0 \rightarrow j_2 = 0$).

Как видно из рисунка, линии главной серии:

$$\begin{aligned} \nu &= 3 {}^2S_{1/2} - n {}^2P_{1/2}, \\ \nu &= 3 {}^2S_{1/2} - n {}^2P_{3/2}, \end{aligned} \quad (n = 3, 4, 5, \dots)$$

являются двойными; их дублетность обуславливается двумя значениями термов $n {}^2P_j$. По мере возрастания главных квантовых чисел добавочная энергия $\Delta W'$, вызванная различными ориентациями собственного момента электрона, становится все меньше и меньше, ввиду чего расщепление термов $n {}^2P_j$ убывает с возрастанием главного квантового числа n . Благодаря этому, главная серия состоит из дублетов, становящихся все уже и уже по мере продвижения вдоль серии в сторону к ее пределу (рис. 33).

Линии 2-й побочной серии:

$$\begin{aligned} \nu &= 3 {}^2P_{1/2} - n {}^2S_{1/2}, \\ \nu &= 3 {}^2P_{3/2} - n {}^2S_{1/2}, \end{aligned} \quad (n = 4, 5, 6, \dots)$$

— также двойные. Их дублетность вызвана расщеплением одного только конечного терма $3 {}^2P_j$. Поэтому все дублеты этой серии одинаковой ширины (в шкале частот), как это и представлено на рис. 34.

Схема 2

Состояния атома с одним валентным электроном

n	l	j	Символ состояния	
			валентного электрона	атома
1	0	$1/2$	$1s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
2	0	$1/2$	$2s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	$1/2$ $3/2$	$2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$	${}^2P_{1/2}$ ${}^2P_{3/2}$
3	0	$1/2$	$3s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	$1/2$ $3/2$	$3p_{1/2}$ $3p_{3/2}$	${}^2P_{1/2}$ ${}^2P_{3/2}$
	2	$3/2$ $5/2$	$3d_{3/2}$ $3d_{5/2}$	${}^2D_{3/2}$ ${}^2D_{5/2}$
4	0	$1/2$	$4s_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
	1	$1/2$ $3/2$	$4p_{1/2}$ $4p_{3/2}$	${}^2P_{1/2}$ ${}^2P_{3/2}$
	2	$3/2$ $5/2$	$4d_{3/2}$ $4d_{5/2}$	${}^2D_{3/2}$ ${}^2D_{5/2}$
	3	$5/2$ $7/2$	$4f_{5/2}$ $4f_{7/2}$	${}^2F_{5/2}$ ${}^2F_{7/2}$

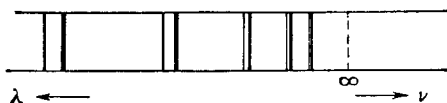


Рис. 33. Дублеты главной серии.

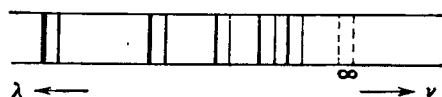


Рис. 34. Дублеты 2-й побочной серии.

Линии 1-й побочной серии $3 {}^2P_j - n {}^2D_j$ обладают более сложной структурой, так как для них оба терма — и начальный и конечный, — двойные. Применяя правило отбора (8) для квантового числа j , получим, что линии

этой серии состоят из трех следующих компонент:

$$\begin{aligned} \nu &= 3^2 P_{1/2} - n^2 D_{3/2}, \\ \nu &= 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{3/2}, \\ \nu &= 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{5/2} \end{aligned} \quad (n = 3, 4, 5, \dots).$$

Так как расщепление термов $n^2 D_j$ гораздо меньше расщепления термина $3^2 P_j$, то третья линия $\nu = 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{5/2}$ располагается очень близко к линии $\nu = 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{3/2}$. С возрастанием n расщепление термов $n^2 D_j$ убывает. Схема переходов и структура линий 1-й побочной серии представлены на рис. 35. Уровень ${}^2D_{5/2}$ показан глубже уровня ${}^2D_{3/2}$, как это имеет место у калия и натрия [22, 23]. Аналогичной структурой обладают линии серии Бергмана.

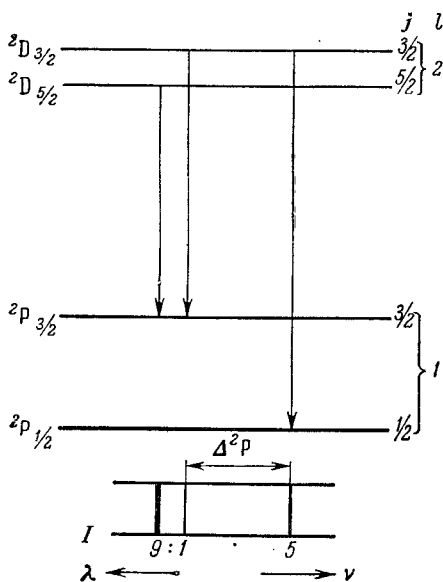


Рис. 35. Переходы между дублетными уровнями и структура линий 1-й побочной серии.

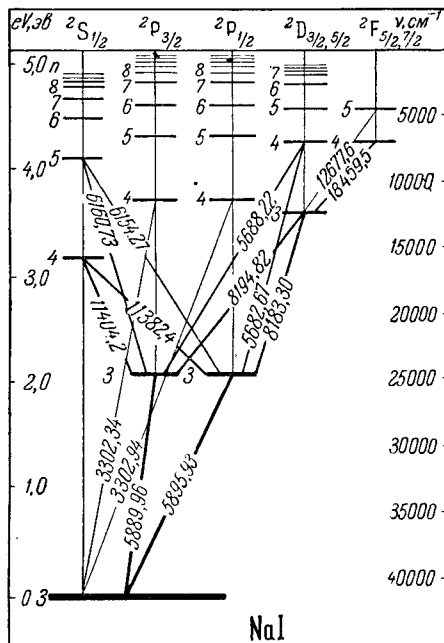


Рис. 36. Схема уровней и основных переходов натрия, Na I.

Из сказанного видно, что у щелочных металлов дублетной структурой обладают термы, линии же могут образовывать более сложные группы. Указанная схема позволяет также определить относительные интенсивности линий, о чем подробнее будет сказано в § 74.

Как мы увидим дальше (§ 63), при наличии преимущественного направления момент \mathbf{p}_j может ориентироваться по отношению к этому направлению $2j+1$ различными способами. Если внешнее направление определяется, например, внешним магнитным полем, то каждой из этих ориентаций соответствует несколько различная энергия. Таким образом, энергетический уровень, характеризуемый квантовым числом j , расщепляется во внешнем магнитном поле на $2j+1$ подуровней. При отсутствии внешнего поля уровень представляет собой как бы $2j+1$ слившихся уровня. Поэтому такому „сложному“ уровню естественно приписать статистический вес $g = 2j+1$.

Статистические веса определяют вероятность состояний, а следовательно, и интенсивность линий. Интенсивности составляющих дублета главной и 2-й

побочной серий определяются отношениями статистических весов 2P_J -уровней

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

В силу этого соотношения, в дублетах главной серии коротковолновая компонента вдвое интенсивнее длинноволновой, а в дублетах 2-й побочной серии, наоборот, длинноволновая компонента вдвое интенсивнее коротковолновой. На рис. 33, 34, 35 более интенсивные линии изображены широкими черточками. У щелочных металлов дублетные расщепления тем шире, чем больше атомный вес. Так, у лития расщепление самое малое, а у цезия — наибольшее.

Как уже отмечалось, расщепления 2D_J -термов у натрия (рис. 36) очень малы и поэтому могут быть обнаружены лишь при применении приборов высокой разрешающей силы и специальных источников света, дающих особо резкие линии [22, 23]. Поэтому на рис. 36 эти термы и 2F_J -термы изображены простыми.

§ 13. Общая векторная схема атомов

Для атомов и ионов, имеющих несколько валентных электронов, моменты \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} , характеризующие отдельные электроны, складываются в результирующие моменты. Для атомов с небольшим числом валентных электронов оправдывается так называемая [L, S]- или *рессель-саундерсовская схема сложения моментов*. По этой схеме орбитальные моменты отдельных электронов \mathbf{p}_{l_i} складываются в результирующий орбитальный момент:

$$\mathcal{P}_L = \sum_i \mathbf{p}_{l_i}.$$

Спиновые моменты электронов \mathbf{p}_{s_i} также складываются в результирующий спиновый момент:

$$\mathcal{P}_S = \sum_i \mathbf{p}_{s_i}.$$

Наконец, моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S складываются в полный момент атома

$$\mathcal{P}_J = \mathcal{P}_L + \mathcal{P}_S.$$

Возможные численные значения моментов \mathcal{P}_L , \mathcal{P}_S и \mathcal{P}_J определяются через квантовые числа L , S и J следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_L &= \sqrt{L(L+1)} \hbar, \\ \mathcal{P}_S &= \sqrt{S(S+1)} \hbar, \\ \mathcal{P}_J &= \sqrt{J(J+1)} \hbar. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Квантовое число L принимает значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные между максимальным и минимальным абсолютными значениями алгебраической суммы $\left| \sum_i l_i \right|$. Например, в случае трех электронов, характеризуемых квантовыми числами $l_1 = 1$, $l_2 = 1$ и $l_3 = 2$, максимальное абсолютное значение суммы $\left| \sum_i l_i \right|$ равно $1 + 1 + 2 = 4$ и минимальное абсолютное значение равно $1 + 1 - 2 = 0$. Следовательно, в этом случае L принимает значения $L = 4, 3, 2, 1, 0$.

Квантовое число S также принимает значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные между максимальными и минимальными абсолютными значениями алгебраической суммы $\left| \sum_i s_i \right|$.

Квантовое число J , определяющее результирующий момент \mathcal{P}_J , принимает значения

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, \quad |L - S|. \quad (2)$$

Из равенства (2) видно, что при $L > S$ квантовое число J принимает $2S + 1$ различных значений. Они соответствуют различным взаимным ориентациям суммарных орбитального и спинового моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S . Этим различным взаимным ориентациям моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S соответствуют различные значения энергии их взаимодействия, в результате чего каждый уровень с данными L и S обнаруживает (при $L > S$) расщепление на $2S + 1$ подуровней. При $L < S$ уровень с данными L и S по (2) расщепляется на $2L + 1$ подуровней.

Таким образом, наибольшее возможное число подуровней при данном S равно $2S + 1$. Эта последняя величина определяет так называемую *мультиплетность термов*. Например, при $S = 1$ величина $2S + 1 = 3$, и говорят о триплетных термах и, соответственно, о триплетных спектрах. При $S = 2$ величина $2S + 1 = 5$, и говорят о квинтетных термах. Однако полное число составляющих достигается лишь для тех термов, для которых $L \geq S$. Так, не все квинтетные термы являются пятерными, а только те из них, для которых $L \geq S$. При $L < S$, по сказанному, термы расщепляются на $2L + 1$ подуровней. Поэтому для квинтетных термов получим следующее:

терм 5S имеет одно значение 5S_2 ;

терм 5P имеет три значения ${}^5P_1, {}^5P_2, {}^5P_3$;

терм 5D имеет пять значений ${}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3, {}^5D_4$.

Пять значений имеют и все последующие термы ${}^5F, {}^5G$ и т. д. Аналогично можно подсчитать число термов и для других мультиплетностей.

Для однозначности перед символами, обозначенными большими латинскими буквами и определяющими состояния атома в целом, следует выписывать символы валентных электронов, входящих в состав данного атома. Легко проверить, что состояние 3P_2 может возникнуть при наличии двух электронов с символами $1s$ и $2p$; тогда такое состояние запишется: $1s 2p {}^3P_2$.

При определении по указанной схеме числа стационарных состояний необходимо еще иметь в виду выполнение так называемого принципа Паули (подробнее см. § 29). Согласно этому принципу в атоме не может существовать несколько электронов, характеризующихся одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, j, m_j , где m_j — квантовое число, определяющее значение проекции момента \mathbf{p}_j на преимущественное направление. Благодаря принципу Паули, часть из возможных по векторной схеме состояний атома при данной электронной конфигурации выпадает.

Между состояниями возникает выходящая, удовлетворяющая правилам отбора:

$$\left. \begin{aligned} \Delta L &= \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(кроме случаев $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$).

Правила отбора (3) имеют место только в тех случаях, когда меняет состояние лишь один из электронов, образующих данную конфигурацию.

Указанная схема подтверждается выполнением так называемого *правила интервалов*, вытекающего из магнитного характера взаимодействия между векторами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S . Вектор \mathcal{P}_L определяет полный орбитальный момент количества движения валентных электронов; с этим механическим моментом связан определенный магнитный момент, а следовательно, и наличие магнитного взаимодействия с собственными магнитными моментами электронов. Энергия этого взаимодействия ΔW_J пропорциональна косинусу угла α , состав-

вляемого векторами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S и численному значению самих векторов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S :

$$\Delta W_J = \frac{\zeta(L, S)}{\hbar^2} \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \cos \alpha, \quad (4)$$

где $\zeta(L, S)/\hbar^2$ — множитель, зависящий от квантовых чисел L и S .

Из рис. 37 имеем:

$$\mathcal{P}_J^2 = \mathcal{P}_L^2 + \mathcal{P}_S^2 + 2\mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \cos \alpha,$$

откуда получаем:

$$\cos \alpha = \frac{\mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_L^2 - \mathcal{P}_S^2}{2\mathcal{P}_L \mathcal{P}_S}.$$

Подставляя это значение $\cos \alpha$ в (4), найдем:

$$\Delta W_J = \frac{\zeta(L, S)}{2\hbar^2} (\mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_L^2 - \mathcal{P}_S^2), \quad (5)$$

откуда, воспользовавшись (1), получим:

$$\Delta W_J = \frac{\zeta(L, S)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (6)$$

Формула (6) определяет величину мультиплетного расщепления терма, характеризуемого данными квантовыми числами L и S . Пусть $L > S$, тогда, при данных L и S , квантовое число J принимает $2S + 1$ значений и терм, по сказанному выше, расщепляется на $2S + 1$ подуровней (рис. 38). Расстояния между соседними подуровнями, выраженные в $см^{-1}$, равны:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta W_{J+1} - \Delta W_J}{hc}.$$

Подставляя сюда вместо ΔW_{J+1} и ΔW_J их значения по (6), получим:

$$\Delta \nu = \frac{\zeta(L, S)}{2hc} \{ [(J+1)(J+2) - L(L+1) - S(S+1)] - [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \}$$

или

$$\Delta \nu = \frac{\zeta(L, S)}{hc} (J+1).$$

Рис. 38. Расположение уровней мультиплетта, удовлетворяющих правилу интервалов.

Рис. 38. Расположение уровней мультиплетта, удовлетворяющих правилу интервалов.

Рассмотрим, например, квинтетный терм 5D_J ; для него квантовые числа J принимают значения $J = 0, 1, 2, 3, 4$. Отсюда следует, что интервалы $\Delta {}^5D_J$ относятся как $1 : 2 : 3 : 4$.

Правило интервалов хорошо оправдывается для многих элементов. В качестве примера приведем расщепления триплетных 3P_J -термов $Mg I, Ca I, Sr I, Zn I$ и $Cd I$. Эти термы характеризуются значениями $J = 0, 1, 2$, и поэтому интервалы между ними должны давать следующее отношение:

$$\frac{\Delta {}^3P_{12}}{\Delta {}^3P_{01}} = \frac{2}{1}.$$

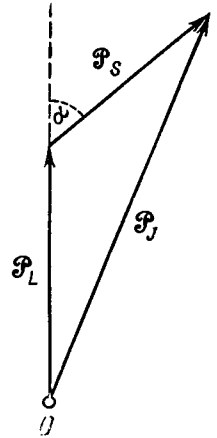


Рис. 37. Сложение полных орбитального и спинного моментов в результирующий момент электронной оболочки \mathcal{P}_J .

Как видно из табл. 13, это отношение 2 : 1 действительно хорошо оправдывается, хотя сами значения расщеплений термов меняются в весьма широких пределах.

Для тяжелых элементов это отношение выполняется хуже; так, для Hg I измерения дают $\Delta^3P_{12}/\Delta^3P_{01} = 2,62 : 1$. В некоторых случаях отступления от правила интервалов имеют место и для легких элементов; встречаются также нарушения нормального порядка в расположении уровней: уровень с меньшим J оказывается выше уровня с большим J . У легких элементов это объясняется особым явлением резонанса, которое не учитывается элементарной теорией.

Таблица 13

**Расщепления триплетных 3P_J -термов
Mg I, Ca I, Sr I, ...**

Элемент	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		$\frac{\Delta^3P_{12}}{\Delta^3P_{01}}$
	Δ^3P_{12}	Δ^3P_{01}	
Mg I	40,8	19,8	2,06 : 1
Ca I	105,9	52,15	2,03 : 1
Sr I	394,2	186,8	2,12 : 1
Zn I	388,9	190,0	2,05 : 1
Cd I	1171,2	541,6	2,16 : 1

У тяжелых элементов и элементов с большим числом валентных электронов отступления от правила интервалов вызваны отступлениями от $[L, S]$ -схемы сложения моментов. Эта схема сложения должна рассматриваться как предельная, когда взаимодействие орбитальных моментов p_{l_i} между собою и взаимодействие спиновых моментов p_{s_i} между собою много больше, чем взаимодействие орбитального и спинового моментов p_{l_i} и p_{s_i} каждого электрона (см. § 25). Другим предельным случаем оказывается случай, когда, наоборот, взаимодействие орбитального и спинового моментов p_{l_i} и p_{s_i} каждого электрона больше остальных взаимодействий. Тогда для каждого электрона моменты p_{l_i} и p_{s_i} самостоятельно складываются в момент p_{j_i} :

$$p_{j_i} = p_{l_i} + p_{s_i}.$$

Моменты p_{j_i} отдельных электронов складываются в полный момент \mathcal{P}_J всей электронной оболочки атома:

$$\mathcal{P}_J = \sum_i p_{j_i}.$$

Связь между моментами такого рода носит название $[j, j]$ -связи и оправдывается для атомов с большим числом валентных электронов. Встречаются также и промежуточные типы связей.

§ 14. Применение векторной схемы к атомам с двумя валентными электронами

В качестве примера $[L, S]$ -связи разберем случай двух валентных электронов. Под атомами и ионами с двумя валентными электронами будем подразумевать атомы и ионы, все электроны которых, кроме двух, образуют замкнутые оболочки с результирующими моментами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S , равными нулю. Результирующее состояние таких атомов и ионов определится состоянием лишь их двух самых внешних, валентных, электронов. Наиболее типичными представителями этой группы являются гелий и сходные с ним ионы (He I, Li II, Be III, ...), у которых вне ядра имеются всего два электрона.

Ограничимся частным случаем, когда один из электронов все время остается в состоянии $1s$ (в общем случае n_1s), в то время как другой находится в любом возможном состоянии с любым значением главного квантового числа n_2 . Тогда для первого электрона $l_1 = 0$, для второго l_2 принимает любые допустимые значения. Так как $l_1 = 0$, то атом в целом характеризуется квантовым числом L , совпадающим с l_2 , и полный орбитальный момент \mathcal{P}_L совпадает с \mathbf{p}_{l_2} . Результирующий же спиновый момент $\mathcal{P}_S = \mathbf{p}_{s_1} + \mathbf{p}_{s_2}$ может иметь два значения, соответственно двум значениям квантового числа $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ и $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$.

Рассмотрим в отдельности случай $S = 0$ и $S = 1$. Первый из них характеризуется взаимной компенсацией спиновых моментов обоих электронов: суммарный спиновый момент атома $\mathcal{P}_S = 0$. Этому состоянию соответствуют *одиночные термы*, для которых по (2) значения квантового числа J совпадают с L (см. левую половину схемы 3). Во втором случае суммарный спиновый момент отличен от нуля и характеризуется значением квантового числа $S = 1$. По формуле (2) каждому L (кроме $L = 0$) соответствует по три возможных значения J и, следовательно, возникновение *триплетных термов*.

Схема 3

Состояния атома с двумя валентными электронами

1-й электрон	2-й электрон	L	$S = 0$		$S = 1$	
			J	символ	J	символ
$1s$	$1s$	0	0	1S_0	1	3S_1
$1s$	$2p$	1	1	1P_1	0, 1, 2	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
$1s$	$3d$	2	2	1D_2	1, 2, 3	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$
$1s$	$4f$	3	3	1F_3	2, 3, 4	$^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$
$1s$	$5g$	4	4	1G_4	3, 4, 5	$^3G_3, ^3G_4, ^3G_5$

Таким образом, оказывается, что атом с двумя электронами обладает двумя различными наборами серий — одиночных и триплетных. И действительно, гелий имеет два резко различных набора серий, поэтому прежде предполагалось, что гелий представляет собою смесь двух различных элементов, которым приписывались названия *парагелия* и *ортогелия*. Линии парагелия — одиночники; линии ортогелия первоначально считались дублетами, но приборы высокой разрешающей силы, которыми располагает современная спектроскопия, обнаружили, что они представляют собой весьма узкие триплеты.

Наблюдения показывают, что серии одиночников и триплетов значительно сдвинуты друг относительно друга. Уровни с $S = 1$ лежат глубже соответствующих уровней с $S = 0$. Элементарная теория не может объяснить данного факта: энергия взаимодействия спинов обоих электронов должна быть одного порядка с энергией взаимодействия спина и момента орбиты; последняя же вызывает лишь сравнительно узкую мультиплетную структуру. На самом деле это явление может быть объяснено лишь с точки зрения квантовой механики, о чем будет сказано ниже.

В разбираемом случае один электрон все время находится на орбите с $l_1 = 0$, так что стационарные состояния атома различаются друг от друга лишь различными состояниями движения второго электрона. Вместе с тем и

испускание линий происходит при переходе лишь второго электрона из одного состояния в другое. При этом, как сказано в § 13, имеет место правило отбора:

$$\Delta L = \pm 1.$$

Это правило, наряду с правилом отбора для J , позволяет разобрать структуру триплетных серий. Так же как и в случае дублетов, термы S могут комбинировать лишь с термами P , а термы P лишь с термами S и D и т. д. Таким образом, и в случае триплетов обнаруживаются главная, побочная, бергмановская и другие серии. Главная серия состоит из „действительных“ триплетов, т. е. из групп по три линии:

$$\nu = 1^3S_1 - n^3P_0, *)$$

$$\nu = 1^3S_1 - n^3P_1.$$

$$\nu = 1^3S_1 - n^3P_2.$$

Графически возникновение линий этой серии изображено на рис. 39. Интервалы между линиями относятся как 1:2, а интенсивности линий как

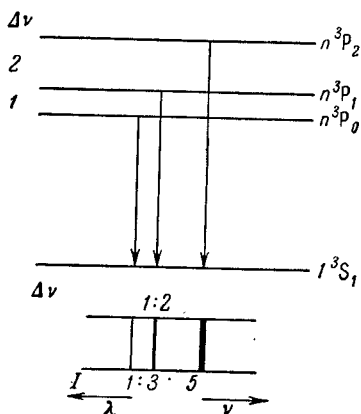


Рис. 39. Возникновение триплета главной серии.

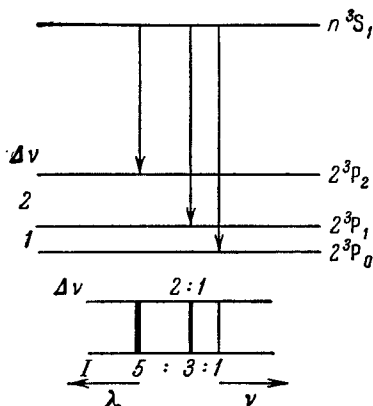


Рис. 40. Возникновение триплета 2-й побочной серии.

1:3:5 (подробнее см. § 36). При нормальном порядке термов 3P_J , наиболее яркая составляющая лежит со стороны малых длин волн. Абсолютные расстояния между составляющими триплетов убывают с величиной n .

Линии 2-й побочной серии также образуют группы из трех линий:

$$\nu = 2^3P_0 - n^3S_1,$$

$$\nu = 2^3P_1 - n^3S_1,$$

$$\nu = 2^3P_2 - n^3S_1,$$

с тем же отношением интервалов и интенсивностей, что и у главной серии, но с обратным расположением линий: нормально наиболее яркая линия лежит со стороны больших длин волн (рис. 40). Ширина триплетов при продви-

*) Здесь, как и в последующих сериальных обозначениях, значения главных квантовых чисел 1, 2 и т. д. перед символами термов имеют условный характер. Только для гелия и сходных с ним ионов наиболее глубокий $1S_0$ -терм соответствует электронной конфигурации $1s\ 1s$.

жении вдоль серии остается неизменной. При $n \rightarrow \infty$ каждая из составляющих триплета стремится к своему собственному пределу: положение этих пределов дается численным значением термов 2^3P_0 , 2^3P_1 , 2^3P_2 .

Линии 1-й побочной серии возникают при переходах с тройных уровней n^3D_J на тройной же уровень 2^3P_J . Формально здесь возможны при каждом данном n 9 линий, из которых в силу правила отбора для квантового числа J появляется 6 следующих:

$$\begin{aligned} 2^3P_2 - n^3D_1, \quad 2^3P_2 - n^3D_2, \quad 2^3P_2 - n^3D_3; \\ 2^3P_1 - n^3D_1, \quad 2^3P_1 - n^3D_2; \\ 2^3P_0 - n^3D_1. \end{aligned}$$

Возникновение и расположение этих линий, а также отношение интенсивностей показано на рис 41.

Наиболее яркими являются три линии: $2^3P_2 - n^3D_3$, $2^3P_1 - n^3D_2$ и $2^3P_0 - n^3D_1$. Так как обычно разности между термами 3D_J много меньше, чем между термами 3P_J , то остальные линии выглядят слабыми спутниками около трех основных. Разности между частотами линий, стоящих в одном столбце приведенной выше группы, совпадают с разностями между термами $2^3P_1 - 2^3P_2$ и $2^3P_0 - 2^3P_1$. Также разности частот линий, стоящих в одной строке, совпадают с разностями $n^3D_2 - n^3D_3$ и $n^3D_1 - n^3D_2$. Уровни 3D_J могут обнаруживать обращенный или частично обращенный порядок. Схемы переходов и расположения линий можно составить и для этих случаев (см. § 31).

При $n \rightarrow \infty$ разности Δ^3D_J стремятся к нулю, группы линий превращаются в действительные триплеты, которые стремятся к тем же пределам, что и линии 2-й побочной серии. Аналогичные группы из 6 линий получаются для бергмановской серии.

Таким образом, разбор серий, возникающих при переходах между триплетными термами, показывает, что только для главной и 2-й побочной серий внешний вид линий оправдывает название „триплетного спектра“; линии остальных серий образуют более сложные группы из 6 линий. Что касается одиночных термов, то они дают серии, состоящие из одиночных линий, характер которых был достаточно выяснен в § 1.

У гелия (рис. 42) расщепление триплетных уровней весьма незначительно и расположение уровней частично обращено; правило интервалов не выполняется (термы 3P_0 и 3P_1 , а также 3D_J и 3F_J нарисованы совпадающими).

Наиболее глубоким состоянием атома гелия является одиночное состояние $1s\ 1s\ ^1S_0$ (*). Нормальный атом гелия находится в этом состоянии. Следующим является состояние $1s\ 2s\ ^3S_1$. Ему соответствует уровень, лежащий много выше. Чтобы перевести атом гелия из нормального состояния $1s\ 1s\ ^1S_0$ в состояние $1s\ 2s\ ^3S_1$ нужно затратить работу в 19,77 эв. Состояние $1s\ 1s\ ^3S_1$

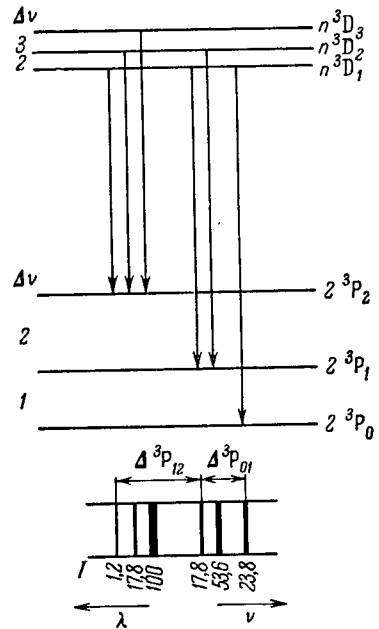


Рис. 41. Переходы между триплетными уровнями в 1-й побочной серии.

*) Состояние системы из двух электронов $1s\ 1s$ часто для краткости обозначается символом $1s^2$.

отсутствует, хотя оно и возможно по схеме 3. Как мы увидим в дальнейшем (§ 29), это является следствием принципа Паули.

Переходы между триплетными и одиночными уровнями мало вероятны. Кроме того, переход $^3S_1 \rightarrow ^1S_0$ запрещен правилом отбора для квантового числа L . Таким образом, переход атома гелия из состояния $1s2s\ ^3S_1$ в более глубокое сам по себе осуществляется лишь чрезвычайно редко. Такое состояние, из которого переход в более глубокое сам по себе весьма мало

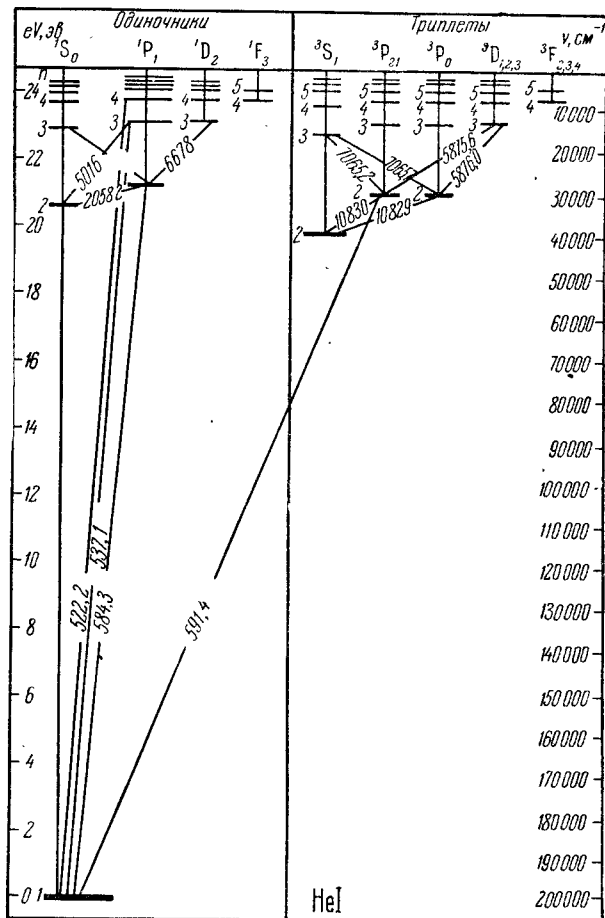


Рис. 42. Схема уровней гелия, He I.

вероятен, носит название *метастабильного*. Из рис. 42 видно, что гелий обладает еще одним метастабильным состоянием, а именно $1s2s\ ^1S_0$, так как переход из него в нормальное состояние запрещен правилом отбора для квантового числа L . Этому второму метастабильному состоянию отвечает потенциал возбуждения в 20,55 в. Вывести атом из метастабильного состояния можно, переводя его каким-либо внешним воздействием, например электронным ударом, в одно из более высоких неметастабильных состояний. Кроме того, атом может перейти в нормальное состояние при столкновении с другим атомом, передав ему непосредственно энергию возбуждения. Такие столкновения с непосредственной передачей энергии от одного атома к дру-

гому носят название ударов второго рода. Более подробно о них будет сказано в § 81.

Исключительно глубокое расположение нормального уровня гелия объясняет тот факт, что его резонансная линия $1s\ 1s\ ^1S_0 - 1s\ 2p\ ^1P_1$ лежит в далекой ультрафиолетовой области; длина волны $\lambda = 584,328\ \text{Å}$. В далеком ультрафиолете ($\lambda = 591,4\ \text{Å}$) лежит и интеркомбинационная линия гелия $1s\ 1s\ ^1S_0 - 1s\ 2p\ ^3P_1$.

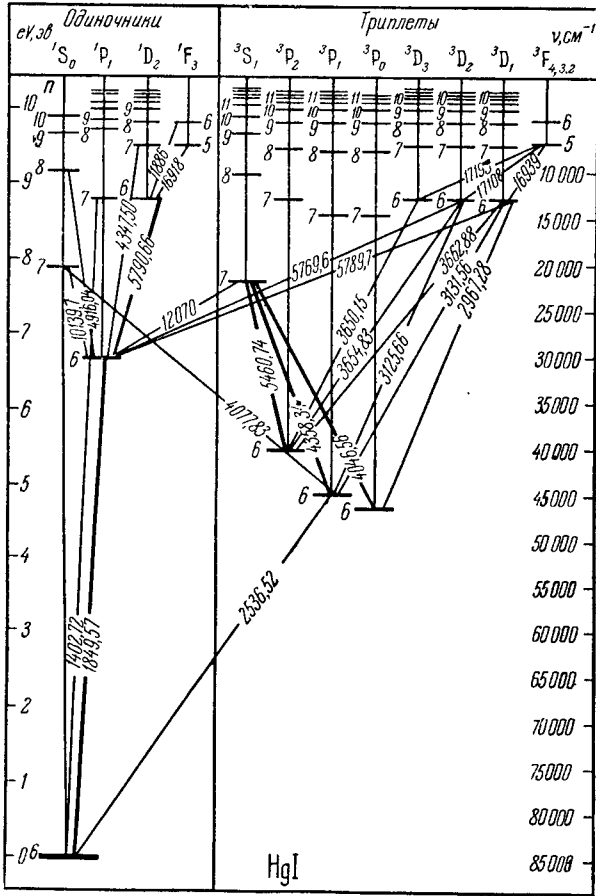


Рис. 43. Схема уровней ртути, HgI.

Этим далеким расположением главной серии гелия объясняется его значительная прозрачность в области обычного ультрафиолета.

Кроме гелия и сходных с ним ионов, под схему одиночников и триплетов подходят спектры щелочноземельных элементов, а также цинка, кадмия, ртути и сходных с ними ионов. В качестве наиболее типичного спектра этого рода может быть разобран спектр ртути (рис. 43). Наиболее глубокому терму здесь соответствует расположение обоих валентных электронов на уровнях $6s$. Электронная конфигурация $6s\ 6s$ (или краткое $6s^2$) ведет, в силу принципа Паули, только к одному состоянию 1S_0 ; триплетное состояние $6s\ 6s\ ^3S_1$ отсутствует, и самым глубоким триплетным термом является терм $6s\ 7s\ ^3S_1$.

Триплетная структура у ртути чрезвычайно широка. Составляющие триплета $6s\ 6p\ ^3P_J — 6s\ 7s\ ^3S_1$ имеют длины волн λ 5460,74; 4358,34 и 4046,56 Å, т. е. лежат в различных областях видимого спектра; между ними располагается ряд других линий, так что в видимой области спектр ртути внешне совершенно не носит характера триплетного (см. снимок II). Линии диффузной серии $6s\ 6p\ ^3P_J — 6s\ 6d\ ^3D_J$ представляют типичную группу из 6 линий, согласно рис. 41 (см. также снимок III).

Ртуть, как и гелий, имеет два метастабильных состояния, а именно состояния $6s\ 6p\ ^3P_2$ и $6s\ 6p\ ^3P_0$; им соответствуют потенциалы возбуждения 5,49 и 4,66 в.

Спектр ртути в одном отношении существенно отличается от спектра гелия и сходных с ним ионов: в нем присутствуют с большей интенсивностью линии, соответствующие *интеркомбинациям* между одиночными и триплетными состояниями. Резонансная линия ртути λ 2536,52 Å представляет собою интеркомбинацию $6s\ 6s\ ^1S_0 — 6s\ 6p\ ^3P_1$; ей соответствует потенциал возбуждения 4,86 в. Головная линия главной серии одиночников $6s\ 6s\ ^1S_0 — 6s\ 6p\ ^1P_1$ имеет длину волны λ 1849,57 Å. Она тоже является резонансной, так как единственным возможным переходом с уровня $6s\ 6p\ ^1P_1$ является переход на нормальный уровень $6s\ 6s\ ^1S_0$.

§ 15. Методы определения численных значений термов

В предыдущих параграфах отмечалась важность нахождения сериальных закономерностей для изучения строения электронных оболочек атомов. В настоящем параграфе мы кратко рассмотрим основные приемы, с помощью которых по эмпирическим данным о спектрах находятся группы линий, принадлежащих к одной серии, и определяются численные значения термов.

Экспериментальное изучение спектров испускания дает в первую очередь следующие сведения: длины волн или частоты спектральных линий, их интенсивности и внешний вид (резкость, размытость и т. д.). Сюда можно прибавить целый ряд других факторов, которые экспериментально также можно изучить: характер спектра поглощения, влияние на линии внешнего магнитного поля (эффект Зеемана), вероятности переходов и т. д. По этим данным и требуется выделить группы линий, принадлежащих к отдельным сериям, и найти численные значения термов.

В простейшем случае щелочных металлов, как мы уже указывали, линии, принадлежащие к одной серии, могут быть непосредственно, на глаз, обнаружены при рассмотрении спектрограммы: они образуют характерную группу линий, сбегающихся к фиолетовому концу спектра. В более сложных спектрах такие группы линий обычно не могут быть замечены. Однако если от спектров испускания перейти к спектрам поглощения, то в ультрафиолетовой части и в сложных спектрах нередко удается обнаружить сбегающуюся группу линий, образующих серию. Это обусловлено, во-первых, тем, что в спектре поглощения наблюдаются лишь те серии, для которых начальный уровень является нормальным уровнем атома, благодаря чему весь спектр становится значительно проще, чем в испускании; во-вторых, тем, что в поглощении удается обнаружить значительно больше последующих членов серии, чем в испускании.

Если группа сбегающихся линий, образующих серию, найдена, то задача сводится к определению численного значения термов. Численные значения термов определяют, исходя из требования, что ча-

стоты линий одной серии должны охватываться формулой

$$\nu = T_{\infty} - T(n), \quad (1)$$

где T_{∞} — терм, постоянный для данной серии, а $T(n)$ — терм, зависящий от целого числа n (главного квантового числа) и стремящийся к нулю при $n \rightarrow \infty$.

Для того чтобы определить, пользуясь соотношением (1), численные значения термов, необходимо задать определенный алгебраический вид для функции $T(n)$. В первый период развития сериальной систематики главное значение приписывали попыткам охватить как можно более точно все переменные термы данной серии определенной алгебраической функцией от целых чисел n . В настоящее время мы знаем, что численные значения термов в атомах и ионах (кроме водорода и сходных с ним ионов) зависят от возмущений валентного электрона остальными электронами и что общего и простого алгебраического выражения для них нет. Поэтому алгебраические формулы, охватывающие термы, носят приближенный характер. Важно же знать точные численные значения термов, независимо от того, насколько хорошо они охватываются той или другой формулой.

Для нахождения численного значения всех термов, относящихся к данной серии, достаточно знать численное значение одного терма, например T_{∞} ; тогда по формуле (1) численные значения всех остальных термов находятся путем вычитания из T_{∞} экспериментальных значений частот ν_i спектральных линий:

$$T(n_i) = T_{\infty} - \nu_i. \quad (2)$$

Когда известны термы одной серии, то термы и всех остальных серий находят путем вычитаний, так как между термами различных серий обычно возникают интеркомбинационные переходы, частоты которых могут быть измерены.

Для определения значения T_{∞} пользуются тем фактом, что в большинстве случаев термы конца серии хорошо охватываются одной из следующих формул (см. § 1):

$$T(n) = \frac{R}{(n + \alpha)^2}, \quad (3)$$

$$T(n) = \frac{R}{(n + \alpha + \beta/n^2)^2}, \quad (3a)$$

где R — постоянная Ридберга, α и β — эмпирические константы, характерные для данной серии. Так как в самом конце серии, где линии мало интенсивны и расположены очень близко друг от друга, точность измерений невелика, то константы α и β следует определять не по самым последним линиям серии, а лишь лежащим вблизи конца.

Поясним все сказанное примером для спектра свинца, изучавшегося С. Э. Фришем и В. И. Черняевым [24].

Одноатомные пары свинца обнаруживают в короткой ультрафиолетовой области (λ 2200—1600 Å) характерный спектр поглощения, состоящий из двух групп линий, сбегающихся к одному и тому же пределу, лежащему в области длин волн несколько короче λ 1677 Å. Для одной из этих групп (серия PbI , $6^3P_0 - n^3D_1$) удается промерить длины волн 22 последующих линий. Отнесенные к вакууму длины волн (в Å) и частоты (в cm^{-1}) этих линий приведены в табл. 14. Во втором столбце даны интенсивности линий, определенные на глаз по почернениям на спектрограмме.

Таблица 14

Длины волн и частоты линий $Pb I, 6^3P_0 - n^3D_1$

n	l	Наблюдено			Вычислено			$\Delta\lambda$
		λ_{ν}	ν_{ν}	n^3D_1	n^3D_1	ν_{ν}	λ_{ν}	
6	10	2 170,73	46 067,5	13 751,6	12 989,9	46 829,2	2 135,42	-35,31
7	8	1 904,57	52 505,3	7 313,8	7 312,7	52 506,4	1 904,53	-0,04
8	6	1 813,03	55 156,3	4 662,8	4 658,7	55 160,4	1 812,90	-0,13
9	5	1 766,80	56 599,5	3 219,6	3 218,3	56 600,8	1 766,76	-0,04
10	4	1 740,15	57 466,3	2 352,8	2 352,8	57 466,3	1 740,15	$\pm 0,00$
11	3	1 723,33	58 027,2	1 791,9	1 793,5	58 025,6	1 723,37	+0,04
12	3	1 712,10	58 407,8	1 411,3	1 410,3	58 408,8	1 712,06	-0,04
13	2	1 704,18	58 679,2	1 139,9	1 139,8	58 679,3	1 704,18	$\pm 0,00$
14	2	1 698,42	58 878,3	940,8	939,3	58 879,8	1 698,38	-0,04
15	1 1/2	1 694,05	59 030,1	789,0	787,3	59 031,8	1 694,00	-0,05
16	1 1/2	1 690,67	59 148,2	670,9	669,4	59 149,7	1 690,63	-0,04
17	1	1 687,93	59 244,2	574,9	576,1	59 243,0	1 687,96	+0,03
18	1	1 685,81	59 318,7	500,4	500,9	59 318,2	1 685,82	+0,01
19	1	1 684,11	59 378,6	440,5	439,6	59 379,5	1 684,08	-0,03
20	1/2	1 682,69	59 428,7	390,4	388,9	59 430,2	1 682,65	-0,04
21	1/2	1 681,41	59 473,9	345,2	346,4	59 472,7	1 681,44	+0,03
22	1/2	1 680,39	59 510,0	309,1	310,6	59 508,5	1 680,43	+0,04
23	1/2	1 679,52	59 540,8	278,3	280,0	59 539,1	1 679,57	+0,05
24	1/2	1 678,79	59 566,7	252,4	253,8	59 565,3	1 678,83	+0,04
25	1/2	1 678,20	59 587,7	231,4	231,0	59 588,1	1 678,19	-0,01
26	1/2	1 677,58	59 609,7	209,4	211,1	59 608,0	1 677,63	+0,05
27	1/2	1 677,17	59 624,3	194,8	193,8	59 625,3	1 677,14	-0,03

Для нахождения численных значений термов в первом приближении используется формула (3). Константа α находится на основании следующего, вытекающего из формулы (3) соотношения:

$$\nu_{i+1} - \nu_i = T(n_i) - T(n_{i+1}) = \frac{R}{(n_i + \alpha)^2} - \frac{R}{(n_{i+1} + \alpha)^2}.$$

Пашеном [25, 26] составлена таблица, дающая значения величин $\frac{R}{(n + \alpha)^2}$ и разностей

$$\Delta = \frac{R}{(n + \alpha)^2} - \frac{R}{(n + 1 + \alpha)^2}$$

для различных значений n и α . Эта таблица (см. табл. IV Приложения) составлена для значений n от 1 до 13 и для α от $+0,00$ до $+1,00$ через каждые $0,05$ *).

Составляем разности частот $\nu_{i+1} - \nu_i$ по эмпирическим данным и сравниваем их с соответствующими разностями Δ . В табл. 15 приведены разности $\nu_{i+1} - \nu_i$ для линий, начиная с 5-й и кончая 11-й, и значения Δ , взятые из

*) При вычислении таблицы Пашена для постоянной Ридберга взято значение $R = 109737,1 \text{ см}^{-1}$. В дальнейшем для свинца постоянная Ридберга положена равной $109737,5 \text{ см}^{-1}$. Это различие не имеет значения, так как таблица Пашена используется лишь для вычислений в первом приближении.

таблицы Пашена для $\alpha = +0,80$ и $\alpha = +0,85$ (данные округлены до целых $см^{-1}$, так как для расчетов в первом приближении бóльшая точность не требуется).

Как видно, экспериментальные разности $\nu_{i+1} - \nu_i$ имеют в большинстве случаев значения, промежуточные между разностями Δ для $\alpha = +0,80$ и $\alpha = +0,85$. Путем интерполирования и усреднения получаем значение $\alpha = +0,83$, по которому вычисляем в первом приближении значения переменного термина нашей серии $T(n)$:

$$T(n) = \frac{R}{(n + 0,83)^2}$$

($n = 6, 7, 8, \dots, 12$). По вычисленным таким образом значениям $T(n)$ и эмпирическим значениям частот ν_i находим постоянный терм $T_\infty = \nu_i + T(n_i)$. Полученные данные приведены в табл. 16.

Таблица 15

Значения разности термов Δ для разных α

Δ $\alpha = +0,80$	569	386	274	201	153	118
$\nu_{i+1} - \nu_i$	561	381	271	199	152	118
Δ $\alpha = +0,85$	558	380	270	199	151	117

Таблица 16

Значения термов $T(n_i)$ и T_∞ Рb I

n	6	7	8	9	10	11	12
ν_i , наблюдено	57 466	58 027	58 408	58 679	58 878	59 030	59 148
$T(n_i)$, вычислено $\alpha = +0,83$	2 353	1 790	1 408	1 136	936	784	667
T_∞	59 819	59 817	59 816	59 815	59 816	59 814	59 815

Как видно из табл. 16, значения T_∞ , полученные по частотам ν_i разных линий, оказываются достаточно близкими. В качестве среднего значения берем $T_\infty = 59816 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, в первом приближении для разбираемой серии свинца получаем следующую сериальную формулу:

$$\nu = 59816 - \frac{R}{(n + 0,83)^2} \text{ см}^{-1}. \quad (4)$$

Формула охватывает все линии, приведенные в табл. 13, если придавать n значения целых чисел, начиная с $n = 2$.

Для нахождения второго приближения по усредненному значению $T_\infty = 59816 \text{ см}^{-1}$ и эмпирическим значениям частот ν_i вновь вычисляем переменные термы $T(n)$ по соотношению

$$T(n_i) = T_\infty - \nu_i. \quad (5)$$

Для того чтобы найденные таким образом значения $T(n_i)$ охватить более точной формулой (За), прежде всего вычисляем значения эффективных квантовых чисел n^* , которые связаны с величиной термина соотношением

$$T(n) = \frac{R}{n^{*2}}.$$

откуда

$$n^* = \sqrt{\frac{R}{T(n)}}.$$

Значения n^* вычисляются для всех линий, кроме двух-трех первых линий серии, для которых формула (3а) обычно мало пригодна, и линий самого конца серии, где точность измерений мала. Полученные значения n^* можно представить, в соответствии с формулой (3а), в виде

$$n^* = n + \alpha + \frac{\beta}{n^2}.$$

Отсюда, пользуясь обычными методами математической обработки (например, методом наименьших квадратов), находим по n^* численные значения α и β . Определив α и β , вычисляем значения $T(n)$ и по ним вновь определяем постоянный терм T_∞ . Найденное новое, более точное значение T_∞ может быть снова использовано для определения по соотношению (5) значений переменного термина $T(n)$ в следующем приближении, по которым снова находятся поправки α и β и новое приближение для T_∞ . Когда T_∞ определено с достаточной точностью, численные значения всех остальных термов окончательно вычисляются по соотношению (5).

В формуле (3а) под n можно подразумевать как истинные значения главных квантовых чисел, так и их „условные“ значения, полученные из таблицы Пашена (поправка α в этой таблице взята в виде положительной правильной дроби). В рассматриваемом случае свинца наиболее глубокий уровень характеризуется истинным главным квантовым числом $n=6$. Это значение мы и примем для наименьшего n в формуле (3а). Окончательные вычисления дают для серийной формулы свинца, для серии $6^3P_0 - n^3D_1$, следующее:

$$\nu = 59819,1 - \frac{R}{\left(n - 3,2132 + \frac{4,2606}{n^2}\right)^2} \text{ см}^{-1} \quad (n = 6, 7, 8, \dots). \quad (6)$$

Если в формуле (4), полученной нами в первом приближении, увеличить значение n на 4 единицы, то окажется:

$$\nu = 59816 - \frac{R}{(n - 3,17)^2} \text{ см}^{-1} \quad (n = 6, 7, 8, \dots),$$

что, как видно, не очень отличается от формулы (6).

В табл. 14 сопоставлены значения ν и λ , определенные эмпирически и вычисленные по формуле (6); при этом для постоянной Ридберга принято значение $R = 109737,5 \text{ см}^{-1}$. Начиная с $n=9$, вычисленные и наблюдаемые значения длин волн расходятся не более, чем на ошибку наблюдений, составляющую $\pm 0,05 \text{ \AA}$. В некоторых случаях встречаются возмущенные серии (см. § 39), в которых частоты линий не могут быть охвачены формулой вида (3а). Такие серии не годятся для нахождения численных значений термов. На рис. 44 приведены разности α между эффективными квантовыми числами n^* и ближайшими целыми числами n для четырех серий неона. При вычислениях по формуле (3а) точки для каждой из серий должны были бы укладываться на плавную кривую, переходящую при больших n в прямую, параллельную оси абсцисс. Как видно из рис. 44, это имеет место лишь для одной серии, обозначенной буквой d_4 . Три других серии обнаруживают аномалии в ходе термов. Очевидно, что только одна серия d_4 может быть использована для нахождения численных значений термов. Остальные термы находят путем вычитаний, используя частоты интеркомбинационных линий.

После того как найдены серии и вычислены значения термов, остается найти сериальные символы термов, т. е. определить характеризующие их квантовые числа S, L, J . В случае простейших спектров щелочных металлов этот вопрос решается просто. Линии главной серии $n_1 \text{ } ^2S_{1/2} - n^2P_J$ (n без ин-

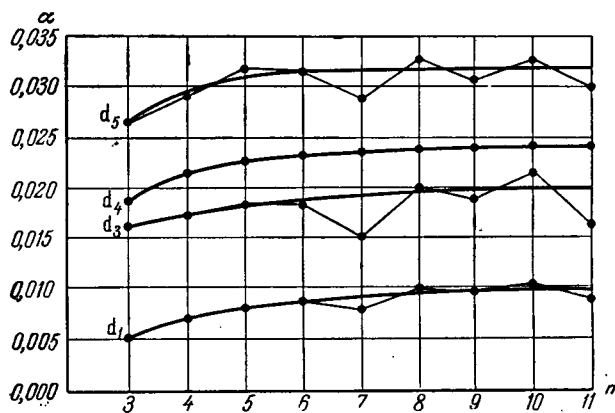


Рис. 44. Разности $\alpha = n^* - n$ для различных серий неона.

декса — переменное значение главного квантового числа) выступают в поглощении. Линии обеих побочных серий стремятся к общему пределу и различаются друг от друга по виду: линии серии $n_2 \text{ } ^2P_J - n^2S_{1/2}$ — резкие, а линии серии $n_2 \text{ } ^2P_J - n^2D_J$ — размытые. Значения квантовых чисел J определяются на основании правил отбора. Ряд других критериев, позволяющих устанавливать сериальные символы термов, указан в следующем параграфе.

§ 16. Анализ сложных спектров

В сложных спектрах атомов и ионов со многими валентными электронами линии расположены зачастую без всякой видимой закономерности. Если даже и удастся в спектрах поглощения в ультрафиолетовой области обнаружить группу сбегающихся линий, образующих одну серию, то связать эти линии с остальными линиями спектра очень трудно. Поэтому первой задачей анализа сложного спектра является выражение частот наблюдаемых линий через разности термов и нахождение относительных значений этих термов. Эта задача решается путем разыскивания в спектре постоянных разностей частот. Поясним сказанное примером. Пусть в атоме имеется три энергетических уровня X_1, X_2, X_3 (рис. 45). При переходе электрона на эти уровни с более высоких уровней, обозначенных на рисунке через Z_i , возникают спектральные линии с определенными частотами. Возьмем пару линий, имеющих общий верхний уровень и разные нижние

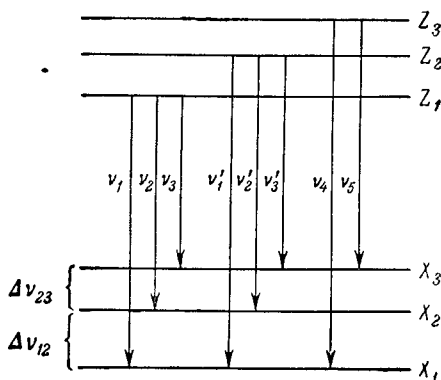


Рис. 45. Возникновение постоянных разностей частот.

уровни, например, пару линий, возникающих при переходах $Z_1 \rightarrow X_1$ и $Z_1 \rightarrow X_2$. Очевидно, все пары линий, имеющих общий верхний уровень, а в качестве нижних — те же уровни X_1 и X_2 , дадут одну и ту же разность частот $\Delta\nu_{12}$:

$$\Delta\nu_{12} = \nu_1 - \nu_2 = \nu'_1 - \nu'_2 = \dots = T_{X_1} - T_{X_2}, \quad (1)$$

где T_{X_1} и T_{X_2} — термы, соответствующие уровням X_1 и X_2 .

Также линии, имеющие в качестве нижних уровни X_2 и X_3 , обнаружат постоянную разность частот $\Delta\nu_{23}$:

$$\Delta\nu_{23} = \nu_2 - \nu_3 = \nu'_2 - \nu'_3 = \dots = T_{X_2} - T_{X_3}. \quad (2)$$

Если встречается такой уровень Z_3 , который комбинирует лишь с уровнями X_1 и X_3 (переход на уровень X_2 запрещен правилом отбора), то разность частот между возникающими линиями $\Delta\nu_{13}$, как видно из рис. 45, равна

$$\Delta\nu_{13} = \nu_4 - \nu_5 = \Delta\nu_{12} + \Delta\nu_{23} = T_{X_1} - T_{X_3}. \quad (3)$$

Приписав одному из термов, например терму T_{X_1} , некоторое произвольное значение, находим, пользуясь равенствами (1) и (2), относительные значения двух других нижних термов T_{X_2} и T_{X_3} . Значения верхних термов Z_i определяем на основании формулы,

по которой частота каждой из линий выражается разностью термов T_{X_k} и T_{Z_i} :

$$\nu_{ki} = T_{X_k} - T_{Z_i}. \quad (4)$$

В качестве конкретного примера рассмотрим спектр железа. Этот спектр, как известно, очень сложен и в видимой и близкой ультрафиолетовой областях состоит из большого числа линий, расположенных без всякого определенного порядка. Однако легко обнаружить, что частоты линий этого спектра образуют постоянные разности. В табл. 17 выписаны частоты ν_2 и ν_3 шестнадцати пар линий железа, дающих постоянную в пределах ошибки измерений разность

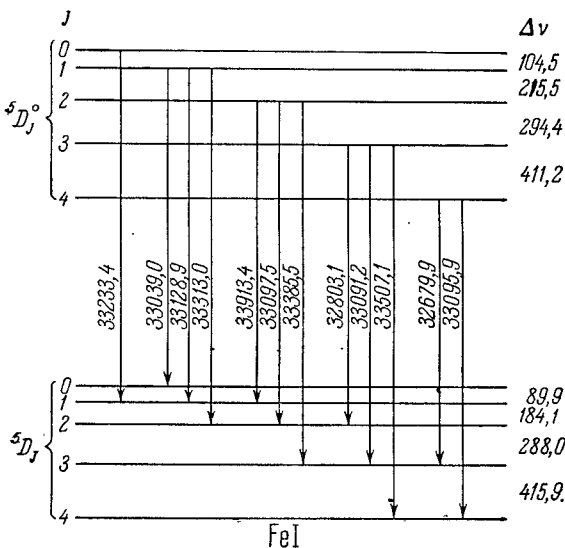


Рис. 46. Группа уровней железа, Fe I.

$\Delta\nu_{23} = 184,1 \text{ см}^{-1}$. Далее, удается найти в спектре железа еще группу линий, частоты которых, взятые попарно с частотами, уже выписанными в среднем столбце табл. 17, обнаруживают также постоянную разность $\Delta\nu_{12} = 89,9 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, сразу удается выделить три уровня, отстоящих друг от друга соответственно на $89,9 \text{ см}^{-1}$ и на $184,1 \text{ см}^{-1}$, которые комбинируют с рядом других более высоких уровней. Продолжая розыски постоянных разностей частот удается обнаружить, что частоты линий, приведенные в последнем столбце табл. 17 и отмеченные звездочками, участвуют еще в двух постоянных разностях $\Delta\nu_{34} = 288,0 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{45} = 415,9 \text{ см}^{-1}$ (табл. 18).

Наличие установленных разностей частот позволяет выделить пять термов, расположенных, соответственно, на расстояниях $89,9$; $184,1$; $288,0$ и $415,9 \text{ см}^{-1}$ друг от друга (нижняя группа уровней на рис. 46). Интервалы между

Таблица 17

Постоянные разности частот в спектре Fe I (в см^{-1})

ν_1	$\Delta\nu_{12}$	ν_2	$\Delta\nu_{23}$	ν_3
—	—	25 451,6	184,1	25 635,6 *
25 501,3	89,9	25 591,2	184,1	25 775,3
—	—	26 671,5	184,1	26 855,6 *
26 688,3	89,9	26 778,2	184,2	26 962,4
—	—	28 580,9	184,2	28 765,1 *
28 754,6	90,0	28 844,6	184,2	29 028,8
—	—	32 913,4	184,1	33 097,5 *
33 039,0	89,9	33 128,9	184,1	33 313,0
—	—	33 659,0	184,2	33 843,2 *
33 714,1	89,9	33 804,0	184,1	33 988,1
—	—	36 269,4	184,1	36 453,5 *
36 431,4	90,0	36 521,4	184,1	36 705,5
—	—	39 343,2	184,1	39 527,2 *
39 426,4	90,1	39 516,5	183,9	39 700,4
—	—	40 129,8	184,2	40 314,0 *
40 152,4	90,0	40 242,4	184,1	40 426,5
Среднее значение	89,9		184,1	

этим термиами с достаточной степенью точности относятся друг к другу, как 1 : 2 : 3 : 4 :

$$89,9 : 184,1 : 288,0 : 415,9 \approx 1 : 2 : 3 : 4.$$

Отсюда на основании правила интервалов (§ 13) получаем, что найденные нами термы характеризуются квантовыми числами $J=0, 1, 2, 3, 4$. Эти

Таблица 18

Постоянные разности частот в спектре Fe I (в см^{-1})

ν_3	$\Delta\nu_{34}$	ν_4	$\Delta\nu_{45}$	ν_5
25 635,6 *	288,0	25 923,6	—	—
26 690,7	288,0	26 978,7	415,9	27 349,6
26 855,6 *	288,1	27 143,7	—	—
28 352,2	288,1	28 640,3	416,0	29 056,3
28 765,1 *	288,1	29 053,2	—	—
32 803,1	288,1	33 091,2	415,9	33 507,1
33 097,5 *	288,0	33 385,5	—	—
33 843,2 *	288,0	34 131,2	—	—
36 062,9	288,0	36 351,9	415,9	36 766,8
36 453,5 *	288,1	36 741,6	—	—
39 527,2 *	288,0	39 815,2	—	—
40 314,0 *	288,0	40 602,0	—	—
Среднее значение	288,0		415,9	

квантовые числа J соответствуют квинтетному терму 5D_J , который оказывается обращенным (уровни с меньшим J лежат выше). Используя нижние уровни и частоты линий, приведенные в табл. 17 и 18, мы можем построить ряд верхних уровней, например четыре уровня, дающих разности частот 215,5; 294,4 и 411,2 $см^{-1}$ (см. рис. 46). Эти разности относятся друг к другу приблизительно, как 2:3:4, что по правилу интервалов заставляет нас приписать четырем рассматриваемым верхним уровням соответственно квантовые числа $J=1, 2, 3, 4$. Правильность данных значений J подтверждается правилом отбора, по которому между уровнями возможны лишь переходы, соответствующие значениям $\Delta J=0, \pm 1$ (кроме случая, когда оба J равны 0). Действительно, каждый из указанных верхних уровней комбинирует только с теми нижними, переходы на которые соответствуют правилам отбора. Если составить остальные, формально возможные, разности между верхними и нижними уровнями, то полученным частотам не будут соответствовать линии в экспериментально наблюдаемом спектре железа. Таким образом, можно считать установленным, что четыре верхних уровня характеризуются квантовыми числами $J=1, 2, 3, 4$. Однако эти значения J соответствуют по общей серийной схеме квинтетному терму 5D_J , причем, кроме уже найденных нами четырех уровней ${}^5D_4, {}^5D_3, {}^5D_2$ и 5D_1 , должен еще существовать пятый уровень 5D_0 . По правилу интервалов находим, что этот уровень должен лежать приблизительно на 104 $см^{-1}$ выше уровня 5D_1 и, действительно, в спектре железа есть яркая линия $\nu=33\,233,4\,см^{-1}$, которая позволяет дополнить число верхних уровней до пяти, причем будут выполнены как правило интервалов, так и правила отбора. Таким образом, на основании найденных постоянных разностей частот в спектре железа и правил интервалов и отбора, мы смогли найти два комбинирующих между собой квинтетных D-терма. Линии, охватываемые этими комбинациями термов, принадлежат к числу наиболее ярких линий в спектре железа и присутствуют как в испускании, так и в поглощении. Последнее говорит о том, что один из двух найденных нами термов относится к нормальной конфигурации электронов.

В § 13 мы указывали на правило отбора для квантового числа L , по которому два терма с одинаковыми L не могут комбинировать между собой. С точки зрения этого правила переходы между двумя D-термами невозможны. Однако, как мы увидим ниже, в атомах и ионах с большим числом валентных электронов, где спектральные линии возникают при изменении состояния двух (или большего числа) электронов, такие переходы возможны. Чтобы отличить эти термы друг от друга, один из них отмечается значком $^{\circ}$, который ставится сверху справа от символа терма. Полный анализ спектра железа показывает, что нижний квинтетный терм 5D_J соответствует электронной конфигурации $3d^6 4s^2$, которая является нормальной для атома железа. Верхний терм ${}^5D_J^{\circ}$ соответствует конфигурации $3d^7 4p$. Приписав самому нижнему из всех найденных нами термов $3d^6 4s^2$ 5D_4 значение 0, получим на основании схемы уровней, изображенной на рис. 46, относительные значения всех остальных термов, которые приведены в табл. 19.

При комбинировании этих двух 5D_J - и ${}^5D_J^{\circ}$ -термов возникает всего двенадцать линий, частоты которых даны на рис. 46 и еще раз вместе с длинами волн, отнесенными к воздуху, приведены в табл. 20.

На рис. 47 представлена часть спектра железа, относящаяся к области вблизи $\lambda\,3000\text{ \AA}$, заснятая при большой дисперсии. На рисунке выделены линии, образующие группу $3d^6 4s^2$ ${}^5D_J - 3d^7 4p$ ${}^5D_J^{\circ}$. Как видно, эта группа перекрыта большим числом других линий, принадлежащих к другим комбина-

циям термов, что создает видимую беспорядочность в распределении линий в спектре железа. То же имеет место и в других сложных спектрах.

При составлении групп комбинирующих между собой уровней, как это представлено на рис. 46, нельзя непосредственно сказать, какая из групп уровней является нижней, а какая верхней. Схема может сохраниться, если ее перевернуть так, чтобы уровень ${}^5D_0^{\circ}$ оказался самым нижним. Для решения вопроса о том, в каком порядке следуют уровни, требуются добавочные данные, которые могут быть найдены при полном анализе спектра. Вообще говоря, некоторая группа уровней X_i комбинирует как с более глубокими уровнями Y_i , так и с более высокими уровнями Z_i (рис. 48). Расположение уровней Y_i и Z_i по разные стороны от группы уровней X_i явствует из того, что разности частот $\Delta\nu_{12}$ и $\Delta\nu_{23}$ следуют для линий, возникающих при переходах $X_i \rightarrow Y_i$ и переходах $Z_i \rightarrow X_i$, в разных порядках. Действительно, из рис. 48 видно, что для переходов $X_i \rightarrow Y_i$ имеют место соотношения $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$, $\Delta\nu_{12} = \nu_2 - \nu_1$

Таблица 19
Значения 5D_J и ${}^5D_J^{\circ}$ -термов Fe I
 $3d^6 4s^2 {}^5D_J - 3d^7 4p {}^5D_J^{\circ}$

J	Относительное значение терма, $см^{-1}$	$\Delta\nu_i$, $см^{-1}$
4	0,0	
3	415,9	415,9
2	703,9	288,0
1	888,0	184,1
0	977,9	89,9
4	33 095,9	
3	33 507,1	411,2
2	33 801,5	294,4
1	34 017,0	215,5
0	34 121,5	104,5

Таблица 20

Группа $3d^6 4s^2 {}^5D_J - 3d^7 4p {}^5D_J^{\circ}$ -линий в спектре Fe I ν , $см^{-1}$

Термы		5D_0	5D_1	5D_2	5D_3	5D_4
	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	89,9		184,1	288,0	415,9
${}^5D_0^{\circ}$			33 233,4 (3 008,14) *)			
	104,5					
${}^5D_1^{\circ}$		33 039,0 (3 025,84)	33 128,9 (3 017,63)	33 313,0 (3 000,95)		
	215,5					
${}^5D_2^{\circ}$			32 913,4 (3 037,39)	33 097,5 (3 020,49)	33 385,5 (2 994,43)	
	294,4					
${}^5D_3^{\circ}$				32 803,1 (3 047,61)	33 091,2 (3 021,07)	33 507,1 (2 983,57)
	411,2					
${}^5D_4^{\circ}$					32 679,9 (3 059,09)	33 095,4 (3 020,64)

*) В скобках приведены длины волн в ангстремах.

и $\Delta\nu_{23} = \nu_3 - \nu_2$; а для переходов $Z_i \rightarrow X_i$ — соотношения $\nu'_1 > \nu'_2 > \nu'_3$, $\Delta\nu_{12} = \nu'_1 - \nu'_2$ и $\Delta\nu_{23} = \nu'_2 - \nu'_3$.

Остается решить, который из уровней Y_i , Z_i лежит выше группы уровней X_i . Это определяется на основании того соображения, что переходы с более высоких уровней ведут обычно к испусканию более слабых линий.

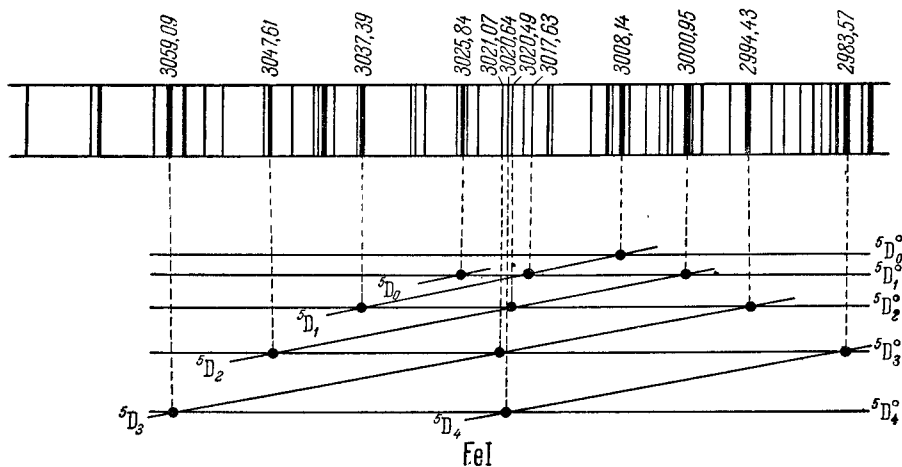


Рис. 47. Мультиплет ${}^5D_J - {}^5D_J^0$ в спектре железа, Fe I.

Следовательно, если группа линий с частотами ν'_1 , ν'_2 , ν'_3 заметно слабее, чем группа линий с частотами ν_1 , ν_2 , ν_3 , то уровень Y_i является наиболее глубоким, и тогда порядок расположения остальных уровней определяется однозначно.

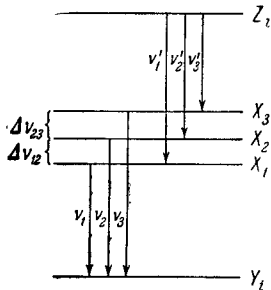


Рис. 48. Переходы между различными группами уровней.

Из сказанного видно, что для анализа спектра, наряду с постоянными разностями частот, приходится привлекать ряд других критериев: правила интервалов и отбора и интенсивности линий. Нормальная конфигурация атома определяется по спектру поглощения. Весьма большую роль при анализе сложных спектров играют данные, вытекающие из изучения эффекта Зеемана, о чем будет сказано ниже (§ 67).

При анализе спектров многократно ионизованных атомов появляются добавочные трудности — при возбуждении ионов обычно одновременно возникают спектры, принадлежащие ионам, находящимся в различных стадиях ионизации. В этом случае наблюдаемый спектр представляет собой наложение спектров, соответствующих иону данного элемента, ионизованному в различных степенях. Для нахождения линий, принадлежащих иону в какой-либо определенной степени ионизации, пользуются закономерностями, характерными для спектров изоэлектронных рядов атомов и ионов. Эти закономерности были нами указаны в § 10 для случая простейших атомов и ионов с одним валентным электроном и будут рассмотрены для более сложных случаев в дальнейшем. Таким образом, при анализе сложных спектров используются общие теоретические представления о серийных схемах и о расположении электронов в оболочке данного атома или иона. Наоборот, возможность разобрать весь

огромный эмпирический материал на основании теоретических представлений служит подтверждением правильности теории.

Для выполнения анализа прежде всего необходимо найти в спектре постоянные разности частот, причем в сложном спектре совпадение разностей частот линий может носить и случайный характер. Это обстоятельство чрезвычайно затрудняет работу по анализу спектра и приводит к грубым ошибкам. Очевидно, случайное совпадение разностей частот становится тем менее вероятным, чем с большей точностью могут быть измерены в спектре такие разности. Поэтому весьма существенно, чтобы в анализируемом спектре длины волн линий были измерены с возможно большей точностью. Легко подсчитать, что любая наперед заданная разность частот (малая по сравнению с общей протяженностью спектра) в среднем встретится в спектре следующее число раз:

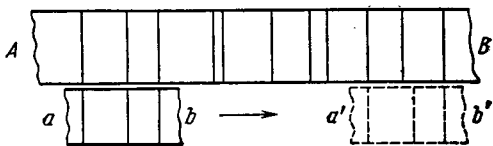


Рис. 49. Простейший способ нахождения постоянных разностей частот.

$$n_0 = \frac{2N^2\Delta}{L}, \tag{5}$$

где N — число линий в спектре, L — протяженность спектра в шкале частот, $\Delta/2$ — точность измерения отдельной линии. Отсюда, например, при $L = 10\,000\text{ см}^{-1}$, $N = 300$ и $\Delta/2 = 0,1\text{ см}^{-1}$ $n_0 = 4$, т. е. любая разность частот будет в среднем встречаться 4 раза. С увеличением числа линий, приходящихся на данный интервал частот, и с уменьшением точности измерений

число случайных совпадений быстро возрастает. В более сложных случаях, например, при повторении двух следующих одна за другой постоянных разностей $\Delta\nu_{12}$, $\Delta\nu_{23}$, вероятность случайных совпадений меньше. Подробно вопрос о возникновении случайных совпадений разностей частот разобран М. А. Ельяшевичем [27, 28].

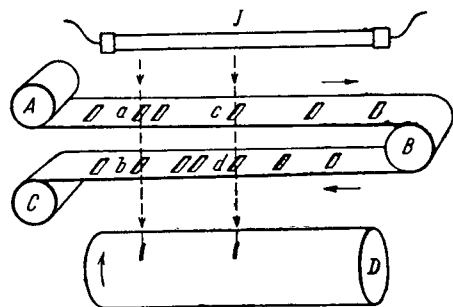


Рис. 50. Схема устройства для нахождения постоянных разностей частот.

искусственные приемы. Простейший прием заключается в следующем: спектр перечерчивается в шкале частот, в достаточно большом масштабе, на длинной ленте миллиметровой бумаги AB (рис. 49). Затем на небольшом отрезке бумаги ab , в том же масштабе, наносится несколько соседних линий. Этот отрезок перемещается вдоль ленты и тогда обнаруживаются повторяющиеся пары или более сложные группы линий (см. положение отрезка $a'b''$).

В сложных спектрах, состоящих из нескольких тысяч линий, нахождение постоянных разностей частот путем простого арифметического вычитания представляет задачу чрезвычайно громоздкую. Поэтому применяются различные

Гаррисоном была сконструирована машина для нахождения постоянных разностей частот [29, 30]. Идея устройства ее следующая: на длинную зачерненную ленту (рис. 50) наносится в шкале частот отверстия, соответствующие расположению линий в изучаемом спектре. В качестве ленты употребляется засвеченная и проявленная кинолента. Лента с отверстиями пропускается через валики A , B , C так, чтобы одна часть ленты проходила под другой.

Сверху располагается источник света J , а внизу барабан D с фотографической бумагой. При совпадении отверстий в верхней и нижней частях ленты (отверстия ac с bd) свет проходит через них и действует на фотобумагу на барабанах. Возникающая на фотобумаге темная точка соответствует разности частот, определяемой, например, для пары отверстий длиной ab участка ленты aBb , заключенного между этими отверстиями. Приводя в движение одновременно ленту и барабан, получают автоматическую запись разностей частот в виде темных точек на фотобумаге. Темные точки, расположенные вдоль одной прямой, дадут постоянные разности частот.

Вместо фотобумаги для регистрации постоянных разностей могут применяться фотоэлементы. Так, например, для анализа весьма сложного спектра технеция (Tc) применялась машина с электронными счетчиками [31, 32].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпольский Э. В., Атомная физика, ч. I и II, изд. 2-е, Гостехиздат, 1949.
2. Ельяшевич А. М., Атомная и молекулярная спектроскопия, физматгиз, 1962.
3. Зоммерфельд А., Строение атома и спектры, т. I и II, Гостехиздат, 1956.
4. White H. E., Introduction to Atomic Spectra, N. Y., 1934.
5. Бор Н., Три статьи о спектрах и строении атомов, Госиздат, 1923.
6. Бриллюэн Л., Атом Бора, ОНТИ, 1935.
7. Kayser H., Tabellen der Schwingungszahlen, Leipzig, 1925.
8. Table of Wavenumbers, Vol. I, 2000—7000Å, Vol. II, 7000Å—1000 мк, National Bureau Standards, Washington, 1960.
9. Теренин А. Н., Труды ГОИ, 4, № 32, 1930.
10. Pringsheim P., Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 3-te Auflage, Berlin, 1928.
11. Ericson A. und Edlén B., Zs. f. Phys., 59, 656, 1930.
12. Edlén B., Nova Acta, Uppsala, Ser. IV, 9, № 6, 1934.
13. Черняев В. И., ДАН, 19, № 4, 245, 1938; 20, № 5, 374, 1938.
14. Hagenbach H. und Gärter H., Helv. Phys. Acta, 8, 34, 1935.
15. Ballard S. S. and White H. E., Phys. Rev., 43, 941, 1933.
16. Nagaoka H. and Mishima T., Sci. Papers Phys. Chem. Res., Tokio, 34, 931, 1938; Proc. Imp. Acad., Tokio, 13, 97, 1937; 14, 53, 1938.
17. Williams R., Phys. Rev., 54, 568, 1938.
18. Birge R. T. Phys. Rev., 60, 766, 1941.
19. Рождественский Д. С. Труды ГОИ, 1, № 6, 1920; 2, № 7, 8, 1921.
20. Бойс Дж. К., Спектроскопия в вакуумной ультрафиолетовой части спектра, УФН, 30, 245, 1946.
21. Söderqvist J., Nova Acta, Uppsala, Ser. IV, 9, № 7, 1934.
22. Фриш С. Э. и Ферхмин А. А., Труды ГОИ, 5, № 49, 1930.
23. Meissner K. W. und Luft K. F., Ann. d. Phys., 29, 698, 1937.
24. Фриш С. Э. и Черняев В. И., ЖЭТФ, 7, 265, 1937.
25. Paschen F. und Götze R., Seriengesetze der Linienspektren, Berlin, 1922.
26. Paschen F., J. Opt. Soc. Amer., 16, 231, 1928.
27. Ельяшевич М. А., Спектры атомов редких земель, Изд. ЛГУ, 1940.
28. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
29. Harrison G., J. Sci. Instr., 3, 753, 1932; 4, 581, 1933.
30. Harrison G., J. Opt. Soc. Amer., 23, 290, 1938.
31. Vozman W. R., J. Opt. Soc. Amer., 44, 824, 1954.
32. Kessler K. G., Prusch S. and Stegun J. A., J. Opt. Soc. Amer., 46, 1043, 1956.

Г Л А В А П

**СПЕКТРЫ АТОМОВ И ИОНОВ
С ОДНИМ ВАЛЕНТНЫМ ЭЛЕКТРОНОМ**

§ 17. Основные представления квантовой механики

В предыдущих параграфах мы уже указывали на существование ряда явлений, из которых следует, что представление об электронах, как механических частицах, не может быть сохранено. Понятие об электронах, как частицах, движущихся подобно „материальным точкам“ классической механики по определенным траекториям, возникло на основании тех опытов, которые в начале этого столетия были произведены над электронными пучками и над отдельными быстрыми электронами. В вакуумной трубке можно с помощью диафрагм получить достаточно резко ограниченный пучок электронов. При воздействии на этот пучок, например, магнитного поля он искривляется так, как должны искривляться траектории отдельных заряженных частиц, на которые действует магнитная сила. Метод сцинтилляций позволяет регистрировать отдельные электроны, попадающие в определенное место флуоресцирующего экрана. В камере Вильсона можно заснять следы быстрых электронов. Но наряду с этими явлениями в двадцатых годах нынешнего столетия были открыты другие явления, обнаружившие волновые свойства электронов. Было установлено, что электроны при прохождении через кристаллы и при отражении от них обнаруживают свойства дифракции, вполне аналогичные тем, которые присущи рентгеновым лучам. Как показал де-Бройль, можно получить согласие с опытом, если допустить, что пучок однородных по скоростям электронов характеризуется частотой ν и длиной волны λ , связанными с кинетической энергией электронов W_k и их количеством движения M соотношениями:

$$\nu = \frac{W_k}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{M}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка.

Однако очевидно, что корпускулярные и волновые представления в пределах классической механики не совместимы друг с другом. Отсюда следует, что электроны, а, как впоследствии выяснилось, и другие элементарные частицы, характеризуются своеобразными свойствами, не укладывающимися в рамки классической механики. Обладающие наглядностью корпускулярные и волновые представления лишь односторонне и приближенно отражают объективные свойства элементарных частиц. Эти свойства выявляет квантовая механика, которая самую задачу о поведении рассматриваемого объекта ставит совсем иначе, чем ее ставит классическая физика. Отсылая читателя для более подробного ознакомления с квантовой механикой к специальной литературе [1-7], мы здесь лишь кратко остановимся на ее основных представлениях.

Для того чтобы подойти к кругу идей квантовой механики, рассмотрим сперва несколько подробнее, с одной стороны, корпускулярные, а с другой — волновые представления о какой-либо элементарной частице, например об электро-не.

Представление о частице в классической механике предполагает, что для каждого момента времени могут быть определены пространственные координаты x , y , z точки, через которую частица в данный момент проходит. Классическая механика позволяет, при заданных силах, найти положение частицы в любой момент времени, если известны ее положение и скорость для некоторого определенного момента времени (начальные координаты x_0 , y_0 , z_0 и начальная скорость v_0). Совокупность пространственных точек, через которые проходит частица во время движения, определяет ее траекторию. Таким образом, классическая постановка задачи позволяет ответить на вопрос: где находится частица? Наряду с указанной, чисто кинематической характеристикой, можно охарактеризовать движение частицы в каждый данный момент вектором количества движения

$$\mathbf{M} = m\mathbf{v}$$

и кинетической энергией

$$W_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2m} M^2,$$

где m — масса частицы.

Иную характеристику процесса дает волна. Простейший волновой процесс — это бесконечная чисто-периодическая плоская волна, распространяющаяся в однородной среде. Уравнение такой волны, движущейся в направлении оси Ox , имеет вид:

$$\Psi = \psi_0 \cos 2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right).$$

Волна характеризуется частотой ν , длиной волны λ и амплитудой ψ_0 . Энергия, переносимая волной, определяется квадратом ее амплитуды ψ_0^2 .

В более общем виде колебание в плоскости фронта волны $A'B'$ (рис. 51) может быть охарактеризовано с помощью волновой функции Ψ , записанной в комплексном виде:

$$\Psi = \psi_0 e^{-2\pi i \nu (t - \tau)}, \quad (2)$$

где τ — время, в течение которого фронт волны распространяется от своего первоначального положения AB до рассматриваемого положения $A'B'$. Пусть On — нормаль к фронту волны и пусть r — расстояние от начальной точки O , отсчитываемое в некотором произвольном направлении, составляющем угол α с нормалью On . Тогда

$$\tau = \frac{r \cos \alpha}{v} = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{v},$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, отложенный в направлении нормали On , а $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}$ — скалярное произведение векторов \mathbf{r} и \mathbf{n} . Подставив это значение τ в (2) и приняв во внимание, что $\nu/v = 1/\lambda$, получим:

$$\Psi = \psi_0 e^{2\pi i \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{\lambda} - \nu t \right)}. \quad (3)$$

В общем случае амплитуда ψ_0 может быть также комплексной. Тогда энергия, переносимая волной, определится квадратом модуля этой комплексной амплитуды: $|\psi_0|^2 = \psi_0 \psi_0^*$, где ψ_0^* — величина комплексно-сопряженная с ψ_0 .

Так как волновая функция Ψ по (3) отличается от ψ_0 только чисто-периодическим членом, то квадрат модуля амплитуды может быть также представлен в виде

$$|\psi_0|^2 = \psi_0 \psi_0^* = \Psi \Psi^*.$$

Геометрический образ, соответствующий плоской волне,—это бесчисленное множество бесконечных плоскостей одинаковых фаз или бесчисленное множество прямых „лучей“, ортогональных к этим плоскостям. Представление о волне не позволяет ответить на вопрос „где“, в смысле возможности указать точку, в которой объект находится или себя проявляет. Уравнения (2) и (3) характеризуют волновой процесс, неограниченный во времени и охватывающий все бесконечное пространство.

Как мы уже сказали, реальные свойства электрона (а также любой другой элементарной частицы) не соответствуют ни свойствам частицы классической механики, ни свойствам волны. Пользуясь представлением о частицах, в том виде как его дает классическая механика, нельзя объяснить явление дифракции. Предположим, что наблюдается дифракция от двух щелей. Опыт показывает, что она возникает лишь в тех случаях, когда обе щели открыты одновременно. В случае, например, дифракции света свет должен одновременно проходить через обе щели. Если попеременно пропускать свет то через одну, то через другую щель, то на экране, расположенном за щелями, не возникнет дифракционной картины. Суммарное распределение света в этом случае будет соответствовать простому сложению освещенностей, возникающих при прохождении света через каждую из щелей в отдельности. Следовательно, в случае волны получается существенно различное действие, в зависимости от того, проходит ли волна одновременно через обе щели или попеременно то через одну, то через другую щель. В случае же потока частиц их распределение за щелями должно получиться одним и тем же независимо от того, будут ли щели открыты одновременно или поочередно. Каждая из частиц пролетает лишь через одну щель, и ее движение не может зависеть от того, открыта ли в это время вторая щель или нет. Таким образом, самое представление о частице, движущейся по определенной траектории, не позволяет объяснить явление дифракции.

Также волна не может объяснить способности электрона отдавать всю свою энергию в пределах небольшого объема (при столкновениях). Энергия, переносимая волной, равномерно распределена по всему ее фронту и не может быть вся сразу передана в каком-либо небольшом объеме.

Реальные свойства электронов (и других элементарных частиц) могут быть выявлены, если рассмотреть одно и то же явление, например образование дифракционных максимумов, как с точки зрения корпускулярных представлений, так и волновых. С точки зрения корпускулярных представлений максимумы образуются там, куда попадает больше частиц. С волновой точки зрения максимумы образуются там, где больше мощность переносимой энергии, т. е. где больше квадрат модуля амплитуды волны $\psi_0 \psi_0^*$. Объединение обеих картин получится, если положить, что число частиц, попадающих в некий объем пространства, пропорционально квадрату модуля амплитуды колебаний волны в этой же области пространства.

Более точно эта идея, лежащая в основе квантовой механики, формулируется следующим образом: вероятность $d\omega$ нахождения элементарной частицы в элементе объема $d\tau$ пропорциональна произведению квадрата модуля волновой

функции $|\Psi|^2$, рассчитанному для этого элемента объема, на величину объема:

$$d\omega = |\Psi|^2 d\tau = \psi_0 \psi_0^* d\tau. \quad (4)$$

Число частиц, обнаруживаемых в различных областях пространства за одинаковые промежутки времени, пропорционально вероятностям $d\omega$ их нахождения в этих областях; в этом можно убедиться при многочисленном повторении опыта в сходных условиях. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2 = \psi_0 \psi_0^*$ дает пространственное распределение плотности вероятности.

§ 18. Уравнение Шредингера

Для потока свободных частиц волновая функция Ψ выражается формулой (3) § 17, причем длина волны λ и частота ν определяются соотношениями (1) того же параграфа. Возникает вопрос, как определить волновую функцию для частицы, движущейся под влиянием данных сил. Такая задача была решена Шредингером, нашедшим в 1925 г. дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет волновая функция Ψ для случая любого силового поля. Это уравнение можно получить путем следующего обобщения. Подставим в волновую функцию Ψ , выражаемую для свободных частиц формулой (3) § 17, вместо λ и ν их значения по формуле (1) § 17; введем еще $\hbar = h/2\pi$, тогда получим:

$$\Psi = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(W_{\text{к}}t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{M})}$$

или

$$\Psi = e^{-\frac{i}{\hbar} W_{\text{к}} t} \psi, \quad (1)$$

где $\psi = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{r} \cdot \mathbf{M}}$ — функция, зависящая только от координат (*амплитудная функция*). Подставляя скалярное произведение $\mathbf{r} \cdot \mathbf{M}$ в развернутом виде: $\mathbf{r} \cdot \mathbf{M} = xM_x + yM_y + zM_z$, где M_x, M_y, M_z — составляющие вектора количества движения \mathbf{M} , запишем амплитудную функцию следующим образом:

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} (xM_x + yM_y + zM_z)}.$$

Применяя к функции ψ оператор Лапласа

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

получим:

$$\Delta\psi = -\frac{1}{\hbar^2} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)\psi = -\frac{1}{\hbar^2} (m_0 v)^2 \psi. \quad (2)$$

Для свободной частицы $(m_0 v)^2 = 2m_0 W_{\text{к}}$, где $W_{\text{к}}$ — кинетическая энергия. Воспользовавшись этим соотношением, перепишем (2) в виде:

$$\Delta\psi = -\frac{2m_0 W_{\text{к}}}{\hbar^2} \psi$$

или

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} W_{\text{к}} \psi = 0. \quad (3)$$

Это уравнение справедливо для свободной частицы. Его обобщение на случай несвободной частицы получается заменой кинетической энергии $W_{\text{к}}$ через

разность между полной энергией W и потенциальной энергией U :

$$W_{\kappa} = W - U.$$

Подставляя в (3) вместо W_{κ} это его значение, найдем

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}(W - U)\psi = 0, \quad (4)$$

что и представляет собой *уравнение Шредингера* для частицы, движущейся в поле, характеризуемом потенциальной энергией U .

Как известно, в математике под оператором подразумевается совокупность действий, с помощью которых из одной функции получается другая. Например, оператор $\left(\frac{d}{dx} + a\right)$ означает, что по заданной функции $f(x)$ получается другая функция $F(x) = \frac{d}{dx}f(x) + af(x)$; здесь $\frac{d}{dx}$ есть символ дифференцирования по переменной x , а a — постоянная, на которую умножается функция.

В теории дифференциальных уравнений в частных производных показывается, что уравнение вида

$$F(\psi) = \lambda\psi, \quad (5)$$

где F означает некоторый линейный дифференциальный оператор, применяемый к функции ψ , а λ есть постоянный параметр, имеет конечное, непрерывное и однозначное (так называемое *регулярное*) решение лишь для некоторых определенных значений параметра λ . Эти значения параметра, называемые *собственными значениями*, могут представлять собой ряд отдельных чисел $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$, либо все числа в некотором сплошном промежутке. Функции, дающие решения уравнения, соответствующие собственным значениям параметра, называются *собственными функциями*.

Перепишем уравнение Шредингера (4) в виде

$$\left(\Delta - \frac{2m_0}{\hbar^2}U\right)\psi = -\frac{2m_0}{\hbar^2}W\psi. \quad (6)$$

Как видно из этой записи, уравнение (6) подходит под тип уравнений (5), причем $\left(\Delta - \frac{2m_0}{\hbar^2}U\right)$ представляет собой оператор, применяемый к функции ψ , а энергия W носит характер параметра. В силу указанного свойства уравнений типа (5), уравнение Шредингера обладает решением в виде конечной непрерывной и однозначной функции только тогда, когда энергия W имеет одно из значений определенного прерывного ряда W_0, W_1, W_2, \dots или, в некоторых случаях, одно из значений непрерывного промежутка. Так как, очевидно, физический смысл могут иметь только решения конечные, непрерывные и однозначные (регулярные), *) то, следовательно, применение уравнения Шредингера к системам элементарных частиц ведет к важному следствию: система может находиться лишь в ряде состояний, характеризуемых определенными прерывными значениями энергии W_0, W_1, W_2, \dots (или, в некоторых случаях, одним из значений непрерывного промежутка). Как будет показано в § 20 для случая водородного атома, эти значения энергии W_0, W_1, W_2, \dots совпадают со значениями энергий стационарных состояний, вычисленными по теории Бора. Таким образом, теория Шредингера непосредственно, без каких-либо добавочных гипотез, ведет к существованию

*) В некоторых случаях, например в теории столкновений частиц, физический смысл могут иметь и расходящиеся решения.

прерывного ряда стационарных состояний атома, характеризующихся определенными значениями энергии, в то время как теория Бора для определения стационарных состояний должна была накладывать на классическую механику добавочные и искусственные условия.

Решение уравнения Шредингера $\psi(x, y, z)$ есть функция только координат. Общая волновая функция Ψ_i , соответствующая собственному значению энергии W_i по (1), имеет вид:

$$\Psi_i(x, y, z, t) = \psi_i(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}. \quad (7)$$

Согласно сказанному выше, величина

$$|\Psi_i(x, y, z, t)|^2 d\tau = |\psi_i(x, y, z)|^2 d\tau \quad (8)$$

дает вероятность обнаружения электрона в элементе объема $d\tau = dx dy dz$. При этом, чтобы выражение (8) давало действительно вероятность, а не только величину, ей пропорциональную, должно быть выставлено требование, чтобы сумма всех выражений (8) для всего пространства равнялась 1. Указанное требование, носящее название требования или условия нормировки, соответствует тому, что электрон достоверно (т. е. с вероятностью, равной 1) находится в одной из точек всего бесконечного пространства. Следовательно, должно иметь место равенство:

$$\int \psi_i \psi_i^* d\tau = 1. \quad (9)$$

Равенство (9) выполнимо, так как решение уравнения Шредингера определяется с точностью до постоянного множителя. Кроме того, функция ψ удовлетворяет так называемому условию ортогональности, которое заключается в том, что

$$\int \psi_i \psi_k^* d\tau = 0 \quad \text{при } i \neq k. \quad (10)$$

Интегрирование в выражениях (9) и (10) должно быть распространено на все пространство. Решения, удовлетворяющие условиям (9) и (10), носят название ортонормированных.

Если некоторая величина L принимает ряд значений, которые могут быть охарактеризованы с помощью двух индексов, то совокупность всех этих значений L_{ik} можно записать в виде следующей таблицы (матрицы):

$$L = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1k} & \dots \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2k} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{i1} & L_{i2} & \dots & L_{ik} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}.$$

Если все члены, кроме диагональных ($L_{11}, L_{22}, \dots, L_{ii}, \dots$), равны нулю, то матрица называется диагональной. Очевидно, что условия (9) и (10) можно записать в виде диагональной матрицы:

$$\int \psi_i \psi_k^* d\tau = \delta_{ik},$$

где

$$\delta_{ik} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}.$$

Матрица δ_{ik} называется *единичной матрицей*. Удобство записывать совокупности значений каких-либо величин в таком виде заключается в том, что над матрицами можно производить соответствующие действия (сложение, умножение, см., например, [2]).

Квантовая механика позволяет говорить лишь о вероятности нахождения электрона с данной энергией W_i в данном элементе объема $d\tau$. Точно также можно указать лишь вероятность того, что данный атом из большого числа атомов, находящихся в одинаковых условиях, имеет одно из возможных значений энергии W_0, W_1, W_2, \dots

Знание вероятностей позволяет находить средние значения соответствующих физических величин. Например, в случае электрона, состояние которого зависит только от одной координаты x , вероятность его обнаружить в интервале $x, x + dx$ равна $\psi\psi^* dx$, откуда для среднего значения координаты \bar{x} получается выражение:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi\psi^* dx,$$

где функция ψ должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* dx = 1.$$

Если при одинаковых условиях многократно измерить заряд в объеме $d\tau$, то среднее его значение, приходящееся на этот объем, дает величина $e\psi\psi^* d\tau$ (e — заряд электрона). Очевидно, $e\psi\psi^*$ представит собой среднее значение плотности электрического заряда ρ , приходящегося на тот же объем $d\tau$.

Функция $\psi_i(x, y, z)$, вообще говоря, отлична от нуля во всем пространстве, исключая некоторые особые поверхности (*узловые поверхности*). Это означает, что имеется вероятность обнаружить электрон не только „внутри“ атома, но и на значительных расстояниях от него, только эта вероятность мала, так как величина $\psi\psi^*$ по мере удаления от атома быстро спадает, асимптотически стремясь к нулю. Вероятность обнаружения электрона на одной из узловых поверхностей равна нулю. Возникновение узловых поверхностей формально аналогично возникновению узловых поверхностей (или узловых линий, или точек) в теории колебаний в классической механике. Например, в струне возникают стоячие волны с рядом узловых точек, амплитуда колебаний в которых равна нулю. При этом могут возникнуть волны лишь таких частот, чтобы на длине струны уложилось целое число полуволн. Отсюда возникает некоторая аналогия между „квантованием“ атомных систем, т. е. возможностью для них находиться в прерывном ряде стационарных состояний, характеризующихся целыми квантовыми числами, и установлением стоячих волн в колеблющихся системах, рассматриваемых в классической механике.

Решение уравнения Шредингера, соответствующее данному собственному значению энергии W_i , имеет по (7) вид:

$$\Psi_i = \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}. \quad (11)$$

Всего таких отдельных решений столько, сколько отдельных значений принимает энергия W_0, W_1, W_2, \dots Дифференцируя (11) по времени, получим:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} W_i \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}$$

или

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} W_i \Psi_i,$$

откуда получаем:

$$W_i \Psi_i = -\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial \Psi_i}{\partial t}. \quad (12)$$

Уравнение Шредингера в том виде, как оно нами было записано, относится к функции ψ , зависящей только от координат x , y , z . Однако, очевидно, этому же уравнению будет соответствовать и функция $\Psi(x, y, z, t)$, отличающаяся от ψ множителем $e^{-\frac{i}{\hbar} W t}$. Поэтому мы можем в правую часть уравнения Шредингера (6) подставить вместо $W_i \Psi_i$ его значение по (12); тогда получим

$$\left(\Delta - \frac{2m_0}{\hbar^2} U\right) \Psi = \frac{2m_0}{i\hbar} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (13)$$

— так называемое *временное уравнение*, не содержащее значений энергий W_i и поэтому удовлетворяющее одновременно всем решениям Ψ_i типа (11), а также в силу линейности и любой линейной комбинации из них:

$$\Psi(x, y, z, t) = \sum_i C_i \Psi_i = \sum_i C_i \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}, \quad (14)$$

где C_i — постоянные.

Возможность представить решение уравнения Шредингера в виде линейной функции (в виде суперпозиции) отдельных решений Ψ_i является частным случаем общего принципа квантовой механики, носящего название *принципа суперпозиции*. Если частица может находиться в состояниях, характеризуемых функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, то она может находиться и в состоянии Ψ , являющемся результатом наложения (суперпозиции) состояний ψ_i :

$$\Psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3 + \dots = \sum_i C_i \psi_i.$$

Этот принцип суперпозиции имеет также некоторую аналогию в области явлений колебаний в классической механике. В струне, наряду с простыми колебаниями с одной определенной длиной волны λ_i , может происходить сложное колебание, возникающее в результате наложения (суперпозиции) ряда простых колебаний. Звучание, которое вызовет такая струна, наряду с основным тоном, будет содержать ряд обертонов.

Указанные аналогии квантовомеханических систем с колеблющимися системами классической механики носят внешний характер и не должны пониматься в прямом смысле. Как мы уже отмечали, в действительности элементарные частицы не являются ни частицами классической физики, ни волнами. Они обладают собственной, своеобразной природой, не сводимой ни к природе макроскопических частиц, ни к природе волн, рассматриваемых в классической механике.

§ 19. Границы применимости классической теории

Как сказано в § 17, первоначально произведенные эксперименты над электронами позволяли их рассматривать как частицы, движущиеся по определенным траекториям. Только впоследствии более точные опыты, обнаруживавшие явления дифракции электронов, заставили отказаться от этой точки зрения. Следовательно, классические корпускулярные представления все же

с какой-то степенью приближения отображают некоторые реальные свойства электронов. В одних областях явлений эти классические корпускулярные представления оказываются более пригодными, в других — менее, или даже вовсе непригодными. Таким образом, возникает вопрос о границах применимости классических теорий.

Для того чтобы разобраться в этом вопросе, рассмотрим простейший случай электрона, свободно движущегося вдоль оси Ox . По сказанному в § 17, он будет характеризоваться волновой функцией

$$\psi = \psi_0 e^{-2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)}. \quad (1)$$

Волна, выражаемая формулой (1), не ограничена во времени и в пространстве и строго монохроматична. Эта волна обладает вполне определенной длиной λ ; ее амплитуда ψ_0 одинакова для всех точек пространства.

Сопоставление волновых и механических свойств электрона производится с помощью соотношений де Бройля, по которым (формула (1) § 17):

$$\nu = \frac{W_k}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{M}, \quad (2)$$

где W_k — кинетическая энергия, а M — количество движения электрона. Следовательно, в данном случае, когда вполне точно определена длина волны λ , оказываются вполне определенными и кинетическая энергия W_k , и количество движения M электрона, а тем самым и его скорость v . Что касается положения электрона в пространстве, то волновая функция (1) позволяет лишь указать, что вероятность обнаружения электрона на отрезке оси Ox , заключенном между данными x и $x + \Delta x$, равна $\psi^* \Delta x$, где для функции ψ должно быть взято ее значение при данном x . Из (1) получаем, что $\psi^* = \psi_0^2$, т. е. представляет собой постоянную величину, не зависящую от координаты x . Это означает, что в данном случае равновероятно обнаружить электрон на любом отрезке оси Ox , т. е. вообще нельзя сделать никаких выводов об его положении. Таким образом, при описании состояния электрона строго монохроматической волной (1) можно вполне точно определить его скорость v , но совершенно невозможно указать его координату x .

Очевидно, с волновой точки зрения мыслимо получить некоторые сведения о пространственном положении электрона, если рассматривать не безграничную волну, а волновой процесс, охватывающий лишь определенную ограниченную область пространства. Тогда вероятность нахождения электрона в пределах этой области будет иметь определенное значение, вне же ее пределов будет мала или равна нулю. Нельзя точно указать координату электрона, но можно указать область, в которой он находится. Чем уже эта область, тем точнее определено положение электрона.

Ограниченная область, захваченная волновым процессом, может возникнуть лишь при наложении большого числа волн друг на друга. При соответствующем подборе амплитуд и начальных фаз, эти волны в той или иной мере взаимно погасятся во всех областях пространства вне заданной области и взаимно усилятся внутри нее.

Введем в выражение (1) вместо длины волны λ волновое число $k = 1/\lambda$, тогда получим:

$$\psi = \psi_0 e^{2\pi i (kx - \nu t)}.$$

Рассмотрим теперь бесконечное число волн, волновые числа которых расположены в некотором интервале от $k_0 - \Delta k$ до $k_0 + \Delta k$; амплитуды всех

этих волн будем считать одинаковыми и равными $\psi_0 dk$. Тогда волновая функция одной из таких волн запишется в виде:

$$d\psi = \psi_0 dk \cdot e^{2\pi i (kx - \nu t)}. \quad (3)$$

Волновая функция ψ , характеризующая суммарный волновой процесс, который возникает при сложении всех волн (3), выразится интегралом:

$$\psi = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \psi_0 e^{2\pi i (kx - \nu t)} dk. \quad (4)$$

Частота волны ν меняется с изменением волнового числа k . Рассматривая ν как функцию от k и разлагая эту функцию в ряд, получим:

$$\nu = \nu_0 + \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 (k - k_0) + \dots \quad (5)$$

Индекс у производной $\left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0$ указывает, что берется значение этой производной при $k = k_0$. Ограничиваясь в разложении (5) двумя первыми членами и вводя вместо k новую переменную $z = k - k_0$, перепишем интеграл (4) в виде:

$$\psi = \psi_0 \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{2\pi i \left[(k_0 + z)x - \left(\nu_0 + \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 z \right) t \right]} dz$$

или

$$\psi = \psi_0 e^{2\pi i (k_0 x - \nu_0 t)} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{2\pi i r z} dz, \quad (6)$$

где

$$r = x - \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 t.$$

Выполняя в выражении (6) интегрирование, найдем:

$$\psi = \psi_0 e^{2\pi i (k_0 x - \nu_0 t)} \frac{e^{2\pi i r \Delta k} - e^{-2\pi i r \Delta k}}{2\pi i r}. \quad (7)$$

Для вычисления вероятности нахождения электрона на определенном отрезке оси Ox составим выражение $\psi\psi^*$. По (7) получим:

$$\psi\psi^* = |\psi_0|^2 \frac{\sin^2 2\pi r \Delta k}{(\pi r)^2}$$

или, подставляя вместо r его значение,

$$\psi\psi^* = |\psi_0|^2 \frac{\sin^2 \pi \left[x - \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k}{\pi^2 \left[x - \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 t \right]^2}. \quad (8)$$

Таким образом, $\psi\psi^*$ является функцией от x и t . Вид ее для некоторого определенного момента времени t изображен на рис. 52. Положение главного максимума этой функции определяется условием

$$x - \left(\frac{d\nu}{dk} \right)_0 t = 0,$$

откуда следует, что он лежит при $x = \left(\frac{dy}{dk}\right)_0 t$. Ближайшие к главному максимуму минимумы, равные нулю, лежат при значениях x_i , определяемых условием

$$2\pi \left[x_i - \left(\frac{dy}{dk}\right)_0 t \right] \Delta k = \pm \pi.$$

Полагая $x_i = x \pm \Delta x$, найдем, что Δx равно

$$\Delta x = \frac{1}{2\Delta k}.$$

Вторичные максимумы кривой значительно меньше главного максимума. Поэтому вероятность обнаружения электрона, равная величине $\phi\phi^*$, значительна лишь в пределах расположения главного максимума и мала во всех остальных областях оси Ox . Полагая ширину максимума приближенно равной Δx , получим, что электрон, состояние которого описывается волновой функцией (4), „находится“ на отрезке оси Ox длиной Δx . Вероятность его нахождения в других местах оси Ox мала.

Таким образом, положение электрона можно найти с „допуском“ Δx , определяемым равенством

$$\Delta x \approx \frac{1}{2\Delta k}. \quad (9)$$

Так как $k = \frac{1}{\lambda}$, то по соотношениям де Бройля (2) $k = M/h$. Состояние электрона в нашем случае описывается волновой

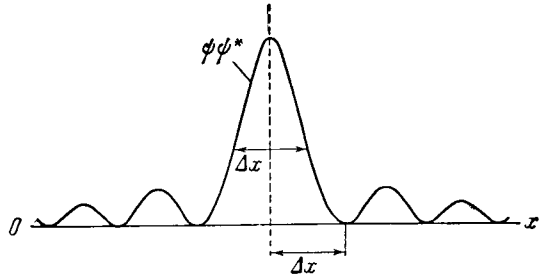


Рис. 52. Распределение плотности вероятности $\phi\phi^*$ для группы волн.

функцией (4), представляющей собой наложение бесчисленного множества волн, волновые числа которых лежат в интервале $k_0 \pm \Delta k$. Следовательно, возможные значения количества движения M заключены в интервале $\Delta M = = h2\Delta k$, откуда $2\Delta k = \Delta M/h$. Подставляя это значение $2\Delta k$ в (9), получим

$$\Delta x \Delta M \approx h. \quad (10)$$

Равенство (10) указывает, что чем с большей точностью определяется координата частицы x , тем с меньшей точностью по условиям опыта можно определить ее количество движения, а следовательно, и ее скорость. Соотношение (10) можно обобщить на все три координаты x, y, z и три составляющие количества движения M_x, M_y, M_z :

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta M_x &\approx h, \\ \Delta y \Delta M_y &\approx h, \\ \Delta z \Delta M_z &\approx h. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Соотношения (11) были впервые получены Гейзенбергом и носят название *соотношений неопределенности*. Они применимы не только к электронам, но и к любым элементарным частицам.

Соотношения неопределенности указывают границы применимости к элементарным частицам представлений классической механики. Свойства элементарной частицы можно характеризовать с помощью физических величин, присущих обычной частице, рассматриваемой в классической механике, лишь

с некоторым приближением. Степень этого приближения определяется соотношениями Гейзенберга (11).

В пучке электронов в вакуумной трубке положение каждого из электронов обычно нельзя определить с погрешностью, меньшей чем $\Delta x = 10^{-3}$ см. При этом по соотношению (9) скорость электрона $v_x = M/m_0$, где m_0 — масса электрона, может быть определена с точностью:

$$\Delta v_x = \frac{h}{m_0 \Delta x} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{9 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-3}} \text{ см/сек} \approx 7 \cdot 10^3 \text{ см/сек.}$$

Так как в опытах с электронными пучками скорость электронов не меньше 10^8 см/сек, то, следовательно, оказывается возможным определить ее с точностью порядка сотой доли процента, т. е. практически весьма точно. Таким образом, электроны в пучке могут с достаточной степенью точности рассматриваться как частицы классической механики.

Рассмотрим другой пример. Электрон внутри атома, согласно представлениям теории Бора, имеет скорость на орбите порядка 10^8 см/сек. Для того чтобы можно было говорить о движении электрона внутри атома, координата его должна быть определена с допуском, не больше чем $\Delta x = 10^{-8}$ см. Тогда по (9) допуск в определении скорости оказывается равным:

$$\Delta v_x = \frac{h}{m_0 \Delta x} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{9 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-8}} \text{ см/сек} \approx 7 \cdot 10^8 \text{ см/сек.}$$

В этом случае погрешность равна самой скорости. Следовательно, нельзя сохранять представление о движении электрона внутри атома по определенной орбите. Классические модельные представления здесь неприменимы.

§ 20. Атом водорода с точки зрения квантовой механики

Для атомной системы, состоящей из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона, потенциальная энергия равна

$$U = -\frac{Ze^2}{r},$$

откуда уравнение Шредингера (4) § 18 для водородного атома и сходных с ним ионов приобретает вид:

$$\Delta \Psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0.$$

Разыскивая решение этого уравнения в виде

$$\Psi = \psi e^{-\frac{i}{\hbar} Wt},$$

получим, что интересующая нас амплитудная функция ψ удовлетворяет тому же уравнению:

$$\Delta \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (1)$$

Вводим сферические координаты r, ϑ, φ , связанные с координатами прямоугольной системы x, y, z соотношениями:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi; \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi; \quad z = r \cos \vartheta.$$

После соответствующих преобразований, получим уравнение (1) в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) будем искать в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от радиуса-вектора r , а другая от углов ϑ и φ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi).$$

Подставляя это значение ψ в уравнение (2), деля полученный результат на $R(r) Y(\vartheta, \varphi)$ и умножая на r^2 , найдем:

$$\frac{1}{R} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (Wr^2 + Ze^2r) R \right] + \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = 0.$$

Последнее выражение состоит из двух слагаемых, одно из которых зависит только от r , а другое — только от углов ϑ и φ . Их сумма может равняться нулю лишь в том случае, если они оба в отдельности равны одной и той же постоянной величине, но взятой с различными знаками; отсюда получаем:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (Wr^2 + Ze^2r) R = \lambda R, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\lambda Y, \quad (4)$$

где λ — постоянная величина.

Далее полагаем, что функцию $Y(\vartheta, \varphi)$ можно представить в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от угла ϑ , а другая — от угла φ :

$$Y = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Подставляя это значение Y в (4), получим после соответствующих алгебраических преобразований:

$$\left[\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \lambda \right] \sin^2 \vartheta + \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = 0.$$

Это уравнение также представляет собой два слагаемых, из которых одно зависит только от угла ϑ , а другое — от угла φ . Следовательно, опять их сумма может равняться нулю, если каждое из них порознь равно одной и той же постоянной величине, но взятой с обратными знаками:

$$\left[\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \lambda \right] \sin^2 \vartheta = m^2; \quad (5)$$

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2, \quad (6)$$

где m — постоянная величина.

Как было сказано в § 18, мы должны разыскивать решения однозначные, конечные и непрерывные (регулярные решения). Решением уравнения (6) является функция

$$\Phi = A e^{im\varphi}, \quad (7)$$

где A — постоянная. Если потребовать, чтобы было выполнено условие нормировки, то $A = 1/\sqrt{2\pi}$. Решение (7) конечно и непрерывно. Требование однозначности сводится к тому, чтобы оно принимало одни и те же значения при изменении угла φ на $2k\pi$, где k — целое число. Таким образом, должно быть выполнено равенство:

Таблица 21

Значения присоединенных полиномов Лежандра $P_l^{m_1}(\cos \vartheta)$

l	$ m $	$P_l^{m_1}(\cos \vartheta)$
0	0	1
1	1	1
1	0	$\cos \vartheta$
2	2	3
2	1	$3 \cos \vartheta$
2	0	$\frac{1}{2}(\cos^2 \vartheta - 1)$
3	3	15
3	2	$15 \cos \vartheta$
3	1	$\frac{3}{2}(5 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	0	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$

требование совместно с (8) приводит к тому, что m может принимать одно из следующих значений:

$$m = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l. \quad (11)$$

Нормированные значения функции $\Theta_{l,m}(\vartheta)$ имеют вид

$$\Theta_{l,m}(\vartheta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \sin^m \vartheta P_l^{m_1}(\cos \vartheta), \quad (12)$$

где $P_l^{m_1}(\cos \vartheta)$ — так называемые *присоединенные полиномы Лежандра*, значения которых для различных l и m приведены в табл. 21.

Уравнение (3) при $\lambda = l(l+1)$ принимает вид

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W r^2 + Z e^2 r - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0} \right) R = 0. \quad (13)$$

При $W < 0$ это уравнение имеет регулярные решения, если W принимает следующие собственные значения:

$$W = - \frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2 (n' + l + 1)^2}, \quad (14)$$

где n' — целое число. Эти значения энергии совпадают со значениями, вычисленными по теории Бора (см. § 3), причем сумма $n' + l + 1$ играет роль прежнего главного квантового числа:

$$n' + l + 1 = n. \quad (15)$$

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi \pm 2k\pi)},$$

имеющее место при условии, что m равно нулю или положительному или отрицательному целому числу:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8)$$

Перепишем уравнение (5) в виде

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \Theta + \lambda \Theta = 0, \quad (9)$$

где m удовлетворяет условию (8).

Уравнение (9) является уравнением шаровых функций и имеет регулярные решения лишь при условии, что

$$\lambda = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (10)$$

причем m должно удовлетворять неравенству $|m| \leq l$; это последнее

Так как $n' \geq 0$, то $n \geq l + 1$. Таким образом, квантовая механика подтверждает существование для атома водорода и сходных с ним ионов тех же стационарных состояний, которые давала теория Бора. Новое квантовое число l на единицу меньше боровского азимутального квантового числа: $l = n_{\varphi} - 1$.

Каждое стационарное состояние характеризуется тремя целыми числами n' , l и m , причем энергия зависит только от суммы $n' + l$ и не зависит от m . Вместо тройки квантовых чисел n' , l и m можно в силу равенства (15) пользоваться тройкой квантовых чисел n , l , m . Возможные значения квантовых чисел l и m , при данном n , даны в табл. 22. В нижней строке этой таблицы приведены символы состояний электрона (см. § 12).

Таблица 22

Возможные значения квантовых чисел

n	1		2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	
m	0	0	-1 0 +1	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	
Символ	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	

Все стационарные состояния с одним и тем же n имеют одну и ту же энергию. Как было указано в § 5, если нескольким состояниям соответствует одно значение энергии, то такие состояния называются *вырожденными*. При данном главном квантовом числе n величина l , как видно из табл. 22, принимает n различных значений. Каждому l соответствует $2l + 1$ различных значений m . Отсюда следует, что число различных состояний при данном n равно $1 + 3 + \dots + (2n - 1) = n^2$. Следовательно, в случае водородного атома и сходных с ним ионов мы имеем дело с вырождением степени n^2 .

При $W > 0$ решения уравнения (13) возможны при любом W , так что область собственных значений W становится непрерывной, как это и наблюдается для состояний, лежащих за пределом потенциала ионизации (заштрихованная часть рис. 10).

Нормированные собственные функции уравнения (13) при $W < 0$ имеют вид

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\frac{\rho}{n}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right), \quad (16)$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}, \quad \rho = \frac{Z}{a_0} r,$$

L_{n+l}^{2l+1} — полином Лагерра. Значения нормированных радиальных функций $R_{n,l}(r)$ для различных n и l приведены в табл. 23.

Объединяя формулы (7), (12), (16), получим для нормированных собственных функций водорода и сходных с ним ионов следующее значение:

$$\psi_{n,l,m} = \frac{e^{im\vartheta}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}} \sin^m \vartheta \times \\ \times P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\frac{\rho}{n}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right). \quad (17)$$

Для нормального состояния атома водорода и сходных с ним ионов ($n=1, l=0, m=0$), получим

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}. \quad (17a)$$

Если воспользоваться „атомными“ единицами (§ 3), то $a_0=1, \rho=Zr$ и формула (17a) примет вид:

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}. \quad (17b)$$

Наконец, из квантовой механики вытекает та же зависимость постоянной Ридберга от массы ядра M , которая давалась теорией Бора (§ 4).

Таблица 23

Значения нормированных радиальных функций $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\rho-\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$

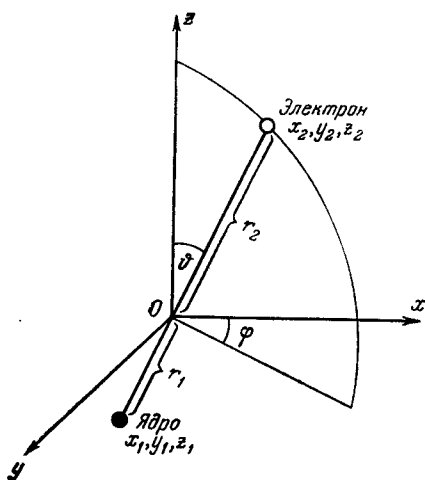


Рис. 53. Положение ядра и электрона относительно их общего центра тяжести.

Пусть x_1, y_1, z_1 — координаты ядра, а x_2, y_2, z_2 — координаты электрона (рис. 53). Тогда взаимная потенциальная энергия электрона и ядра равна

$$U = - \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2}}.$$

Обозначим через x, y, z координаты центра тяжести атома. Положение электрона определим сферическими координатами r_2, θ, φ , отнесенными к центру тяжести как к началу координат. Положение ядра также определим сферическими координатами r_1, θ, φ . Радиусы-векторы r_1 и r_2 связаны с расстоянием r между ядром и электроном соотношениями:

$$r_2 = \frac{M}{M+m_0} r, \quad r_1 = - \frac{m_0}{M+m_0} r.$$

В этой системе координат потенциальная энергия примет вид:

$$U = - \frac{Ze^2}{r}.$$

Связь между новыми и старыми координатами дается формулами:

$$\begin{aligned}x_1 &= x - \frac{\mu}{M} r \sin \vartheta \cos \varphi, & x_2 &= x + \frac{\mu}{m} r \sin \vartheta \cos \varphi; \\y_1 &= y - \frac{\mu}{M} r \sin \vartheta \sin \varphi, & y_2 &= y + \frac{\mu}{m} r \sin \vartheta \sin \varphi; \\z_1 &= z - \frac{\mu}{M} r \cos \vartheta, & z_2 &= z + \frac{\mu}{m} r \cos \vartheta,\end{aligned}$$

где

$$\mu = \frac{M m_0}{M + m_0}.$$

Можно показать, что в этих новых координатах уравнение Шредингера запишется в виде

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{2(M+m_0)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi + \left(W' + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0.\end{aligned}\quad (18)$$

Предположим, что величина Ψ может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых является функцией x, y, z , а другая — функцией r, ϑ, φ :

$$\Psi = \chi(x, y, z) \psi(r, \vartheta, \varphi).$$

Подставляя это значение Ψ в (18), легко убедиться, что уравнение Шредингера распадается при этом на два уравнения:

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} + \frac{2(M+m_0)}{\hbar^2} (W' - U) \chi = 0,\quad (19)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \\ + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0.\end{aligned}\quad (20)$$

Уравнение (19) соответствует свободному поступательному движению частицы с массой $M + m_0$ и с кинетической энергией $W' - U$. Уравнение (20) совпадает с уравнением (2) § 20 для атома водорода или сходных с ним ионов в предположении бесконечно большой массы ядра с той разницей, что вместо массы электрона m_0 стоит приведенная масса $\mu = \frac{M m_0}{M + m_0}$.

Отсюда следует, что и в выражении энергии стационарных состояний $W_{n, l}$, даваемых формулой (14) § 20, масса электрона m_0 заменится приведенной массой $\frac{M m_0}{M + m_0}$. Это, в свою очередь, поведет к изменению постоянной Ридберга R на множитель $\frac{M}{M + m_0}$. Как мы видели в § 4, такое изменение постоянной Ридберга объясняет наблюдаемое на опытах смещение линий дейтерия, трития и ионизованного гелия относительно линий легкого изотопа водорода.

§ 21. Дальнейшие выводы из квантовой теории атома водорода

Вероятность обнаружить электрон внутри элемента объема $d\tau$ равна $\psi\psi^* d\tau$. Выражая $d\tau$ в сферических координатах: $d\tau = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$ и заменяя ψ через произведение функций $R_{n, l}(r)$ и $Y_{l, m}(\vartheta, \varphi)$, получим для вероятности $d\omega$ обнаружить электрон внутри объема $d\tau$ следующее выражение:

$$d\omega = R R^* r^2 Y Y^* \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi.\quad (1)$$

На рис. 54 приведены графики зависимости величин $RR^*r^2 = |R|^2 r^2$ от радиуса r . Отметим, что величина $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ совпадает с радиусом первой круговой орбиты в атоме водорода по теории Бора (§ 9). Кривые на

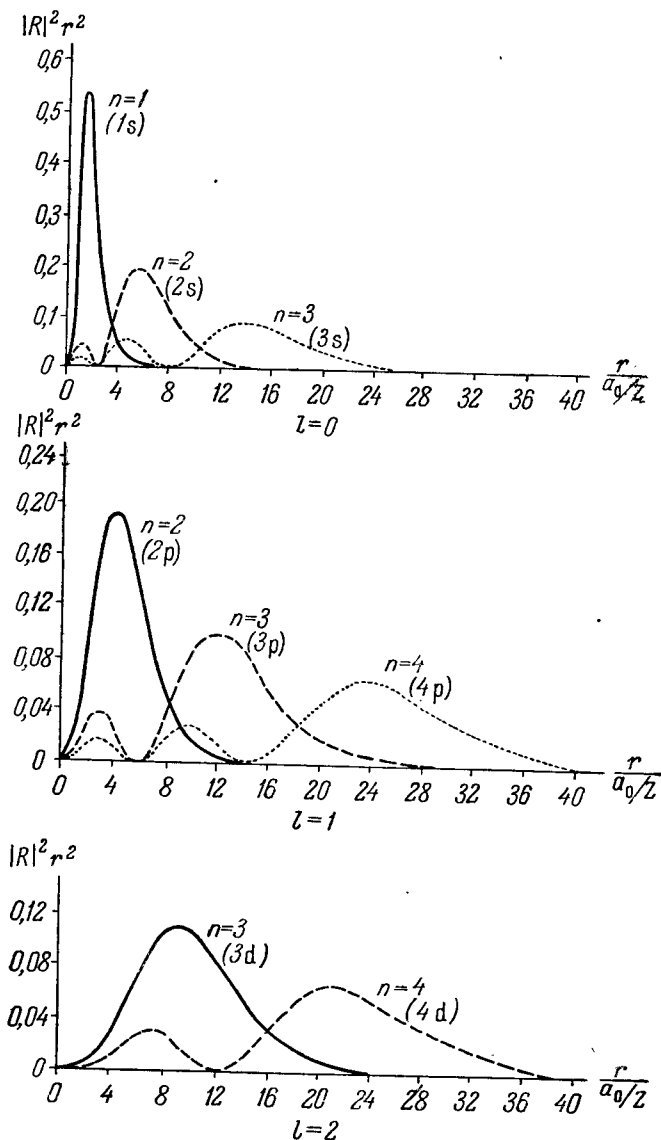


Рис. 54. Радиальная зависимость плотности вероятности $|R|^2 r^2$.

рис. 54 имеют узловые точки, в которых функция $|R|^2 r^2$ принимает нулевые значения. Число этих точек равно $n - l$ (считая точку в начале координат).

Для выяснения пространственного распределения вероятности $d\omega$ необходимо еще учесть множитель $Y Y^* = |Y|^2$. Как мы видели в § 20, функция Y выражается через произведение двух функций, из которых одна зависит только от угла φ , а другая только от угла ϑ , а именно $Y = \Phi(\varphi) \Theta(\vartheta)$.

Так как нормированное значение функции $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, то $\Phi\Phi^* = \frac{1}{2\pi}$, т. е. равно постоянной величине. Отсюда следует, что $|Y|^2$ не зависит от угла φ . Таким образом, угловая зависимость вероятности выражается формулой

$$d\omega' = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{l,m}|^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (2)$$

Помножив выражение (2) на $|R|^2 r^2$ и проинтегрировав по углу φ в пределах от 0 до 2π , получим вероятность обнаружения электрона внутри слоя толщиной dr , заключенного между кругами широт ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ (заштрихованная область на рис. 55):

$$d\omega_{\vartheta,r} = |R_{n,l}|^2 |\Theta_{l,m}|^2 r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, dr. \quad (3)$$

Так как величина $2\pi r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, dr$ представляет собой объем указанного слоя, то величина $\frac{1}{2\pi} |R|^2 |\Theta|^2$ имеет смысл объемной плотности вероятности.

Значения квадратов модулей $|\Theta_{l,m}|^2$ для разных l и m и суммы квадратов модулей для всех возможных значений m при данном l приведены в табл. 24. Вид функций $|\Theta_{l,m}|^2$ представлен в полярных диаграммах на рис. 56.

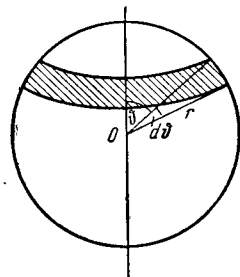


Рис. 55. К расчету области сферы, заключенной между кругами широт ϑ и $\vartheta + d\vartheta$.

Таблица 24

Значение функции $|\Theta_{l,m}|^2$

l	$ m $	$ \Theta_{l,m} ^2$	$\sum_{m=-l}^{+l} \Theta_{l,m} ^2$
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	1	$\frac{3}{4} \sin^2 \vartheta$	$\frac{3}{2}$
1	0	$\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta$	
2	2	$\frac{15}{16} \sin^4 \vartheta$	$\frac{5}{2}$
2	1	$\frac{15}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$	
2	0	$\frac{10}{16} (9 \cos^4 \vartheta - 6 \cos^2 \vartheta + 1)$	
3	3	$\frac{35}{32} \sin^6 \vartheta$	$\frac{7}{2}$
3	2	$\frac{105}{16} \sin^4 \vartheta \cos^2 \vartheta$	
3	1	$\frac{21}{32} \sin^2 \vartheta (25 \cos^4 \vartheta - 10 \cos^2 \vartheta + 1)$	
3	0	$\frac{7}{8} (25 \cos^6 \vartheta - 30 \cos^4 \vartheta + 9 \cos^2 \vartheta)$	

Для $l=0$ функция $|\Theta_{l,m}|^2$ не зависит от ϑ , т. е. плотность вероятности для этого случая обладает шаровой симметрией. Во всех остальных случаях распределение плотности вероятности более сложное и характеризуется наличием *узловых поверхностей*.

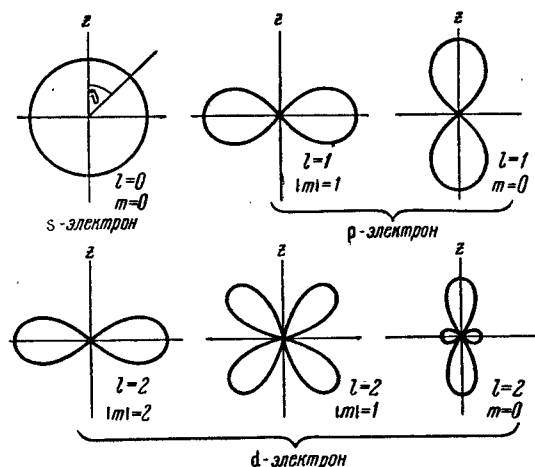


Рис. 56. Угловая зависимость плотности вероятности $\frac{1}{2\pi} |\Theta_{l,m}|^2$.

связанных с зависимостью вероятности от углов, равно l ; все они проходят через начало координат. Общее число узловых поверхностей равно $n-1$.

Таким образом, в квантовой механике квантовые числа n , l и m непосредственно связаны с числом узловых поверхностей; главное квантовое число n на единицу больше общего их числа. Квантовое число l равно числу узловых поверхностей, проходящих через начало координат. Как мы указывали в § 18, возникновение узловых поверхностей до некоторой степени аналогично возникновению узловых поверхностей в колеблющихся сплошных телах, в которых установились стоячие волны. Число узловых поверхностей может быть, очевидно, только целым. Таким образом, целочисленность квантовых чисел имеет в квантовой механике наглядную аналогию в области классической механики сплошных сред (акустики).

Распределение вероятностей может быть сопоставлено с модельными представлениями Бора об орбитах в атоме. В случае состояний, для которых $n-l=1$, радиальная зависимость вероятности $R_{n,l}|^2 r^2$ имеет один максимум, расположенный в том месте, где проходит соответствующая боровская круговая орбита. При $n-l > 1$ функция $|R_{n,l}|^2 r^2$ имеет несколько максимумов (случай эллиптических орбит в модели Бора). В общем

На этих поверхностях вероятность обнаружить электрон равна нулю. Узловым точкам функции $|R_{n,l}|^2$ соответствуют сферические узловые поверхности, число которых равно $n-l-1$. Зависимость вероятности от функции $|\Theta_{l,m}|^2$ ведет к появлению новых узловых поверхностей, которые представляют собой частично плоскости, частично конические поверхности. В случае, изображенном на рис. 57, имеется одна плоская узловая поверхность, две конические узловые поверхности и две сферические. В общем случае число узловых поверхностей в виде плоскостей равно $|m|$ и в виде конусов $l-|m|$. Количество узловых поверхностей,

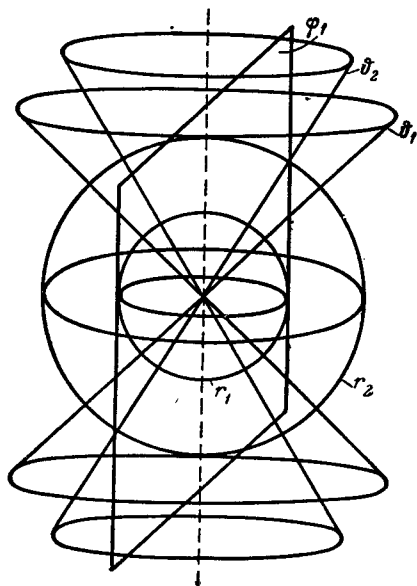


Рис. 57. Узловые поверхности для случая $n=6$, $l=3$, $|m|=1$.

в общем случае число узловых поверхностей равно $n-l-1$.

случае можно сказать, что чем больше главное квантовое число n , тем на больших расстояниях от ядра атома вероятность обнаружить электрон сохраняет заметное значение. Это соответствует тому выводу из теории Бора, согласно которому орбиты с большими главными квантовыми числами n имеют большие размеры. В теории Бора квантовое число n_φ (равное $l+1$) определяет эксцентриситет, т. е. форму орбиты. По квантовой механике от l зависит число узловых поверхностей, т. е. характер пространственного распределения вероятности. Наконец, в теории Бора квантовое число m определяет число возможных ориентаций орбиты при наличии внешнего преимущественного направления. В квантовой механике, как видно из рис. 56, различным m соответствуют также различные пространственные распределения вероятности обнаружить электрон.

Квантовая механика по известному распределению вероятности позволяет найти среднее значение расстояния \bar{r} . Смысл этого среднего \bar{r} следующий: если многократно при одинаковых условиях (при данных n, l, m) определять положение электрона в атоме и найти из этих данных среднее расстояние электрона от ядра, то оно должно при возрастании числа определений стремиться к вычисленному значению \bar{r} . Так же можно найти значения $\overline{r^2}$ и т. д. Ниже мы приводим значения \bar{r} , $\overline{r^2}$ и $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ и сравниваем их со средними значениями тех же величин, вычисленных по модельной теории Бора:

по квантовой механике	по теории Бора
$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right];$	$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{n_\varphi^2}{n^2} \right) \right],$
$\overline{r^2} = \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left[1 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right) \right];$	$\overline{r^2} = \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left[1 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{n_\varphi^2}{n^2} \right) \right],$
$\left(\frac{1}{r^3}\right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)};$	$\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n_\varphi^3}.$

Напомним, что данному l надо в теории Бора сопоставлять значение $n_\varphi = l+1$. Как видно, выражения получаются сходные, и значения средних величин, вычисленные по квантовой механике, близки к значениям, вычисленным по теории Бора. Например, для $n=2, l=0$, по квантовой механике, $\bar{r} = 6 a_0/Z$, а по модели Бора — $\bar{r} = 5,5 a_0/Z$. Для $n=4, l=1$ соответственно $\bar{r} = 23 a_0/Z$ и $\bar{r} = 22 a_0/Z$. Совпадение будет тем лучше, чем больше n и l .

Следует, однако, отметить и существенные различия между выводами из квантовой механики и из теории Бора. В теории Бора квантовое число n_φ принимает значения, начиная с 1; значение $n_\varphi = 0$ отбрасывается, так как ему соответствует движение электрона по прямой, проходящей через ядро атома. В квантовой механике вместо квантового числа n_φ фигурирует квантовое число $l = n_\varphi - 1$, принимающее целочисленные значения, начинающиеся с нуля. По теории Бора движение электрона происходит по плоской орбите. По квантовой механике плотность вероятности обнаружения электрона имеет объемное распределение.

Величине $e \psi^*$, как было указано в § 18, можно дать наглядное толкование как средней плотности электрического заряда. Таким образом, вместо сопоставления выводов из квантовой механики с представлениями об орбитах электронов внутри атомов, можно говорить о том, что с точки зрения

квантовой механики электрон в атоме как-бы „размазан“ в виде „облака“, окружающего ядро. Средняя плотность электрического заряда $\bar{\rho}$ в этом облаке определяется величиной $e\psi^*$. Величина $e|R|^2$ дает радиальную зависимость $\bar{\rho}$, а $e|\Theta|^2$ — ее угловую зависимость.

В квантовой механике сохраняется правило частот Бора, по которому излучение происходит при переходе из одного стационарного состояния в другое, причем частота излучения ν_{ik} определяется через энергии W_i и W_k обоих стационарных состояний соотношением:

$$\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h}.$$

Также сохраняются и правила отбора, по которым осуществляются только переходы, отвечающие условию

$$\Delta l = \pm 1.$$

Обоснование этих положений будет дано в § 76. Отсюда следует, что все выводы относительно числа и расположения линий в спектрах водорода и сходных с ним ионов, которые вытекали из теории Бора и подтверждались опытами, остаются в силе.

Резюмируя содержание последних двух параграфов, мы можем сказать, что выводы из квантовой механики подтверждаются всем разнообразным экспериментальным материалом, который подтверждал и теорию Бора. Вместе с тем, квантовая механика не обладает теми внутренними затруднениями логического характера, которые были свойственны теории Бора. За пределами этой теории по-прежнему остается тонкая структура линий водорода и сходных с ним ионов. В дальнейшем мы увидим, что тонкая структура объясняется, если принять гипотезу о наличии собственного магнитного момента у электронов. Но главные успехи квантовой механики относятся к теории атомов с несколькими валентными электронами. Теория Бора даже в простейшем случае многоэлектронной системы — в случае атома гелия и сходных с ним ионов — давала неверные значения энергий стационарных состояний. Квантовая механика позволяет вычислить для гелия эти энергии, которые находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными.

§ 22. Операторный метод в квантовой механике

Как мы видели в § 18, уравнение Шредингера имеет вид:

$$F\psi = \lambda\psi, \quad (1)$$

где F — оператор, определяемый выражением

$$F = \left(\Delta - \frac{2m_0}{\hbar^2} U \right),$$

а λ — постоянный параметр. Собственные значения уравнения Шредингера дают возможные значения энергии частицы в данном силовом поле. В квантовой механике показывается, что не только энергии, но и каждой такой физической величине, как количество движения, момент количества движения и т. д., соответствует свой оператор F и свое уравнение вида (1). Возможные значения каждой из этих величин даются собственными значениями уравнения вида (1). Отсылая читателя для более подробного ознакомления с данным вопросом к цитированной литературе [1-7], остановимся лишь кратко на свойствах операторов, употребляемых в квантовой механике, и на некоторых общих выводах.

В квантовой механике применяются *линейные операторы*. Оператор называется линейным, если имеют место следующие равенства:

$$F(f_1 + f_2) = Ff_1 + Ff_2, \quad (2)$$

$$F(Cf) = CFf, \quad (3)$$

где f , f_1 и f_2 — функции, к которым применяется оператор, а C — постоянная.

Сумма двух операторов F и G определяется равенством:

$$(F + G)f = Ff + Gf. \quad (4)$$

Произведением двух операторов F и G называется оператор K , удовлетворяющий равенству

$$Kf = F(Gf). \quad (5)$$

Операторы могут быть не коммутативны. Например, если $F = x \frac{d}{dx}$, а $G = \frac{d}{dx} x$, то $Ff = x \frac{d}{dx} f = xf'$, а $Gf = \frac{d}{dx}(xf) = f + xf'$, т. е. имеет место неравенство: $FG \neq GF$, следовательно, указанные операторы F и G не коммутируют.

Оператор F называется *самосопряженным*, если выполнено равенство

$$\int u^* Fv \, d\tau = \int (Fu)^* v \, d\tau, \quad (6)$$

где u и v — две функции от переменных x_1, x_2, x_3, \dots , и $d\tau = dx_1 dx_2 dx_3 \dots$. Интегрирования в равенстве (6) распространяются на всю область изменения переменных.

Если в уравнении (1) F есть самосопряженный оператор, то собственные значения этого уравнения действительны. Для доказательства положим, что $u = v$, тогда

$$\int u^* Fv \, d\tau = \int v^* Fv \, d\tau,$$

$$\int (Fu)^* v \, d\tau = \int (Fv)^* v \, d\tau.$$

Воспользовавшись тем, что по (1) функция v удовлетворяет равенству $Fv = \lambda v$, перепишем эти два интеграла в виде:

$$\int u^* Fv \, d\tau = \lambda \int v v^* \, d\tau,$$

$$\int (Fu)^* v \, d\tau = \lambda^* \int v v^* \, d\tau.$$

Отсюда в силу равенства (6) получаем $\lambda = \lambda^*$. Так как какая-либо величина совпадает со своим сопряженным значением, только если она действительна, то последнее равенство и является доказательством того, что самосопряженные операторы обладают действительными собственными значениями.

Собственные функции линейного самосопряженного оператора ортогональны, т. е. для них выполняется условие

$$\int \psi_i \psi_k^* \, d\tau = 0 \quad \text{при } i \neq k. \quad (7)$$

Если, кроме того, функция ψ нормирована, то

$$\int \psi_i \psi_k^* \, d\tau = 1 \quad \text{при } i = k. \quad (8)$$

Система функций называется *полной*, если не существует еще функции, ортогональной к данным функциям. Предположим, что некоторую функцию $f(x)$ можно разложить в ряд по полной системе ортогональных функций $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, ...:

$$f(x) = C_1 f_1(x) + C_2 f_2(x) + \dots + C_k f_k(x) + \dots,$$

тогда

$$\int f f_k^* dx = C_1 \int f_1 f_k^* dx + C_2 \int f_2 f_k^* dx + \dots + C_k \int f_k f_k^* dx + \dots$$

В этом равенстве, в силу ортогональности, все интегралы, кроме $\int f_k f_k^* dx$, равны нулю. Если функции f_i еще нормированы, то $\int f_k f_k^* dx = 1$ и

$$\int f f_k^* dx = C_k,$$

т. е. в этом случае разложение функции f сводится к одному члену.

Как мы указали, каждой динамической величине классической механики соответствует в квантовой механике свой линейный оператор. Общий метод нахождения этих операторов заключается в следующем. Принимается, что координате x (и соответственно остальным координатам y и z) соответствует оператор x , который сводится к умножению функции f на x (или соответственно на y или z):

$$x f = x f. \quad (9)$$

Составляющим количества движения mv , которые мы обозначаем через M_x , M_y , M_z , соответствуют операторы:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}, \\ M_y &= \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial y}, \\ M_z &= \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Между линейными операторами этих и других величин имеют место те же соотношения, какие существуют в классической механике между соответствующими величинами.

Например, в классической механике между составляющими момента количества движения p_x , p_y , p_z и составляющими количества движения M_x , M_y , M_z имеют место соотношения:

$$p_x = y M_z - z M_y$$

и т. д. Отсюда на основании сказанного получаем, что операторы p_x , p_y , p_z соответствующие составляющим момента количества движения, равны:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ p_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ p_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Кинетическая энергия в классической механике равна

$$W_k = \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2);$$

соответствующий ей оператор равен

$$W_k = \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Операторы p_x^2 , p_y^2 и p_z^2 получаются из операторов (11) по правилу умножения операторов:

$$p_x^2 = p_x(p_x) = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

и т. д.

На основании этих равенств находим оператор кинетической энергии:

$$W_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta, \quad (12)$$

где Δ — оператор Лапласа.

Для полной энергии $H = W_k + U$, где U — потенциальная энергия, получим оператор:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U, \quad (13)$$

что совпадает (вплоть до постоянного множителя) с оператором, стоящим в уравнении Шредингера (6) § 18. Таким образом, уравнение Шредингера есть частный случай уравнения (1), применимого к различным физическим величинам, характеризующим поведение элементарных частиц. Для того чтобы уравнение (1) перешло в уравнение Шредингера, оператор F заменяется оператором энергии, который строится по общему правилу.

В § 18 было сказано, что в случае уравнения Шредингера величина $\psi \psi^* dt$ дает вероятность обнаружить электрон в данном элементе объема dt . Для любой другой величины, возможные значения которой определяются собственными значениями уравнения вида (1), можно найти вероятность обнаружения одного из этих значений. Пусть оператор F имеет прерывный ряд собственных значений $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$, которым соответствуют собственные функции $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$. Функции ψ_i — ортогональны; кроме того, будем считать, что они нормированы. Предположим, что система характеризуется функцией ψ , не совпадающей ни с одной из собственных функций ψ_i . Тогда рассматриваемая физическая величина \mathcal{F} , которой соответствует оператор F в уравнении (1), не имеет определенного значения. В этом случае можно говорить лишь об ее среднем значении (точнее об ее математическом ожидании). Например, как мы указывали в § 18, среднее значение координаты \bar{x} равно

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi \psi^* dx.$$

Если ввести оператор x , то выражение для среднего значения координаты \bar{x} можно переписать в виде

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \psi dx.$$

Это выражение обобщается в квантовой механике на любую физическую величину \mathcal{F} , являющуюся в общем случае функцией обобщенных

координат q_i и обобщенных моментов p_i , а именно полагается, что среднее значение этой величины равно

$$\overline{\mathcal{F}}(q_i, p_i) = \int \psi^* \mathbf{F}(q_i, p_i) \psi d\tau, \quad (14)$$

где $d\tau = dq_1 dq_2 dq_3 \dots$ и интегрирование распространяется на всю область изменения переменных.

Если ψ совпадает с одной из собственных функций уравнения (1), то $\mathbf{F}\psi = \lambda\psi$ и по (14)

$$\overline{\mathcal{F}} = \int \psi^* \mathbf{F} \psi d\tau = \int \psi^* \lambda \psi d\tau = \lambda \int \psi \psi^* d\tau.$$

Так как в силу нормировки $\int \psi \psi^* d\tau = 1$, то $\overline{\mathcal{F}} = \lambda$, как и следовало ожидать.

Возвращаясь к случаю, когда ψ не совпадает ни с одной из собственных функций ψ_i , разложим ψ в ряд по собственным функциям ψ_i :

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \dots + C_n \psi_n = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i. \quad (15)$$

Тогда, по (14):

$$\overline{\mathcal{F}} = \int \sum_{i=1}^n C_i^* \psi_i^* \mathbf{F} \left(\sum_{n=1}^n C_n \psi_n \right) d\tau$$

или, так как $\mathbf{F}\psi_i = \lambda_i \psi_i$, то:

$$\overline{\mathcal{F}} = C_1 C_1^* \lambda_1 \int \psi_1 \psi_1^* d\tau + C_1 C_2^* \lambda_2 \int \psi_1 \psi_2^* d\tau + \dots + C_i C_k^* \lambda_i \int \psi_i \psi_k^* d\tau + \dots$$

Благодаря условию ортогональности все интегралы в этом выражении при $i \neq k$ равны нулю и по условию нормировки равны 1 при $i = k$. Отсюда получаем

$$\overline{\mathcal{F}} = |C_1|^2 \lambda_1 + |C_2|^2 \lambda_2 + \dots + |C_k|^2 \lambda_k + \dots + |C_n|^2 \lambda_n. \quad (16)$$

Так как сама функция ψ тоже нормирована, то

$$\int \psi \psi^* d\tau = \int \sum_{i=1}^n C_i \psi_i \sum_{n=1}^n C_n^* \psi_n^* d\tau = 1,$$

что даст

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 + \dots + |C_k|^2 + \dots + |C_n|^2 = 1. \quad (17)$$

Из равенств (16) и (17) видно, что квадраты модулей коэффициентов разложения функции ψ в ряд (15) по собственным функциям оператора \mathbf{F} представляют собой вероятности обнаружить при измерении физической величины \mathcal{F} одно из значений $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$, совпадающее с собственными значениями оператора \mathbf{F} .

В заключение остановимся на вопросе о возможности одновременно характеризовать состояние системы с помощью определенных значений двух физических величин \mathcal{F} и \mathcal{G} , если состояние системы описывается с помощью функции ψ . Для этого, на основании сказанного выше, функция ψ должна быть собственной функцией обоих операторов \mathbf{F} и \mathbf{G} , соответствующих физическим величинам \mathcal{F} и \mathcal{G} (быть общей собственной функцией операторов \mathbf{F} и \mathbf{G}).

Можно показать, что два оператора \mathbf{F} и \mathbf{G} , имеющие общие собственные функции, коммутативны. Действительно, пусть ψ есть общая собственная функция операторов \mathbf{F} и \mathbf{G} , тогда

$$\mathbf{F}\psi = \lambda\psi, \quad \mathbf{G}\psi = \mu\psi.$$

Применим последовательно операторы F и G к функции ψ . Тогда получим:

$$FG\psi = F(G\psi) = \mu F\psi = \mu\lambda\psi,$$

$$GF\psi = G(F\psi) = \lambda G\psi = \lambda\mu\psi,$$

откуда следует:

$$FG = GF,$$

т. е. операторы F и G коммутируют. Справедливо и обратное положение: коммутирующие операторы имеют общие собственные функции. Таким образом, система может быть одновременно охарактеризована определенными значениями двух физических величин \mathcal{F} и \mathcal{G} только в том случае, если операторы F и G , соответствующие этим величинам, коммутативны. В противном случае, если система характеризуется определенным значением одной из физических величин, то другая физическая величина в условиях данного опыта не имеет определенного значения. Этим выводом квантовая механика существенно отличается от классической механики. В классической механике всегда имеет место положение: если системе могут быть порознь приписаны определенные значения двух физических величин, то система может и одновременно обладать определенными значениями этих физических величин. В области явлений с элементарными частицами такое положение, вообще говоря, не имеет места. Этот вывод соответствует принципу неопределенности Гейзенберга, по которому состояние элементарной частицы нельзя одновременно охарактеризовать определенными значениями координат и соответствующих составляющих количества движения (§ 19). В самом деле, воспользовавшись выражениями (10), увидим, что операторы x и M_x не коммутируют:

$$xM_x\psi = x\left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$M_x x\psi = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \frac{\hbar}{i} \psi + \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial\psi}{\partial x},$$

откуда следует:

$$M_x x - x M_x = \frac{\hbar}{i}.$$

Такие же соотношения получатся для двух других составляющих количества движения.

Соотношение неопределенности Гейзенберга есть частный случай указанного более общего положения о том, что две физические величины с соответствующими некоммутативными операторами не могут иметь одновременно определенные значения.

§ 23. Момент количества движения атома водорода

По сказанному выше (см. формулу (11) § 22), составляющим момента количества движения соответствуют операторы:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ p_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ p_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Квадрату момента количества движения соответствует оператор, определяемый равенством

$$\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

откуда для \mathbf{p}^2 находим

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta, \quad (2)$$

где Δ — оператор Лапласа.

Операторы моментов количества движения обычно выражают в сферических координатах r, ϑ, φ . Прделав соответствующие преобразования, получим вместо (1) и (2) следующие формулы в сферических координатах:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ p_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ p_z &= \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

и для оператора квадрата момента количества движения:

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (4)$$

Операторы составляющих момента количества движения $\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$ некоммутативны. Действительно, воспользовавшись выражениями (1), получим:

$$\mathbf{p}_x \mathbf{p}_y - \mathbf{p}_y \mathbf{p}_x = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -\frac{\hbar}{i} \mathbf{p}_z. \quad (5)$$

Точно также находим для двух других пар составляющих \mathbf{p}_y и \mathbf{p}_z :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p}_y \mathbf{p}_z - \mathbf{p}_z \mathbf{p}_y &= -\frac{\hbar}{i} \mathbf{p}_x, \\ \mathbf{p}_z \mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x \mathbf{p}_z &= -\frac{\hbar}{i} \mathbf{p}_y. \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

Это означает, что проекции момента количества движения на три взаимно-перпендикулярных направления p_x, p_y, p_z не могут иметь одновременно определенных значений. Если одна из этих проекций определена, то, по условиям опыта, две другие не могут быть определены. Однако каждый из операторов $\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$ коммутирует с оператором квадрата момента количества движения \mathbf{p}^2 :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p}_x \mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2 \mathbf{p}_x &= 0, \\ \mathbf{p}_y \mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2 \mathbf{p}_y &= 0, \\ \mathbf{p}_z \mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2 \mathbf{p}_z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Так же можно показать, что операторы любой из составляющих момента количества движения коммутируют с оператором энергии. Это означает, что система может быть одновременно охарактеризована определенными значениями энергии W , квадрата момента количества движения \mathbf{p}^2 и одной из его проекций, например p_z . По значению квадрата момента количества движения \mathbf{p}^2 можно, очевидно, найти численное значение самого момента p .

Из сказанного видно, что и по отношению к моментам количества движения между выводами классической и квантовой механики имеются существенные различия. По классической механике предполагалось, что можно

определить как самый момент количества движения p , так и все три его проекции p_x, p_y, p_z . Другими словами, момент количества движения мог быть задан и по численному значению, и по направлению. Согласно квантовой механике, физический смысл имеют лишь численное значение момента количества движения p и значение его проекции на определенное направление в пространстве, выделенное каким-либо физическим способом (направление внешнего магнитного или электрического поля и т. д.). Проекция момента количества движения на это выделенное направление может быть непосредственно измерена. При этом значения двух других проекций, по условиям опыта, остаются неопределенными.

Собственные функции и собственные значения квадрата момента количества движения определяются уравнением

$$p^2 Y = \lambda Y,$$

где Y есть функция углов ϑ и φ .

Подставляя сюда вместо оператора p^2 его выражение в сферических координатах по формуле (4), получим:

$$\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] + \lambda Y = 0. \quad (7)$$

Это уравнение совпадает (вплоть до постоянного множителя) с уравнением (4) § 20. Его решениями являются шаровые функции l -го порядка при условии, что параметр λ принимает значения $\lambda = l(l+1)\hbar^2$, где l — целое число. Следовательно, собственные значения квадрата момента количества движения равны

$$p^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad (8)$$

откуда для численного значения момента количества движения находим:

$$p = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (8a)$$

Эти значения p совпадают с введенными нами в § 12 значениями момента количества движения, которые, как мы видели, подтверждаются анализом экспериментального материала.

Так как шаровая функция l -го порядка $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ зависит еще от числа $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, то значение p^2 вырождено: $2l+1$ собственным функциям $Y_{l,m}$, отличающимся значением чисел m , соответствует одно и то же значение квадрата момента количества движения p^2 . Как мы увидим ниже, этим различным значениям m , при данном l , соответствуют различные значения проекции момента количества движения на внешнее преимущественное направление.

Собственные функции и собственные значения проекции момента количества движения на преимущественное направление (с которым совмещаем направление оси Oz) определяются в соответствии с видом оператора p_z (см. формулу (3)) уравнением

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \psi. \quad (9)$$

Решения этого уравнения с точностью до постоянного множителя имеют вид:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi}.$$

Требование однозначности решения приводит к следствию, что λ может принимать лишь значения $\lambda = m\hbar$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Отсюда получаем,

что проекция момента количества движения p_z может принимать лишь одно из следующих значений:

$$p_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l). \quad (10)$$

Это соответствует выводу из теории Бора, по которой проекция момента количества движения на преимущественное направление принимает лишь значения, кратные от \hbar . Тем не менее имеются определенные различия между следствиями из теории Бора и из квантовой механики.

По Бору возможными значениями момента количества движения и его проекции являются $p = n_\varphi \hbar$ и $p_z = m\hbar$, где $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$ и $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n_\varphi$. Из этих соотношений видно, что при всех значениях n_φ среди возможных значений проекции p_z встречаются значения $p_z = \pm p$. С модельной точки зрения это значит, что среди возможных направлений момента количества движения встречаются направления вдоль и противоположно преимущественному направлению (см. рис. 16).

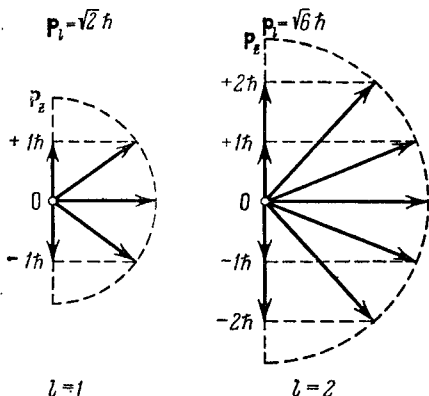


Рис. 58. Момент количества движения и его проекции на преимущественное направление.

При модельном изображении это означает, что среди возможных направлений момента количества движения не встречаются направления вдоль преимущественного направления и противоположные ему (рис. 58). При этом еще раз напомним, что такое модельное представление носит только иллюстративный характер, так как по квантовой механике при данных значениях p и p_z значения двух других проекций момента количества движения p_x и p_y остаются в условиях данного опыта не определенными.

§ 24. Магнитный момент атома водорода

Перейдем теперь к определению магнитного момента атома водорода. Как было сказано в § 18 и 21, квадрат модуля собственной функции уравнения Шредингера $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ дает объемную плотность вероятности, а величина $e\psi\psi^*$, где e — заряд электрона, — среднее значение плотности электрического заряда. Так как общее решение уравнения Шредингера представляет собой функцию координат и времени, то можно вычислить заряд, переносимый в единицу времени через единицу площади, т. е. плотность электрического тока \mathbf{j} . По плотности тока может быть найден и магнитный момент, соответствующий данному состоянию атома.

Для определения магнитного момента атома водорода и сходных с ним ионов первоначально найдем выражение для *тока вероятности*. Это можно сделать, исходя из следующей гидродинамической аналогии. Функция ψ удовлетворяет требованию

$$\int \psi\psi^* d\tau = 1,$$

где $d\tau$ есть элемент объема и интегрирование распространяется на все бесконечное пространство. Это означает, что интеграл от плотности вероят-

ности $\psi\psi^*$, распространенный на все пространство, не зависит от времени. Следовательно, если внутри некоторого объема $d\tau$ происходит во времени убыль плотности вероятности $\psi\psi^*$, то в каких-то других объемах происходит соответствующее увеличение плотности вероятности $\psi\psi^*$. Это позволяет провести аналогию между плотностью вероятности $\psi\psi^*$ и плотностью ρ несжимаемой жидкости. Как известно из гидродинамики, для несжимаемой жидкости при отсутствии источников и стоков имеет место следующая теорема непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{grad } \mathbf{s} = 0, \quad (1)$$

где \mathbf{s} — вектор плотности тока жидкости. В частном случае течения жидкости в направлении оси Ox , уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial x} = 0. \quad (1a)$$

Здесь величина s , являющаяся функцией x и t , дает количество жидкости, протекающее в единицу времени через единицу площади, нормальной к оси Ox .

Для нахождения плотности тока вероятности воспользуемся временным уравнением Шредингера (13) § 18. Для простоты будем считать функцию ψ зависящей только от одной координаты и времени: $\psi = \psi(x, t)$. Тогда временное уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - U\psi, \quad (2)$$

где m_0 — масса электрона. Функция ψ^* , сопряженная с функцией ψ , удовлетворяет уравнению, сопряженному (2) и отличающемуся от него лишь знаком перед производной по времени:

$$-\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - U\psi^*. \quad (3)$$

Умножая обе части уравнения (2) на ψ^* , а уравнения (3) — на ψ и вычитая полученные выражения почленно друг из друга, получим:

$$\frac{\hbar}{i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi\psi^*) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \right] = 0.$$

Сравнивая это равенство с (1a) видим, что если $\psi\psi^*$ аналогично плотности жидкости ρ , то величина $\frac{\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$ аналогична x -составляющей плотности тока жидкости. Таким образом, для плотности тока вероятности вдоль оси Ox имеем:

$$s_x = \frac{\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right). \quad (4)$$

Величина s_x дает вероятность того, что электрон пройдет за единицу времени через единицу площади, нормальной к оси Ox , в положительном направлении оси Ox . Точно также получим для плотностей тока вероятности вдоль других двух осей:

$$\left. \begin{aligned} s_y &= \frac{\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial y} \right), \\ s_z &= \frac{\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial z} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Вводя вектор плотности тока вероятности \mathbf{s} , получим для него следующее выражение:

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2m_0 i} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*). \quad (5)$$

Произведение этой величины на заряд электрона даст плотность электрического тока \mathbf{j} в данной точке пространства:

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{2m_0 i} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*). \quad (6)$$

Рассмотрим состояние атома водорода (или сходного с ним иона), характеризуемое функцией $\psi_{n, l, m}$:

$$\psi_{n, l, m} = R_{n, l}(r) \Theta_{l, m}(\vartheta) e^{im\varphi}.$$

Пользуясь выражением (6), напишем составляющие плотности электрического тока в полярных координатах j_r , j_ϑ и j_φ . Имея в виду, что в полярных координатах проекции оператора grad выражаются через $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}$ и $\frac{1}{r \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$, получим:

$$\begin{aligned} j_r &= \frac{e\hbar}{2m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} \right), \\ j_\vartheta &= \frac{e\hbar}{2m_0 i r} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \vartheta} \right), \\ j_\varphi &= \frac{e\hbar}{2m_0 i r \sin \vartheta} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \varphi} \right). \end{aligned}$$

Так как $R(r)$ и $\Theta(\vartheta)$ вещественны, то $j_r = 0$ и $j_\vartheta = 0$. Для последней составляющей, принимая во внимание, что зависимость функции ψ от угла φ выражается множителем $e^{im\varphi}$, получим:

$$j_\varphi = m \frac{e\hbar}{m_0 r \sin \vartheta} |\psi|^2. \quad (7)$$

Таким образом, из всех трех составляющих плотности электрического тока j_r , j_ϑ и j_φ только j_φ отлична от нуля: ток в атоме течет вдоль широтных кругов. Этот вывод из квантовой механики вполне соответствует следствиям из модели Бора, по которой средний ток, соответствующий всей совокупности орбит с данным p и p_z , также течет по широтным кругам.

Выделим трубку тока одного из широтных кругов (рис. 59) с площадью поперечного сечения $d\sigma$. Сила электрического тока, протекающего через это сечение, равна $dI = j_\varphi d\sigma$. Ток dI создает магнитное поле. Соответствующий магнитный момент $d\mu_z$ вычислим, пользуясь формулой классической электродинамики, по которой

$$d\mu_z = \frac{1}{c} dI \cdot S = \frac{1}{c} j_\varphi S d\sigma,$$

где c — электродинамическая постоянная, а S — площадь, обтекаемая током dI . Так как $S = \pi r^2 \sin^2 \vartheta$, то

$$d\mu_z = \frac{1}{c} \pi r^2 \sin^2 \vartheta j_\varphi d\sigma.$$

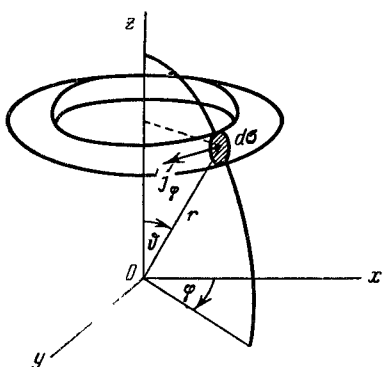


Рис. 59. Трубка тока.

Подставляя сюда вместо j_φ его значения по (7), получим:

$$d\mu_z = \frac{\pi r^2 \sin^2 \vartheta}{c} \cdot \frac{meh}{m_0 r \sin \vartheta} |\psi|^2 d\sigma. \quad (8)$$

Для нахождения магнитного момента μ_z , соответствующего всему электрическому току, текущему в атоме, проинтегрируем выражение (8) по всему пространству:

$$\mu_z = \frac{m\pi eh}{m_0 c} \int r \sin \vartheta |\psi|^2 d\sigma.$$

Замечая, что объем трубки тока $d\tau = 2\pi r \sin \vartheta d\sigma$, перепишем последнее выражение в виде

$$\mu_z = m \frac{eh}{2m_0 c} \int |\psi|^2 d\tau.$$

Но в силу нормировки $\int |\psi|^2 d\tau = 1$. Следовательно, для магнитного момента атома водорода и сходных с ним ионов находим:

$$\mu_z = m \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0} \quad (9)$$

— выражение, совпадающее с тем, которое получалось из теории Бора (§ 6).

Величина $\mu_0 = \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}$ совпадает с найденным прежде значением магнетона Бора. Различие со старой теорией заключается в том, что в формуле (9) вместо азимутального квантового числа n_φ стоит квантовое число m . Как было сказано, это квантовое число определяет значения проекции момента количества движения p_z .

Отсюда следует, что и по отношению к магнитному моменту квантовая механика позволяет определять лишь значения проекции магнитного момента μ_z на преимущественное внешнее направление. Эти проекции принимают значения, являющиеся целыми кратными от магнетона Бора μ_0 . При заданном l число различных значений μ_z равно $2l + 1$. В состоянии $l = 0$ и квантовое число m принимает единственное возможное значение $m = 0$, следовательно, такое состояние характеризуется отсутствием магнитного момента.

§ 25. Учет спинового момента электрона

Как мы видели в § 12, для объяснения дублетной структуры спектров атомов и ионов с одним валентным электроном и ряда других явлений, пришлось принять гипотезу, что электрон, кроме присущих ему заряда и массы, характеризуется еще постоянным моментом количества движения (спиновым моментом) и связанным с ним магнитным моментом. По этой гипотезе спиновый момент электрона p_s численно равен

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (s = 1/2). \quad (1)$$

Проекция спинового момента электрона на физически выделенное внешнее преимущественное направление может принимать лишь два следующих значения:

$$p_{sz} = m_s \hbar \quad (m_s = \pm 1/2).$$

Проекция магнитного момента электрона на то же направление принимает также два значения:

$$\mu_{0z} = \pm \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона и m_0 — его масса.

В квантовой механике делается предположение, что спиновый момент электрона описывается операторами s_x , s_y , s_z и s^2 , аналогичными операторам p_x , p_y , p_z и p^2 , определяющими момент количества движения p электрона в атоме, который мы теперь для краткости будем называть орбитальным моментом и отмечать индексом l (p_l , p_{lx} и т. д.). Между операторами s^2 и s_x , s_y , s_z имеет место соотношение:

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2. \quad (4)$$

Операторы s_x , s_y , s_z не коммутируют между собой и удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, что и операторы для составляющих орбитального момента количества движения p_l (формулы (5) и (5а) § 23):

$$\left. \begin{aligned} s_x s_y - s_y s_x &= -\frac{\hbar}{i} s_z, \\ s_y s_z - s_z s_y &= -\frac{\hbar}{i} s_x, \\ s_z s_x - s_x s_z &= -\frac{\hbar}{i} s_y. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Оператор же s^2 коммутирует с оператором s_z :

$$s^2 s_z - s_z s^2 = 0 \quad (6)$$

и соответственно с двумя другими операторами s_x и s_y . Это означает, что для электрона одновременно могут быть определены квадрат его спинового момента и проекция этого момента на одну из осей (на преимущественное направление). Составляющие вдоль других двух осей при этом, по условиям опыта, останутся не определенными.

В соответствии с равенством (2) собственные значения оператора s_z равны $\pm \hbar/2$ (если ось Oz совпадает с физически выделенным преимущественным направлением в пространстве). Пользуясь введенным в § 18 способом записи совокупности значений какой-либо величины с помощью матрицы, запишем собственные значения оператора s_z в виде следующей матрицы:

$$s_z = \begin{bmatrix} +\hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Можно показать, что операторы, соответствующие двум другим составляющим спинового момента, имеют вид:

$$s_x = \begin{bmatrix} 0 & +\hbar/2 \\ +\hbar/2 & 0 \end{bmatrix}; \quad s_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\hbar/2 \\ +i\hbar/2 & 0 \end{bmatrix}. \quad (7a)$$

При этой записи значению проекции спинового момента на преимущественное направление $p_{sz} = +\hbar/2$ соответствует в матрице (7) индекс 11, а проекции $p_{sz} = -\hbar/2$ — индекс 22.

Оператору квадрата спинового момента соответствуют собственные значения, определяемые равенством

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \delta,$$

где δ — единичная матрица: $\delta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$. Это соответствует единственно возможному значению p_s^2 , которое по (1) равно $1/2(1/2 + 1)\hbar^2 = 3/4\hbar^2$.

При учете спинового момента волновая функция, определяющая состояние электрона в атоме, должна зависеть не только от координат x , y , z и времени t , но и от величины m_s , определяющей значение проекции спинового момента p_{sz} :

$$\psi = \psi(x, y, z, m_s, t).$$

Так как $m_s = \pm 1/2$, то ψ имеет два следующих значения:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \psi(x, y, z, +1/2, t), \\ \psi_2 &= \psi(x, y, z, -1/2, t). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Совокупность этих значений Ψ можно записать в виде матрицы:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{bmatrix}, \quad (9)$$

а сопряженную функцию Ψ^* в виде матрицы:

$$\Psi^* = \begin{bmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (9a)$$

Так как электрон, наряду со спиновым моментом p_s , обладает магнитным моментом μ_0 , то имеет место определенное электродинамическое взаимодействие между его магнитным моментом и магнитным полем, вызванным током, существующим в атоме благодаря движению электрона в поле атомного ядра. Это взаимодействие ведет к появлению добавочной энергии ΔW . Если величина этого взаимодействия настолько мала, что ею можно в первом приближении пренебречь, то функцию ψ можно представить в виде произведения двух функций, из которых первая зависит только от координат x , y , z и времени t , а вторая — только от величины m_s :

$$\psi(x, y, z, m_s, t) = \psi(x, y, z, t) \varphi(m_s). \quad (10)$$

Величина m_s рассматривается здесь как аргумент функции φ . Так как $m_s = \pm 1/2$, то спиновое состояние электрона описывается двумя собственными функциями φ_+ и φ_- , из которых первая соответствует $m_s = +1/2$, а вторая $m_s = -1/2$. Как сказано выше, оператору s^2 соответствует одно собственное значение $3/4\hbar^2$, а оператору s_z — два собственных значения: $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$. Поэтому функции φ_+ и φ_- должны удовлетворять уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} s^2\varphi_+ &= 3/4\hbar^2\varphi_+; & s^2\varphi_- &= 3/4\hbar^2\varphi_-, \\ s_z\varphi_+ &= 1/2\hbar\varphi_+; & s_z\varphi_- &= -1/2\hbar\varphi_-. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Перейдем теперь к рассмотрению полного момента количества движения электрона. С точки зрения механической модели полный момент количества движения атома \mathbf{p}_j векторно складывается из орбитального и спинового моментов (§ 12). В соответствии с этим в квантовой механике для составляющих полного момента количества движения вводятся операторы \mathcal{P}_{jx} , \mathcal{P}_{jy} , \mathcal{P}_{jz} , определяемые равенствами:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_{jx} &= p_{Lx} + s_x, \\ \mathcal{P}_{jy} &= p_{Ly} + s_y, \\ \mathcal{P}_{jz} &= p_{Lz} + s_z. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Операторы \mathcal{P}_{j_x} , \mathcal{P}_{j_y} , \mathcal{P}_{j_z} подчиняются тем же перестановочным условиям, что и операторы p_{L_x} , p_{L_y} , p_{L_z} :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_{j_x}\mathcal{P}_{j_y} - \mathcal{P}_{j_y}\mathcal{P}_{j_x} &= -\frac{\hbar}{i}\mathcal{P}_{j_z}, \\ \mathcal{P}_{j_y}\mathcal{P}_{j_z} - \mathcal{P}_{j_z}\mathcal{P}_{j_y} &= -\frac{\hbar}{i}\mathcal{P}_{j_x}, \\ \mathcal{P}_{j_z}\mathcal{P}_{j_x} - \mathcal{P}_{j_x}\mathcal{P}_{j_z} &= -\frac{\hbar}{i}\mathcal{P}_{j_y}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

До сих пор мы вводили для моментов \mathbf{p}_l и \mathbf{p}_s операторы для их квадратов и для их составляющих вдоль координатных осей. Однако вместо трех операторов для составляющих вдоль осей, например p_{L_x} , p_{L_y} и p_{L_z} , можно ввести один векторный оператор \vec{p}_l , который будет определяться тем, что его составляющие вдоль координатных осей равны p_{L_x} , p_{L_y} и p_{L_z} . Также можно ввести векторный оператор \vec{s} . Тогда оператор квадрата полного момента \mathcal{P}_j определится условием:

$$\mathcal{P}_j^2 = (\vec{p}_l + \vec{s})^2 \quad (14)$$

или

$$\mathcal{P}_j^2 = p_l^2 + s^2 + 2(\vec{p}_l \cdot \vec{s}), \quad (14a)$$

где $(\vec{p}_l \cdot \vec{s})$ выражается через операторы составляющих соответствующих моментов вдоль осей — так же, как скалярное произведение двух векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} выражается через соответствующие составляющие вдоль осей. Таким образом, получаем

$$\mathcal{P}_j^2 = p_l^2 + s^2 + 2(p_{L_x}s_x + p_{L_y}s_y + p_{L_z}s_z). \quad (14b)$$

Оператор \mathcal{P}_j^2 коммутирует с оператором любой из проекций полного момента \mathcal{P}_{j_x} , \mathcal{P}_{j_y} , \mathcal{P}_{j_z} :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_j^2\mathcal{P}_{j_x} - \mathcal{P}_{j_x}\mathcal{P}_j^2 &= 0, \\ \mathcal{P}_j^2\mathcal{P}_{j_y} - \mathcal{P}_{j_y}\mathcal{P}_j^2 &= 0, \\ \mathcal{P}_j^2\mathcal{P}_{j_z} - \mathcal{P}_{j_z}\mathcal{P}_j^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Оператор \mathcal{P}_j^2 коммутирует также с операторами p_l^2 и s^2 :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_j^2 p_l^2 - p_l^2 \mathcal{P}_j^2 &= 0, \\ \mathcal{P}_j^2 s^2 - s^2 \mathcal{P}_j^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Это означает, что квадраты орбитального момента p_l^2 , спинового момента p_s^2 и полного момента электрона p_j^2 в атоме являются величинами одновременно определяемыми.

Возможные значения квадрата полного момента p_j^2 определяются, согласно общим положениям квантовой механики, как собственные значения уравнения:

$$\mathcal{P}_j^2(\Psi) = \lambda\Psi,$$

где Ψ — функция, описывающая состояние электрона в атоме.

Можно показать (см. [2, 3, 7], а также статью В. А. Фока [8]), что эти собственные значения равны:

$$p_j^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad (17)$$

где $j = |l + m_s|$.

Так как $m_s = \pm 1/2$, то при каждом данном l (кроме случая, когда $l = 0$) квантовое число j имеет два следующих значения: $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$. При $l = 0$ квантовое число j имеет одно возможное значение: $j = 1/2$. Как видно, j принимает полуцелые значения. Для численного значения полного момента количества движения из (17) получается: $p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$. Эти результаты совпадают с приведенными в § 12 при рассмотрении векторной модели сложения моментов.

Проекция полного момента количества движения на преимущественное направление (с которым совмещаем ось Oz) принимает следующие возможные значения:

$$p_{jz} = m_j \hbar, \quad (18)$$

где $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j$.

Приведем еще два соотношения между операторами моментов количества движения электрона. Из формулы (14а) имеем:

$$(\vec{p}_l \cdot \vec{s}) = \frac{1}{2} (\mathcal{P}_j^2 - p_l^2 - s^2).$$

Так как собственными значениями квадратов моментов p_j^2 , p_l^2 и p_s^2 соответственно являются $j(j+1)\hbar^2$, $l(l+1)\hbar^2$ и $s(s+1)\hbar^2$, то для собственных значений произведения векторных операторов $(\vec{p}_l \cdot \vec{s})$ найдем:

$$(\vec{p}_l \cdot \vec{s}) = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (19)$$

Так же находится выражение

$$(\vec{\mathcal{P}}_j \cdot \vec{s}) = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]. \quad (20)$$

Этим выражением мы воспользуемся в дальнейшем.

§ 26. Тонкая структура энергетических уровней атома водорода и сходных с ним ионов

В гл. I мы указывали, что линии водорода обладают тонкой структурой: каждая из линий состоит из нескольких очень тесно расположенных составляющих (на расстоянии сотых долей ангстрема для линий в видимой части спектра). Первая попытка объяснить эту тонкую структуру принадлежит Зоммерфельду (§ 5), который, пользуясь моделью Бора, учитывал зависимость массы электрона от скорости в соответствии с принципом относительности. Теория Зоммерфельда хорошо объясняла число и относительное расположение составляющих тонкой структуры, но находилась в противоречии с фактами, относящимися к влиянию на структуру линий внешнего магнитного поля (§ 65).

В действительности тонкая структура линий водорода и сходных с ним ионов может быть объяснена лишь при одновременном учете поправок на принцип относительности и на магнитные (спиновые) свойства электрона. Приведенная выше форма уравнения Шредингера не удовлетворяет требованиям принципа относительности. Благодаря этому она ведет к простому выражению для энергии стационарных состояний атома водорода и сходных с ним ионов:

$$W = - \frac{Rhc}{n^2} Z^2, \quad (1)$$

не объясняющему тонкой структуры линий. Возможно обобщение уравнения Шредингера, учитывающее поправки на теорию относительности. Эти поправки ведут в формуле (1) к добавочному выражению энергии:

$$\Delta W = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{l}{l+1/2} \right), \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ носит название *постоянной тонкой структуры*. Формула (2) не соответствует опыту, она дает неправильное расстояние между составляющими тонкой структуры линий. Одновременный учет поправок на теорию относительности и на магнитные свойства электрона был дан Дираком [9], которому удалось найти дифференциальное уравнение первого порядка, удовлетворяющее требованиям теории относительности. Это уравнение без введения добавочной гипотезы о наличии у электрона магнитного момента правильно описывает поведение электрона во внешнем электромагнитном поле. В частном случае, когда скорости электронов малы по сравнению со скоростью света c , уравнение Дирака переходит в уравнение Шредингера, описывающее поведение электрона во внешнем электромагнитном поле, но с дополнительными членами. Эти дополнительные члены показывают, что электрон ведет себя во внешнем магнитном поле как магнитный диполь, в согласии с гипотезой об электронном спине. В применении к атому водорода и сходных с ним ионов теория Дирака приводит к выражению для энергии стационарных состояний, которое (при пренебрежении членами с α^4 и с более высокими степенями α) имеет вид:

$$W = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (3)$$

Полумодельно формула Дирака (3) может быть обоснована следующим образом. Согласно классической электродинамике электрон, движущийся в поле ядра с зарядом $+Ze$ со скоростью v , испытывает действие магнитного поля:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} (\mathbf{E} \times \mathbf{v}), \quad (4)$$

где \mathbf{E} — напряженность электрического поля, в котором движется электрон. Замечая, что

$$\mathbf{E} = \frac{Ze}{r^3} \mathbf{r}$$

и определяя скорость v из условия, что момент количества движения электрона равен

$$m_0 (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \mathbf{p}_l,$$

перепишем формулу (4):

$$\mathbf{H} = \frac{eZ}{m_0 c} \cdot \frac{1}{r^3} \mathbf{p}_l.$$

Добавочная энергия, которую электрон с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_0$ приобретает в этом поле \mathbf{H} , такая же, как энергия магнетика с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_0$ во внешнем поле \mathbf{H} , т. е. она равна скалярному произведению векторов \mathbf{H} и $\boldsymbol{\mu}_0$:

$$\Delta W' = \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mu}_0 = \frac{eZ}{m_0 c} \cdot \frac{1}{r^3} (\mathbf{p}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_0). \quad (5)$$

Магнитный момент электрона численно равен одному магнетону Бора: $\boldsymbol{\mu}_0 = \frac{\hbar}{2c} \cdot \frac{e}{m_0}$. Введем вектор \mathbf{s} , численно равный $\hbar/2$ и направленный так,

как направлен собственный момент электрона μ_0 . Тогда

$$\mu_0 = \frac{1}{c} \cdot \frac{e}{m_0} \mathbf{s}$$

и формула (5) может быть переписана в виде

$$\Delta W' = \frac{Ze^2}{m_0^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} (\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s}).$$

Однако эта формула должна еще учитывать поправку на теорию относительности (кроме поправки, выражаемой формулой (2)). Как показал Томас [10], эта новая поправка ведет к добавочной прецессии электрона, уменьшающей энергию $\Delta W'$ вдвое. Кроме того, вместо $1/r^3$ следует взять его среднее значение по времени. Приняв во внимание эти исправления, получим

$$\Delta W' = \frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{m_0^2 c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} (\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s}). \quad (6)$$

По сказанному в § 21, квантовомеханический расчет дает для $\overline{(1/r^3)}$ следующее выражение:

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad (6a)$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$. Подставляя это значение $\overline{(1/r^3)}$ в (6) и вводя постоянную Ридберга $R = \frac{m_0 e^4}{4\pi \hbar^3 c}$ и постоянную тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c$, получим:

$$\Delta W' = \frac{2\pi R \alpha^2 c}{\hbar} \frac{Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} (\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s}). \quad (7)$$

С точки зрения квантовой механики произведение $(\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s})$ должно быть заменено произведением векторных операторов $(\vec{p}_l \cdot \vec{s})$, которым, по формуле (19) § 24, соответствуют собственные значения $\hbar^2/2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$. Следовательно, из (7) находим, что добавочная энергия $\Delta W'$ принимает значения:

$$\Delta W' = \frac{\pi R \alpha^2 \hbar c Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (7a)$$

или, вводя $\hbar = 2\pi \hbar$,

$$\Delta W' = \frac{R \alpha^2 c \hbar Z^4}{n^3} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)}. \quad (7b)$$

Полная энергия получится, если к ее значению W , вычисленному в первом приближении, прибавить поправки ΔW и $\Delta W'$.

Таким образом, окончательное выражение для энергии стационарных состояний водорода и сходных с ним ионов имеет по (1), (2) и (7b) вид:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{R \hbar c Z^2}{n^2} + \Delta W + \Delta W' = \\ &= -\frac{R \hbar c}{n^2} Z^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

Второй и третий члены, стоящие в квадратных скобках, малы по сравнению с 1 и выражают собой поправки; первая из них характеризует зависимость массы электрона от скорости согласно принципу относительности, вторая — наличие у электрона магнитного момента μ_0 (спина). В первом приближении энергия выражается членом

$$W = -\frac{R \hbar c}{n^2} Z^2$$

и объясняет возникновение отдельных серий. Поправочные члены указывают на расщепление каждого энергетического уровня на ряд тесно расположенных подуровней и объясняют тонкую структуру линий.

Подставляя в формулу (8) $s = 1/2$, $l = |j \pm 1/2|$, получим для обоих знаков \pm одну и ту же формулу:

$$W = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (8a)$$

которая совпадает с формулой Дирака (3).

В формулу (8a) не входит l , откуда следует, что уровни с одинаковыми n и j совпадают друг с другом.

§ 27. Тонкая структура линий водорода и ионизованного гелия

Рассмотрим теперь к какому расщеплению спектральных линий ведет расщепление энергетических уровней.

Самый глубокий уровень водорода и сходных с ним ионов имеет по схеме 2, стр. 63, $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ и, таким образом, является простым; ему может быть приписан символ $1^2S_{1/2}$. При $n = 2$ уровень распадается на три: $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$; по формуле (8a) уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$, как имеющие одинаковые n и j , совпадают. Уровень $2^2P_{3/2}$ лежит выше уровня $2^2P_{1/2}$ на величину

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z^4}{16} = 0,3645 Z^4 \text{ см}^{-1}.$$

По общим правилам квантовой механики возможны, как было указано, только такие переходы между уровнями, которые удовлетворяют двум правилам отбора:

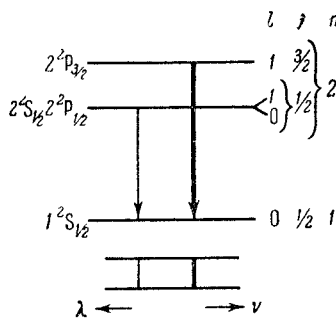
$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

(кроме $j_2 = 0 \rightarrow j_1 = 0$).

Таким образом, головные линии лаймановской серии

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Рис. 60. Возникновение тонкой структуры линии L_α водорода и сходных с ним ионов.



водорода и сходных с ним ионов (рис. 60) должны состоять из двух составляющих, отстоящих друг от друга на расстояниях $\Delta\nu$, приводимых в табл. 25.

В длинах волн $\Delta\lambda$ эти расстояния будут для всего ряда одни и те же, так как

$$\Delta\lambda = -\frac{10^8}{\nu^2} \Delta\nu.$$

Подставляя сюда вместо $\Delta\nu$ его значение по (9) и принимая во внимание, что $\nu = \frac{3}{4} RZ^2$, получим:

$$\Delta\lambda = \frac{16 \cdot 10^8}{9R^2} \cdot 0,365 = 0,0053 \text{ \AA}.$$

Теория (подробнее см. гл. VI) позволяет также определить отношение интенсивностей обеих составляющих дублетов; оно равно 1 : 2. причем интен-

Таблица 25

Ширина расщепления линий лаймановской серии

Z	Атом или ион	$\Delta\nu$, см ⁻¹
1	H I	0,365
2	He II	5,84
3	Li III	29,6
4	Be IV	93,4

сивнее компоненты с меньшей длиной волны. Для разрешения этого дублета требуется для H I разрешающая сила, приблизительно равная 250 000, а для He IV всего около 15 000. Однако практически до сих пор достигнутая разрешающая сила в крайней ультрафиолетовой части столь незначительна, что эти дублеты для линий лаймановских серий остаются не наблюдаемыми.

Трехквантовый уровень ($n=3$) распадается на пять уровней $3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$, $3^2D_{3/2}$, $3^2D_{5/2}$; по формуле (8a) § 26 уровень $3^2S_{1/2}$ совпадает с уровнем $3^2P_{1/2}$, а уровень $3^2P_{3/2}$ — с уровнем $3^2D_{3/2}$. Таким образом, энергетически различными являются три уровня; расстояния между ними по указанной формуле соответственно равны:

$$\Delta\nu_1 = \frac{R\alpha^2}{27 \cdot 2} Z^4 = 0,1080Z^4 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta\nu_2 = \frac{R\alpha^2}{27 \cdot 6} Z^4 = 0,0360Z^4 \text{ см}^{-1}.$$

При переходе с трехквантового на двухквантовый уровень в силу правил отбора возникает пять различных компонент (рис. 61). В случае водорода это будет линия H_α ; ее структура изображена в нижней части рис. 61, а в большем масштабе и с нанесением расстояний в см^{-1} и интенсивностей — на рис. 62; при этом интенсивность компоненты I_b произвольно положена равной единице.

Четырехквантовый уровень ($n=4$) распадается на семь уровней: $4^2S_{1/2}$, $4^2P_{1/2}$, $4^2P_{3/2}$, $4^2D_{3/2}$, $4^2D_{5/2}$, $4^2F_{3/2}$, $4^2F_{7/2}$; по формуле (8a) § 26 уровень $4^2S_{1/2}$ совпадает с уровнем $4^2P_{1/2}$, $4^2P_{3/2}$ — с $4^2D_{3/2}$ и $4^2D_{5/2}$ — с $4^2F_{3/2}$. Таким образом, энергетически различными являются четыре уровня, расстояния между которыми соответственно равны:

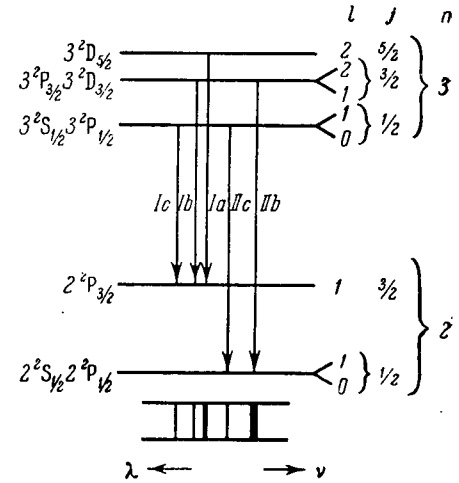


Рис. 61. Возникновение структуры линии $n_3=3 \rightarrow n_2=2$ водорода и сходных с ним ионов.

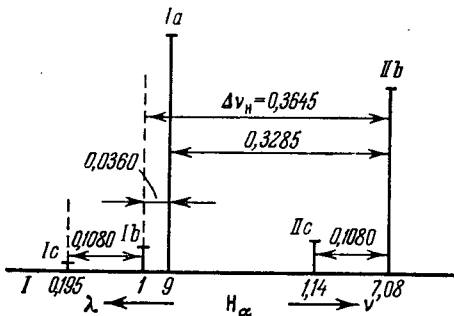


Рис. 62. Структура линии H_α водорода.

$$\Delta\nu_1 = \frac{R\alpha^2}{64 \cdot 2} Z^4 = 0,0456Z^4 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta\nu_2 = \frac{R\alpha^2}{64 \cdot 6} Z^4 = 0,0152Z^4 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta\nu_3 = \frac{R\alpha^2}{64 \cdot 12} Z^4 = 0,0076Z^4 \text{ см}^{-1}.$$

Аналогично может быть показано, что пятиквантовый уровень распадается на пять энергетически различных уровней и т. д.

Атом водорода при переходе с уровней с $n=4,5, \dots$ на двухквантовый уровень испускает 2-ю, 3-ю, ... линии бальмеровской серии H_β, H_γ и т. д. Теоретическая структура этих линий представлена на рис. 63. Структуру линий водорода можно наблюдать лишь с помощью приборов высокой разрешающей силы, в противном случае компоненты линий бальмеровской серии водорода, так же как и лаймановской, остаются не разрешенными.

Измеряемая при этом длина волны относится к центру тяжести компонент, который оказывается несколько сдвинутым относительно положения, определяемого формулой Бальмера, причем сдвиг для последовательных линий серии различен. Центр тяжести всех компонент линии может быть вычислен по теоретическим данным об их положении и интенсивностях. По вычислениям Пенни [11] частоты центра тяжести линий лаймановской серии (в общем случае произвольного Z) с достаточной точностью даются формулой

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) + R\alpha^2 Z^4 \left(\frac{1}{4} - \frac{2}{3n^2} - \frac{3}{4n^4} \right),$$

а в бальмеровской серии формулой

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) + R\alpha^2 Z^4 \left(\frac{137n^4 - 384n^2 + 240}{192(5n^2 - 4)(3n^2 - 4)} - \frac{109n^4 - 284n^2 + 160}{15n^2(5n^2 - 4)(3n^2 - 4)} + \frac{3}{4n^4} \right).$$

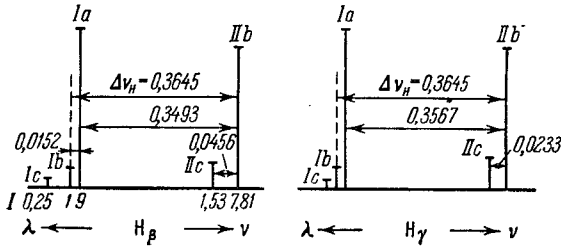


Рис. 63. Структура линий H_β и H_γ водорода.

Полученные по этим формулам значения ν и λ центров тяжести линий лаймановской и бальмеровской серий H I и He II, отнесенных к пустоте, приведены в табл. 26.

Таблица 26

Частоты и длины линий H I и He II*)

Атом или ион	Серия Лаймана		Серия Бальмера	
	ν_ν	λ_ν	ν_ν	λ_ν
H I	82259,57	1215,664	15233,232	6562,785
	97492,71	1025,718	20564,819	4861,319
	102824,31	972,533	23032,584	4340,459
	—	—	24373,097	4101,731
	—	—	25181,386	3970,068
	—	—	25705,995	3889,045
He II	329187,1	303,779	60960,24	1640,413
	390146,0	256,314	82295,62	1215,131
	411481,6	243,024	92170,88	1084,941
	—	—	97535,22	1025,271
	—	—	100769,75	992,361
	—	—	102869,07	972,109

*) При вычислении таблицы Пенни пользовался значениями ридберговских постоянных, равными $R_H = 109677,76 \text{ см}^{-1}$ и $R_{He} = 109722,40 \text{ см}^{-1}$. Эти значения несколько отличаются от принимаемых в настоящее время $R_H = 109677,58 \text{ см}^{-1}$ и $R_{He} = 109722,26 \text{ см}^{-1}$. Однако переход к этим новым значениям ридберговских постоянных изменит числа, приведенные в табл. 26, лишь в седьмых значащих цифрах.

Тонкая структура линий бальмеровской серии водорода подвергалась многократным исследованиям. Экспериментальные трудности обусловлены тем, что благодаря малому атомному весу водорода линии обнаруживают сильное доплеровское расширение (§ 84). Линии H_α , H_β и т. д. удается разрешить лишь на две расширенные составляющие, что соответствует расщеплению нижнего двухквантового уровня на два подуровня. Более тонкие детали структуры линии, происходящие от расщепления верхних уровней, остаются

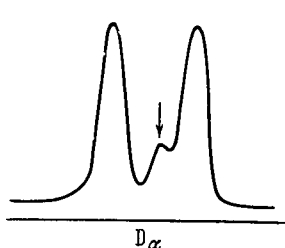


Рис. 64. Микрофотометрическая кривая для линии D_α .

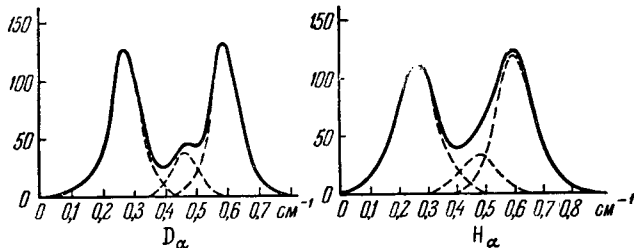


Рис. 65. Разложение микрофотометрических кривых для линий D_α и H_α .

не разрешенными. Например, для линии H_α три составляющих Ia , Ib , и Ic (см. рис. 62) сливаются друг с другом. Так же сливаются составляющие IIb и IIc .

Долгое время оставался спорным вопрос о том, соответствует ли расстояние между наблюдаемыми составляющими теоретическому или оно несколько отлжно от него. Ответ удалось получить лишь после того, как стало возможным применение тяжелого изотопа водорода (дейтерия, D^2), линии которого приблизительно в 1,4 раза уже линий обычного водорода [12-19].

Весьма тщательные измерения, произведенные Виллиамсом с помощью эталона Фабри и Перо и источника света, охлаждаемого жидким воздухом, окончательно установили наличие некоторого расхождения между экспериментальными данными и выводами из теории Дирака. На микрофотометрической кривой (рис. 64), полученной для линии D_α при ее фотографировании с помощью эталона Фабри и Перо толщиной 5 мм, видна частично разрешенная третья составляющая (отмечена стрелкой).

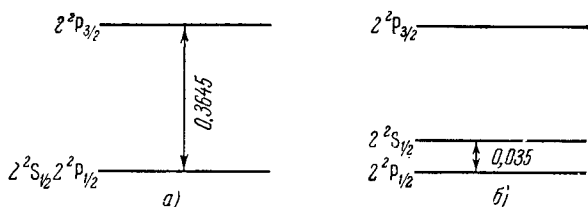


Рис. 66. Расщепление двухквантового уровня водорода: а) по теории Дирака; б) по экспериментальным данным.

Она соответствует теоретической составляющей IIc . На такой же микрофотограмме для H_α наблюдается лишь некоторая асимметрия соответствующего максимума. На рис. 65 приведено разложение экспериментальных микрофотометрических кривых для D_α и H_α на три составляющие. Расстояние между составляющими IIb и Ia (см. рис. 62), измеренное в результате такого разложения кривых, оказалось равным 0,319 $см^{-1}$ для H_α и 0, 321 $см^{-1}$ для D_α . Теоретически это расстояние для обоих изотопов должно равняться 0,328 $см^{-1}$. Расстояние между составляющими IIb и IIc оказалось равным 0,130 $см^{-1}$, вместо теоретически ожидаемого 0,108 $см^{-1}$. По более поздним измерениям Куна и Сериса для D_α расстояние между компонентами IIb и IIc равно 0,133 $см^{-1}$. Эти расхождения могут быть объяснены, если допустить, что уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$,

которые по формуле Дирака должны совпадать между собой, в действительности раздвинуты. Уровень $2^2S_{1/2}$ сдвинут относительно уровня $2^2P_{1/2}$ и лежит приблизительно на $0,035 \text{ с.м}^{-1}$ выше него (рис. 66). Уровень $1^2S_{1/2}$ водорода тоже несколько сдвинут относительно того положения, которое он

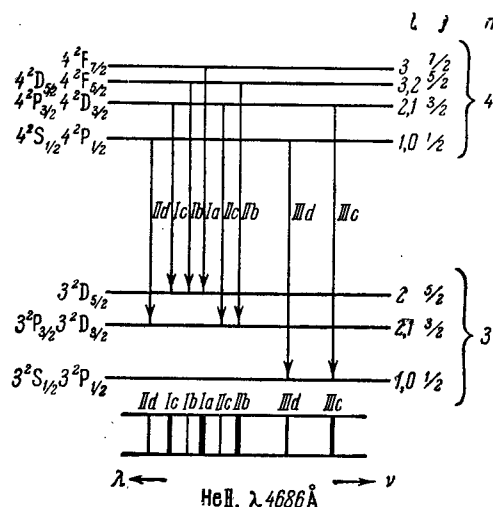


Рис. 67. Структура линии He II, $\lambda 4686 \text{ \AA}$, в соответствии с теорией Дирака.

$\lambda 18751 \text{ \AA}$. Расстояния между компонентами, выраженные в длинах волн, будут для обеих линий одни и те же (см. стр. 126), длина же волны для H I в четыре раза больше, чем для He II. Таким образом, в случае водорода потребуется в 4 раза бóльшая разрешающая сила, чем для гелия. Кроме того, у гелия линии благодаря большему атомному весу дают меньшее доплеровское расширение.

Из линий He II еще в 1916 г. Пашеном была тщательно экспериментально исследована линия $\lambda 4686 \text{ \AA}$. Впоследствии изучению структуры этой линии было посвящено весьма большое число работ [28–31] и выяснено, что как и в случае водорода $2^2S_{1/2}$ -термы несколько сдвинуты относительно термов $2^2P_{1/2}$. На рис. 67 и 68 даны схемы уровней и структура линий He II, $\lambda 4686 \text{ \AA}$ в соответствии с теорией Дирака и с учетом сдвига уровней $3^2S_{1/2}$ и $4^2S_{1/2}$ относительно уровней $3^2P_{1/2}$ и $4^2P_{1/2}$.

В результате этих сдвигов компоненты III d, III c и II d должны расщепиться. Сериеусу, который работал с источником света, охлаждаемым жидким воздухом, и с двойным эталоном Фабри и Перо, удалось разрешить компоненты III d и III c [32]. Всего им измерено положение 8 компонент (рис. 69), из которых 1-я представляет собой нало-

отноительно того положения, которое он должен был бы занимать по теории Дирака. По спектроскопическим измерениям Герцберга этот сдвиг равен $0,26 \pm 0,04 \text{ с.м}^{-1}$ [20–25]. Сдвиг между уровнями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ непосредственно обнаружен и измерен Лэмбом и Ризерфордом радиоспектроскопическим методом [26, 27]. Подробнее об этом сдвиге сказано в § 32 и 97.

Более выгодный случай с экспериментальной точки зрения представляет ионизованный гелий (He II), так как при исследовании аналогичных линий в случае He II требуется меньшая разрешающая сила. Например, при переходе с четырехквантового на трехквантовый уровень мы имеем для He II линию $\lambda 4686 \text{ \AA}$, а для H I — инфракрасную линию

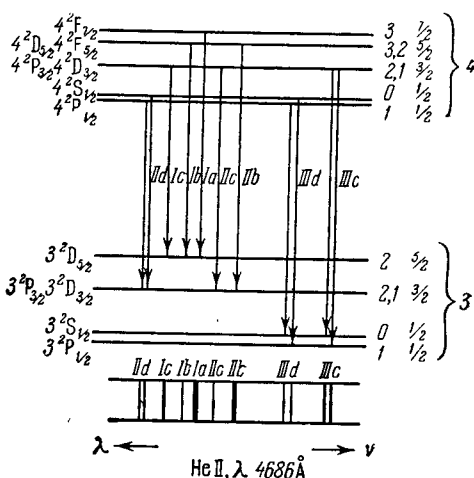


Рис. 68. Структура линии He II, $\lambda 4686 \text{ \AA}$, при учете сдвига $2^2S_{1/2}$ -термов.

жение компонент Ia и Ib ; 2-я — компоненту IIb ; 3-я и 4-я — компоненту $III d$ (разрешенную на две из-за сдвига уровня $3^2S_{1/2}$); $5a$ и $5b$ — компоненту $III c$ (также разрешенную на две из-за сдвига уровня $3^2S_{1/2}$); 6-я — налагающиеся друг на друга компоненты Ic и $II d$; 7-я — компоненту $II c$. Сдвиг уровня $3^2S_{1/2}$ равен $0,140 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ и уровня $4^2S_{1/2}$ — $0,056 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$.

Обнаружен также небольшой сдвиг уровня $4^2P_{1/2}$ (на $0,011 \text{ см}^{-1}$), не объяснимый теорией. Причиной ошибок может быть наложение на изучаемую линию линий молекулярных спектров H_2 и He_2 , а также сдвиг компонент, вызванный эффектом Штарка, в результате наличия молекулярного поля в разрядной трубке.

Структура линии гелия $He II$,

$\lambda 1640 \text{ \AA}$, аналогичной линиям H_α и D_α , была впервые изучена В. М. Чулановским [33], который отчасти разрешил структуру и обнаружил некоторое расхождение между наблюдаемым и теоретическим положением составляющих. В более поздних работах [34, 35] удалось надежнее разрешить эту линию на три составляющие с расстояниями между ними, равными $5,16 \text{ см}^{-1}$ и $3,18 \text{ см}^{-1}$. По формуле Дирака эти расстояния должны равняться $5,314 \text{ см}^{-1}$ и $3,586 \text{ см}^{-1}$. Расхождение, как и в случае водорода, объясняется сдвигом уровня $2^2S_{1/2}$ относительно уровня $2^2P_{1/2}$; величина этого сдвига равна $0,44 \text{ см}^{-1}$. Сдвиги уровней $2^2S_{1/2}$ относительно уровней $2^2P_{1/2}$ для $He II$, так же как и для водорода, находят объяснение в современной квантовой электродинамике (§ 32).

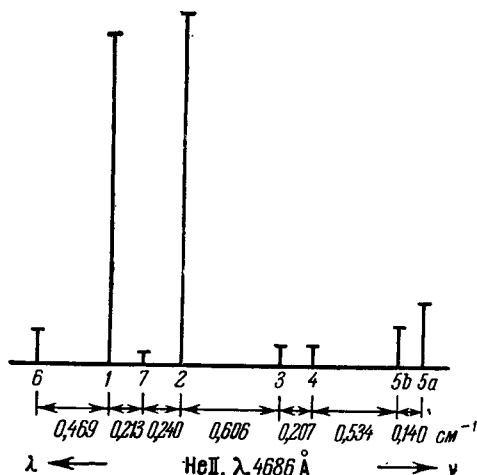


Рис. 69. Экспериментально найденное положение компонент линии $He II$, $\lambda 4686 \text{ \AA}$.

§ 28. Спектры щелочных металлов и сходных с ними ионов

Как было показано в § 9, в атомах щелочных металлов и в сходных с ними ионах один валентный электрон движется вокруг атомного остова, обладающего сферической симметрией. Для нейтрального атома заряд остова равен $+e$, а для ионов равен $+Z_a e$, где $Z_a = 2, 3, 4, \dots$ соответственно для однократной, двукратной и т. д. ионизации. Для случая, когда орбита валентного электрона всеми своими частями лежит вне атомного остова, последний лишь поляризуется под влиянием валентного электрона. Это приводит к искажению поля атомного остова, что в свою очередь ведет к тому, что уровни с одинаковыми n , но разными l , которые совпадают у водорода, у щелочных металлов оказываются раздвинутыми (дублетную структуру уровней пока не рассматриваем). Энергия стационарных состояний атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов, в соответствии с эмпирической формулой Ридберга, может быть записана в виде

$$W = - \frac{RhcZ_a^2}{(n + \alpha)^2},$$

где α — поправка, зависящая от квантового числа l .

В квантовой механике указанная модель атома щелочного металла и сходных с ним ионов сохраняется для состояний с не слишком малыми l . В соответствии с этим энергии стационарных состояний могут быть найдены с помощью уравнения Шредингера (4) § 18, в котором лишь потенциальная энергия U будет иметь другое значение, чем для атома водорода. Считая, что поле поляризованного атомного остова можно представить как поле точечного заряда с наложенным на него полем диполя, приближенно получим, что

$$U = -\frac{Z_a e^2}{r} - C_1 \frac{Z_a e^2}{r^2},$$

где C_1 — постоянная, характеризующая величину дипольного момента атомного остова. При таком значении U уравнение Шредингера в полярных координатах примет вид:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Z_a e^2}{r} + C_1 \frac{Z_a e^2}{r^2} \right) \psi = 0 \quad (2)$$

— вместо уравнения (2) § 20 для водорода и сходных с ним ионов. Решение снова ищем в виде произведения двух функций, из которых одна зависит лишь от радиуса-вектора r , а другая — от углов ϑ и φ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi).$$

Тогда уравнение (2) разделяется на два:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[W r^2 + Z_a e^2 r + C_1 Z_a e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} l(l+1) \right] R = 0, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) совпадает с уравнением (4) § 20 при $\lambda = l(l+1)$, поэтому для функции $Y(\vartheta, \varphi)$ получается то же решение, что и в случае водородной задачи. Уравнение (3) совпадает с уравнением (3) § 20, если положить

$$\lambda = l(l+1) - C_1 \frac{2m_0}{\hbar^2} Z_a e^2. \quad (5)$$

При решении уравнения (3) § 20 мы полагали $\lambda = l(l+1)$. Теперь, очевидно, мы получим для уравнения (3) настоящего параграфа формально то же решение, что и для водородной задачи, если положим $\lambda = l'(l'+1)$, где l' — некоторая новая величина, определяемая, согласно (5), равенством

$$l'(l'+1) = l(l+1) - C_1 \frac{2m_0}{\hbar^2} Z_a e^2. \quad (6)$$

Решая уравнение (6) относительно l' и выбирая в решении перед корнем один положительный знак, найдем

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - C_1 \frac{8m_0 Z_a e^2}{\hbar^2}}$$

или, считая величину C_1 малой, приближенно:

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[(2l + 1) - C_1 \frac{4m_0 Z_a e^2}{\hbar^2 (2l + 1)} \right]$$

или

$$l' = l - C_1 \frac{m_0 e^2 Z_a}{\hbar^2 (l + 1/2)}. \quad (7)$$

Таким образом, для энергии W получаются те же значения, что и в водородной задаче (формула (14) § 20), с заменой квантового числа l на число l' и Z на Z_a :

$$W = -\frac{m_0 e^4 Z_a^2}{2\hbar^2 (n' + l' + 1)^2}. \quad (8)$$

В формуле (8) вместо главного числа $n = n' + l + 1$ стоит число $n^* = n' + l' + 1$ (эффективное квантовое число), которое не является уже целым числом, так как l' , определяемое равенством (7), вообще говоря, число не целое. Воспользовавшись значением l' по (7), получим для эффективного квантового числа n^* следующее выражение:

$$n^* = n - C_1 \frac{m_0 e^2 Z_a}{\hbar^2 (l + 1/2)}.$$

Вводя в формулу (8) это значение n^* , а также постоянную Ридберга R , найдем

$$W = -\frac{RhcZ_a^2}{(n - \Delta)^2}, \quad (9)$$

где

$$\Delta = C_1 \frac{m_0 e^2 Z_a}{\hbar^2 (l + 1/2)}. \quad (10)$$

Сравнивая выражение для энергии (9) с эмпирическим выражением (1) видим, что они совпадают, если положить $\Delta = -\alpha$. Таким образом, оправдывается ридберговский вид для термов атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов. Поскольку Δ зависит от l , уровни с одинаковыми n , но разными l , совпадающие у водорода, оказываются у щелочных металлов и сходных с ними ионов, в соответствии с опытом, раздвинутыми. Величина Δ носит название *квантового дефекта*.

Для состояний с малыми значениями l , как было указано в § 9, с модельной точки зрения валентный электрон движется по орбите, проникающей внутрь атомного остова. В соответствии с этим возмущение сильно возрастает, и квантовый дефект принимает большие значения. В квантовой механике, где модельное представление об орбитах теряет смысл, все же сохраняется в силе вывод о том, что возмущение для состояний с малыми l больше, чем для состояний с большими l при том же значении n .

Таким образом, у щелочных металлов и сходных с ними ионов каждому главному квантовому числу n соответствует столько различных энергетических состояний (а следовательно, и столько термов), сколько различных значений принимает квантовое число l . Кроме того, все термы, кроме S-термов, — двойные из-за спинowego взаимодействия, о чем будет подробно сказано в следующем параграфе. Для самого глубокого S-терма главное квантовое число n принимает значение тем большее, чем тяжелее щелочной

металл. В схеме 4 приведены символы возможных состояний атома лития и сходных с ним ионов (Li I, Be II, B III, ...):

Схема 4

Состояния Li I и сходных с ним ионов

Состояния электрона	Термы
2s 2p	$^2S_{1/2}$ $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$
3s 3p 3d	$^2S_{1/2}$ $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$
4s 4p 4d 4f	$^2S_{1/2}$ $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$ $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$

С увеличением атомного веса щелочного металла возрастает главное квантовое число n наиболее глубокого S-терма и возрастает для него величина квантового дефекта Δ . Вместе с тем снижается ионизационный потенциал, и весь спектр смещается в сторону больших длин волн. В табл. 27 приведены для щелочных металлов значения главных квантовых чисел n наиболее глубоких S-термов, значения для них квантовых дефектов Δ , длины волн головного дублета главной серии $ns^2S_{1/2} - np^2P_{1/2, 3/2}$ и ионизационные потенциалы.

Таблица 27

Спектральные характеристики нейтральных атомов щелочных металлов

Элемент	n	Δ	λ , Å	V_p , в
Li I	2	0,41	6708	5,37
Na I	3	1,37	5890/96	5,12
K I	4	2,23	7665/99	4,32
Rb I	5	3,20	7800/948	4,16
Cs I	6	4,13	8521/944	3,88
Fr I	7	—	—	(3,50)

Таблица 28

Значения квантового дефекта Δ для S-термов Na I

Терм	Численное значение терма, см ⁻¹	Δ
3s $^2S_{1/2}$	41 449	1,373
4s $^2S_{1/2}$	15 709	1,357
5s $^2S_{1/2}$	8 248	1,352
6s $^2S_{1/2}$	5 077	1,351
7s $^2S_{1/2}$	3 434	1,350
8s $^2S_{1/2}$	2 480	1,350

Для данного элемента и данного l квантовый дефект Δ не остается вполне постоянным, но несколько меняется с возрастанием главного квантового числа n . В табл. 28 приведены значения первых шести S-термов Na I и квантовых дефектов для них.

Как видно, вначале величина квантового дефекта несколько убывает с увеличением n , а затем практически остается постоянной. В соот-

ветствии с эмпирической формулой (56) § 1, значения Δ можно представить с хорошей степенью точности в следующем виде:

$$-\Delta = \alpha + \frac{\beta}{n^2},$$

где α и β — постоянные, не зависящие от n . При данном n с возрастанием l квантовые дефекты быстро убывают. Таким образом, в ряде термов S, P, D, F квантовые дефекты наибольшие для S-термов и наименьшие для F-термов, о чем уже говорилось в § 9. Для F-термов квантовые дефекты близки к нулю. Значения величины Δ приведены на рис. 70 и 71. Как видно из рис. 71, для S-термов квантовый дефект сильно падает при переходе от нейтрального атома лития к многократно ионизованным ионам [36].

Вместо того чтобы учитывать возмущающее действие атомного остова на валентный электрон с помощью квантового дефекта Δ , его можно учитывать поправкой экранирования a (см. § 10), представляя энергию в виде

$$W = \frac{Rhc(Z-a)^2}{n^2},$$

где Z — зарядовый номер рассматриваемого атома или иона. Такое выражение для энергии оправдывается тем, что для изоэлектронного ряда атомов

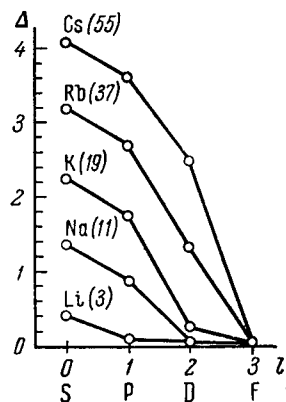


Рис. 70. Квантовые дефекты Δ для атомов щелочных металлов в зависимости от Z и l .

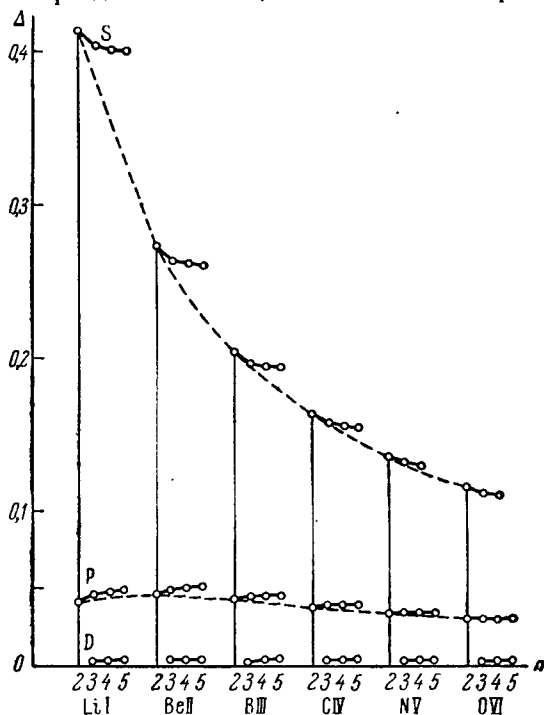


Рис. 71. Квантовые дефекты Δ для атома лития и сходных с ним ионов.

и ионов поправка a остается для одинаковых термов приблизительно постоянной. В табл. 29 приведены значения поправки a для наиболее глубоких

S-состояний натрия и сходных с ним ионов. Как видно, постоянство сохраняется не очень точно, но и того постоянства, которое имеет место, вполне достаточно для выяснения общих закономерностей изменения спектров при переходе от нейтральных атомов к сходным с ним ионам, о которых шла речь в § 10. Кроме того, как видно из рис. 72, значения a меняются плавно с Z .

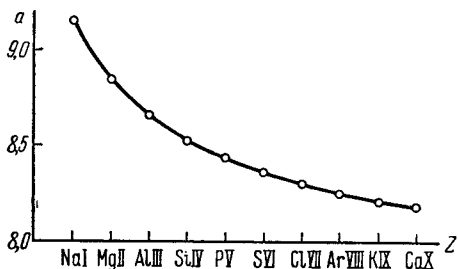


Рис. 72. Поправка экранирования a для атома натрия и сходных с ним ионов.

Приближенные методы квантовой механики (§ 42—45) позволяют с большой степенью точности рассчитывать волновые функции и энергии стационарных состояний атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов. Однако эти методы отличаются громоздкостью и для каждого частного случая вычисления должны производиться особо.

§ 29. Дублетная структура в спектрах щелочных металлов

Как было указано в § 12, все термы атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов, кроме S-термов, — двойные. Переходы между термами подчиняются правилу отбора, по которому квантовое число J может либо меняться на единицу, либо оставаться неизменным (кроме случая, когда и начальное и конечное значение $J=0$). Это ведет к тому, что линии главной и 2-й побочной серий — двойные, а линии остальных серий (1-я побочная, серия Бергмана и т. д.) образуют более сложные группы из трех линий. Обозначая через n_1 главное квантовое число наиболее глубокого 2P_J -уровня атома щелочного металла или сходного с ним иона ($n_1=2$ для лития, $n_1=3$ для натрия и т. д.) и через n — главное квантовое число 2D_J -термов, получим следующую схему структуры линий 1-й побочной (диффузной) серии:

$$n_1 {}^2P_{1/2} - n {}^2D_{3/2}, \quad n_1 {}^2P_{3/2} - n {}^2D_{3/2}, \quad n_1 {}^2P_{3/2} - n {}^2D_{5/2}.$$

Интенсивности этих линий относятся как 5 : 1 : 9. Терм $n {}^2D_{3/2}$ иногда лежит глубже, иногда выше терма $n {}^2D_{5/2}$; в первом случае говорят о *нормальном* порядке уровней $n {}^2D_J$, во втором — об *обращенном* (рис. 73а, б).

Так как для всех щелочных металлов разность $\Delta {}^2D_J = n {}^2D_{3/2} - n {}^2D_{5/2}$ значительно меньше, чем разность $\Delta {}^2P_J = n_1 {}^2P_{1/2} - n_1 {}^2P_{3/2}$, то линия $n_1 {}^2P_{3/2} - n {}^2D_{3/2}$ выглядит слабым „спутником“ около яркой линии $n_1 {}^2P_{3/2} - n {}^2D_{5/2}$. При нормальном порядке термов $n {}^2D_J$ этот спутник расположен с красной стороны от яркой линии $n_1 {}^2P_{3/2} - n {}^2D_{3/2}$, при обращенном — с фиолетовой. В первом случае расстояние между яркими линиями

Таблица 29

Значения наиболее глубоких S-термов и поправок экранирования a для Na I, Mg II, Al III, ...

Z	Атом или ион	Терм $3s {}^2S_{1/2}$, с.м. ⁻¹	a
11	Na I	41 449	9,156
12	Mg II	121 267	8,846
13	Al III	229 454	8,662
14	Si IV	364 098	8,535
15	P V	524 491	8,441
16	S VI	710 194	8,368
17	Cl VII	921 902	8,305
18	Ar VIII	1 157 400	8,257
19	K IX	1 419 425	8,211
20	Ca X	1 704 660	8,176

$n_1^2P_{3/2} - n^2D_{5/2}$ и $n_1^2P_{1/2} - n^2D_{3/2}$ меньше разности $\Delta^2P_J = n_1^2P_{1/2} - n_1^2P_{3/2}$, а во втором больше. В обоих случаях с разностью Δ^2P_J совпадает расстояние между линией $n_1^2P_{1/2} - n^2D_{3/2}$ и спутником $n_1^2P_{3/2} - n^2D_{5/2}$.

Еще раз отметим, что на примере линий диффузной серии, которые состоят из трех компонент, видно, что название „дублетный спектр“ дается на основании дублетного характера термов, а не линий, которые образуют, вообще говоря, более сложные группы.

Совершенно аналогично линии бергмановской серии $n_1^2D_J - n^2F_J$ возникают при переходе между двойными термами и снова образуют группы из трех линий:

$$\begin{aligned} n_1^2D_{3/2} - n^2F_{5/2}, \\ n_1^2D_{5/2} - n^2F_{7/2}, \\ n_1^2D_{5/2} - n^2F_{7/2}, \end{aligned}$$

с отношением интенсивностей 14 : 1 : 20. Здесь n_1 — главное квантовое число наиболее глубокого 2D_J -терма (3 для LiI, NaI, KI, 4 для RbI и т. д.).

Термы n^2F_J также обнаруживают и нормальный и обращенный порядок, так что, вообще говоря, здесь возможны четыре различных типа относительного расположения термов (рис. 74). Разность $\Delta^2F_J = n^2F_{5/2} - n^2F_{7/2}$ для щелочных металлов и сходных с ними ионов много меньше разности $\Delta^2D_J = n_1^2D_{5/2} - n_1^2D_{3/2}$, так что линия $n_1^2D_{5/2} - n^2F_{5/2}$ снова выглядит слабым спутником около яркой линии $n_1^2D_{5/2} - n^2F_{7/2}$.

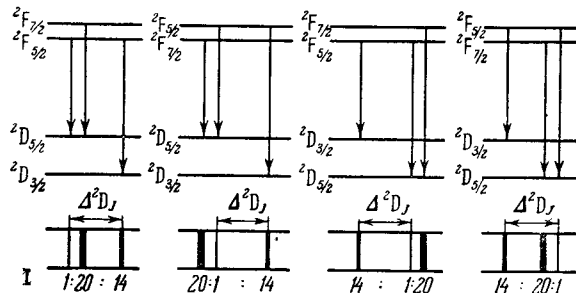


Рис. 74. Возникновение линий бергмановской серии при нормальном и обращенном порядке 2D_J - и 2F_J -термов.

в § 10, наиболее глубокие состояния валентного электрона цезия имеют следующие квантовые числа: $n = 6$ для состояний s и p, $n = 5$ для состояний d и $n = 4$ для состояний f. Для однозначности мы будем выписывать перед символами термов символы состояний валентного электрона, например писать $6s^2S_{1/2}$, $6p^2P_{1/2}$ и т. д.

Нормальный терм

$$6s^2S_{1/2} = 31406,70 \text{ см}^{-1}.$$

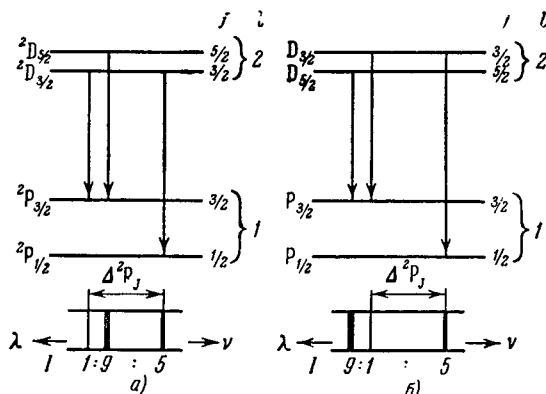


Рис. 73. Возникновение линий диффузной серии при нормальном (а) и обращенном (б) порядке 2D_J -термов.

Дублетное расщепление термов в ряде щелочных металлов тем больше, чем больше атомный вес щелочного металла. В изоэлектронном ряду (например, Li I, Be II, B III ...) оно тем больше, чем больше степень ионизации.

В качестве характерного элемента с дублетной структурой термов может быть рассмотрен цезий (рис. 75). Как было сказано

Ему соответствует ионизационный потенциал цезия

$$V_i = 3,877 \text{ в.}$$

Резонансный дублет лежит в инфракрасной части; длины волн его составляющих равны:

$$\lambda = 8521,10 \text{ \AA.}$$

$$\lambda = 8943,50 \text{ \AA.}$$

Им соответствуют потенциалы возбуждения

$$V_i = 1,448 \text{ в.}$$

$$V_i = 1,380 \text{ в.}$$

Линии 1-й побочной (диффузной) серии цезия образуют группы из трех хорошо разрешенных компонент. Порядок уровней nd^2D_J — нормальный. Группы линий 1-й побочной серии отчасти перекрывают дублеты 2-й побочной серии, так что спектр Cs I теряет характерный вид дублетного спектра;

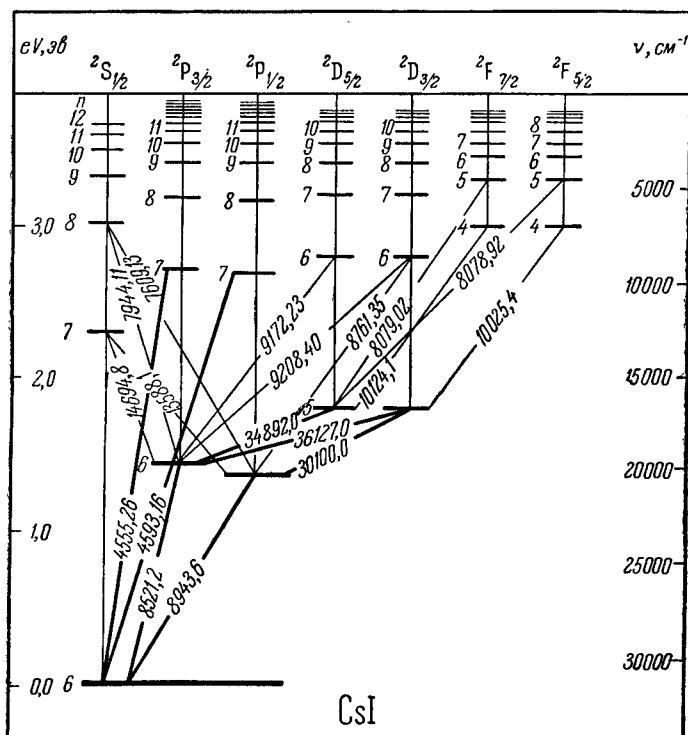


Рис. 75. Схема уровней цезия, Cs I.

так, например, линия 2-й побочной серии $\lambda 6034,5 \text{ \AA}$ попадает между линиями 1-й побочной серии $\lambda 6010,3$ и $\lambda 6213,0 \text{ \AA}$. Линии бергмановской серии снова составляют группы из трех линий. Порядок термов nf^2F_J — обращенный.

Кроме термов nf^2F_J , у Cs I известны еще более высокие термы, соответствующие $l=4$ и 5. Согласно общей сериальной символике, они могут быть обозначены как $5g^2G_J$, $6g^2G_J$ и $6h^2H_J$. Численные значения двух последних термов — 3059 и 3049 см^{-1} — весьма близко совпадают со значением водородного терма $R/6^2 = 3048 \text{ см}^{-1}$. Их комбинации с более глубокими

термами ведут к испусканию далеких инфракрасных линий, длины волн которых приводились в табл. 9. В инфракрасной части спектр CsI обладает еще рядом линий, которые представляют собой комбинации термов $7s^2S_{1/2}$, $7p^2P_J$, $8s^2S_{1/2}$ и т. д. с более высокими термами. Наконец, в спектре CsI наблюдается серия линий $6s^2S_{1/2} - nd^2D_J$, которая запрещена по принципу отбора, так как ей соответствует изменение квантового числа l на 2 единицы. Тем не менее, линии этой серии наблюдаются как в испускании, так и в поглощении и представляют собою, в согласии с сериальной схемой, дублеты, расстояния между компонентами которых убывают с n и равны разностям между соответствующими термами n^2D_J .

Спектр RbI построен совершенно аналогично спектру CsI, только все дублетные разности термов несколько уже, чем у цезия. Порядок термов nd^2D_J и термов nf^2F_J — обращенный. Наконец, в спектре рубидия, так же как и в спектре цезия имеется серия запрещенных линий $5s^2S_{1/2} - nd^2D_J$.

У калия разности между термами nd^2D_J настолько малы, что могут быть разрешены лишь с помощью приборов с большой разрешающей силой; порядок термов nd^2D_J при этом оказывается обращенным. Термы nf^2F_J — не разрешены. У натрия же расщепление термов nd^2D_J настолько мало, что они смогли быть разрешены лишь при употреблении в качестве источника света атомного пучка, возбужденного электронами, о чем было уже сказано в § 12. Расщепление термов NaI, $3d^2D_J$ равно $0,0494 \text{ см}^{-1}$, а термов $4d^2D_J$, — $0,03446 \text{ см}^{-1}$; в обоих случаях порядок термов обращенный. Термы nf^2F_J натрия остаются не разрешенными. При наблюдении спектра натрия с помощью прибора обычной разрешающей силы, его линии представляются состоящими из двух сравнительно тесно расположенных компонент, откуда исторически и возникло название дублетных спектров. У самого легкого из щелочных металлов — лития разности между термами np^2P_J настолько незначительны, что требуют для своего обнаружения прибора с большой разрешающей силой. У калия, натрия и лития, так же как и у рубидия и цезия, наблюдаются запрещенные линии $n_1s^2S_{1/2} - nd^2D_{3/2}$. Благодаря развитию вакуум-спектрокопии, в настоящее время изучены спектры многих ионов, сходных с атомами щелочных металлов. Так, спектры ионов, сходных с LiI, известны вплоть до R XIII, сходных с NaI — до Cu XIX и сходных с RbI — до Mo VI [³⁷⁻³⁹].

§ 30. Ширина спектральных дублетов

Дублетное расщепление термов, как сказано в § 12, вызвано взаимодействием спинового момента электрона с полем атомного остова („спин-орбитальным“ взаимодействием). Ширина возникающих дублетов может быть приближенно оценена, если воспользоваться тем выражением для энергии спин-орбитального взаимодействия, которое было нами получено для атома водорода и сходных с ним ионов при выводе формулы Дирака. По формуле (7а) § 26 эта энергия равна:

$$\Delta W' = \frac{\pi R \alpha^2 \hbar c Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (1)$$

Для щелочных металлов в формулу (1) надо ввести поправку, учитывающую действие на валентный электрон электронов, входящих в состав атомного остова. Аналогично тому, как в § 10 выражение энергии водородного атома обобщалось на щелочные металлы путем замены заряды ядра $+Ze$ эффективным зарядом $+(Z-a)e$, так и формулу (1) можно обобщить на щелочные металлы и сходные с ними ионы, введя эффективный заряд

+ $(Z - a')e$. Тогда, пользуясь обозначением

$$\zeta(n, l) = \frac{2\pi R\alpha^2 hc (Z - a')^4}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)},$$

перепишем выражение (1) в виде:

$$\Delta W' = \zeta(n, l) \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (2)$$

Величина $\zeta(n, l)$ носит название *постоянной расщепления*. Поправка a' несколько отличается от поправки a , введенной в формулу (11) § 28, определяющую в первом приближении величину термина.

Для двух дублетных уровней, на которые расщепляется данный терм щелочного металла, квантовое число j принимает значения $j = l + 1/2$ и $l - 1/2$. По формуле (2) энергия, соответствующая этим значениям j , равна:

$$\Delta W_{l+1/2} = + \frac{1}{2} l^2 \zeta(n, l),$$

$$\Delta W_{l-1/2} = - \frac{1}{2} (l+1) \zeta(n, l).$$

Величины $W_{l+1/2}$ и $W_{l-1/2}$ определяют сдвиг дублетных уровней от того положения, которое занимал бы уровень при отсутствии спин-орбитального взаимодействия. Для расстояния между обоими дублетными уровнями, выраженного в шкале частот, найдем:

$$\Delta\nu = (l + 1/2) \frac{\zeta(n, l)}{hc} = \frac{R\alpha^2 (Z - a')^4}{n^3 l (l + 1)}. \quad (3)$$

Подставляя в формулу (3) вместо R и α их численные значения, получим:

$$\Delta\nu = 5,822 \frac{(Z - a')^4}{n^3 l (l + 1)}. \quad (3a)$$

Для наиболее глубоких 2P_J -термов изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ... эта формула дает дублетное расщепление $\Delta\nu$, близкое к наблюдаемому (табл. 30), если в ней попросту

Таблица 30

Дублетные расщепления
 $2p {}^2P_J$ -термов Li I, Be II, B III, ...

Атом или ион	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	
	вычислено	наблюдено
Li I	0,364	0,34
Be II	5,82	6,6
B III	29,5	34,0
C IV	93,2	107,4
N V	227,4	259,1
O VI	471,6	533,8

положить $Z - a' = Z_a$, т. е. считать $Z - a'$ равным 1 для Li I, равным 2 для Be II и т. д.

Если, наоборот, воспользоваться эмпирическими значениями $\Delta\nu$ и вычислить величину a' , то она остается для изоэлектронных рядов приблизительно постоянной. Благодаря этому обстоятельству, формула (3) приобретает практическое значение, позволяя предсказать ширину дублетов высокоионизированных атомов и облегчая разбор их спектров. В табл. 31 даны значения a' , вычисленные для ряда Li I, Be II, ... по значениям $\Delta\nu = 2p {}^2P_{1/2} - 2p {}^2P_{3/2}$ и для ряда Na I, Mg II, ... по $\Delta\nu = 3p {}^2P_{1/2} - 3p {}^2P_{3/2}$. Для лития и сход-

ных с ним ионов, в соответствии с данными табл. 30, для a' получается значение, близкое к 2. Для Na и сходных с ним ионов a' значительно меньше 10, так что для них $Z - a' \neq Z_a$.

В табл. 32 даны значения a' , вычисленные для состояния 2D и 2F ряда Mg II, Al III и Si IV.

Таблица 31

Поправка a' для изоэлектронных рядов Li I, Be II, B III, ... и Na I, Mg II, Al III, ...

Атом или ион	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	a'	Атом или ион	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	a'
Li I	0,338	2,019	Na I	17,18	7,450
Be II	6,61	1,937	Mg II	91,55	6,606
B III	34,4	1,884	Al III	234,00	6,180
C IV	107,4	1,858	Si IV	461,84	5,916
N V	259,1	1,838	P V	794,82	5,741
O VI	533,8	1,816	S VI	1267,10	5,596
F VII	977	1,804	Cl VII	1889,5	5,504
Ne VIII	—	—	Ar VIII	2718	5,389
Na IX	2650	1,762	K IX	3766	5,329
Mg X	4047	1,732	Ca X	5081	5,264

Из таблицы видно, что для ряда Li I, Be II, ... для уровней $2p^2P_J$ величина a' меняется лишь в очень незначительных пределах. Для состояния nd^2D_J и nf^2F_J , Mg II, Al III, Si IV величина a' близка к 10, так что приближенно можно положить $Z_{eff} = Z - 10$. При этом, однако, величина a' , вычисленная для Al III один раз по расщеплению термов $3d^2D_J$, а другой раз — термов $4d^2D_J$, имеет несколько различные значения. В тех случаях, когда a' постоянно, можно считать, что ширина оптических дублетов ионов пропорциональна четвертой степени их эффективных зарядов. В этом виде закономерность вполне аналогична так называемому закону *регулярных дублетов* в рентгеновых спектрах (§ 60).

Таблица 32

Поправка a' для изоэлектронного ряда Mg II, Al III, Si IV

Атом или ион	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	a'
Mg II	$\Delta 3d^2D_J = 0,99$	9,71
Al III	$\Delta 3d^2D_J = 2,28$	10,18
Al III	$\Delta 4d^2D_J = 1,28$	9,97
Al III	$\Delta 4f^2F_J = 0,38$	10,34
Si IV	$\Delta 4f^2F_J = 1,24$	10,41

Таблица 33

Значения Δ^2P_J и $\Delta^2P_J \cdot n^3$ для Rb I и Cs I

Rb I			Cs I		
n	Δ^2P_J	$\Delta^2P_J \cdot n^3$	n	Δ^2P_J	$\Delta^2P_J \cdot n^3$
5	237,7	29 700	6	554,1	119 664
6	77,6	16 740	7	181,0	62 117
7	35,0	12 005	8	80,2	41 267
8	18,6	9 574	9	42,8	31 201

Что касается дублетной разности последующих термов одной серии одного и того же элемента, то по формуле (3) она должна быть обратно пропорциональна кубу главного квантового числа n .

В табл. 33 приведены значения Δ^2P_J и произведения $\Delta^2P_J \cdot n^3$ для Rb I и Cs I. В случае выполнения указанной закономерности произведение $\Delta^2P_J \cdot n^3$ для каждого из элементов должно было бы оставаться постоянным.

Как видно из табл. 33, для Rb I и Cs I указанная закономерность выполняется плохо: дублетное расщепление Δ^2P_J убывает с возрастанием главного

квантового числа n быстрее, чем обратно пропорционально n^3 . В других случаях отступления имеют иной характер. На рис. 76 видно аномально большое расщепление термов у концов серии.

Из формулы (3) следует, что отношение расщеплений $\Delta\nu_1/\Delta\nu_2$ двух термов одного и того же элемента с одинаковыми главными квантовыми числами, но разными l (например, $np\ ^2P_J$ и $nd\ ^2D_J$) должно равняться:

$$\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2} = \frac{l_2(l_2 + 1)}{l_1(l_1 + 1)} \cdot \frac{(Z - a'_1)^4}{(Z - a'_2)^4}.$$

Если считать, что $a'_1 = a'_2$, то это отношение становится равным $l_2(l_2 + 1)/l_1(l_1 + 1)$. В данном случае для термов $np\ ^2P_J$ и $nd\ ^2D_J$ оно должно было бы равняться 3, а для термов $nd\ ^2D_J$ и $nf\ ^2F_J - 2$. В действительности же для CsI имеем $\frac{\Delta 6p\ ^2P_J}{\Delta 6d\ ^2D_J} = 13$, а для RbI — $\frac{\Delta 5d\ ^2P_J}{\Delta 5d\ ^2D_J} = 79$. Это показы-

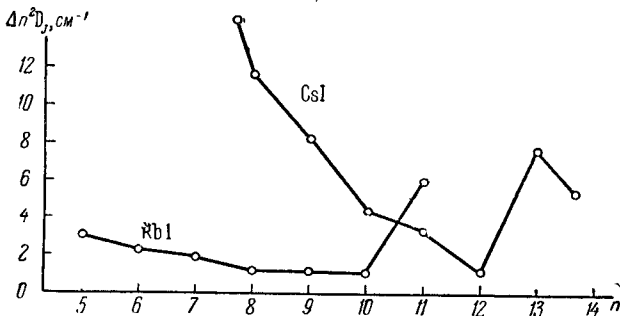


Рис. 76. Дублетное расщепление 2D_J -термов RbI и CsI.

вает, что для состояний с одинаковыми n , но разными l , величины a' могут сильно различаться.

Ландэ дал несколько иную формулу для ширины спектральных дублетов, чем формула (3) [40]. При выводе своей формулы он исходил из модельных представлений о проникающих орбитах. Проникающие орбиты, как было указано, состоят из двух петель, каждая из которых представляет почти замкнутый эллипс. Принимая эти петли за вполне замкнутые эллипсы, имеем, что один из них, лежащий вне атомного остова, характеризуется главным квантовым числом n_a и соответствует кулонову полю от точечного заряда $+Z_a e$; другой — лежащий внутри атомного остова, характеризуется другим главным квантовым числом n_i и соответствует полю от заряда $+Z_i e$. Эти соображения позволяют воспользоваться для определения добавочной энергии, происходящей от наличия электронного спина, формулой (6) § 26:

$$\Delta W' = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 Z}{m_0^2 c^2} \left(\frac{1}{r^3} \right) (\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s}), \quad (4)$$

только число Z теперь должно быть заменено некоторым средним значением. Очевидно, для каждого из эллипсов значение $\left(\frac{Z}{r^3} \right)$ может быть получено, если вместо Z соответственно подставить Z_a или Z_i , а $\left(\frac{1}{r^3} \right)$ определить из

формулы (6а) § 26. Таким образом, для внешнего эллипса:

$$\left(\frac{Z_a}{r_a^3}\right) = \frac{m_0^3 e^6 Z_a^4}{\hbar^6 n_a^3 l(l+1/2)(l+1)},$$

а для внутреннего эллипса:

$$\left(\frac{Z_i}{r_i^3}\right) = \frac{m_0^3 e^6 Z_i^4}{\hbar^6 n_i^3 l(l+1/2)(l+1)}.$$

Время движения электрона по внешнему эллипсу

$$\tau_a = \frac{2\pi n_a^3 \hbar^3}{m_0 e^4 Z_a^2},$$

а время движения электрона по внутреннему эллипсу

$$\tau_i = \frac{2\pi n_i^3 \hbar^3}{m_0 e^4 Z_i^2}.$$

Отсюда для среднего значения $\left(\frac{Z}{r^3}\right)$ для всей орбиты можно написать:

$$\left(\frac{Z}{r^3}\right) = \frac{\tau_a \left(\frac{Z_a}{r_a^3}\right) + \tau_i \left(\frac{Z_i}{r_i^3}\right)}{\tau_a + \tau_i}.$$

Если $Z_i \gg Z_a$, то из приведенной формулы приближенно следует:

$$\left(\frac{Z}{r^3}\right) = \frac{\tau_i}{\tau_a} \left(\frac{Z_i}{r_i^3}\right) = \frac{m_0^3 e^6 Z_i^2 Z_a^2}{\hbar^6 n_a^3 l(l+1/2)(l+1)}.$$

Подставляя это выражение для $\left(\frac{Z}{r^3}\right)$ в формулу (4) и заменяя $(\mathbf{p}_l \cdot \mathbf{s})$ через

$$\frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)],$$

получим:

$$\Delta W' = \frac{Rhc\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l+1/2)(l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \quad (5)$$

где R и α имеют прежние значения.

Так как j принимает лишь два значения: $j = l \pm 1/2$, а $s = 1/2$, то (5) можно переписать:

$$\Delta W' = \frac{Rhc\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l+1/2)(l+1)} \left[\frac{\pm(l+1/2) - 1/2}{2} \right],$$

откуда видно, что все уровни (кроме уровней S , для которых $l=0$) расщеплены на два с разностью частот

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l+1)}. \quad (6)$$

Здесь $n_a = n^*$, т. е. имеет смысл эффективного квантового числа рассматриваемого уровня. Эта формула называется *формулой Ланде*.

Замечая, что $R = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, а $\alpha^2 = 5,305 \cdot 10^{-5}$, придадим формуле Ланде вид:

$$\Delta\nu = 5,822 \frac{Z_i^2 Z_a^2}{n^3 l(l+1)} \text{ см}^{-1}. \quad (6a)$$

Поскольку эта формула содержит, вообще говоря, две неизвестные величины Z_a и Z_i , она не может быть непосредственно проверена. Определяя Z_i из (6) и полагая его равным $Z - a''$, имеем:

Таблица 34

Значения поправок a'' для изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III, ...

Атом или ион	$\Delta\nu = \Delta^2 P_{1/2, 3/2}$ см ⁻¹	n^*	Z_i	a''
Na I	17,18	2,12	7,59	3,41
Mg II	91,55	2,27	9,56	2,41
Al III	234,00	2,38	10,90	2,10
Si IV	461,84	2,46	12,10	1,90
P V	794,82	2,51	13,15	1,85
S VI	1267,10	2,56	14,20	1,80

$$Z_i = Z - a'' = \sqrt{\frac{\Delta\nu n^3 l(l+1)}{R\alpha^2 Z_a^2}}. \quad (7)$$

В табл. 34 приведены значения Z_i и a'' , вычисленные по формуле (7) для изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III, ... по эмпирическим значениям $\Delta\nu = 3p^2 P_{1/2} - 3p^2 P_{3/2}$, и значения эффективных квантовых чисел n^* , в предположении, что для всего ряда $Z_a = Z - 10$. Как видно, при продвижении вдоль изоэлектронного ряда a'' изменяется лишь незначительно и вполне плавно.

По формуле Ланде (6) дублетная разность последующих термов одной серии одного и того же элемента обратно пропорциональна кубу эффективных квантовых чисел. В табл. 35 приведены значения $\Delta^2 P_J$ для ряда глубоких 2P термов Rb I и Cs I, произведения $\Delta^2 P_J \cdot n^{*3}$, причем n^* положены равными $n - 2,7$ для рубидия и $n - 3,7$ для цезия, где n — истинные главные квантовые числа. Как видно, требуемое постоянство произведения $\Delta^2 P_J \cdot n^{*3}$ выполняется.

Сравнение с табл. 33 показывает, что обратная пропорциональность ширины спектральных дублетов кубу эффективных квантовых чисел выполняется гораздо лучше, чем обратная пропорциональность кубу главных квантовых чисел. Таким образом, надо считать, что эмпирический материал подтверждает обратную пропорциональность ширины спектральных дублетов кубу эффективных квантовых чисел.

Особый интерес представляет вопрос об обращенном порядке термов. Согласно формуле (3), а также и формуле Ланде (6), глубже лежит уровень, для которого $j = l - 1/2$. Как было сказано, такой порядок уровней наблюдается в большинстве случаев и носит название нормального. Обращенный порядок уровней наблюдается только в тех случаях, когда абсолютная ширина дублета мала. На рис. 77 приведены значения $\Delta\nu/Z_a^4$ для наиболее глубоких 2D_J - и 2F_J -термов изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III, ... По

Таблица 35
Значения ΔP_J и $\Delta^2 P_J \cdot n^{*3}$ для Rb I и Cs I

Rb I			Cs I		
n	$\Delta^2 P_{1/2, 3/2}$	$\Delta^2 P_J \cdot n^{*3}$	n	$\Delta^2 P_{1/2, 3/2}$	$\Delta^2 P_J \cdot n^{*3}$
5	237,7	2890	6	554,1	6730
6	77,6	2790	7	181,0	6510
7	35,0	2780	8	80,2	6370
8	18,6	2770	9	42,8	6370

формуле (2) эта величина для каждого из рядов термов должна была бы оставаться постоянной, но, как видно из рисунка, это не имеет места, и порядок расщепления 2D_J -термов становится обращенным.

Приближенные методы квантовой механики позволяют для каждого данного атома или иона рассчитать дублетное расщепление того или иного терма [41, 42]. Однако совпадение расчетных данных с опытными и здесь получается не очень хорошим. Это происходит оттого, что величина дублетного

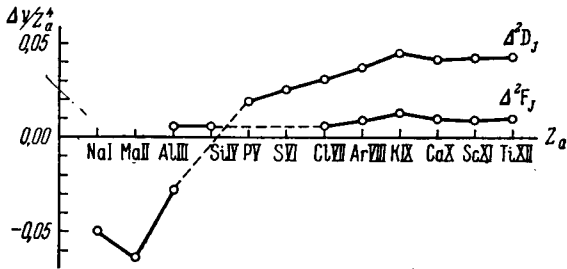


Рис. 77. Значения $\Delta\nu/Z_a^4$ для наиболее глубоких 2D_J и 2F_J -термов изоэлектронного ряда Na I, Mg II, Al III,...

расщепления определяется, главным образом, поведением волновой функции валентного электрона вблизи ядра, где она известна не точно.

Обращенный порядок уровней приводит к необходимости вводить поправку к формуле дублетного расщепления, учитывающей так называемую обменную энергию и запаздывание кулоновского взаимодействия. Поправка эта отрицательна [43, 44].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фок В. А., Начала квантовой механики, КУБУЧ, Л., 1932.
2. Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, изд. 3-е, Изд. Высшей школы, М., 1961.
3. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., Квантовая механика, изд. 3-е, Физматгиз, 1962.
4. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Териов И. М., Квантовая механика, Учпедгиз, 1962.
5. Бете Г., Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935.
6. Бете Г. и Солпитер Э., Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.
7. Кондон Е. и Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
8. Фок В. А., ЖЭТФ, 10, 383, 1940.
9. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, перевод с 4-го изд., Физматгиз, 1960.
10. Thomas L. H., Nature, 117, 514, 1926; Phil. Mag., 3, 1, 1927.
11. Penney W. G., Phil. Mag., 9, 661, 1930.
12. Houston W. V. and Hsieh Y. M., Phys. Rev., 45, 263, 1934.
13. Williams R. C. and Gibbs R. C., Phys. Rev., 45, 475, 1934; 48, 971, 1935; 49, 40, 1936.
14. Spedding F. H., Stane C. D. and Grace N. E., Phys. Rev., 47, 38, 1935.
15. Houston W. V., Phys. Rev., 51, 446, 1937.
16. Williams R. C., Phys. Rev., 54, 558, 1938.
17. Hughes R. H. and Wilson E. R., Phys. Rev., 71, 562, 1947.
18. Halpern O., Phys. Rev., 72, 245, 1947.
19. Kuhn H. and Series G. W., Proc. Roy. Soc., A 202, 127, 1950.
20. Pasternack S., Phys. Rev., 54, 1113, 1938; 55, 421, 1939.
21. Зоммерфельд А., УФН, 24, 514, 1940.
22. Смородинский Я. А., УФН, 39, 325, 1949.
23. Сборник: „Сдвиг уровней атомных электронов“, ИЛ, М., 1950.

24. Herzberg G., Proc. Roy. Soc., A 234, 526, 1956.
 25. Petermann A., Fortschritte der Phys., 6, 505, 1958.
 26. Lamb W. E. and Retherford R. C., Phys. Rev., 72, 241, 1947; 75, 1325, 1948; 103, 313, 1956.
 27. Лэмб К. Е. и Ризерфорд Р. К., УФН. 45, 553, 1951 (см. также литературу к гл. VII).
 28. Djen-Yuen Chu, Phys. Rev., 55, 175, 1939.
 29. Mack J. E. and Austern A., Phys. Rev., 72, 972, 1947.
 30. Kopfermann H., Krüger H. and Ohlmann H., Zs. f. Phys., 126, 760, 1949.
 31. Lamb W. and Skinner M., Phys. Rev., 78, 539, 1950.
 32. Series G. W., Proc. Roy. Soc., A 226, 1166, 1954.
 33. Чулановский В. М. и Мохнаткин М. П., ДАН СССР, № 7, 1, 1934.
 34. Fowles G. R., Phys. Rev., 73, 639, 1948; 74, 219, 1948.
 35. Herzberg G., Zs. f. Phys., 146, 269, 1956.
 36. Edlén B., Nova Acta, Uppsala, Ser. IV, 9, № 6, 1934.
 37. Бойс Дж. К., УФН, 30, 245, 1946.
 38. Bacher R. F. and Gaudsmit S., Atomic Energy States, N. Y., 1932.
 39. Moore Ch. E., Atomic Energy Levels, vol. I, II and III, Nat. Bureau Stand., 1949.
 40. Landé A., Zs. f. Phys., 25, 46, 1924.
 41. Johnson M. and Breit G., Phys. Rev., 44, 77, 1933.
 42. Фок В. А., ЖЭТФ, 5, 891, 1935.
 43. White H. E., Phys. Rev., 40, 316, 1932.
 44. Phillips L. W., Phys. Rev., 44, 644, 1933.
-

Г Л А В А П И И

СПЕКТРЫ АТОМОВ И ИОНОВ С ДВУМЯ И БОЛЕЕ ВАЛЕНТНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 31. Квантовая механика многих тел. Атом гелия

Квантовая механика многих тел является непосредственным обобщением квантовой механики одной элементарной частицы.*) Задача по-прежнему сводится к разысканию вероятности получить в результате опыта определенное значение для измеряемой физической величины. Ограничиваясь двумя частицами, координаты которых обозначим через x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 , будем искать такую функцию координат и времени, которая позволяла бы найти вероятность того, что измерение, произведенное в момент времени t , обнаружит первую частицу в элементе объема $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ вблизи точки x_1, y_1, z_1 , а вторую — в элементе объема $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ вблизи точки x_2, y_2, z_2 .

Задача решается с помощью обобщенного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \psi + U(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) \psi = W \psi, \quad (1)$$

где W — постоянный параметр, m_1 и m_2 — массы первой и второй частицы, Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, взятые соответственно по координатам x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 , а величина U — потенциальная энергия системы, соответствующая положению первой частицы в точке x_1, y_1, z_1 , а второй — в точке x_2, y_2, z_2 . Собственные значения W_n уравнения (1) дадут возможные значения энергии системы, а величина $|\psi_n|^2 d\tau_1 d\tau_2$ — вероятность обнаружить первую частицу внутри объема $d\tau_1$, а вторую — внутри объема $d\tau_2$.

В случае атома гелия или сходного с ним иона мы имеем два электрона, движущихся в кулоновом поле ядра с зарядом $+Ze$. В этом случае $m_1 = m_2 = m_0$ и

$$U = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (2)$$

где r_1 и r_2 — соответственно расстояния 1-го и 2-го электрона от ядра и r_{12} — расстояние между электронами. В формуле (2) первый и второй члены соответственно выражают потенциальную энергию 1-го и 2-го электрона в поле ядра, а последний — потенциальную энергию, вызванную взаимодействием электронов между собой. В этом случае уравнение Шредингера (1) можно написать в виде:

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0. \quad (3)$$

*) Для более подробного ознакомления с квантовой механикой многих тел отсылаем читателя к цитированной в гл. II литературе [1-9].

В нулевом приближении откинем потенциальную энергию взаимодействия между электронами e^2/r_{12} . Тогда уравнение (3) примет вид:

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi = 0. \quad (4)$$

Будем искать решение уравнения (4) в виде произведения двух функций ψ_1 и ψ_2 , первая из которых зависит только от координат 1-го электрона, а вторая — только от координат 2-го электрона:

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2. \quad (5)$$

Подставляя это значение ψ в уравнение (4), получим:

$$\psi_2 \Delta_1\psi_1 + \psi_1 \Delta_2\psi_2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi_1\psi_2 = 0$$

или, деля на произведение $\psi_1 \cdot \psi_2$:

$$\frac{1}{\psi_1} \Delta_1\psi_1 + \frac{1}{\psi_2} \Delta_2\psi_2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right) = 0. \quad (6)$$

Очевидно, если ψ_1 будет решением уравнения

$$\Delta_1\psi_1 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W_1 + \frac{Ze^2}{r_1} \right) \psi_1 = 0, \quad (7)$$

а ψ_2 — решением уравнения

$$\Delta_2\psi_2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W_2 + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi_2 = 0, \quad (7a)$$

то $\psi = \psi_1\psi_2$ будет решением уравнения (6), а следовательно, и исходного уравнения (4), при условии, что

$$W = W_1 + W_2. \quad (8)$$

Но уравнения (7) и (7a) совпадают с уравнением Шредингера для водорода или сходных с ним ионов (§ 20). Это приводит нас к выводу: в нулевом приближении собственная функция ψ для системы двух электронов, движущихся в поле ядра, равна произведению собственных функций ψ_n уравнений Шредингера, написанных для каждого из электронов в отдельности, а их энергия равна сумме энергий каждого из электронов, движущихся в поле ядра в отдельности. Таким образом, в нулевом приближении задача о нейтральном атоме гелия сводится к задаче о водородоподобном ионе гелия.

Посмотрим, насколько такое приближенное решение соответствует опытным данным. Работа ионизации иона гелия He II равна 54,40 эв, следовательно, в нулевом приближении работа полной ионизации атома гелия, т. е. работа удаления обоих его электронов с их нормальных состояний на бесконечность, должна равняться $54,40 + 54,40 = 108,80$ эв. В действительности она равна $54,40 + 24,58 = 78,98$ эв. Как видно, экспериментальное значение приблизительно на 30% меньше вычисленного; это обусловлено тем, что мы пренебрегли членом e^2/r_{12} , учитывающим отталкивание электронов друг от друга.

В следующем приближении задача об энергии нормального состояния атома гелия или сходных с ним ионов решается по методу возмущений,

т. е. взаимодействие между электронами считается малым по сравнению с взаимодействием каждого из электронов с ядром.

Пусть потенциальная энергия возмущенной задачи U отличается от потенциальной энергии невозмущенной задачи U_0 членом $\varepsilon U'$, где ε — малый параметр:

$$U = U_0 + \varepsilon U'. \quad (9)$$

Обозначим через H^0 оператор энергии (см. § 22) невозмущенной задачи, которая описывается обобщенным уравнением Шредингера (1). Тогда:

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}(\Delta_1 + \Delta_2) + U_0$$

и уравнение (1) принимает вид:

$$H^0 \psi^0 = W^0 \psi^0. \quad (10)$$

Собственные функции уравнения (10), соответствующего невозмущенной задаче, обозначим через ψ_n^0 , а собственные значения — через W_n^0 .

Оператор энергии возмущенной задачи, согласно (9), имеет вид:

$$H = H^0 + \varepsilon U',$$

а уравнение Шредингера для возмущенной задачи:

$$H \psi = W \psi. \quad (11)$$

Это уравнение переходит в уравнение (10) невозмущенной задачи при $\varepsilon = 0$. Собственные функции и собственные значения уравнения (11) обозначим через ψ_n и W_n . Предположим, что ψ_n и W_n можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n' + \varepsilon^2 \psi_n'' + \dots, \\ W_n &= W_n^0 + \varepsilon W_n' + \varepsilon^2 W_n'' + \dots \end{aligned}$$

В первом приближении ограничимся первыми членами этих разложений; тогда:

$$\left. \begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n', \\ W_n &= W_n^0 + \varepsilon W_n'. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Подставляя эти значения ψ_n и W_n в уравнение (11), получим:

$$(H^0 + \varepsilon U')(\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n') = (W_n^0 + \varepsilon W_n')(\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n')$$

или

$$H^0 \psi_n^0 + \varepsilon H^0 \psi_n' + \varepsilon U' \psi_n^0 + \varepsilon^2 U' \psi_n' = W_n^0 \psi_n^0 + \varepsilon W_n' \psi_n^0 + \varepsilon W_n^0 \psi_n' + \varepsilon^2 W_n' \psi_n'.$$

Принимая во внимание, что функция ψ_n^0 удовлетворяет уравнению (10), и отбрасывая члены с ε^2 , получим из последнего уравнения

$$(H^0 - W_n^0) \psi_n' = (W_n' - U') \psi_n^0. \quad (13)$$

Уравнение (13) представляет собой неоднородное уравнение; оно имеет непрерывное решение только в том случае, если его правая часть ортогональна к решению соответствующего однородного уравнения:

$$(H^0 - W_n^0) \psi = 0.$$

Но так как решением этого последнего уравнения являются функции ψ_n° , то, следовательно, должно быть выполнено условие

$$\int \psi_n^{\circ*} (W'_n - U') \psi_n^\circ d\tau = 0.$$

Отсюда, полагая что функция ψ_n° нормирована, т. е. что выполнено условие $\int \psi_n^{\circ*} \psi_n^\circ d\tau = 1$, получим

$$W'_n = \int \psi_n^{\circ*} U' \psi_n^\circ d\tau. \quad (14)$$

Интеграл, стоящий в выражении (14), представляет собой значение возмущающего потенциала U' , усредненного по соответственному невозмущенному состоянию.

Из равенств (12) и (14) имеем

$$W_n = W_n^\circ + \varepsilon \int \psi_n^{\circ*} U' \psi_n^\circ d\tau. \quad (15)$$

Равенство (15) позволяет найти в первом приближении энергию возмущенного движения W_n . Смысл этого равенства вполне соответствует известному положению теории возмущений в классической механике, по которому в первом приближении энергия возмущенного движения равна энергии невозмущенного движения плюс энергия возмущения, усредненная по невозмущенному движению.

Для нахождения в первом же приближении собственной функции ψ_n возмущенного состояния разлагаем функцию ψ'_n , являющуюся решением уравнения (13), по ортогональным функциям $\psi_1^\circ, \psi_2^\circ, \dots, \psi_k^\circ, \dots$ невозмущенного состояния:

$$\psi'_n = \sum_k a_k \psi_k^\circ.$$

Подставляя это значение ψ'_n в уравнение (13) и замечая, что в силу уравнения (10), справедливого для невозмущенного движения, имеет место равенство

$$H^\circ \sum_k a_k \psi_k^\circ = \sum_k a_k W_k^\circ \psi_k^\circ,$$

получим

$$\sum_k a_k (W_k^\circ - W_n^\circ) \psi_k^\circ = (W'_n - U') \psi_n^\circ.$$

Умножим обе части этого уравнения на $\psi_m^{\circ*}$ и проинтегрируем по всему объему:

$$\int \sum_k a_k (W_k^\circ - W_n^\circ) \psi_k^\circ \psi_m^{\circ*} d\tau = \int (W'_n - U') \psi_n^\circ \psi_m^{\circ*} d\tau. \quad (16)$$

По условиям ортогональности и нормировки:

$$\int \psi_k^\circ \psi_m^{\circ*} d\tau = \begin{cases} 0 & \text{при } k \neq m, \\ 1 & \text{при } k = m. \end{cases}$$

На основании этих равенств выражение (16) дает

$$a_m (W_m^\circ - W_n^\circ) = - \int \psi_m^{\circ*} U' \psi_n^\circ d\tau,$$

откуда получаем

$$a_m = \frac{\int \psi_m^{\circ*} \mathbf{U}' \psi_n^{\circ} d\tau}{W_n^{\circ} - W_m^{\circ}}. \quad (17)$$

Равенство (17) позволяет найти все коэффициенты a_m при $m \neq n$. Зная a_m , мы можем найти искомые функции ψ'_n . При $m = n$ правая часть выражения (17) становится неопределенной. Эта неопределенность может быть устранена путем нормирования функции невозмущенной задачи.

В случае атома гелия и сходных с ним ионов добавочное значение потенциальной энергии равно e^2/r_{12} . Согласно сделанному предположению (см. формулу (9)) это добавочное значение потенциальной энергии можно представить в виде произведения $\epsilon U'$, где ϵ — малый параметр. Другими словами, предполагается, что добавочное значение потенциальной энергии мало по сравнению с ее основными значениями, которые численно равны $|Ze^2/r_1|$ и $|Ze^2/r_2|$. Очевидно, условие малости e^2/r_{12} по сравнению с этими членами будет тем лучше выполнено, чем больше зарядовое число Z . Будем, однако, предполагать, что и для нейтрального атома гелия член e^2/r_{12} мал по сравнению с членами $|Ze^2/r_1|$ и $|Ze^2/r_2|$, хотя для гелия $Z = 2$. Такое предположение оправдывается тем, что вычисленное даже в первом приближении значение энергии нормального состояния атома гелия близко к экспериментальному (см. ниже).

По формуле (15) энергия атома гелия и сходных с ним ионов выразится суммой двух членов, из которых первый, W_n° , равен сумме энергий обоих электронов, вычисленных в нулевом приближении. Как было сказано, в нулевом приближении энергия каждого из электронов совпадает с энергией электрона в водородоподобном ионе, откуда следует, что W_n° равно:

$$W_n^{\circ} = -\frac{RhcZ^2}{n_1^2} - \frac{RhcZ^2}{n_2^2},$$

где R — постоянная Ридберга, а n_1 и n_2 — главные квантовые числа каждого из электронов. В случае, если оба из электронов находятся в одноквантовых состояниях, то $n_1 = n_2 = 1$ и

$$W_1^{\circ} = -2RhcZ^2.$$

Второй, поправочный, член в формуле (15) выражается интегралом

$$\epsilon W'_n = \epsilon \int \psi_n^{\circ*} \mathbf{U}' \psi_n^{\circ} d\tau. \quad (18)$$

Здесь $\epsilon \mathbf{U}' = \frac{e^2}{r_{12}}$, а $\psi_n^{\circ} = \psi_{1n} \psi_{2n}$, где ψ_{1n} и ψ_{2n} — собственные функции уравнения Шредингера для иона, сходного с водородом. По сказанному в § 20 (формула (17а)) для одноквантового состояния ($n = 1, l = 0$)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho},$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ и $\rho = \frac{Z}{a_0} r$. Поэтому для ψ_1° имеем

$$\psi_1^{\circ} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\rho_1} e^{-\rho_2}.$$

Подставляя в выражение (18) это значение ψ_1° и $\epsilon \mathbf{U}' = \frac{e^2}{r_{12}}$, получим

$$\epsilon W'_1 = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_1^{\circ}|^2 d\tau.$$

Интегрирование здесь выполняется по всем координатам обоих электронов, т. е. $d\tau$ представляет собой элемент объема шестимерного пространства и в сферических координатах имеет вид:

$$d\tau = r_1^2 \sin \vartheta_1 dr_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 r_2^2 \sin \vartheta_2 dr_2 d\vartheta_2 d\varphi_2.$$

Таким образом, для $\epsilon W'_1$ получаем

$$\epsilon W'_1 = \frac{e^2 Z}{\pi^2 a_0} \int \int \int \int \int \int \frac{r_1^2 r_2^2}{r_{12}} e^{-2(\rho_1 + \rho_2)} \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 dr_1 dr_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi_1 d\varphi_2.$$

Шестикратное интегрирование должно быть выполнено по ρ_1 и ρ_2 от 0 до ∞ , по ϑ — от 0 до π и по φ — от 0 до 2π . Интеграл берется в конечном виде, и для $\epsilon W'_1$ получается значение

$$\epsilon W'_1 = \frac{5}{4} \cdot \frac{e^2 Z}{2a_0} = \frac{5}{4} RhcZ.$$

Подставляя найденные значения W_1^o и $\epsilon W'_1$ в формулу (15), получим для энергии нормального состояния атома гелия и сходных с ним ионов в первом приближении:

$$W_1 = - \left(2Z^2 - \frac{5}{4} Z \right) Rhc. \quad (19)$$

Это дает для атома гелия работу удаления его обоих электронов, равную 74,80 эв, вместо значения 108,80 эв, которое получалось в нулевом приближении (эмпирическое значение: 78,98 эв).

§ 32. Точный расчет энергии атома гелия

В формуле (19) предыдущего параграфа энергия атома гелия и сходных с ним ионов в нормальном состоянии представлена в виде

$$W_1 = - f(Z) Rhc,$$

где в первом приближении $f(Z) = 2Z^2 - 1,25Z$. Ряд авторов пытались определить $f(Z)$ в более высоких степенях приближения. По Гиллераасу [1] множитель $f(Z)$ имеет вид:

$$f(Z) = 2Z^2 - 1,25Z + 0,01488 - 0,01752Z^{-1} + 0,00548Z^{-2}. \quad (1)$$

Эта формула получена без учета конечности массы ядра и поправки на теорию относительности. Экспериментальные и вычисленные величины W_1 приведены в табл. 36.

Таблица 36

Энергии нормального состояния He I, Li II, Be III, ...

Атом или ион	- W_1 , эв		
	наблюдено	вычислено	
		в первом приближении	по Гиллераасу
He I	78,98	74,80	78,98
Li II	198,04	193,84	198,03
Be III	371,51	367,32	371,49
B IV	599,43	595,26	599,40
C V	881,83	877,68	881,82

В значениях $f(Z)$, полученных по формуле (1), дополнительно учтены поправки на конечную массу ядра и на принцип относительности.

Как видно, даже в первом приближении получается хорошее совпадение вычисленных и наблюдаемых значений энергии. Этот результат представлял крупный успех квантовой механики, так как расчеты, выполненные на основании модельной теории Бора, давали неверные значения энергии для нормального состояния атома гелия и сходных с ним ионов. Однако было замечено, что точное решение уравнения квантовой механики не допускает того вида разложения, которым пользовался Гиллераас. Его результаты в действительности приближенны и требуют исправлений. В. А. Фок [2] указал форму разложения, удовлетворяющую точному решению уравнения.

В последнее время проведен ряд новых более точных расчетов энергии основного состояния гелия и сходных с ним ионов [3-8]. Ю. Н. Демков, М. Г. Нейгауз и Р. В. Сенюков, пользуясь большой электронно-счетной машиной, провели вычисления вплоть до 30-го приближения. Ими установлено, что истинное значение энергии нормального состояния гелия $1s^2 1S_0$ лежит (в атомных единицах) в пределах

$$-2,9040855 < W(1S_0) < -2,9037202.$$

Киношита еще более сблизили эти пределы, вычислив, что $W(1S_0)$ лежит между пределами $-2,9037467$ и $-2,9037237$. Расчеты велись без учета поправок на взаимодействие с электромагнитным полем, ведущих к лэмбовскому сдвигу (см. § 27 и 97). Величина этих поправок, которые необходимо принимать во внимание при точных расчетах, была вычислена Кэбиром, Сольпетером и Зухером [9, 10].

Герцберг предпринял работы для весьма точного измерения энергий нормальных состояний HeI и LiI с целью сравнить экспериментальные и теоретические данные [11-13]. Им были весьма точно измерены длины волн линий главной серии гелия $1s^2 1S_0 - 1s 2p 1P_1$, $1s^2 1S_0 - 1s 3p 1P_1$ и интеркомбинационной линии $1s^2 1S_0 - 1s 2p 3P_1$. В случае изотопа He⁴ для этих линий получены следующие значения длин волн: λ 584,3339; 537,0293 и 591,4121 Å, а для изотопа He³: λ 584,3640; 537,0577 и 591,4466 Å. Абсолютные значения верхних термов этих линий были вычислены, с одной стороны, из серий $1s 2p 1P_1 - 1s nd 1D_2$ и $1s 2p 3P - 1s nd 3D$, а с другой — из бергмановской серии $1s 3d 3D - 1s nf 3F$, которая была связана с состояниями $1s 2p 3P$ и $1s 2p 1P_1$ с помощью интеркомбинационных линий $1s 2p 3P - 1s 3d 1D$ и $1s 2p 1P - 1s 3d 3D$. Для нормального терма получены следующие значения:

$$T(1S_0) \text{He}^4 I \dots 198310,8_2 \pm 0,15 \text{ см}^{-1},$$

$$T(1S_0) \text{He}^3 I \dots 198300,3_2 \pm 0,15 \text{ см}^{-1}.$$

Изотопическое смещение (см. § 95) основного состояния $1s^2 1S_0$ равно $10,50 \pm 0,05 \text{ см}^{-1}$; оно хорошо совпадает с предсказанным теоретически.

Экспериментальные значения лэмбовского смещения были получены путем сравнения наблюдаемых значений энергии нормального состояния $W(1S_0)$ с вычисленными без учета взаимодействия с электромагнитным полем. Таким образом, были найдены лэмбовские сдвиги $-1,1_9$ и $-1,2_3$ соответственно для He⁴ и He³. Теоретическое значение лэмбовского сдвига для гелия равно $-1,3_3 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$.

Аналогичные измерения для LiI дали для лэмбовского сдвига основного состояния $-8,0 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, что также хорошо совпадает с теоретическим значением ($-7,8 \text{ см}^{-1}$).

Из сказанного видно, что точное значение энергии стационарного состояния атомной системы не может быть получено без учета лэмбовского сдвига. Последний находит свое объяснение лишь в квантовой электродинамике [14-18]. Согласно представлениям современной квантовой электродинамики, существуют так называемые „нулевые“ колебания электромагнитного поля. Электроны атомной системы взаимодействуют с этими нулевыми колебаниями, что ведет к добавочной энергии δW_n . Для S-состояний водорода и сходных с ним ионов

$$\frac{\delta W_n}{W_n} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \frac{Z^2}{n} \ln \frac{f m_0 c^2}{\hbar \nu_0},$$

где f — множитель порядка единицы, который может быть рассчитан при учете более высоких частот колебаний поля.

Результаты приведенных измерений энергий нормальных состояний HeI и LiII, так же как сдвигов уровней у водорода и сходных с ним ионов (§ 27 и 97), надо рассматривать, как прямое подтверждение выводов из квантовой электродинамики.

§ 33. Принцип Паули

Как было указано в предыдущем параграфе, в квантовой механике задача о состоянии двух электронов в поле ядра ставится таким образом, что квадрат модуля собственной функции обобщенного уравнения Шредингера, умноженной на произведение элементов объема $d\tau_1$ и $d\tau_2$, должен давать вероятность обнаружения 1-го электрона в пределах объема $d\tau_1$, а 2-го электрона в пределах объема $d\tau_2$. При этом необходимо иметь в виду, что с точки зрения квантовой механики одинаковые частицы неотличимы друг от друга: состояние, в котором 1-й электрон находится в объеме $d\tau_1$, а 2-й — в объеме $d\tau_2$ не отличимо от состояния, в котором 1-й электрон находится в объеме $d\tau_2$, а 2-й — в объеме $d\tau_1$; они оба представляют собой одно и то же состояние.

Пренебрегая в нулевом приближении энергией взаимодействия электронов между собой, мы имеем для двух электронов в поле ядра уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi + (U_1 + U_2) \psi = W \psi, \quad (1)$$

где Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, взятые соответственно по координатам 1-го и 2-го электрона, а U_1 и U_2 — потенциальные энергии каждого из электронов в поле ядра (в предположении, что около ядра находится один электрон). В предыдущем параграфе было показано, что собственные функции этого уравнения равны произведениям собственных функций уравнений Шредингера, написанных для каждого из электронов в отдельности, а собственные значения равны суммам собственных значений тех же уравнений. Обозначим собственные функции 1-го и 2-го электрона соответственно через $\psi_i(1)$ и $\psi_k(2)$ (значки 1 и 2 означают, что первая из этих функций зависит только от координат 1-го электрона x_1, y_1, z_1 , а вторая — только от координат 2-го электрона x_2, y_2, z_2). Соответственно собственные значения уравнений для обоих электронов обозначим через W_i и W_k . Тогда для собственных функций и собственных значений уравнения (1) имеем:

$$\psi_{ik} = \psi_i(1) \psi_k(2), \quad (2)$$

$$W_{ik} = W_i + W_k. \quad (3)$$

Очевидно, собственной функцией уравнения (1), соответствующей данному собственному значению W_{ik} , будет также функция

$$\psi_{ki} = \psi_i(2) \psi_k(1). \quad (2a)$$

Таким образом, система вырождена — каждому возможному значению W_{ik} соответствуют два решения ψ_{ik} и ψ_{ki} , отвечающие двум перестановкам электронов.

Решением уравнения Шредингера будут не только сами функции ψ_{ik} и ψ_{ki} , но и линейные функции от них. Если выставить требование, чтобы решения удовлетворяли условиям нормировки и были взаимно ортогональны, то линейные комбинации от ψ_{ik} , ψ_{ki} , являющиеся решениями уравнения Шредингера, примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} + \psi_{ki}), \\ \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} - \psi_{ki}). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Первая из этих функций *симметрична* относительно перестановки значков 1, 2; вторая — меняет при перестановке знак; она носит название *антисимметричной*. Наконец, функция u , характеризующая состояние рассматриваемой системы, выражается линейно через Ψ_s и Ψ_a :

$$u = C' \Psi_s(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) + C'' \Psi_a(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2), \quad (5)$$

где C' и C'' — некоторые коэффициенты. Выражение $uu^* d\tau$, где $d\tau$ — элемент шестимерного пространства $dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$, дает вероятность, что 1-я частица находится в элементе объема $dx_1 dy_1 dz_1$ вблизи точки x_1, y_1, z_1 , а 2-я — в элементе объема $dx_2 dy_2 dz_2$ вблизи точки x_2, y_2, z_2 . Но для одинаковых частиц, как сказано, два состояния:

а) 1-я частица находится в точке x_1, y_1, z_1 , 2-я — в точке x_2, y_2, z_2 ;

б) 1-я частица находится в точке x_2, y_2, z_2 , 2-я — в точке x_1, y_1, z_1 — представляют собой одно и то же состояние. Таким образом, вероятности этих двух состояний должны быть одинаковы, а следовательно, выражение uu^* симметрично относительно значков 1 и 2. Это требование накладывает определенные ограничения на коэффициенты C' и C'' . В самом деле, по (5) и (4):

$$\begin{aligned} uu^* &= \frac{1}{2} C' C'^* (\psi_{ik} + \psi_{ki})(\psi_{ik}^* + \psi_{ki}^*) + \frac{1}{2} C'' C''^* (\psi_{ik} - \psi_{ki})(\psi_{ik}^* - \psi_{ki}^*) + \\ &+ \frac{1}{2} C' C''^* (\psi_{ik} + \psi_{ki})(\psi_{ik}^* - \psi_{ki}^*) + \frac{1}{2} C'' C'^* (\psi_{ik} + \psi_{ki})(\psi_{ik}^* - \psi_{ki}^*). \end{aligned}$$

Первые два члена в этом выражении симметричны относительно значков 1, 2, вторые два — антисимметричны. Отсюда требование, чтобы uu^* было симметрично, сводится к тому, чтобы множители $C' C''^*$ и $C'' C'^*$ равнялись нулю, т. е. либо $C' = 0$, либо $C'' = 0$.

Таким образом, квантовая механика утверждает, что в природе существуют только такие состояния системы, при которых либо $C'' = 0$, $C' \neq 0$ (тогда состояние описывается симметричной функцией Ψ_s), либо $C' = 0$, $C'' \neq 0$ (тогда состояние описывается антисимметричной функцией Ψ_a).

В общем случае $u(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ есть линейная функция от всех решений ψ_{ik} , но по-прежнему требование о невозможности различать частицы сводится к тому, что u представляет собой комбинацию только симметричных, либо только антисимметричных функций. Осуществляются ли в природе оба состояния — симметричное и антисимметричное — может обнаружить лишь опыт. По принципу, высказанному Паули и подтверждающемуся анализом всего существующего экспериментального материала, для частиц, спиновая координата которых является полуцелым числом (например, $m_s = \pm 1/2$), осуществляются лишь состояния, соответствующие антисимметричным функциям; для частиц, спиновая координата которых равна нулю или целому числу, осуществляются лишь состояния, соответствующие симметричным функциям. Так как электрон характеризуется спиновой координатой $m_s = \pm 1/2$, то для электронов возможны лишь состояния, соответствующие тем решениям уравнения Шредингера, которые выражаются антисимметричной функцией.

Антисимметричное решение уравнения Шредингера (1) имеет по формулам (2) и (4) вид:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1) \psi_k(2) - \psi_k(1) \psi_i(2)],$$

что можно записать также в виде определителя:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_k(1) & \psi_k(2) \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Каждое из состояний электрона, описываемое функцией Ψ , характеризуется тремя квантовыми числами n, l, m . Из требования, чтобы состояние описывалось антисимметричной функцией, т. е. функцией вида (6), следует, что не может осуществляться состояние, при котором оба электрона характеризуются одной и той же тройкой квантовых чисел n, l, m . Действительно, обозначив совокупность квантовых чисел, характеризующих электрон, одной буквой q , мы имели бы в этом случае: $\psi_i(q) = \psi_k(q)$. Таким образом, в определителе (6) оба столбца были бы одинаковы, что вело бы к равенству нулю самого определителя.

До сих пор мы рассматривали лишь пространственные координаты электронов, не учитывая их спиновых свойств. При учете спиновых свойств характер симметрии функций должен определяться по отношению к совокупности пространственных координат x, y, z и спиновой координаты m_s . В этом случае состояние каждого электрона определяется четырьмя квантовыми числами n, l, j, m_j (см. § 13 и 24), где j и m_j — квантовые числа, определяющие результирующий момент p_j и его проекцию на преимущественное направление. Требование, чтобы состояние системы описывалось лишь антисимметричной функцией, сводится теперь к тому, что различных решений ψ_{n, l, j, m_j} должно быть столько, сколько электронов входит в систему. На основании этого *принцип Паули* можно формулировать следующим образом: не осуществляются состояния системы, при которых два (или большее число) электронов характеризуется одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, j, m_j . Так как при данном j квантовое число m_j принимает $2j + 1$ различных значений, то в атоме не может существовать более чем $2j + 1$ электронов с одинаковыми кванто-

выми числами n, l, j . В частности, в данном s -состоянии ($l=0, j=1/2$, главные квантовые числа n электронов одинаковы) не может находиться более двух электронов, при этом электроны должны различаться направлениями своих спиновых моментов.

§ 34. Учет спиновых свойств электронов. Обменная энергия

Спиновое состояние электрона, как было указано в § 24, описывается функцией $\varphi(m_s)$, которая принимает два значения: $\varphi_+ = \varphi(+1/2)$ и $\varphi_- = \varphi(-1/2)$. В случае системы двух электронов их спиновое состояние описывается произведением функций φ_+ и φ_- . Обозначая через $\varphi_{\pm}(1)$ и $\varphi_{\pm}(2)$ функции, относящиеся соответственно к 1-му или 2-му электрону, получим четыре следующих возможных произведения функций φ_+ и φ_- :

$$\varphi_+(1)\varphi_+(2); \varphi_+(1)\varphi_-(2); \varphi_-(1)\varphi_+(2); \varphi_-(1)\varphi_-(2). \quad (1)$$

Этим произведениям соответствуют следующие значения квантовых чисел m_s :

$$\begin{array}{ll} 1) m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = +1/2, & 3) m_{s_1} = -1/2, m_{s_2} = +1/2, \\ 2) m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = -1/2, & 4) m_{s_1} = -1/2, m_{s_2} = -1/2. \end{array}$$

С модельной точки зрения этим четырем случаям соответствуют следующие направления проекций спиновых моментов обоих электронов:

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow.$$

Из произведений функций (1) можно составить четыре следующие комбинации, удовлетворяющие требованиям симметрии:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_{s1} = \varphi_+(1)\varphi_+(2), \\ \varphi_{s2} = \varphi_+(1)\varphi_-(2) + \varphi_-(1)\varphi_+(2), \\ \varphi_{s3} = \varphi_-(1)\varphi_-(2), \\ \varphi_a = \varphi_+(1)\varphi_-(2) - \varphi_-(1)\varphi_+(2), \end{array} \right\} \quad (2)$$

из которых три первых симметричны, а последняя антисимметрична. Общая функция, описывающая состояние системы из двух электронов в поле ядра, определится произведением из функций от координат Ψ (формула (4) § 29) и спиновых функций φ , определяемых равенствами (2). Эта общая функция по принципу Паули должна быть антисимметрична. Такими антисимметричными выражениями для общей функции будут следующие четыре:

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_s \varphi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} + \psi_{ki}) [\varphi_+(1)\varphi_-(2) - \varphi_+(2)\varphi_-(1)], \\ \Psi_a \varphi_{s1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} - \psi_{ki}) \varphi_+(1)\varphi_+(2), \\ \Psi_a \varphi_{s2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} - \psi_{ki}) [\varphi_+(1)\varphi_-(2) + \varphi_+(2)\varphi_-(1)], \\ \Psi_a \varphi_{s3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} - \psi_{ki}) \varphi_-(1)\varphi_-(2). \end{array} \right\} \quad (3)$$

Из четырех функций (3) первой соответствует сумма спиновых квантовых чисел $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$; трем другим — суммы: $m_{s_1} + m_{s_2} = +1, 0, -1$. Так как каждое из квантовых чисел m_{s_i} определяет проекции спинового момента электрона p_{s_i} на преимущественное направление, то, следовательно,

сумма квантовых чисел $m_{s_1} + m_{s_2}$ определяет проекцию на то же направление результирующего спинового момента \mathcal{P}_S . Эта проекция принимает четыре значения, соответствующие четырем указанным значениям суммы $m_{s_1} + m_{s_2}$. Отсюда следует, что квантовое число S (см. § 13), определяющее результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S , принимает два значения: $S=0$ и $S=1$. Второму из них соответствуют, с модельной точки зрения, три возможных ориентации результирующего момента \mathcal{P}_S относительно преимущественного направления и три возможных значения его проекции на это направление: $\mathcal{P}_{Sz} = 0, \pm \hbar$. Как мы увидим дальше, значению $S=0$ соответствуют одиночные термы, а значению $S=1$ — триплетные термы атомов и ионов с двумя валентными электронами.

Существенно отметить, что возможные значения общей функции (3), описывающие состояния двух электронов, выражаются как через антисимметричные, так и через симметричные решения Ψ_a и Ψ_s уравнения Шредингера, взятого в нулевом приближении. Из этого получается следующий важный вывод. В первом приближении, когда мы учтем взаимную потенциальную энергию электронов e^2/r_{12} как малое возмущение, мы должны будем, в соответствии с формулой (15) § 31, к энергии W_n^0 , вычисленной в нулевом приближении, прибавить добавочную энергию, которая, соответственно двум решениям уравнения Шредингера — симметричному Ψ_s и антисимметричному Ψ_a , — примет два разных значения. Отмечая функции Ψ_s и Ψ_a значком $^{\circ}$, чтобы указать, что они соответствуют нулевому приближению, получим по формуле (16) § 28 два следующих значения для добавочной энергии:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon W' &= \epsilon \int \Psi_s^{\circ} U' \Psi_s^{\circ*} d\tau, \\ \epsilon W'' &= \epsilon \int \Psi_a^{\circ} U' \Psi_a^{\circ*} d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Вычисления (см. ниже) дают, что энергия $W_n^{\circ} + \epsilon W''$, соответствующая антисимметричному решению, меньше, чем энергия $W_n^{\circ} + \epsilon W'$, соответствующая симметричному решению (при том же n). Это значит, что уровень энергии, соответствующий антисимметричному решению, лежит глубже — состояние более устойчиво.

В соответствии с видом функций (3), симметричному решению Ψ_s° отвечает нулевое значение результирующего спинового момента \mathcal{P}_S ($S=0$), а антисимметричному Ψ_a° — значение результирующего момента \mathcal{P}_S , характеризуемое квантовым числом $S=1$. В нормальном состоянии атома гелия и сходных с ним ионов, когда оба электрона находятся в состоянии $1s$, по принципу Паули возможно лишь одно значение результирующего спинового момента $\mathcal{P}_S = 0$. Таким образом, энергетически наиболее глубокое состояние атома гелия и сходных с ним ионов соответствует только одному — симметричному решению уравнения Шредингера. Это состояние одиночное и обозначается символом $1s\ 1s\ ^1S_0$ или $1s^2\ ^1S_0$. К нему относятся расчеты, приведенные в § 28.

Резюмируя, имеем: состояния атомов и ионов с двумя валентными электронами распадаются на два типа состояний с отличными друг от друга значениями энергии. Одно из них ($S=0$) соответствует симметричному решению уравнения Шредингера в нулевом приближении; второе ($S=1$) — антисимметричному решению. Энергетические уровни этого последнего состояния расщеплены на три (кроме S -состояний) из-за спинового взаимодействия. Смещение, вызван-

ное спиновым взаимодействием, значительно меньше, чем смещение между одиночными и триплетными уровнями, которое вызвано различными значениями добавочной энергии, соответствующей симметричным и антисимметричным решениям уравнения Шредингера. Это обстоятельство, подтверждаемое фактами, не могло быть объяснено с точки зрения модельной теории Бора.

Выясним физическую природу тех взаимодействий, которые ведут к различным энергиям W_s и W_a состояний, описываемых симметричной и антисимметричной функциями Ψ_s° и Ψ_a° . В нулевом приближении энергия системы определяется кулоновским взаимодействием каждого из электронов с ядром. Этому взаимодействию соответствует одно и то же значение энергии обоих состояний — система вырождена. Различие в энергиях обнаруживается при учете сил взаимодействия между электронами. Подставляя в первую из формул (4) вместо функции Ψ_s° ее значение по формулам (4) и (2a) § 29 и e^2/r_{12} вместо $\epsilon U'$, получим для добавочной энергии выражение

$$\epsilon W' = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) \psi_i(1) \psi_k(2) d\tau + \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i^*(1) \psi_k(1) \psi_i(2) \psi_k^*(2) d\tau.$$

Обозначая первый из этих интегралов через ϵW_C , а второй через ϵW_A , получим

$$\epsilon W' = \epsilon W_C + \epsilon W_A.$$

Также для $\epsilon W''$ найдем

$$\epsilon W'' = \epsilon W_C - \epsilon W_A.$$

Таким образом, добавочные энергии $\epsilon W'$ и $\epsilon W''$ выражаются через две части ϵW_C и ϵW_A . Первую из них можно представить в виде:

$$\epsilon W_C = \int \int \frac{\rho_i \rho_k}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (5)$$

где $\rho_i = e\psi_i(1)\psi_i^*(1)$, $\rho_k = e\psi_k(2)\psi_k^*(2)$ и $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$. С квантовомеханической точки зрения, ρ_i и ρ_k представляют собой средние плотности электрических зарядов, соответствующих состояниям, описываемым функциями $\psi_i(1)$ и $\psi_k(2)$. Поэтому интеграл (5) представляет собой энергию кулоновского взаимодействия 1-го и 2-го электронов, усредненную в соответствии с распределением плотностей вероятностей обнаружения 1-го и 2-го электронов во всем пространстве. Эта часть энергии носит название «кулоновской».

Вторая часть энергии ϵW_A может быть представлена в виде:

$$\epsilon W_A = \int \int \frac{\rho_{ik}(1) \rho_{ki}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (6)$$

где $\rho_{ik}(1) = e\psi_i^*(1)\psi_k(1)$ и $\rho_{ki}(2) = e\psi_k^*(2)\psi_i(2)$. Поскольку ψ_i и ψ_k различны и, следовательно, соответствуют различным состояниям электронов, то ρ_{ik} и ρ_{ki} не имеют смысла средних плотностей зарядов, соответствующих какому-либо одному состоянию электрона. Поэтому часть энергии ϵW_A не имеет классического аналога. Эта часть энергии носит название *обменной энергии*.

Происхождение обменной энергии, так же как и кулоновской энергии ϵW_C , связано с наличием в выражении потенциальной энергии электронов члена e^2/r_{12} , обусловленного электростатическим взаимодействием обоих электронов. Таким образом, в квантовой механике добавочная энергия, соответствующая учету электростатического взаимодействия двух электронов

в 1-м приближении, распадается на две части. Первая из них имеет смысл кулоновской энергии взаимодействия обоих электронов, как бы „размазанных“ по всему пространству, в соответствии с распределением плотности вероятности их обнаружения. Вторая часть не имеет такого наглядного истолкования и обусловлена той спецификой квантовой механики, в силу которой состояние системы из двух электронов описывается произведением двух функций $\psi_i \cdot \psi_k$.

Различие в энергиях, соответствующих симметричному и антисимметричному решению уравнения Шредингера в нулевом приближении, вызвано тем, что в первом случае обменная энергия ϵW_A прибавляется к кулоновской энергии ϵW_C , а во втором — вычитается из нее.

Энергия ϵW_A называется „обменной“ в связи со следующим обстоятельством. Предположим, что оба электрона находятся в момент времени $t=0$ в состоянии, описываемом произведением функций $\psi_i(1) \cdot \psi_k(2)$. Тогда вероятность найти их в этом состоянии в момент времени t равна:

$$\frac{1}{4} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} W_s t} + e^{-\frac{i}{\hbar} W_a t} \right) \left(e^{\frac{i}{\hbar} W_s t} + e^{\frac{i}{\hbar} W_a t} \right) = \cos^2 \frac{1}{2} \cdot \frac{W_s - W_a}{\hbar} t.$$

Также вероятность найти систему в момент времени t в состоянии $\psi_i(2) \cdot \psi_k(1)$ пропорциональна $\sin^2 \frac{1}{2} \cdot \frac{W_s - W_a}{\hbar} t$. Из этих выражений видно, что вероятность состояний $\psi_i(1) \cdot \psi_k(2)$ и $\psi_i(2) \cdot \psi_k(1)$ меняется со временем периодически между 0 и 1 с периодом $\tau = \frac{2\pi\hbar}{W_s - W_a}$. Если в момент времени $t=0$ система находилась в состоянии $\psi_i(1) \cdot \psi_k(2)$, то в момент времени $t = \frac{1}{2} \cdot \frac{W_s - W_a}{2\pi\hbar}$ она наверно будет находиться в состоянии $\psi_i(2) \cdot \psi_k(1)$. Оба электрона как бы периодически обмениваются своими местами. Таким образом, энергия, соответствующая этому процессу обмена, аналогична энергии двух систем классической физики, например двух маятников или двух трансформаторов, настроенных в резонанс, в которых энергия периодически передается от одной системы к другой.

Следует иметь в виду, что приведенная аналогия имеет лишь формальный характер, так как квантово-механические процессы имеют свою специфику, не сводимую к процессам классической физики.

§ 35. Спектры атомов и ионов с двумя валентными электронами. Атом гелия и сходные с ним ионы

Простейшей атомной системой с двумя валентными электронами является нейтральный атом гелия. Как мы видели, его термы распадаются на две группы: одиночные и триплетные. Нормальным состоянием нейтрального атома гелия является одиночное состояние $1s 1s {}^1S_0$; второе формально возможное состояние $1s 1s {}^3S_1$ не осуществляется, так как оно противоречит принципу Паули. При возбуждении атома или иона с двумя валентными электронами наиболее часто возникают состояния, при которых лишь один из двух электронов переведен на энергетически более высокий уровень, второй же остается на нормальном уровне $1s$. Схема 5 дает такие возможные состояния атома гелия и соответствующие им термы. Цифры в первых трех графах указывают число электронов, находящихся в данном состоянии.

Схема 5

Термы He I

Электронная конфигурация						Термы	
1s	2s	2p	3s	3p	3d	одиночки	триплеты
2	—	—	—	—	—	1S_0	
1	1	—	—	—	—	1S_0	3S_1
1	—	1	—	—	—	$^1P_1^{\circ}$	$^3P_{012}^{\circ}$
1	—	—	1	—	—	1S_0	3S_1
1	—	—	—	1	—	$^1P_1^{\circ}$	$^3P_{012}^{\circ}$
1	—	—	—	—	1	1D_2	$^3D_{123}$

Термы принято разделять на четные и нечетные. Терм называется *четным*, если сумма квантовых чисел $\sum l_i$ для всех электронов, образующих конфигурацию, которой соответствует данный терм, равна четному числу. Терм называется *нечетным*, если эта же сумма равна нечетному числу (он отмечается сверху справа значком $^{\circ}$). В схеме 5 один электрон все время находится в состоянии 1s, для которого $l_1 = 0$; поэтому термы являются четными или нечетными в зависимости от того, является ли квантовое число второго электрона l_2 числом четным или нечетным. Таким образом, термы S, D, G и т. д. — четные, а термы P° , F° и т. д. — нечетные.

В схеме 5 приведены лишь термы, соответствующие возбуждению второго электрона на двух- и трехквантовые уровни. При возбуждении на четырехквантовые и более высокие уровни возникнут еще F° , G- и т. д. термы. Схема 5 соответствует не только атому гелия, но и сходным с ним ионам: Li II, Be III, B IV, ...

Переходы между термами подчиняются двум правилам отбора: $\Delta L = \pm 1$ и $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме случая $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$, см. § 13). Эти правила отбора ведут к возникновению главной, побочной, бергмановской и т. д. серий одиночников и триплетов, о чем говорилось в § 14; там же была дана схема возникновения основных линий в спектре гелия (см. рис. 42). На рис. 78 дана более подробная схема переходов в атоме гелия на $1s 2s ^1S_0$, $1s 2s ^3S_1$ и более высокие уровни; в виду очень малого расщепления уровней $1s 2p ^3P_2$ и $1s 2p ^3P_1$ они нарисованы сливающимися. В атоме гелия имеется ряд далеких ультрафиолетовых линий, соответствующих интеркомбинационным переходам между одиночными и триплетными термами, например, линия $\lambda 591,4 \text{ \AA}$, $1s^2 ^1S_0 - 1s 2p ^3P_1$.

Расщепление триплетных уровней обусловлено спиновыми взаимодействиями. В общем случае атома с двумя валентными электронами надо учитывать: 1) взаимодействие магнитного момента каждого валентного электрона с полем атомного остова, вызванное его орбитальным движением в этом поле (спин-орбитальное взаимодействие); 2) взаимодействие магнитного момента каждого валентного электрона с полем другого валентного электрона; 3) взаимодействие магнитных моментов валентных электронов друг с другом.

Спин-орбитальное взаимодействие в случае одноэлектронной задачи (атом водорода и сходные с ним ионы, § 26) ведет к добавочному значению энергии:

$$\Delta W' = \frac{2\pi R\alpha^2 c^2 Z^4}{n^3 l(l + 1/2)(l + 1) \hbar} (\vec{p}_l \cdot \vec{s}). \quad (1)$$

Взаимодействие магнитного момента электрона с полем другого электрона учитывается в операторе энергии выражением вида [19]:

$$-\frac{e^2}{m_0^2 c^2} \left[\frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{r_{12}^3} - \frac{1}{2} \cdot \frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times \mathbf{v}_1}{r_{12}^3} \right] \mathbf{p}_{s_1}. \quad (2)$$

Взаимодействия магнитных моментов обоих электронов друг с другом учитываются в операторе энергии членом вида:

$$+\frac{e^2}{m_0^2 c^2} \left[\frac{(\mathbf{p}_{s_1} \cdot \mathbf{p}_{s_2}) r_{12}^2 - 3 \mathbf{p}_{s_1} (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \mathbf{p}_{s_2} (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{r_{12}^5} \right]. \quad (3)$$

Рассматривая спиновые взаимодействия приближенно, мы будем пренебрегать взаимодействиями типа (2) и (3) и сохраним лишь взаимодействие

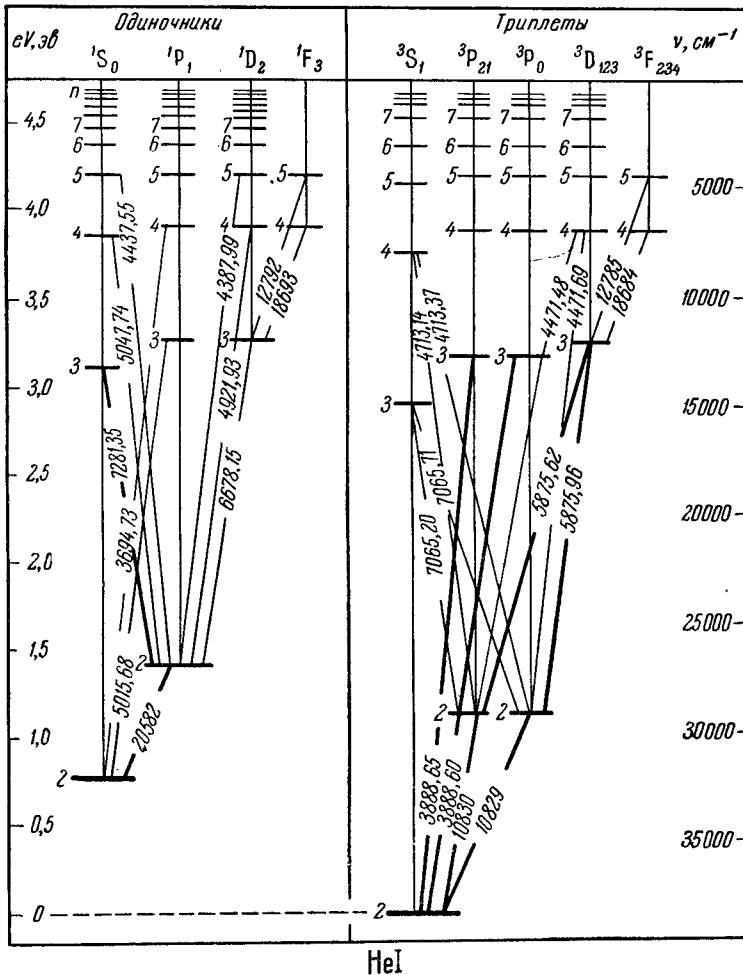


Рис. 78. Схема переходов в спектре гелия, He I.

каждого электрона с полем атомного остова (спин-орбитальное взаимодействие), описывая его формулой (1), в которой вместо заряда ядра $+Ze$ будем писать эффективный заряд $+(Z - a')e$. Энергию спин-орбитального

взаимодействия для двух электронов мы приближенно представим в виде суммы добавочных энергий спин-орбитального взаимодействия, вычисленных для каждого электрона в отдельности:

$$\Delta W' = \zeta_1(n_1, l_1) \hbar^{-2} (\vec{p}_{l_1} \cdot \vec{s}_1) + \zeta_2(n_2, l_2) \hbar^{-2} (\vec{p}_{l_2} \cdot \vec{s}_2), \quad (4)$$

где множители $\zeta_1(n_1, l_1)$ и $\zeta_2(n_2, l_2)$ равны:

$$\zeta_1(n_1, l_1) = \frac{2\pi R a^2 \hbar c (Z - a')^4}{n_1^3 l_1 (l_1 + 1/2) (l_1 + 1)}, \quad \zeta_2(n_2, l_2) = \frac{2\pi R a^2 \hbar c (Z - a'')^4}{n_2^3 l_2 (l_2 + 1/2) (l_2 + 1)}. \quad (4a)$$

При наличии спин-орбитальных взаимодействий с точки зрения квантовой механики физический смысл сохраняет лишь полный момент количества движения атома \mathcal{P}_J , численные значения которого определяются через квантовое число J соотношением:

$$\mathcal{P}_J^2 = J(J + 1) \hbar^2. \quad (5)$$

Однако, как было указано в § 13, для ряда элементов с достаточной степенью приближения выполняется так называемая $[L, S]$ -связь, при которой имеют смысл результирующие орбитальный и спиновый моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S . Численное значение этих моментов определяется через соответствующие квантовые числа L и S с помощью соотношений:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_L^2 &= L(L + 1) \hbar^2, \\ \mathcal{P}_S^2 &= S(S + 1) \hbar^2. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

С модельной точки зрения в случае $[L, S]$ -связи моменты обоих электронов \mathbf{p}_{l_1} и \mathbf{p}_{l_2} складываются в результирующий момент \mathcal{P}_L , а спиновые моменты \mathbf{p}_{s_1} и \mathbf{p}_{s_2} — в результирующий момент \mathcal{P}_S . Наконец, моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S складываются в полный момент электронной оболочки атома \mathcal{P}_J :

$$\mathcal{P}_J = \mathcal{P}_L + \mathcal{P}_S. \quad (7)$$

При этом все складывающиеся моменты прецессируют вокруг направлений соответствующих суммарных моментов (рис. 79).

В соответствии с этим модельным представлением и спиновые взаимодействия можно учесть иначе, чем это сделано с помощью формулы (4), где полная энергия спиновых взаимодействий представлена в виде суммы спин-орбитальных взаимодействий обоих электронов, вычисленных для каждого из них в отдельности. Мы можем рассматривать взаимодействие суммарного спинового момента \mathcal{P}_S с полем атомного остова. Будем считать, что один из двух валентных электронов находится в s-состоянии; обозначая этот электрон индексом 1, получим: $\mathbf{p}_{l_1} = 0$, $\mathcal{P}_L = \mathbf{p}_{l_2}$. Энергию спиновых взаимодействий учтем формулой (1), в которой оператор $(\vec{p}_{l_2} \cdot \vec{s}_2)$,

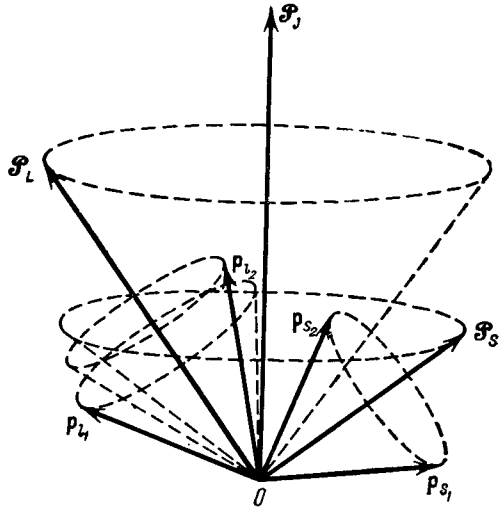


Рис. 79. Сложение орбитальных и спиновых моментов в суммарный момент электронной оболочки атома.

после усреднения по времени, заменим скалярным произведением векторов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S :

$$\mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \cos(\mathcal{P}_L \cdot \mathcal{P}_S) = \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \frac{\mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_L^2 - \mathcal{P}_S^2}{2\mathcal{P}_L \mathcal{P}_S}.$$

Подставляя сюда вместо \mathcal{P}_J^2 , \mathcal{P}_L^2 и \mathcal{P}_S^2 их значения по (5) и (6) и заменяя через полученное выражение множитель $(\vec{p}_L \cdot \vec{s}_S)$ в формуле (1), найдем:

$$\Delta W' = \frac{2\pi R \alpha^2 \hbar c (Z - a'')^4}{n_2^3 l_2 (l_2 + 1/2) (l_2 + 1)} \cdot \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \quad (8)$$

или

$$\Delta W' = \zeta_2(n_2, l_2) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \quad (8a)$$

Здесь $S=1$, $L=l_2$ и для всех уровней, кроме уровня с $L=0$, квантовое число J принимает три значения:

$$J' = L - 1 = l_2 - 1,$$

$$J'' = L = l_2,$$

$$J''' = L + 1 = l_2 + 1.$$

В соответствии с этим по формуле (8a) добавочная энергия для всех уровней (кроме уровня с $L=0$) принимает три следующих значения:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W' &= -\zeta_2(n_2, l_2)(l_2 + 1), \\ \Delta W'' &= -\zeta_2(n_2, l_2), \\ \Delta W''' &= +\zeta_2(n_2, l_2)l_2. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Таким образом, каждый уровень с $S=1$ (кроме уровней с $L=0$) расщепляется на три. Отношение интервалов между этими тремя уровнями равно:

$$\left. \begin{aligned} (L+1) : L \\ \text{или} \\ J''' : J'' \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

что соответствует правилу интервалов, приведенному в § 13. Из формулы (10) следует, что интервалы между уровнями ${}^3P_{012}^\circ$ относятся между собой как 1:2,

между уровнями ${}^3D_{123}$, как 2:3 и т. д. Уровень с меньшим J лежит глубже уровня с большим J . Уровни, соответствующие электронным состояниям sp и sd (рис. 80), из-за обменного взаимодействия, рассмотренного в предыдущем параграфе, расщеплены соответственно на одиночные 1P_1 , 1D_2 и триплетные 3P_J , 3D_J ; триплетные уровни из-за спинового взаимодействия расщеплены на три подуровня с указанным отношением интервалов.

Однако необходимо указать, что и порядок уровней и правило интервалов в ряде случаев нарушены. Пример такого нарушения дает гелий (рис. 81). Линия He I $\lambda 7065$ состоит из трех компонент:

$$1s 2p {}^3P_2^\circ - 1s 3s {}^3S_1, \quad \lambda 7065,177 \text{ \AA};$$

$$1s 2p {}^3P_1^\circ - 1s 3s {}^3S_1, \quad \lambda 7065,212 \text{ \AA};$$

$$1s 2p {}^3P_0^\circ - 1s 3s {}^3S_1, \quad \lambda 7065,707 \text{ \AA}.$$

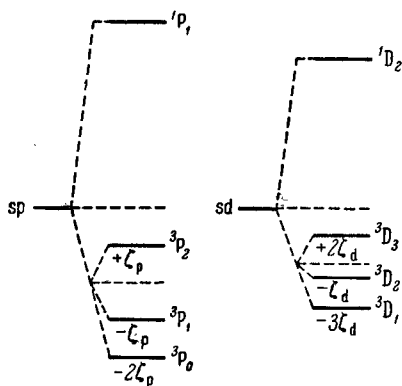


Рис. 80. Расщепление уровней, соответствующих электронным конфигурациям sp и sd .

Порядок уровней ${}^3P_{012}$ — обращенный. Разность между уровнями ${}^3P_2^{\circ}$ и ${}^3P_1^{\circ}$ равна $0,078 \text{ см}^{-1}$, а между ${}^3P_1^{\circ}$ и ${}^3P_0^{\circ}$ — $0,996 \text{ см}^{-1}$ [20–22]. Линии λ 7065,177 и 7065,212 Å расположены так близко друг от друга, что могут быть разрешены лишь с помощью эталона Фабри и Перо или другого прибора высокой разрешающей силы. Таким образом, правило интервалов не выполнено даже приближенно: по правилу интервалов $\Delta {}^3P_{21}^{\circ} : \Delta {}^3P_{10}^{\circ} = 2 : 1$. Линия $1s 2s {}^3S_1 - 1s 3p {}^3P_{012}$, λ 3888,6 Å, также тройная, что позволяет

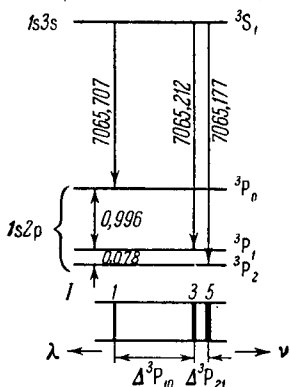


Рис. 81. Возникновение триплета гелия, He I, $1s 2p {}^3P_{012} - 1s 3s {}^3S_1$.

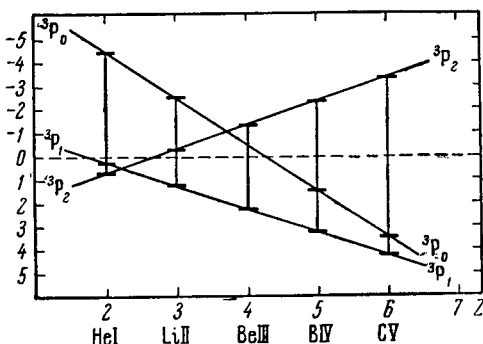


Рис. 82. Относительное положение уровней $1s 2p {}^3P_{012}$ у изоэлектронного ряда He I, Li II, Be III, ...

найти расщепления термина $1s 3p {}^3P_{012}$, которые равны: $\Delta {}^3P_{21}^{\circ} = 0,025 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^3P_{10}^{\circ} = 0,265 \text{ см}^{-1}$, так что здесь опять наблюдается отступление от правила интервалов, хотя и не столь большое. Порядок уровней также обращенный. Наконец, триплетная структура обнаружена еще у линии $1s 2p {}^3P_{012} - 1s 3d {}^3D_{123}$, которая состоит из трех компонент:

	$\lambda, \text{ \AA}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
$1s 2p {}^3P_2^{\circ} - 1s 3d {}^3D_J$	5875,618	17014,771	0,081
$1s 2p {}^3P_1^{\circ} - 1s 3d {}^3D_J$	5875,646	17014,690	0,993
$1s 2p {}^3P_0^{\circ} - 1s 3d {}^3D_J$	5875,989	17013,697	

Разности частот между линиями $\Delta\nu = 0,993 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu = 0,081 \text{ см}^{-1}$ не вполне совпадают с разностями $\Delta {}^3P_{21}^{\circ}$ и $\Delta {}^3P_{10}^{\circ}$, что объясняется наличием неразрешенной более узкой структуры от триплетного уровня $1s 3d {}^3D_{123}$. Порядок уровней ${}^3D_{123}$, по-видимому, полностью или частично обращенный.

Из спектров, сходных с He I, известны спектры Li II, Be III, B IV, C V, N VI, O VII и F VIII. Все они располагаются, главным образом, в крайней ультрафиолетовой области. У Mg и Al в очень коротковолновой области (6–9 Å) наблюдается по несколько линий, которые соответствуют сериям одиночников $1s^2 1S_0 - 1s n p {}^1P_1^{\circ}$ ионов Mg XI и Al XII [23]. У B IV, C V, N VI, O VII и F VIII наблюдаются интеркомбинационные линии $1s^2 1S_0 - 1s 2p {}^3P_1^{\circ}$ [24, 25].

В спектре Li II — кроме трех линий главной серии одиночников $1s^2 1S_0 - 1s n p {}^1P_1^{\circ}$ ($n = 2, 3, 4$) с длинами волн λ 199,263; 177,99 и 171,54 Å —

известен ряд одиночных и триплетных линий, расположенных частью в шумановской, частью в близкой ультрафиолетовой и видимой областях. Зеленая линия Li II , $1s 2s \text{}^3\text{S}_1 - 1s 2p \text{}^3\text{P}_{012}$, $\lambda 5484,7 \text{ \AA}$, позволяет определить структуру триплетного терма $1s 2p \text{}^3\text{P}_{012}$, которая, так же как и у гелия, узка и, кроме того, маскируется сверхтонким строением (см. § 90). Тем не менее можно обнаружить, что порядок термов $1s 2p \text{}^3\text{P}_{012}$ частично обращенный: самым глубоким является уровень $\text{}^3\text{P}_1$, затем идут $\text{}^3\text{P}_2$ и $\text{}^3\text{P}_0$. Термы $1s 2p \text{}^3\text{P}_{012}$ разрешены также у Be III , B IV и C V . Относительное положение их для данного изоэлектронного ряда приведено на рис. 82.

Нарушение правила интервалов у He I и сходных с ним ионов показывает, что приведенное выше приближенное рассмотрение спиновых взаимодействий является для них недостаточным. Необходимо учитывать все типы взаимодействий электронов между собой.

В табл. 37 приведены длины волн резонансных линий изоэлектронного ряда He I , Li II , Be III , B IV , C V , N VI и O VII , численные значения нормальных термов и определенные по ним ионизационные потенциалы.

Таблица 37

Резонансные линии и ионизационные потенциалы He I , Li II , Be III , ...

Атом или ион	He I	Li II	Be III	B IV	C V	N VI	O VII
$\lambda, \text{ \AA}$ $1s^2 \text{}^1\text{S}_0 - 1s 2p \text{}^1\text{P}_1$	584,328	199,263	100,250	60,31	40,28	28,79	21,60
Терм, см^{-1} $1s^2 \text{}^1\text{S}_0$	198 305	610 079	1 241 225	2 091 960	3 162 450	4 452 800	5 963 000
Ионизационный потенциал, e	24,58	75,62	153,85	259,30	391,99	551,93	739,11

Зависимость частот резонансных линий ряда He I , Li II , Be III , ... от атомных номеров не носит линейного характера, так как термам $1s^2 \text{}^1\text{S}_0$ и $1s 2p \text{}^1\text{P}_1$ соответствуют различные главные квантовые числа. Зато термы $1s^2 \text{}^1\text{S}_0$ и $1s 2p \text{}^1\text{P}_1$ в отдельности хорошо удовлетворяют закону Мозеля.

§ 36. Спектры атомов щелочноземельных элементов и других атомов и ионов с двумя валентными электронами

Кроме гелия и сходных с ним ионов, двумя валентными электронами обладают атомы щелочноземельных элементов Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra , а также Zn , Cd , Hg и сходные с ними ионы. Все они характеризуются нормальным состоянием $ns ns \text{}^1\text{S}_0$, причем n для Be , Mg , Ca , Sr , Ba и Ra соответственно принимает значения $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и для Zn , Cd и Hg соответственно $n = 4, 5, 6$.

В схеме 6 даны возможные состояния нейтрального атома Be и соответствующие им термы в предположении, что один электрон все время находится в нормальном состоянии $2s$.

Конфигурации $2s^2$ соответствует, в силу принципа Паули, лишь один терм $\text{}^1\text{S}_0$. Эта же схема пригодна для сходных с Be I ионов: B II , C III , N IV , ... Аналогичные схемы легко могут быть построены для всех осталь-

Схема 6

Термы Be I

Электронная конфигурация						Термы				
2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	одиночки	триплеты
2	1 1								1S_0 $^1P_1^{\circ}$	$^3P_{012}^{\circ}$
1	1	1							1S_0 $^1P_1^{\circ}$ 1D_2	3S_1 $^3P_{012}^{\circ}$ $^3D_{123}$
1	1				1				1S_0 $^1P_1^{\circ}$ 1D_2 1F_3	3S_1 $^3P_{012}^{\circ}$ $^3D_{123}$ $^3F_{234}^{\circ}$

ных упомянутых элементов. Они характеризуются наличием одиночных и триплетных серий, относительно глубоким расположением нормального уровня $ns^2\ ^1S_0$ и наличием метастабильных уровней $ns\ n\ p\ ^3P_0^{\circ}$ и $ns\ n\ p\ ^3P_2^{\circ}$. У всех этих элементов наблюдаются интеркомбинационные переходы между одиночными и триплетными уровнями, причем чем тяжелее элемент, тем более вероятны эти интеркомбинационные переходы. На рис. 83 приведены схема уровней и возникновение основных линий в спектре Ca I. Схема уровней ртути была приведена в § 14 (см. рис. 43). На рис. 84 дано расположение термов Be I, Mg I, Zn I, Cd I и Hg I (без учета триплетного расщепления) в сравнении с термами водорода.

Ширина триплетов, малая у легких элементов, быстро возрастает по мере увеличения атомного веса. У Be I линия $2s\ 2p\ ^3P_{012}^{\circ} - 2s\ 3s\ ^3S_1$ состоит из трех компонент:

	$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$2s\ 2p\ ^3P_0^{\circ} - 2s\ 3s\ ^3S_1$	3321,013	30102,64	0,68
$2s\ 2p\ ^3P_1^{\circ} - 2s\ 3s\ ^3S_1$	3321,086	30101,96	2,35
$2s\ 2p\ ^3P_2^{\circ} - 2s\ 3s\ ^3S_1$	3321,343	30099,61	

откуда видно, что структура термина $2s\ 2p\ ^3P_{012}^{\circ}$ очень узка; порядок термов нормальный. Отношение интервалов равно $\Delta^3P_{12}^{\circ} : \Delta^3P_{01}^{\circ} = 3,5 : 1$, т. е. значительно больше теоретического. У элементов со средними атомными весами правило интервалов выполняется хорошо, о чем было сказано в § 14 (см. табл. 13).

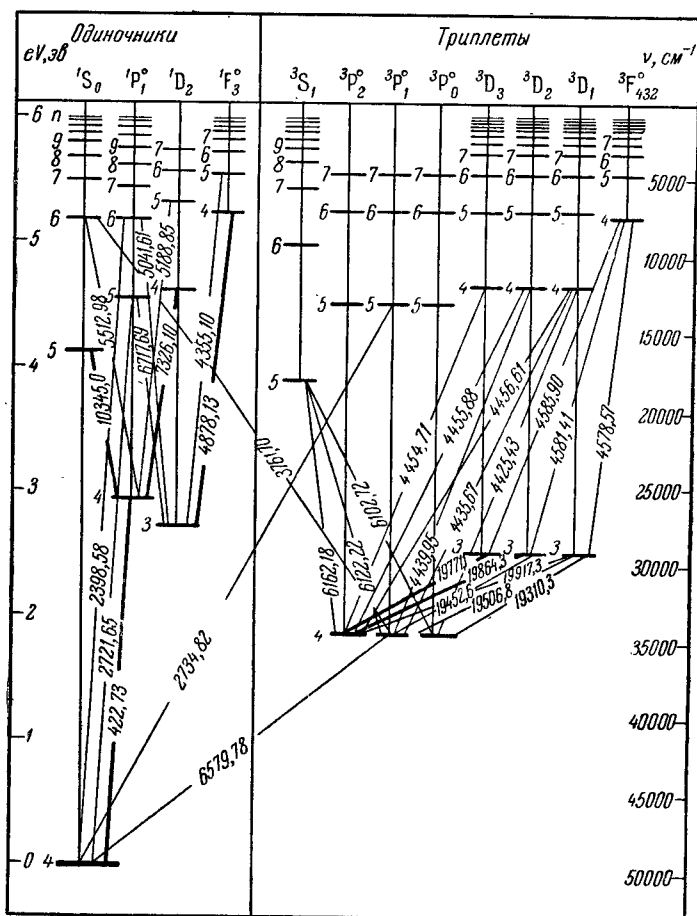
Так же хорошо в некоторых случаях сохраняется постоянство отношения интервалов при продвижении вдоль серии. В табл. 38 сопоставлены расщепления шести последующих $^3P_J^{\circ}$ -термов в спектре Zn I; отношение интервалов для всех термов остается довольно близким к 2:1.

Абсолютные расщепления термов при возрастании главного квантового числа быстро убывают. По формуле (8а) § 35 они должны быть обратно пропорциональны кубу главных квантовых чисел. Как и в случае дублетов, эта зависимость гораздо лучше выполняется, если вместо истинных главных

Таблица 38

Расщепление ${}^3P_J^{\circ}$ -термов Zn I

Термы	4s 4p ${}^3P_J^{\circ}$	4s 5p ${}^3P_J^{\circ}$	4s 6p ${}^3P_J^{\circ}$	4s 7p ${}^3P_J^{\circ}$	4s 8p ${}^3P_J^{\circ}$	4s 9p ${}^3P_J^{\circ}$
$\Delta {}^3P_{12}^{\circ}$	388,9	56,2	21,1	10,3	5,6	3,7
$\Delta {}^3P_{01}^{\circ}$	190,0	26,7	9,8	4,7	2,6	1,9
$\Delta {}^3P_{12}^{\circ} / \Delta {}^3P_{01}^{\circ}$	2,05 : 1	2,11 : 1	2,15 : 1	2,19 : 1	2,15 : 1	1,95 : 1



CaI

Рис. 83. Схема уровней кальция, Ca I.

квантовых чисел n взять эффективные квантовые числа n^* . В табл. 39 для упомянутых шести ${}^3P_J^{\circ}$ -термов Zn I приведены значения $\Delta {}^3P_{12}^{\circ} \cdot n^{*3}$; как видно, эти произведения довольно хорошо сохраняются постоянными.

Таблица 39

Значения $\Delta^{\circ} P_{12} \cdot n^{*3}$ для Zn I

Термы	4s 4p $^3P^{\circ}_J$	4s 5p $^3P^{\circ}_J$	4s 6p $^3P^{\circ}_J$	4s 7p 3P_J	4s 8p $^3P^{\circ}_J$	4s 9p $^3P^{\circ}_J$
$\Delta^{\circ} P_{12}$	388,9	56,2	21,1	10,3	5,6	3,7
n^*	1,59	2,75	3,77	4,77	5,77	6,76
$\Delta^{\circ} P_{12} \cdot n^{*3}$	1571	1169	1133	1123	1075	43

По мере возрастания атомного веса, как уже сказано выше, ширина триплетов быстро возрастает. У бериллия для разрешения триплетной структуры требуется прибор с достаточно высокой разрешающей силой; у кальция мы легко наблюдаем триплетную структуру; у ртути триплетная структура настолько широка, что компоненты видимого триплета $6s\ 6p\ ^3P^{\circ}_{012} - 6s\ 7s\ ^3S_1$ попадают в различные части спектра ($\lambda 5461; 4358; 4047\ \text{\AA}$).

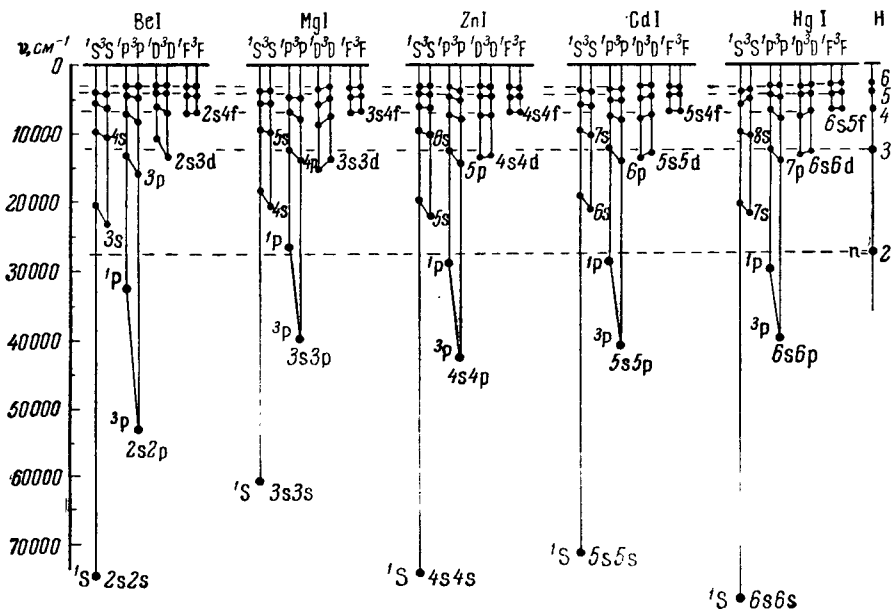


Рис. 84. Расположение термов атомов с двумя валентными электронами.

В соответствии с правилами отбора только линии, возникающие при комбинации 3S_1 и 3P_J -термов, — тройные; линии, возникающие при комбинации 3P_J - и 3D_J - или 3D_J - и 3F_J - и т. д. термов (2-я побочная, бергмановская и т. д. серии), образуют группы из шести линий. Схема возникновения таких линий была приведена в § 14 (см. рис. 41). Здесь мы приводим схему возникновения инфракрасной группы линий Ca I $4s\ 4p\ ^3P^{\circ}_{012} - 4s\ 3d\ ^3D_{123}$ (табл. 40).

Таблица 40

Возникновение инфракрасной группы линий Ca I
 $4s 4p \ ^3P_{012}^{\circ} - 4s 3d \ ^3D_{123}$ (ν , $см^{-1}$)

Термы			$^3P_0^{\circ}$	$^3P_1^{\circ}$	$^3P_2^{\circ}$
	ν , $см^{-1}$		34146,9	34094,6	33988,7
		$\Delta\nu$, $см^{-1}$	52,3		105,9
3D_1	28969,1	13,9	5177,8 (19310,3) *)	5125,5 (19506,8)	5019,6 (19917,3)
3D_2	28955,2		21,7		5139,4 (19452,6)
3D_3	28933,5				

*) В скобках указаны значения длин волн в ангстремах.

Возрастание ширины триплетов наблюдается и для изоэлектронных рядов, причем это возрастание, в соответствии с формулой (8a) § 35, происходит пропорционально $(Z - a'')^4$.

В табл. 41 и 42 даны значения a'' для изоэлектронных рядов Be I, B II, C III, ... и Mg I, Al II, Si III, ...

Таблица 41

Ширина триплетов $\Delta\nu$ и значения a'' для Be I, B II, C III, ...
 $2s 2p \ ^3P_0^{\circ} - 2s 2p \ ^3P_2^{\circ}$

Атом или ион	Be I	B II	C III	N IV	O V
$\Delta\nu$, $см^{-1}$	3,03	22,8	79,1	204,1	459,5
a''	2,304	2,189	2,163	2,137	2,043

Таблица 42

Ширина триплетов $\Delta\nu$ и значения a'' для Mg I, Al II, Si III, ...
 $3s 3p \ ^3P_0^{\circ} - 3s 3p \ ^3P_2^{\circ}$

Атом или ион	Mg I	Al II	Si III	P IV	S V	Cl VI
$\Delta\nu$, $см^{-1}$	60,81	187,3	394,0	696,3	1128,1	1720,1
a''	7,130	6,549	6,231	6,042	5,891	5,770

Как видно, в каждом ряду величина a'' сохраняет приблизительно постоянное значение. Эта закономерность, как и в случае дублетов, чрезвычайно облегчает разбор спектров многократно ионизованных атомов и дает важный критерий для проверки правильности их интерпретации.

§ 37. Возбуждение двух электронов. Эквивалентные электроны

До сих пор мы ограничивались случаем, когда только один из двух валентных электронов переведен с нормального в более высокое состояние. Однако возможно, что благодаря достаточно сильному внешнему воздействию оказываются возбужденными одновременно оба электрона. Векторная схема позволяет и в этом случае предсказать число возможных стационарных состояний атома. Очевидно, что квантовое число S , характеризующее результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S , по-прежнему имеет два значения $S=0$ и $S=1$, что ведет к набору одиночных и триплетных термов. Квантовое число L , характеризующее суммарный орбитальный момент \mathcal{P}_L , принимает значения:

$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$, где l_1 и l_2 — квантовые числа, характеризующие орбитальные моменты каждого из двух электронов p_{l_1} и p_{l_2} . В схемах 7а и 7б приведены возможные состояния атома с двумя валентными электронами, причем учтены случаи, когда одновременно возбуждены оба электрона. В схеме 7а полагается, что один электрон все время находится в состоянии с $l_1=1$ (т. е. в р-состоянии), а в схеме 7б, что он находится в состоянии с $l_1=2$ (т. е. в d-состоянии). Для второго электрона в обеих схемах l_2 принимает значения: $l_2=0, 1, 2, 3, 4$. Из приведенных схем видно, что, например, двум электронам, один из которых находится в состоянии р, а другой — в состоянии d, отвечают следующие возможные состояния атома:

Схема 7

Состояние атома с двумя возбужденными электронами $S=0,1; J=L+S, L, L-S$

а) $l_1 = 1$

$l_2 \backslash L$	0	1	2	3	4	5
0			P°			
1	S	P	D			
2		P°	D°	F°		
3			D	F	G	
4				F°	G°	H°

б) $l_1 = 2$

$l_2 \backslash L$	0	1	2	3	4	5	6
0			D				
1		P°	D°	F°			
2	S	P	D	F	G		
3		P°	D°	F°	G°	H°	
4			D	F	G	H	I

Из приведенных схем видно, что, например, двум электронам, один из которых находится в состоянии р, а другой — в состоянии d, отвечают следующие возможные состояния атома: ${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_{012}, {}^3D_{123}, {}^3F_{234}$, т. е. всего 12 разных состояний. Двум р-электронам отвечают десять следующих состояний атома: ${}^1S_0, {}^1P_1, {}^1D_2, {}^3S_1, {}^3P_{012}, {}^3D_{123}$. Однако все эти десять состояний осуществляются только тогда, когда главные квантовые числа обоих р-электронов различны. Если же их главные квантовые числа совпадают, то электроны образуют группу эквивалентных электронов; в этом случае должен быть принят во внимание принцип Паули, ограничивающий число возможных состояний.

Как было сказано в § 29, по принципу Паули в атоме не может существовать два или большее число электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, j, m_j . Чтобы установить возможные состояния атома, мы придадим принципу Паули несколько иную формулировку, чем приведенная выше. Вместо квантовых чисел j и m_j введем квантовые числа m_l и m_s , определяющие проекции орбитального и спинового моментов электрона p_l и p_s на преимущественное направление:

$$p_{lz} = m_l \hbar, \quad p_{sz} = m_s \hbar; \quad (1)$$

квантовые числа m_l и m_s принимают значения:

$$\left. \begin{aligned} m_l &= l, l-1, \dots, -l, \\ m_s &= +1/2, -1/2. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Очевидно, что четверка квантовых чисел n, l, m_l, m_s столь же однозначно определяет состояние электрона внутри атома, как и четверка квантовых чисел n, l, j, m_j . Поэтому принцип Паули можно формулировать и в таком виде: в атоме не может существовать два или большее число электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

Проекции полных орбитального и спинового моментов атома \mathcal{P}_{Lz} и \mathcal{P}_{Sz} на преимущественное направление определяются соответствующими квантовыми числами M_L и M_S :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_{Lz} &= M_L \hbar, \\ \mathcal{P}_{Sz} &= M_S \hbar, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где M_L и M_S равны:

$$M_L = \sum_i m_{l_i}, \quad M_S = \sum_i m_{s_i}. \quad (4)$$

Суммирование в равенствах (4) должно выполняться по всем валентным электронам, определяющим данную конфигурацию атома. В нашем случае суммирование надо производить по двум валентным электронам. При данных L и S квантовые числа M_L и M_S , определяемые равенством (4), могут принимать значения:

$$\left. \begin{aligned} M_L &= L, L-1, \dots, -L, \\ M_S &= S, S-1, \dots, -S. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

И наоборот, мы можем сказать, что вся совокупность значений M_L и M_S , определяемых равенством (5), соответствует одному результирующему состоянию атома, характеризующемуся данными L и S . Например, совокупности значений $M_L = 1, 0, -1$; $M_S = +1/2, -1/2$ соответствует состояние атома, характеризующееся квантовыми числами $L = 1$ и $S = 1/2$, т. е. состояние 2P .

В случае эквивалентных электронов выбор результирующих состояний, которые не противоречили бы принципу Паули, можно сделать следующим образом. Выписываем схему, в которой приводим все возможные значения m_{l_1} и m_{l_2} и соответствующие им $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$. Так как с точки зрения квантовой механики состояния, получающиеся в результате перестановки электронов, неразличимы, то все те значения M_L , которые получаются в результате перестановки электронов, из схемы надо отбросить. Например, если значение $M_L = 0$ получается один раз в результате того, что $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = -1$, а второй раз в результате того, что $m_{l_1} = -1, m_{l_2} = 1$, то одно из значений $M_L = 0$ надо отбросить. Из оставшихся зна-

чений M_L выбираем совокупности значений, начинающихся от некоторого $+M_{L \max}$ и кончающихся $-M_{L \max}$. Каждая совокупность соответствует значению $L = M_{L \max}$. По принципу Паули все найденные таким способом L отвечают возможным состояниям атома, если при этом $m_{s_1} \neq m_{s_2}$. Если $m_{s_1} = m_{s_2}$, то следует сохранить лишь те значения M_L , которым соответствуют $m_{l_1} \neq m_{l_2}$. Поясним это на примере двух эквивалентных р-электронов с $l_1 = l_2 = 1$ (см. схему 8, где выписаны все возможные значения m_{l_1} и m_{l_2} и соответствующие им M_L).

Схема 8

Возможные состояния двух эквивалентных р-электронов M_L

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$	1	0	-1
1	(2)	1	0
0	1	(0)	-1
-1	0	-1	(-2)

Как видно, одинаковые значения M_L , стоящие ниже и выше пунктирной линии, соответствуют состояниям, отличающимся друг от друга лишь перестановкой электронов. По сказанному, такие состояния неотличимы друг от друга. Поэтому значения M_L , расположенные ниже пунктирной линии, надо отбросить. Значения M_L , расположенные выше пунктирной линии, образуют две совокупности:

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2;$$

$$M_L = 0;$$

им соответствуют $L = 2$ и $L = 0$. Эти состояния возможны, если $m_{s_1} \neq m_{s_2}$; так как $m_{s_i} = \pm 1/2$, то, следовательно, $S = 0$, т. е. для системы одиночников.

указанные значения L возможны при таком образом, в системе одиночников не противоречащими принципу Паули будут следующие состояния атома: 1S_0 и 1D_2 . При $m_{s_1} = m_{s_2}$ мы должны отбросить в схеме 8 те значения M_L , которые соответствуют одинаковым m_{l_1} и m_{l_2} (эти значения взяты в схеме в скобки). Тогда остается одна совокупность:

$$M_L = 1, 0, -1,$$

которой соответствует $L = 1$. Так как при $m_{s_1} = m_{s_2}$ квантовое число S равно 1, то мы имеем триплетное состояние атома $^3P_{012}$. Окончательно получаем: в случае двух эквивалентных р-электронов из десяти формально возможных состояний атома, в силу принципа Паули, будут осуществляться лишь пять следующих состояний: 1S_0 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 .

Схема 9

Возможные состояния двух эквивалентных d-электронов M_L

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$	2	1	0	-1	-2
2	(4)	3	2	1	0
1	3	(2)	1	0	-1
0	2	1	(0)	-1	-2
-1	1	0	-1	(-2)	-3
-2	0	-1	-2	-3	(-4)

Также легко найдем возможное состояние для двух эквивалентных d-электронов. Возможные значения M_L для этого случая приведены в схеме 9, в которой снова надо отбросить значения M_L , стоящие ниже пунктирной линии.

Из схемы 9 видно, что при $m_s \neq m_s$, надо использовать следующие совокупности значений M_L :

$$M_L = +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4;$$

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2;$$

$$M_L = 0;$$

им отвечают $L = 4, 2, 0$, т. е. одиночные состояния ${}^1G_4, {}^1D_2, {}^1S_0$. При $m_s = m_s$, надо отбросить значения M_L , поставленные в скобки. Тогда остаются совокупности:

$$M_L = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3,$$

$$M_L = +1, 0, -1,$$

которым отвечают $L = 3, 1$ и, следовательно, триплетные состояния ${}^3F_{234}$ и ${}^3P_{012}$. Аналогичным образом можно найти возможные состояния и в случае любых других пар эквивалентных электронов (табл. 43).

Таблица 43
Состояния атома
с двумя эквивалентными электронами

Электронная конфигурация	Состояния
s^2	1S_0
p^2	1S_0 1D_2 ${}^3P_{012}$
d^2	1S_0 1D_2 1G_4 ${}^3P_{012}$ ${}^3F_{234}$
f^2	1S_0 1D_2 1G_4 1I_6 ${}^3P_{012}$ ${}^3F_{234}$ ${}^3H_{345}$

Если одной и той же электронной конфигурации соответствует несколько различных состояний, то, как правило, самое глубокое состояние обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным (при заданной мультиплетности) значением L . Например, в случае двух эквивалентных p -электронов наиболее глубоким будет состояние 3P_J , а в случае двух эквивалентных d -электронов — состояние 3F_J . Это правило носит название *правила Гунда*, из которого, однако, имеются исключения.

§ 38. Смещенные термы

Одновременное возбуждение двух электронов ведет к появлению, наряду с обычными, еще добавочных состояний атома и соответствующих им спектральных термов. Пока природа этих термов не была выяснена их называли аномальными или, иногда, штрихованными. В настоящее время за ними установилось название *смещенных термов*. В качестве примера возьмем магний и сходные с ним ионы, возможные состояния для которых приведены в схеме 10. Аналогичные схемы могут быть составлены и для других атомов и ионов с двумя валентными электронами, с той разницей, что главные квантовые числа будут иметь в этих случаях иные значения.

Схема 10

Термы Mg I, Al II, Si III, ...

Электронная конфигурация				Термы		
3s	3p	3d	4s	4p	одиночки	триплеты
2					1S_0	
1 1					$^1P_1^{\circ}$	$^3P_{012}^{\circ}$
1 1	1				1D_2	$^3D_{123}$
1			1		1S_0	3S_1
2					1S_0	1D_2
1 1					$^1P_1^{\circ}$	$^1D_2^{\circ}$
1			1		$^1P_1^{\circ}$	$^1F_3^{\circ}$
1				1	1S_0	1P_1
					1D_2	
					3S_1	$^3P_{012}$
						$^3D_{123}$
2					1S_0	1D_2
						1G_4
						$^3P_{012}$
						$^3F_{234}$

Из схемы 10 видно, что кроме обычных одиночных и триплетных термов (две верхние части схемы) возникает еще большое число термов, соответствующих одновременному возбуждению двух электронов (две нижние части схемы). В схеме не приведены более высокие возбужденные состояния (4d, 4f и т. д.), но она легко может быть обобщена и на эти случаи.

Энергию спин-орбитального взаимодействия для двух возбужденных электронов можно учесть тем же методом, каким это было сделано в § 35 для общего случая двух валентных электронов. Отсюда следует, что смещенные термы подчиняются тому же правилу интервалов, что и обычные. При этом, однако, остается не учтенной энергия взаимодействия электронов друг с другом, которая, вообще говоря, может быть значительной.

Переходя к вопросу о комбинировании смещенных термов друг с другом и с обычными термами, прежде всего отметим, что здесь возможны переходы между двумя такими состояниями атома, которые отличаются одно от другого положением обоих электронов. Такого рода одновременному переходу двух электронов соответствует испускание одной линии с частотой

$\nu = \frac{\Delta W}{h}$, определяемой по полному изменению энергии всей системы. При этом изменение квантового числа ΔL не совпадает с изменениями Δl_1 и Δl_2 . Благодаря этому правило отбора справедливо не для квантового числа L , а для квантовых чисел l_1 и l_2 . По Гейзенбергу осуществляются только такие одновременные переходы обоих электронов, которые удовлетворяют следующим условиям:

$$\left. \begin{array}{l} \text{если для одного электрона } \Delta l_i = \pm 1, \\ \text{то для второго электрона } \Delta l_i = 0, \pm 2. \end{array} \right\} \quad (1)$$

Правило отбора для полного момента всей системы \mathcal{P}_J остается прежним: $\Delta J = 0, \pm 1$, причем дополнительно запрещены переходы $\Delta J = 0$ в том случае, если $J_1 = J_2 = 0$.

Более общее правило отбора может быть сформулировано в следующем виде: осуществляются только такие переходы, при которых

$$\left. \begin{array}{l} \sum_i \Delta l_i = \text{нечетное число,} \\ \Delta L = 0, \pm 1, \end{array} \right\} \quad (2)$$

Это правило, которое было дано Лапорте, подтверждается квантовой теорией излучения. Из правила

Лапорте следует: четные термы комбинируют только с нечетными и наоборот. Так как нечетные термы отмечаются значком °, то по правилу Лапорте из двух комбинирующих термов один обязательно будет со значком °, другой — без значка. При $\Delta L = 0$ оба комбинирующих терма обозначаются одной и той же большой латинской буквой, но отличаются друг от друга значком, например, PP° , DD° и т. д.

Смещенные термы наблюдаются в большом числе у всех щелочноземельных элементов и сходных с ними ионов, а также у ZnI , CdI и HgI .

Наряду с комбинированием смещенных одиночных термов с обычными одиночными и смещенных триплетных — с обычными триплетными, у щелочноземельных элементов встречаются и интеркомбинации между смещенными триплетными и обычными одиночными термами.

Характерным примером комбинирования смещенных с несмещенными термами может служить группа зеленых линий в спектре CaI . Эта группа возникает при переходе со смещенных триплетных термов $3d\ 4p\ ^3D_J^\circ$ на триплетные несмещенные термы $4s\ 3d\ ^3D_J$.

Переходы представлены в табл. 44 и графически на рис. 85.

Таблица 44

Группа $4s\ 3d\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^3D_J^\circ$ -линий в спектре CaI , ν , $см^{-1}$

Термы		3D_1	3D_2	3D_3
	ν , $см^{-1}$	20335,34	20349,25	20370,99
	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	13,91	21,74	
$^3D_1^\circ$	38192,37	17857,03 (5598,48) *)	17843,18 (5602,83)	
$^3D_2^\circ$	38219,09	17883,75 (5590,11)	17869,84 (5594,46)	17848,10 (5601,28)
$^3D_3^\circ$	38259,10		17909,84 (5581,97)	17888,11 (5588,74)

*) В скобках указаны длины волн в ангстремах.

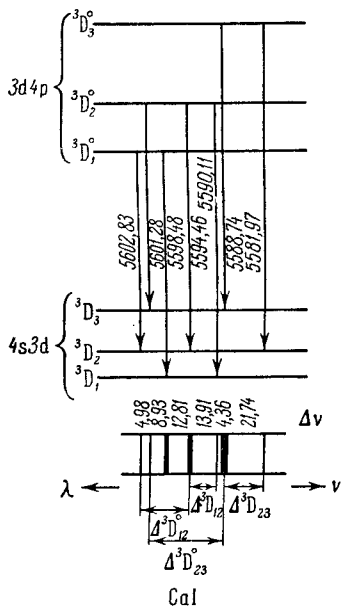


Рис. 85. Переходы $^3D_J^\circ - ^3D_J$ в спектре кальция, CaI .

Линия Ca I, $4s 4p {}^1P_1 - 3d 3d {}^3P_2$, $\lambda 6709,88 \text{ \AA}$ может служить примером одновременного перехода двух электронов: первого — с состояния $3d$ в состояние $4p$, второго — с состояния $3d$ в состояние $4s$ ($\Delta L_1 = -1$, $\Delta L_2 = = -2$).

Комбинирование двух Р-термов — одного четного и другого нечетного, было открыто еще в 1914 г. С. Поповым [26] у ряда щелочноземельных элементов. Эти группы линий отличаются особым расположением компонент, благодаря чему Попов назвал их „*кососимметричными*“. Дело заключается в том, что расщепления термина $pp {}^3P_{012}$ обычно почти точно совпадают с расщеплениями термина $sp {}^3P_{012}$. Этот факт находит непосредственное объяснение на основании теории спиновых взаимодействий электронов. Расщепление энергетического уровня, соответствующего данной электронной конфигурации, определяется формулой:

$$\Delta W' = \zeta(L, S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2},$$

где постоянная расщепления $\zeta(L, S)$ может быть определена через постоянные расщепления $\zeta_i(l_i, s_i)$ отдельных электронов, образующих данную конфигурацию. Как будет показано в § 41, для обоих уровней $sp {}^3P_J$ и $pp {}^3P_J$ постоянная расщепления $\zeta({}^3P) = \frac{1}{2} \zeta(p)$. Таким образом, оба термина, комбинирующие в кососимметричной группе Попова, должны расщепляться одинаково.

Рис. 86 иллюстрирует относительное расположение уровней $sp {}^3P_{012}$ и $pp {}^3P_{012}$ и возможные переходы между ними (переход $pp {}^3P_0 \rightarrow sp {}^3P_0$ запрещен, так как в этом случае $J_1 = J_2 = 0$). В табл. 45 приводится численный материал для группы Mg I, $3s 3p {}^3P_{012} - 3p 3p {}^3P_{012}$.

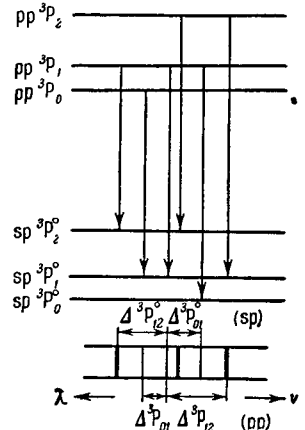


Рис. 86. Переходы $pp {}^3P_J \rightarrow sp {}^3P_J$.

Таблица 45

Переходы ${}^3P_J - {}^3P_J$ в спектре Mg I

Термы	3p 3p 3P_0		3p 3p 3P_1		3p 3p 3P_2
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν
3s 3p 3P_0			35981,78 (2778,381) *		
3s 3p 3P_1	35941,15 (2751,521)	20,51	35961,66 (2779,935)	20,12	36002,27 (2776,798)
3s 3p 3P_2			35921,06 (2783,077)	40,60	35961,66 (2779,935)

*) Значения ν и $\Delta\nu$ даны в $см^{-1}$; в скобках даны длины волн в ангстремах.

Как видно, в пределах точности измерений расщепления обоих термов $3s\ 3p\ ^3P_{012}^\circ$ и $3p\ 3p\ ^3P_{012}^\circ MgI$ одинаковы; линии $3s\ 3p\ ^3P_1^\circ - 3p\ 3p\ ^3P_1^\circ$ и $3s\ 3p\ ^3P_2^\circ - 3p\ 3p\ ^3P_2^\circ$ совпадают друг с другом.

Длительную дискуссию вызвал вопрос об обнаружении смещенных термов у гелия. В 1930 г. Кругер [27] обнаружил в крайней ультрафиолетовой области спектра три линии $\lambda 321,186$; $322,517$ и $320,392\ \text{Å}$, которые он приписал спектру HeI и истолковал как комбинации обычных термов гелия $1s\ 2p\ ^1P_1^\circ$ и $1s\ 2p\ ^3P_{012}^\circ$ с термами, соответствующими двум эквивалентным р-электронам. По предположению Кругера, эти три линии представляют собой следующие комбинации: $1s\ 2p\ ^1P_1^\circ - 2p^2\ ^1S_0$, $\lambda 321,186\ \text{Å}$; $1s\ 2p\ ^1P_1^\circ - 2p^2\ ^1D_2$, $\lambda 322,517\ \text{Å}$ и $1s\ 2p\ ^3P_{012}^\circ - 2p^2\ ^3P_{012}^\circ$, $\lambda 320,392\ \text{Å}$. Если действительно у гелия обнаруживаются состояния $2p^2$, то можно ожидать появления и состояний $2s^2$, $2s\ 3s$ и $2s\ 2p$ и соответствующих им комбинаций $2s^2\ ^1S_0 - 2s\ 2p\ ^1P_1^\circ$, $2s\ 2p\ ^1P_1^\circ - 2s\ 3s\ ^1S_0$ и $2s\ 2p\ ^3P_{012}^\circ - 2s\ 3s\ ^3S_0$, которые должны вести к испусканию линий, лежащих вблизи $\lambda 6320$, 5840 и $2670\ \text{Å}$, т. е. в видимой и близкой ультрафиолетовой частях спектра. Однако попытки обнаружить эти линии не привели к положительному результату. На основании теоретических соображений можно считать, что вероятность одновременного возбуждения

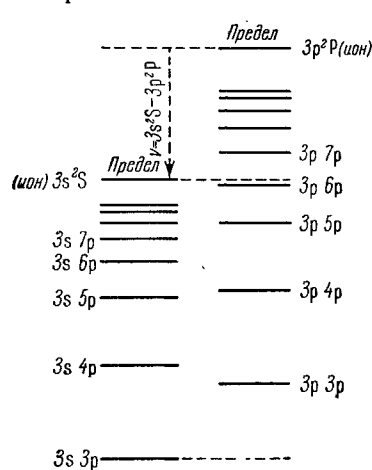


Рис. 87. Различные пределы нормальных и смещенных термов.

двух электронов в атоме гелия весьма мала и что если бы состояния, соответствующие такому одновременному возбуждению двух электронов, и возникли, то продолжительность их существования была бы кратковременна из-за явления автоионизации (см. ниже). Идентификацию Кругера, по-видимому, надо считать ошибочной; возможно только, что линия $\lambda 320,4\ \text{Å}$ представляет собой комбинацию $1s\ 2p\ ^3P_{012}^\circ - 2p^2\ ^3P_{012}^\circ$.

При наличии смещенных термов возникают смещенные друг относительно друга пределы серий и отрицательные термы. Рассмотрим для атома магния или сходных с ним ионов ряд состояний: $3s\ 3p$, $3s\ 4p$, $3s\ 5p$, ... (см. схему 10), отличающихся друг от друга все более и более высоким возбуждением одного из электронов. Этим состояниям соответствует ряд одиночных и триплетных термов $1p_1^\circ$ и $3p_{012}^\circ$, сходящихся к пределу, который условно принят за нулевой. Этот предел отвечает удалению одного из валентных электронов в бесконечность, в то время как другой остается в состоянии $3s$ (см. левую половину рис. 87). Возьмем ряд смещенных термов, например $3p\ 3p$, $3p\ 4p$, $3p\ 5p$, ... Они, очевидно, сходятся к другому пределу (см. правую половину рис. 87), который отвечает удалению одного из валентных электронов в бесконечность, в то время как другой остается в состоянии $3p$. Таким образом, если в первом случае, в результате удаления одного электрона, возникающий ион находился в состоянии $3s$, то во втором случае ион находится в состоянии $3p$. Отсюда следует, что разность пределов обоих рядов термов должна равняться разности термов $3s\ 2s$ и $3p\ 2p$ возникающего иона, т. е. частоте головной линии его главной серии.

Обычно численное значение смещенных уровней определяют относительно самого глубокого несмещенного уровня. Тогда смещенные уровни, лежащие выше предела несмещенных уровней, получают отрицательное значение, что, конечно, происходит благодаря условному обозначению предела несмещенных уровней как нулевого. Поэтому полученные численные значения смещенных термов не позволяют, исходя из данной конфигурации, получить работу, затрачиваемую на удаление внешнего электрона на бесконечность. Для того чтобы они давали эту работу, нужно отнести значения термов к их собственному пределу. Для точного определения этого предела в большинстве случаев известно слишком мало последовательных смещенных термов. Однако значения термов, отнесенные к их собственному пределу, можно получать путем прибавления частот головной линии главной серии иона к их относительным значениям. В табл. 46 в третьем столбце даны значения термов $3p\ 3p\ ^3P_{012}$ Mg I, Al II, Si III, ..., отнесенные к пределу $3s\ ^2S$, в четвертом — частоты линий $3s\ ^2S - 3p\ ^2P$, а в пятом — их сумма, которая совпадает со значениями термов $3p\ 3p\ ^3P_{012}$, отнесенных к их собственному пределу. Эти значения подходят довольно близко к значениям обычных термов $3s\ 3p\ ^3P_J$ и хорошо удовлетворяют закону Мозеля. Одновременно с этим и линии, возникающие при переходе между смещенными и обычными термами, но с одними и теми же главными квантовыми числами, хорошо удовлетворяют линейной зависимости от атомных номеров.

Таблица 46

Смещенные термы

Атом или ион	Частоты линий (в $см^{-1}$) для термов				$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
	$3s\ 3p\ ^3P$	$3p\ 3p\ ^3P$ (2S)	$3p\ ^2S - 3p\ ^2P$	$3p\ 3p\ ^3P$ (3P)	
Mg I	39821,3	3852,16	35669,42	39521,58	0,600
Al II	114468	57772	53680	111452	1,009
Si III	217273	140297	77280	211577	1,388
P IV	346661	249640	88649	338289	1,758
S V	501618	384679	105866	490545	2,115

Точно так же конфигурациям $3d\ 3d$, $3d\ 4d$, ... соответствует свой предел, отвечающий работе удаления одного электрона на бесконечность, в то время как другой остается в состоянии $3d$ и т. д.

В схеме 10 мы делили термы на одиночники и триплеты. Очевидно, более существенно делить термы по признаку, указывающему, к какому пределу они сходятся. Такое разделение термов для Mg I и сходных с ним ионов дано в схеме 11. Приведенные в нижней графе символы указывают состояние иона, в котором он находится при удалении данного возбуждаемого электрона в бесконечность.

На рис. 88 дана схема наблюдаемых термов Ca I, которые сходятся к трем пределам, соответствующим состояниям иона кальция $4s\ ^2S$, $3d\ ^2D$ и $4p\ ^2P$. Нуль условно стоит у предела уровней $4s\ ns$ (состояние иона $4s\ ^2S$). Предел уровней $3d\ nd$ (состояние иона $3d\ ^2D$) лежит около — 12 000 $см^{-1}$; предел уровней $4p\ np$ (состояние иона $4p\ ^2P$) — около — 25 000 $см^{-1}$. Все термы, лежащие выше предела термов $4s\ ns\ ^1S_0$ — отрицательны.

В некоторых сериях, возникающих при переходах со смещенных термов, наблюдается размытость и малая интенсивность определенных линий.

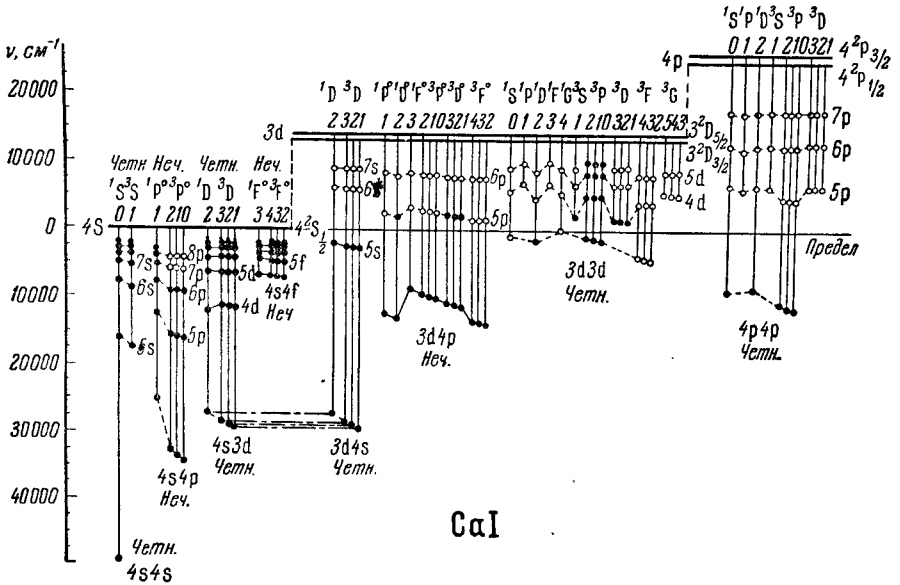


Рис. 88. Термы кальция, CaI.

Схема 11

Термы Mg I, Al II, Si III,...

Электронная конфигурация				Термы	
3s	3p	3d	4s	4p	4d
2					
1	1				
1		1			
1			1		
1				1	
1					1
2					
1	1				
1		1			
1			1		
1				1	
1					1
2					
Пределы					
			2S	2P	2D

Так, в спектре Ca I линии $4s 4p {}^3P_{012} - 3d 4d {}^3S_1$, $\lambda 2757,40$; $2749,34$ и $2745,49 \text{ \AA}$, сильно размыты. По Уайту [28], эта размытость объясняется аналогично тому, как в молекулярных спектрах размытость некоторых полос объясняется явлением преддиссоциации. Дело в том, что уровень $3d 4d {}^3S_1$ Ca I (см. рис. 88) лежит немногo выше предела серий, соответствующего состоянию иона $4s {}^2S$. Попав на этот уровень атом может самопроизвольно (спонтанно) ионизироваться с одновременным переходом второго возбужденного электрона (без излучения) в нормальное состояние $4s$. Другими словами, атом спонтанно распадается на свободный электрон и положительный ион, находящийся в состоянии $4s {}^2S$. Такой процесс носит название *автоионизации*. Благодаря автоионизации состояние атома кальция $3d 4d {}^3S_1$ отличается весьма малой средней продолжительностью жизни и не вполне резким значением энергии (см. § 83). Это ведет к размытости и малой интенсивности линий, возникающих при переходах с этого уровня на более глубокие. Уровни, лежащие значительно выше предела серий, соответствующих состоянию иона $4s {}^2S$, снова „устойчивы“ — явление автоионизации в этом случае мало вероятно.

Аналогичные явления наблюдаются в спектрах Sr I, Ba I, Cu I и т. д., а также в спектрах ионизованных инертных газов.

§ 39. Общая векторная схема

В § 13 было указано, что в случае так называемой $[L, S]$ -связи атом с любым числом валентных электронов характеризуется значениями суммарных спинного, орбитального и полного моментов:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_S &= \sqrt{S(S+1)} h, \\ \mathcal{P}_L &= \sqrt{L(L+1)} h, \\ \mathcal{P}_J &= \sqrt{J(J+1)} h. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Квантовые числа S и L принимают все возможные значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные соответственно между $S = \left| \sum_i s_i \right|_{\max}$ и $S = \left| \sum_i s_i \right|_{\min}$, $L = \left| \sum_i l_i \right|_{\max}$ и $L = \left| \sum_i l_i \right|_{\min}$. При данных L и S квантовое число J принимает значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (2)$$

Таким образом, при $L < S$ квантовое число J принимает $2L + 1$, а при $L > S - 2S + 1$ различных значений. Величина $x = 2S + 1$ определяет степень мультиплетности термов. Эти правила позволяют определить для любой электронной конфигурации число возможных термов. Каждый терм, соответствующий данной электронной конфигурации, характеризуется тройкой квантовых чисел L, S, J .

Найденные указанным способом термы отвечают действительности только в случае, если электронная конфигурация не содержит эквивалентных электронов. При наличии их часть термов будет отсутствовать в силу принципа Паули.

Как было указано в § 31, с точки зрения квантовой механики для атома со многими валентными электронами физический смысл сохраняет лишь полный момент \mathcal{P}_J . Суммарные орбитальный и спиновый моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S , а следовательно, и квантовые числа L и S , строго говоря, теряют смысл. Однако в случаях $[L, S]$ -связи приближенно можно сохранить представление о суммарных орбитальном и спиновом моментах \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S и характеризовать термы квантовыми числами L и S . Критерии применимости $[L, S]$ -связи

Термы разных мультиплетностей

$L \backslash J$	0 1 2 3 4 5 6 7	$L \backslash I$	$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ $9/2$ $11/2$ $13/2$ $15/2$
	Одиочники, $S = 0$		Дублеты, $S = 1/2$
0	$1S_0$	0	$2S_{1/2}$
1	$1P_1$	1	$2P_{1/2}$ $2P_{3/2}$
2	$1D_2$	2	$2D_{3/2}$ $2D_{5/2}$
3	$1F_3$	3	$2F_{3/2}$ $2F_{7/2}$
4	$1G_4$	4	$2G_{7/2}$ $2G_{9/2}$
	Триплеты, $S = 1$		Квартеты, $S = 3/2$
0	$3S_1$	0	$4S_{3/2}$
1	$3P_0$ $3P_1$ $3P_2$	1	$4P_{1/2}$ $4P_{3/2}$ $4P_{5/2}$
2	$3D_1$ $3D_2$ $3D_3$	2	$4D_{1/2}$ $4D_{3/2}$ $4D_{5/2}$ $4D_{7/2}$
3	$3F_2$ $3F_3$ $3F_4$	3	$4F_{3/2}$ $4F_{5/2}$ $4F_{7/2}$ $4F_{9/2}$
4	$3G_3$ $3G_4$ $3G_5$	4	$4G_{5/2}$ $4G_{7/2}$ $4G_{9/2}$ $4G_{11/2}$
	Квинтеты, $S = 2$		Секстеты, $S = 5/2$
0	$5S_2$	0	$6S_{5/2}$
1	$5P_1$ $5P_2$ $5P_3$	1	$6P_{3/2}$ $6P_{5/2}$ $6P_{7/2}$
2	$5D_0$ $5D_1$ $5D_2$ $5D_3$ $5D_4$	2	$6D_{1/2}$ $6D_{3/2}$ $6D_{5/2}$ $6D_{7/2}$ $6D_{9/2}$
3	$5F_1$ $5F_2$ $5F_3$ $5F_4$ $5F_5$	3	$6F_{1/2}$ $6F_{3/2}$ $6F_{5/2}$ $6F_{7/2}$ $6F_{9/2}$ $6F_{11/2}$
4	$5G_2$ $5G_3$ $5G_4$ $5G_5$ $5G_6$	4	$6G_{3/2}$ $6G_{5/2}$ $6G_{7/2}$ $6G_{9/2}$ $6G_{11/2}$ $6G_{13/2}$
	Септеты, $S = 3$		Октеты, $S = 7/2$
0	$7S_3$	0	$8S_{7/2}$
1	$7P_2$ $7P_3$ $7P_4$	1	$8P_{5/2}$ $8P_{7/2}$ $8P_{9/2}$
2	$7D_1$ $7D_2$ $7D_3$ $7D_4$ $7D_5$	2	$8D_{3/2}$ $8D_{5/2}$ $8D_{7/2}$ $8D_{9/2}$ $8D_{11/2}$
3	$7F_0$ $7F_1$ $7F_2$ $7F_3$ $7F_4$ $7F_5$ $7F_6$	3	$8F_{1/2}$ $8F_{3/2}$ $8F_{5/2}$ $8F_{7/2}$ $8F_{9/2}$ $8F_{11/2}$ $8F_{13/2}$
4	$7G_1$ $7G_2$ $7G_3$ $7G_4$ $7G_5$ $7G_6$ $7G_7$	4	$8G_{1/2}$ $8G_{3/2}$ $8G_{5/2}$ $8G_{7/2}$ $8G_{9/2}$ $8G_{11/2}$ $8G_{13/2}$ $8G_{15/2}$

будут указаны ниже (§ 46). Существенно отметить, что число термов, соответствующих определенной электронной конфигурации, не зависит от типа связи. С изменением типа связи нарушается правило интервалов, меняются относительные интенсивности линий, их поведение во внешних полях и т. д., но число термов остается неизменным.

Как следует из указанного правила определения квантового числа J (см. также § 13), полное число термов в данной мультиплетности достигается при $L=S$. Так как при $L < S$ число различных значений, которые принимает J , равно $2L+1$, то отсюда следует, что при любой мультиплетности термы S ($L=0$) имеют только одно значение, термы P ($L=1$) не более трех, термы D ($L=2$) — не более пяти и т. д. В табл. 47 приведены термы, соответствующие всем значениям S , начиная от $S=0$ (одиночки) и кончая $S=7/2$ (октеты).

Степени мультиплетности термов, соответствующие конфигурациям из n валентных электронов, могут быть легко найдены на том основании, что S принимает все отличающиеся друг от друга на единицу значения, начиная с максимального значения суммы $|\sum_i s_i|$ и кончая ее минимальным значением.

Отсюда приходим к следующим выводам.

1. Конфигурациям из четного числа валентных электронов соответствуют целые значения S , т. е. нечетные мультиплетности ($x=2S+1=1, 3, 5, \dots, n+1$); наименьшая мультиплетность — одиночки.

2. Конфигурациям из нечетного числа валентных электронов соответствуют полуцелые значения S , т. е. четные мультиплетности ($x=2S+1=2, 4, 6, \dots, n+1$); наименьшая мультиплетность — дублеты. В табл. 48 приведены максимальные возможные значения S и названия наивысших мультиплетностей, соответствующих разному числу валентных электронов n .

В тех случаях, когда среди электронов есть эквивалентные, указанные наивысшие мультиплетности могут не достигаться.

Переходы между уровнями в случае многих электронов подчиняются тем же правилам отбора, что и переходы в атомах с двумя валентными электронами (§ 32). При изменении состояния одного электрона:

$$\Delta L = \pm 1. \quad (3)$$

При изменении состояния нескольких электронов комбинируют только четные с нечетными термами с соблюдением правила отбора:

$$\Delta L = 0, \pm 1. \quad (4)$$

Для квантового числа J всегда выполняется правило отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (5)$$

(кроме случая $J_1=0 \rightarrow J_2=0$).

Наиболее вероятны комбинации между термами одинаковой мультиплетности ($\Delta S=0$). Однако у всех тяжелых элементов со значительной

Таблица 48

Наивысшие мультиплетности

Число валентных электронов	Максимальное значение S	Наивысшая мультиплетность
1	$1/2$	одиночки
2	1	дублеты
3	$3/2$	триплеты
4	2	квартеты
5	$5/2$	квинтеты
6	3	секстеты
7	$7/2$	септеты
8	4	октеты
9	$9/2$	нонеты
10	5	дектеты

вероятностью возникают и интеркомбинации между термами различной мультиплетности ($\Delta S \geq 0$).

При комбинировании двух термов данной мультиплетности возникает определенная группа линий, которую называют *спектральным мультиплетом*. Число линий в такой группе, как правило, будет больше, чем мультиплетность комбинирующих термов. Как видно из рис. 89, где представлено возникновение группы линий при комбинировании двух квартетных термов 4P_J и 4D_J , в этом случае возникает группа из 8 линий. Очевидно, аналогичные рисунки легко составить для любых других комбинаций термов. Вместо рисунка можно воспользоваться более простой схемой, выписывая термы с одинаковыми J друг под другом и соединяя черточкой те из них, которые могут комбинировать. Так как по правилу отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, то стрелки будут соединять лишь термы, стоящие друг под другом или сдвинутые на одно место. Например, для комбинирования тех двух квартетных термов 4P_J и 4D_J , к которым относится рис. 89, получим следующую схему:

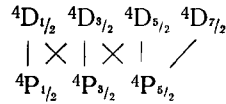
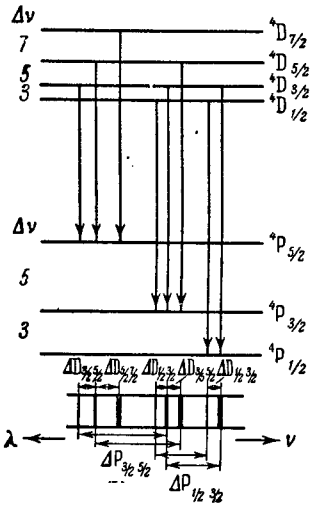


Рис. 89. Переходы между квартетными термами 4P_J 4D_J . Можно еще упростить схему, опуская символы термов и сохраняя лишь численные значения квантовых чисел J . Тогда получим общие схемы 12а и 12б, первая из которых относится к нечетным мультиплетностям, а вторая — к четным.

§ 40. Состояния атомов с эквивалентными электронами

В случае эквивалентных электронов необходимо выбирать лишь те состояния, которые не противоречат принципу Паули. Посмотрим, прежде всего, чему равно наибольшее возможное число эквивалентных электронов при данном l . По принципу Паули в атоме не может существовать несколько электронов, характеризующихся одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l, m_s . Так как m_s может принимать только два различных значения, то в атоме не может быть больше двух электронов с одинаковой тройкой квантовых чисел n, l, m_l . Так как при заданном l квантовое число m_l принимает, в соответствии с равенством (2) § 37, $2l + 1$ различных значений, то максимально возможное число эквивалентных электронов (одинаковые n и l) оказывается равным

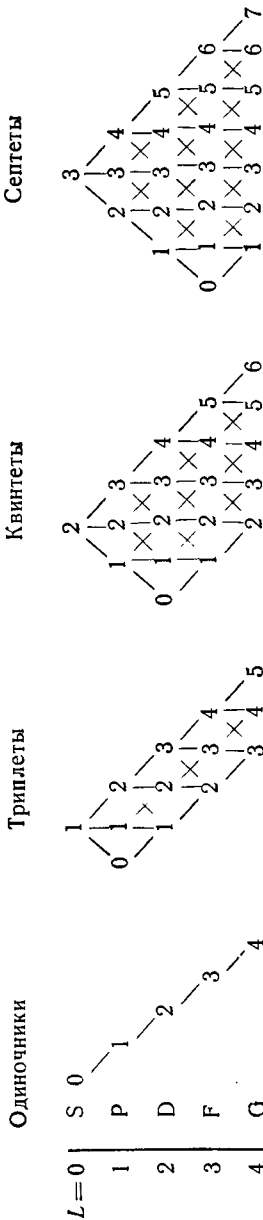
$$Z_l = 2(2l + 1). \tag{1}$$

Таким образом, максимально возможное число s-электронов ($l = 0$) равно 2, p-электронов ($l = 1$) — 6, d-электронов ($l = 2$) — 10 и f-электронов ($l = 3$) — 14.

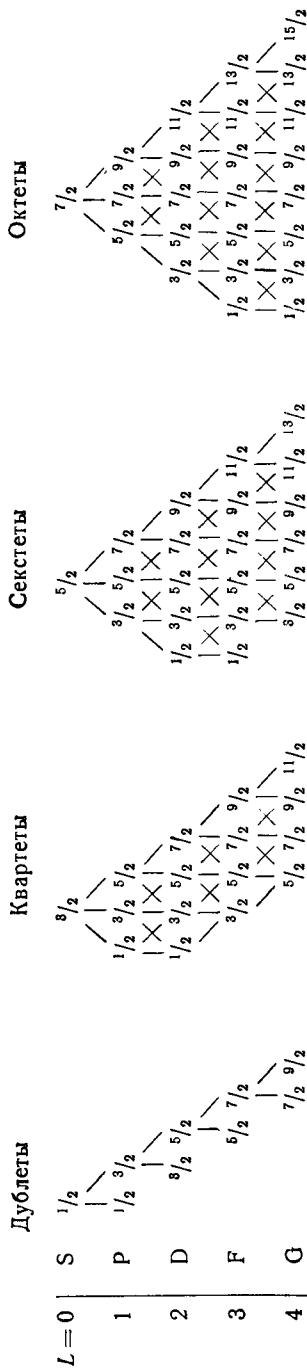
Группа электронов, состоящая из наибольшего возможного числа эквивалентных электронов (например, s^2, p^6 и т. д.), характеризуется равенством нулю всех результирующих моментов $\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S, \mathcal{P}_J$. Такая группа называется *замкнутой*. Ей соответствует единственное возможное состояние 1S_0 . Действи-

Переходы в мультиплетах

a)



б)



тельно, наибольшее возможное число эквивалентных электронов при данном l равно $2(2l+1)$; при этом использованы все $2l+1$ возможных значения $m_l = +l, l-1, \dots, -l$, и при каждом m_l оба возможных значения $m_s = \pm 1/2$. Отсюда получаем, что $M_L = \sum_i m_{li} = 0$ и $M_S = \sum_i m_{si} = 0$, а следовательно, и $L=0, S=0$, т. е. группа находится в состоянии $1S_0$.

Состояние группы, число электронов Z в которой превышает половину максимального числа данных эквивалентных электронов ($Z > 1/2 Z_l = 2l+1$), может быть определено по состоянию группы, число электронов в которой равно числу электронов, недостающих до максимального. Например, состояния группы из четырех эквивалентных р-электронов (p^4) те же, что состояния группы из двух эквивалентных р-электронов (p^2); состояния из шести d-электронов (d^6) те же, что состояния из четырех d-электронов (d^4) и т. д. Это утверждение вытекает из следующего: для группы из максимально возможного числа эквивалентных электронов результирующие моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S равны нулю. При удалении из этой группы некоторого числа электронов остающиеся электроны должны иметь те же результирующие моменты, что имела удаленная группа электронов, так как только в этом случае до удаления суммарные моменты могли равняться нулю.

Из сказанного следует, что достаточно найти состояния лишь для тех групп эквивалентных электронов, в которых число электронов не превышает $2l+1$; состояния остальных групп будут совпадать с уже найденными. Отыскание состояний нескольких эквивалентных электронов, не противоречащих принципу Паули, производится путем последовательного применения схемы, разобранный нами в § 37 для двух эквивалентных электронов. Поясним это на примере трех эквивалентных р-электронов.

Для трех эквивалентных р-электронов квантовое число $M_S = \sum_{i=1}^3 m_{si} = \pm 1/2$ или $\pm 3/2$. Разберем сперва случай $M_S = \pm 1/2$; очевидно, это значение M_S возникает, когда для двух электронов m_{si} имеют одинаковые знаки, а для третьего электрона — обратный по отношению к ним знак.

Схема 13

Возможные состояния
трех эквивалентных р-электронов
 M_L

$M_L' \backslash M_L''$	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2

Выделим два электрона с одинаковыми m_{si} в подгруппу. Тогда модельно можно изобразить расположение спиновых моментов всех трех электронов следующей схемой: $(\uparrow\uparrow)\downarrow$.

Для двух выделенных в подгруппу электронов обозначим сумму квантовых чисел $m_{i1} + m_{i2}$ через M_L' , а для третьего электрона обозначим квантовое число m_{i3} через M_L'' . Тогда квантовое число M_L , характеризующее все три эквивалентных электрона, равно $M_L = M_L' + M_L''$. В разбираемом случае подгруппу образуют два эквивалентных р-электрона с одинаковыми m_{si} , для которых, по сказанному в § 37, возможна лишь одна совокупность $M_L' = +1, 0, -1$. Так как M_L' совпадает с m_{li} , то для него также возможны три значения: $M_L' = +1, 0, -1$. Для нахождения возможных значений M_L построим схему 13, аналогичную схеме 8.

В схеме 8 мы отбрасывали те значения M_L , которые получились в результате перестановки электронов местами. Здесь же дело идет о сложении квантовых чисел группы двух электронов (M_L') и одного электрона (M_L''). Поэтому, например, состояния $M_L' = 1, M_L'' = 0$ и $M_L' = 0, M_L'' = 1$ различны и оба должны быть сохранены. Состояния же $M_L' = 1, M_L'' = -1$ и $M_L' = -1, M_L'' = 1$ одинаковы, так как отличаются друг от друга лишь заменой направлений на прямо противоположные. Поэтому одно из них надо откинуть, что отмечено в схеме 13 косой пунктирной линией. Тогда из этой схемы получаем две следующие возможные совокупности для квантового числа M_L :

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2;$$

$$M_L = +1, 0, -1,$$

которым отвечают значения квантового числа L , равные 2 и 1. Так как при этом $|M_S| = 1/2$, то мы получаем следующие возможные дублетные термы: 2D и 2P .

Значение $M_S = \pm 3/2$ возникает, когда спиновые моменты всех трех электронов параллельны друг другу, т. е. когда $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3}$. Тогда, в силу принципа Паули, должно быть: $m_{l_1} \neq m_{l_2} \neq m_{l_3}$; так как в данном случае каждое из m_{l_i} может принимать лишь одно из трех значений $+1, 0, -1$, то $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0$, и мы имеем один квартетный терм 4S . Окончательно получаем, что трем эквивалентным электронам p^3 соответствуют следующие возможные состояния: ${}^2P, {}^2D, {}^4S$. Возможные термы для конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов приведены в табл. 49.

Таблица 49

Возможные термы для конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов

Электронная конфигурация	Термы
p и p^5	$\underline{{}^2P}$
p^2 и p^4	${}^1S \quad {}^1D \quad \underline{{}^3P}$
p^3	${}^2P \quad {}^2D \quad \underline{{}^4S}$
d и d^9	2D
d^2 и d^8	${}^1S \quad {}^1D \quad {}^1G \quad \underline{{}^3P} \quad \underline{{}^3F}$
d^3 и d^7	${}^2P \quad {}^2D \quad {}^2F \quad {}^2G \quad {}^2H \quad \underline{{}^4P} \quad \underline{{}^4F}$
d^4 и d^6	${}^1S \quad {}^1D \quad {}^1F \quad {}^1G \quad {}^1I \quad \underline{{}^3P} \quad \underline{{}^3D} \quad \underline{{}^3F} \quad \underline{{}^3G} \quad \underline{{}^3H} \quad \underline{{}^5D}$
d^5	$\underline{{}^2S} \quad \underline{{}^2P} \quad \underline{{}^2D} \quad \underline{{}^2F} \quad \underline{{}^2G} \quad \underline{{}^2H} \quad \underline{{}^2I} \quad \underline{{}^4P} \quad \underline{{}^4D} \quad \underline{{}^4F} \quad \underline{{}^4G} \quad \underline{{}^6S}$

Цифры под некоторыми термами (например, 2D) указывают, сколько раз возникает данный терм при сложении моментов.

Состояния, соответствующие эквивалентным f -электронам, будут приведены в § 56.

Для конфигурации из нескольких эквивалентных электронов, как и в случае двух эквивалентных электронов (§ 37), самый глубокий терм обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным (при данной мультиплетности) квантовым числом L (*правило Гунда*). На основании правила Гунда легко выделить в табл. 48 для электронных конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов наиболее глубокие термы (в таблице они подчеркнуты).

В тех случаях, когда при самом большом значении S возможно лишь одно значение L (например, для конфигурации p^2 при $S=1$ имеется одно значение $L=1$), возникший терм лежит особенно глубоко по сравнению с остальными термами, соответствующими той же электронной конфигурации.

Правило Гунда хорошо оправдывается для конфигураций из эквивалентных электронов и хуже для конфигураций, содержащих как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны (смешанные конфигурации, например d^2s или d^2sp и т. д.). Для определения термов таких смешанных электронных конфигураций следует исходить из состояний, соответствующих эквивалентным электронам, так как взаимодействие их между собой больше взаимодействия с добавочными электронами.

Например, нормальной конфигурацией нейтрального атома железа является конфигурация $3d^6 4s^2$ (§ 55). Для определения соответствующих ей термов следует исходить из группы эквивалентных электронов $3d^6$. Электроны $4s^2$ образуют замкнутую подгруппу и не меняют значений результирующих квантовых чисел, соответствующих группе $3d^6$. Таким образом, наиболее глубокий терм, соответствующий конфигурации $3d^6 4s^2$, будет тот же, что и наиболее глубокий терм шести эквивалентных d -электронов, т. е., по данным табл. 48, терм 5D . В качестве второго примера рассмотрим возбужденное состояние атома железа $3d^7 4p$. В этом случае мы должны исходить из наиболее глубокого терма, соответствующего конфигурации эквивалентных электронов $3d^7$. По данным табл. 48 наиболее глубоким термом этой конфигурации является терм 4F , которому соответствуют значения квантовых чисел $S' = \frac{3}{2}$ и $L' = 3$. К этому состоянию мы должны прибавить один p -электрон ($s = \frac{1}{2}$, $l = 1$). Отсюда получаем, что конфигурация $3d^7 4p$ характеризуется значениями квантовых чисел $S = \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} = 2; 1$ и $L = 3 + 1 = 4$; $L = 3 + 0 = 3$ и $L = 3 - 1 = 2$. Окончательно получаем набор термов: $^5G^\circ$, $^5D^\circ$, $^5F^\circ$ и $^3G^\circ$, $^3D^\circ$, $^3F^\circ$. По правилу Гунда наиболее глубоким должен быть терм $^5G^\circ$; в действительности же для FeI наиболее глубоким является терм $^5D^\circ$, так что правило Гунда в этом случае не выполнено. Квинтетные термы у железа лежат глубже триплетных, что соответствует правилу Гунда, по которому термы с мультиплетностью на единицу выше исходной ($S = S' + \frac{1}{2}$) лежат глубже, чем термы с мультиплетностью на единицу ниже исходной ($S = S' - \frac{1}{2}$).

Абсолютные значения термов могут быть вычислены с помощью одного из приближенных методов квантовой механики, о чем будет сказано в § 42—45.

§ 41. Мультиплетное расщепление термов

Мультиплетное расщепление термов вызвано спиновыми взаимодействиями. Обобщая рассуждения, приведенные в § 35 для случая двух валентных электронов, мы можем считать, что и для любого числа валентных электронов, энергия взаимодействия $\Delta W'$ приближенно равна сумме спин-орбитальных

взаимодействий отдельных электронов:

$$\Delta W' = \sum_i \Delta W'_i. \quad (1)$$

В соответствии с формулами (4) и (4а) § 35 примем, что для каждого из электронов энергию его спин-орбитального взаимодействия $\Delta W'_i$ можно представить в виде

$$\Delta W'_i = \zeta_i(n_i, l_i) \hbar^{-2} (\vec{p}_{l_i} \cdot \vec{s}_i), \quad (2)$$

где

$$\zeta_i(n_i, l_i) = \frac{2\pi R\alpha^2 \hbar c (Z - a'_i)^4}{n_i^3 l_i (l_i + 1/2) (l_i + 1)}. \quad (3)$$

Так как собственные значения оператора $(\vec{p}_{l_i} \cdot \vec{s}_i)$ равны (§ 25):

$$(\vec{p}_{l_i} \cdot \vec{s}_i) = \frac{\hbar^2}{2} [J_i(J_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1)],$$

то

$$\Delta W'_i = \zeta_i(n_i, l_i) \frac{J_i(J_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1)}{2}. \quad (4)$$

В случае нормальной $[L, S]$ -связи полная энергия спин-орбитальных взаимодействий всех n валентных электронов равна

$$\Delta W' = \zeta(L, S) \frac{J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)}{2}. \quad (5)$$

Здесь J , L и S — квантовые числа, соответствующие рассматриваемой конфигурации из n валентных электронов. Из формулы (5) вытекает правило интервалов, которое мы уже формулировали выше (§ 13). Общая ширина мультиплета, т. е. расстояние между уровнями с $J = L + S$ и $J = |L - S|$, равна:

$$\left. \begin{aligned} S(2L + 1)\zeta(L, S) & \text{ при } L \geq S, \\ L(2S + 1)\zeta(L, S) & \text{ при } L \leq S. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

По правилу интервалов разность между уровнями, характеризуемыми квантовыми числами J и $J + 1$, должна равняться:

$$\Delta\nu_{J, J+1} = \zeta(L, S)(J + 1). \quad (7)$$

В табл. 50 приведены отношения интервалов для разных термов — в согласии с формулой (7).

При нормальном порядке уровней уровень с меньшим J лежит глубже. Случаи нарушения нормального порядка уровней будут указаны ниже.

Примеры выполнения правила интервалов были приведены в § 14 и 16. Возьмем в качестве еще одного примера септет хрома $\text{Cr I } 3d^4 4s 4p^7 F_7^0$. Во втором столбце табл. 51 приведены наблюдаемые значения всех семи

Таблица 50
Отношения интервалов для P-, D- и F-термов

Электронная конфигурация	Отношение интервалов
Триплеты	
3P_0 3P_1 3P_2	1:2
3D_1 3D_2 3D_3	2:3
3F_2 3F_3 3F_4	3:4
Квартеты	
$^4P_{1/2}$ $^4P_{3/2}$ $^4P_{5/2}$	3:5
$^4D_{1/2}$ $^4D_{3/2}$ $^4D_{5/2}$ $^4D_{7/2}$	3:5:7
$^4F_{3/2}$ $^4F_{5/2}$ $^4F_{7/2}$ $^4F_{9/2}$	5:7:9
Квинтеты	
5P_1 5P_2 5P_3	2:3
5D_0 5D_1 5D_2 5D_3 5D_4	1:2:3:4
5F_1 5F_2 5F_3 5F_4 5F_5	2:3:4:5

термов, соответствующих этому мультиплету. Общая ширина мультиплета равна $800,4 \text{ см}^{-1}$. Отсюда по формуле (6) находим постоянную расщепления $\zeta(L, S) = 38,1 \text{ см}^{-1}$, после чего по формуле (7) вычисляем значения $\Delta\nu_{J, J+1}$. Вычисленные таким образом значения $\Delta\nu_{J, J+1}$, как видно из табл. 51, хорошо совпадают с экспериментальными.

Таблица 51

Мультиплет Cr I $3d^4 4s 4p \text{ } ^7F_J^\circ$

J	Значения термов $T_J, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu_{J, J+1}, \text{см}^{-1}$	
	наблюдено	вычислено	наблюдено	вычислено
0	24971,1	24971,1	39,6	38,1
1	25010,7	25009,2	78,5	76,2
2	25089,2	25085,4	116,8	114,3
3	25206,0	25199,7	153,6	152,4
4	25359,6	25352,1	189,0	190,5
5	25548,6	25542,6	222,9	228,6
6	25771,5	25777,2		

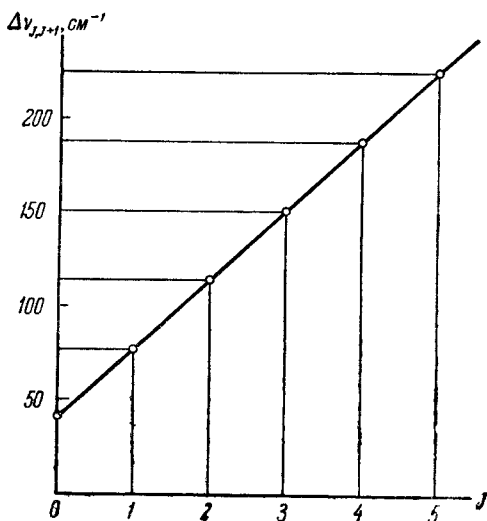
Степень выполнения правила интервалов можно иллюстрировать и графически. Если по оси абсцисс отложить значения J , а по оси ординат $\Delta\nu_{J, J+1}$, то в случае точного выполнения правила интервалов, в соответствии с формулой (7), должна получиться прямая. Как видно из рис. 90, для терма Cr I $3d^4 4s 4p \text{ } ^7F_J^\circ$ экспериментальные точки действительно ложатся очень близко к прямой.

Нахождение $\zeta(L, S)$ по постоянным расщепления отдельных электронов $\zeta_i(n_i, l_i)$ можно произвести на основании так называемого *правила сумм*. Однако прежде чем сформулировать это правило, введем понятие о «центре тяжести» мультиплетного терма. Пусть отдельные уровни T_1, T_2, T_3, \dots данного мультиплетного терма характеризуются квантовыми числами J_1, J_2, J_3, \dots . Тогда их центр тяжести определяется равенством:

$$\bar{T} = \frac{\sum g_i T_i}{\sum g_i}, \quad (8)$$

где $g_i = 2J_i + 1$ — статистические веса уровней. Например, для рассмотренного мультиплета Cr I имеем:

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \\ &= \frac{T_0 + 3T_1 + 5T_2 + 7T_3 + 9T_4 + 11T_5 + 13T_6}{1 + 3 + 5 + 7 + 9 + 11 + 13} = \\ &= 25436,7 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Рис. 90. Выполнение правил интервалов для мультиплета Cr I, $3d^4 4s 4p \text{ } ^7F_J^\circ$.

Центр тяжести дает положение терма, не возмущенного спин-орбитальными взаимодействиями. Смещения уровней относительно центра тяжести определяются формулой (5). Таким образом,

если мы будем выражать постоянную расщепления $\zeta(L, S)$ в $см^{-1}$ и вместо энергий писать термы, то для отдельных составляющих данного мультиплетного терма получим:

$$T_J = \bar{T} + \zeta(L, S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \quad (9)$$

В третьем столбце табл. 51 приведены значения термов, вычисленные по формуле (9) для рассматриваемого мультиплета хрома, причем, в соответствии с приведенными выше расчетами, положено $\bar{T} = 25436,7 см^{-1}$ и $\zeta(L, S) = 38,1 см^{-1}$. В пределах выполнимости правила интервалов вычисленные значения термов T_J совпадают с экспериментальными. В случае группы термов, относящихся к данной электронной конфигурации, но различающихся значениями квантовых чисел L , также можно определять их центр тяжести по формуле (8).

Правило сумм, с помощью которого можно найти постоянную расщепления $\zeta(L, S)$ по постоянным расщепления, соответствующим отдельным электронам $\zeta_i(n_i, l_i)$, было получено Гаудсмитом [29-31] на основании рассмотрения поведения энергетических уровней атома в слабых и сильных внешних магнитных полях. Оно может быть также обосновано квантово-механически, путем рассмотрения свойств диагональных членов матрицы возмущения.

Рассмотрим определенную электронную конфигурацию, которой соответствует ряд термов, каждый из которых характеризуется тройкой квантовых чисел J, L, S . Вместо квантовых чисел L и S можно ввести набор квантовых чисел M_L и M_S (§ 37) и характеризовать каждый терм квантовым числом J и набором квантовых чисел M_L и M_S . Состояние каждого из электронов, образующих рассматриваемую конфигурацию, также будем характеризовать набором квантовых чисел m_{l_i} и m_{s_i} . Между квантовыми числами M_L, M_S и m_{l_i}, m_{s_i} имеют место простые соотношения:

$$\sum_i m_{l_i} = M_L; \quad \sum_i m_{s_i} = M_S. \quad (10)$$

По правилу сумм, выведенному Гаудсмитом:

$$M_L M_S \sum_{L, S} \zeta(L, S) = \sum_{m_{l_i}, m_{s_i}} \left[\sum_{i=1}^k \zeta_i(n_i, l_i) m_{l_i} m_{s_i} \right]. \quad (11)$$

В левой части равенства (11) суммирование производится для термов данной конфигурации, для которых возможны данные значения M_L и M_S . Такими термами являются, очевидно, термы с $L \geq |M_L|$ и с $S \geq |M_S|$.

В правой части сумма $\sum_{i=1}^k \zeta_i(n_i, l_i)$ берется по числу электронов, образующих рассматриваемую конфигурацию (k — число электронов). Полученное выражение суммируется затем по всем возможным наборам значений, удовлетворяющим условиям (10). Составляя равенства (11) для всех M_L и M_S , получим уравнения, из которых можно по $\zeta_i(n_i, l_i)$ определить постоянные расщепления $\zeta(L, S)$, относящиеся ко всем термам данной конфигурации. Число уравнений будет достаточным, за исключением тех случаев, когда конфигурации соответствуют два или больше одинаковых термов. В этих случаях можно определить лишь сумму постоянных расщепления $\zeta(L, S)$ для таких термов.

Формула (11) упрощается для конфигурации, состоящей из эквивалентных электронов. В этом случае все $\zeta_i(n_i, l_i)$ одинаковы, и вместо (11) получаем:

$$M_L M_S \sum_{L, S} \zeta(L, S) = \zeta(n, l) \sum_{m_{l_i} m_{s_i}} \left(\sum_{i=1}^k m_{l_i} m_{s_i} \right). \quad (11a)$$

В качестве примера рассмотрим конфигурацию из двух эквивалентных p -электронов. Этой конфигурации np^2 , как мы видели в § 37, соответствуют термы 1S , 1D , 3P . Возможные значения m_{l_i} и m_{s_i} равны:

$$m_{l_i} \text{ и } m_{s_i} = +1, 0, -1;$$

$$m_{s_i} \text{ и } m_{s_i} = +1/2, -1/2.$$

Возможные значения M_L и M_S равны:

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2;$$

$$M_S = +1, 0, -1.$$

Будем составлять равенства (11a) последовательно для различных пар M_L, M_S , начиная с максимально возможных. Берем $M_S = 1$; при этом максимально возможное значение M_L будет $M_L = 1$, так как значение $M_L = 2$ исключается в силу принципа Паули. Для этих значений M_S и M_L имеем: $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$ и $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0$. Если воспользоваться указанными значениями $M_S, M_L, m_{s_i}, m_{l_i}$, то равенство (11a) принимает вид:

$$1 \cdot 1 \cdot \zeta(^3P) = \zeta(p) (1 \cdot 1/2 + 0 \cdot 1/2),$$

откуда

$$\zeta(^3P) = \frac{1}{2} \zeta(p),$$

т. е. постоянная расщепления терма $np^2\ ^3P$ равна половине от постоянной расщепления $\zeta(p)$, вычисленной для одного из p -электронов. Постоянные расщепления двух других термов (1S и 1D), соответствующих той же конфигурации np^2 , равны нулю.

Для двух неэквивалентных p -электронов (например, $2p\ 3p$) имеем набор термов $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$. В этом случае правило сумм (11) приводит к выражениям:

$$\zeta(^3P) = \frac{1}{4} [\zeta(n, p) + \zeta(n', p)],$$

$$\zeta(^3D) = \frac{1}{4} [\zeta(n, p) + \zeta(n', p)],$$

из которых следует, что постоянные расщепления $\zeta(L, S)$ для обоих триплетных термов 3P и 3D должны быть одинаковы. Этот вывод довольно хорошо оправдывается на опыте; например, для термов $2p\ 3p\ ^3P$ и $2p\ 3p\ ^3D$ соответственно имеем: $\zeta(^3P) = 11,3\ \text{см}^{-1}$; $\zeta(^3D) = 10,9\ \text{см}^{-1}$; для аналогичных термов NI имеем: $\zeta(^3P) = 32,2\ \text{см}^{-1}$, $\zeta(^3D) = 31,2\ \text{см}^{-1}$.

Из правила сумм (11) можно сделать несколько общих выводов. Одним из таких выводов является следующий: для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, для термов наибольшей мультиплетности постоянные расщепления одинаковы и равны

$$\zeta(L, S_{\max}) = \frac{1}{2S_{\max}} \zeta(n, l). \quad (12)$$

Например, для двух эквивалентных f -электронов термами максимальной мультиплетности являются термы 3P , 3F , 3H ; для всех них постоянная расщепления одинакова и равна $\zeta(L, S) = \frac{1}{2}\zeta(n, f)$.

Формула (12) относится к случаю, когда число эквивалентных электронов меньше половины максимально возможного числа электронов с одинаковыми n и l . Так как по принципу Паули это максимальное число равно $2(2l+1)$, то формула (12) справедлива для конфигураций из k эквивалентных электронов, где $k < 2l+1$. Для дополнительной конфигурации, содержащей $k' = 2(2l+1) - k$ электронов, получаются те же термы, что и для конфигурации из k электронов (см. табл. 49). Постоянные расщепления $\zeta(L, S)$ для аналогичных термов основной и дополнительной конфигураций выражаются одинаково через $\zeta(n, l)$, но они противоположны по знаку. Это означает, что, в то время как в основной конфигурации уровни имеют нормальный порядок (уровень с меньшим J лежит глубже), для дополнительной конфигурации они имеют *обращенный порядок* (уровень с меньшим J лежит выше). Например, в спектре однажды ионизованного азота (N II) имеется следующий триплетный терм:

N II		
Символ	$T, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$2p^2 {}^3P_0$	238846,7	49,1
$2p^2 {}^3P_1$	238797,6	82,2
$2p^2 {}^3P_2$	238715,4	

Здесь наиболее глубоким уровнем является уровень с $J=0$.

В спектре однажды ионизованного фтора (F II) мы имеем дополнительную конфигурацию эквивалентных электронов $3p^4$, которой соответствует следующий триплетный терм:

F II		
Символ	$T, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$2p^4 {}^3P_2$	282190,2	341,8
$2p^4 {}^3P_1$	281848,4	148,8
$2p^4 {}^3P_0$	281699,6	

Здесь наиболее глубоким является уровень с $J=2$.

Для числа эквивалентных электронов, как раз равного половине максимально возможного ($k = 2l+1$), получается, что $\zeta(L, S) = 0$. Таким образом, термы, соответствующие конфигурации из половины от максимального числа эквивалентных электронов, в рассматриваемом приближении вовсе не расщепляются. В действительности, расщепление термов, соответствующих конфигурации из $2l+1$ эквивалентных электронов, мало. Например, для приведенных триплетных термов N II и F II постоянные расщепления соответственно равняются $\zeta_{N II}({}^3P) = 45 \text{ см}^{-1}$ и $\zeta_{F II}({}^3P) = 164 \text{ см}^{-1}$. Конфигурации же $2p^3$ в спектре однажды ионизованного кислорода (O II) соответствует очень узкий дублетный терм $2p^3 {}^2P_J$, для которого $\Delta\nu = 4,5 \text{ см}^{-1}$ и $\zeta_{O II}({}^2P) = 3 \text{ см}^{-1}$. Второй терм, соответствующий этой же конфигурации, $2p^3 {}^2D_J$ имеет несколько большее расщепление, но и для него постоянная расщепления невелика: $\zeta_{O II}({}^2D) = 12 \text{ см}^{-1}$.

Постоянные расщеплений для различных термов приведены в Приложении (табл. V и VI).

Для смешанных конфигураций постоянную расщепления $\zeta(L, S)$ следует определять не непосредственно с помощью системы уравнений (11), а исходя из постоянных расщепления более простых конфигураций, образующих

данную конфигурацию. При этом можно применять формулу Гаудсмита, выражающую $\zeta(L, S)$ для термина смешанной конфигурации через постоянные расщепления $\zeta(L', S')$ и $\zeta(L'', S'')$ тех термов, при комбинировании которых по правилу векторного сложения получается данный терм. По формуле Гаудсмита:

$$\zeta(L, S) = \zeta(L', S') \frac{L(L+1) + L'(L'+1) - L''(L''+1)}{2L(L+1)} \times \\ \times \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - S''(S''+1)}{2S(S+1)} + \zeta(L'', S'') \times \\ \times \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + L''(L''+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + S''(S''+1)}{2S(S+1)}. \quad (13)$$

Эта формула справедлива при предположении, что взаимодействие внутри исходных конфигураций, приводящее к образованию моментов $\mathcal{P}_{L'}$, $\mathcal{P}_{S'}$ и $\mathcal{P}_{L''}$, $\mathcal{P}_{S''}$, сильнее взаимодействия между моментами $\mathcal{P}_{L'}$ и $\mathcal{P}_{L''}$ и между $\mathcal{P}_{S'}$ и $\mathcal{P}_{S''}$. В этом случае моменты $\mathcal{P}_{L'}$, $\mathcal{P}_{L''}$, $\mathcal{P}_{S'}$, $\mathcal{P}_{S''}$ имеют физический смысл.

Формула (13) применима и для простых конфигураций из двух электронов. Рассмотрим, например, конфигурацию sp , которой соответствует терм 3P_J . В этом случае $L'=0$, $S'=1/2$, $L''=1$, $S''=1/2$, $L=1$, $S=1$ и $\zeta(L', S')=0$, $\zeta(L'', S'')=\zeta(p)$ и по формуле (13):

$$\zeta(L, S) = \zeta(p) \frac{2+2}{2 \cdot 2} \cdot \frac{2}{2 \cdot 2},$$

откуда получаем, что $\zeta({}^3P^0) = \frac{1}{2} \zeta(p)$. Этот же результат легко получить из уравнения (11). Как мы видели выше, для термина pp^3P_J , соответствующего конфигурации из двух эквивалентных p -электронов, также $\zeta({}^3P) = \frac{1}{2} \zeta(p)$.

Такое совпадение постоянных расщепления для термов sp^3P^0 и pp^3P_J хорошо подтверждается существованием кососимметрических групп Попова в спектрах кальция и других щелочноземельных элементов (§ 38).

§ 42. Приближенные методы расчета энергий атомов со многими электронами

Энергии стационарных состояний атомов со многими электронами могут быть вычислены с помощью приближенных квантовомеханических методов. В нашу задачу не входит подробное изложение этих методов, поэтому мы остановимся на них в этом и в следующем параграфе кратко, отсылая читателя для более основательного знакомства к специальной литературе [32, 38].

Квантовомеханическая постановка задачи о состоянии сложного атома была указана в § 31. Обобщенное уравнение Шредингера имеет вид:

$$\mathbf{H}\psi = W\psi, \quad (1)$$

где \mathbf{H} — оператор энергии, ψ — собственная функция, описывающая состояние атома. Собственные значения уравнения (1) дают энергии стационарных состояний атома. Для атома, построенного из ядра с зарядом $+Ze$ и N электронами, оператор энергии \mathbf{H} определяется выражением:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^N \Delta_i + U, \quad (2)$$

где Δ_i — оператор Лапласа, взятый по координатам i -го электрона. Для потенциальной энергии U имеем следующее выражение:

$$U = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i, k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}, \quad (3)$$

где r_i — расстояние i -го электрона от ядра атома, r_{ik} — расстояние между i -м и k -м электронами (в последнем члене выражения (3) суммирование производится по всем указанным значениям i, k , кроме $i = k$). Первый член в выражении (3) дает потенциальную энергию электронов в поле ядра, второй — энергию взаимодействия электронов друг с другом.

Если в нулевом приближении пренебречь членом $\sum_{i, k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}$, то собственная функция ψ выразится через произведение

$$\psi = \psi(r_1) \psi(r_2) \psi(r_3) \dots \psi(r_N), \quad (4)$$

где $\psi(r_1), \psi(r_2), \dots, \psi(r_N)$ — собственные функции, вычисленные для каждого из электронов в отдельности, т. е. в предположении, что данный электрон движется один вокруг ядра с зарядом $+Ze$. В этом же приближении энергия атома W равна сумме энергий каждого из электронов, движущихся в поле ядра в отдельности:

$$W = W_1 + W_2 + \dots + W_N. \quad (5)$$

При учете возможных перестановок электронов мы получим для каждого электрона N возможных собственных функций $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N$. Тогда общее решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее принципу Паули, представится следующей антисимметричной функцией:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где $1/\sqrt{N!}$ — нормировочный множитель.

Необходимо, однако, указать, что в сложном атоме энергия взаимодействия электронов между собой равна по порядку величины энергии их взаимодействия с ядром атома. Поэтому эту энергию необходимо тем или иным способом учитывать. Наиболее простой способ учета взаимодействия электронов заключается в том, что учитывается влияние на каждый электрон совокупности всех остальных электронов. Такой способ соответствует модельным представлениям, изложенным в § 9, по которым мы рассматривали в атоме щелочных металлов движение валентного электрона в поле ядра, искаженном полем остальных электронов. Это представление можно перенести и на атомы с несколькими электронами. Движение каждого из электронов рассматривается в отдельности с учетом искажающего действия остальных электронов на поле ядра. При этом предполагается, что остальные электроны располагаются вокруг ядра в виде слоев, в соответствии со сказанным в § 10. При квантовомеханической трактовке такой задачи в выражении потенциальной энергии (3) заряд ядра $+Ze$ заменяется эффективным зарядом $+(Z - a)e$, а сумма $\sum_{i, k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}$

учитывающая попарно взаимодействие всех электронов друг с другом, заменяется суммой $\sum_{i=1}^N Ce^2/r_i^2$. Эта сумма учитывает возмущающее действие на каждый данный электрон совокупности остальных электронов. Такой вид возмущения был уже нами рассмотрен в § 28 для атомов щелочных металлов. Замена суммы $\sum_{i,k=1}^N e^2/r_{ik}$ суммой $\sum_{i=1}^N Ce^2/r_i^2$ позволяет разделить в уравнении Шредингера (1) переменные и написать для каждого из электронов уравнение, в котором будет стоять лишь одна переменная r_i , определяющая положение данного электрона.

На указанных упрощающих предположениях основан приближенный метод Слетера [33], в котором для каждого из электронов, входящих в состав данного атома, потенциальная энергия предполагается равной

$$U_i = -\frac{(Z - a_i)e^2}{r} + \frac{1}{2} a_0 \frac{n_i^*(n_i^* - 1)e^2}{r^2}, \quad (7)$$

где $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ — величина, равная радиусу первой круговой орбиты электрона в боровской модели атома водорода. При больших r выражение (7) принимает вид: $-\frac{(Z - a_i)e^2}{r}$, отличающийся от вида потенциальной энергии в одноэлектронной задаче лишь тем, что вместо заряда ядра $+Ze$ стоит эффективный заряд $+(Z - a_i)e$.

Собственные значения уравнения Шредингера (1), соответствующие потенциальной энергии U_i (7), представляются следующим образом:

$$W_i = -\frac{1}{2} \frac{(Z - a_i)^2 e^2}{n_i^{*2} a_0}. \quad (8)$$

Сравнивая это выражение с выражением энергии стационарных состояний атома водорода и сходных с ним ионов $W = -Z^2e^2/2a_0n^2$, видим, что величина n_i^* имеет смысл эффективного квантового числа.

Собственные функции электрона, как и в случае одноэлектронной задачи, могут быть представлены в виде произведения двух функций, одна из которых зависит лишь от радиуса-вектора r , а другая — от углов ϑ и φ :

$$\psi_i = AR_i(r)Y_i(\vartheta, \varphi),$$

где A — постоянный множитель, определяемый из условий нормировки. По Слетеру, угловая функция $Y_i(\vartheta, \varphi)$ совпадает с угловой функцией для одноэлектронной задачи. Радиальная функция $R_i(r)$ пишется в виде:

$$R_i(r) = Ar^{n_i^*-1} e^{-\frac{(Z-a_i)r}{n_i^*a_0}}. \quad (9)$$

Сравним эту функцию с радиальной функцией для одноэлектронной задачи (атом водорода и сходные с ним ионы). По сказанному в § 20, радиальная функция $R(r)$ содержит множители r^l и $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$; однако, кроме этих множителей, в ее выражение входит еще полином Лагерра L_{n+l}^{2l+1} . При $l = n - 1$ радиальная функция $R(r)$ для одноэлектронной задачи (см. табл. 23) равна

$$R(r) = Ar^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}.$$

Как видно, функция Слетера получается из этой последней функции при замене заряда $+Ze$ эффективным зарядом $+(Z - a_i)e$ и истинного главного квантового числа n эффективным квантовым числом n_i^* . Следовательно, функция Слетера соответствует радиальной функции одноэлектронной задачи для того частного случая, когда квантовое число $l = n - 1$. В § 21 было отмечено, что для одноэлектронной задачи функция $R(r)$ имеет $n - l$ узловых точек. При $l = n - 1$ остается одна узловая точка в начале координат. Таким образом, функция Слетера также характеризуется одной узловой точкой в начале координат и изображается кривой с одним максимумом (аналогично кривым для состояний 1s, 2p и 3d на рис. 54).

Собственная функция ψ всего атома, по Слетеру, предполагается равной произведению собственных функций отдельных электронов в согласии с формулой (4).

Возможность описать каждый электрон внутри атома своей собственной волновой функцией ψ_i означает, что можно говорить об определенном состоянии каждого электрона внутри атома, характеризуемом своими квантовыми числами n_i , l_i , m_i . Полная энергия атома по (5) равна просто сумме энергий отдельных электронов, входящих в состав атома. Метод Слетера не учитывает ни обменной энергии, ни спинowego взаимодействия.

С модельной точки зрения случай $l = n - 1$ соответствует круговой орбите электрона в атоме. Поэтому может показаться, что в методе Слетера не учитывается разница между состояниями с разными l , например, между состояниями электронов 3p и 3d, одному из которых с модельной точки зрения соответствует эллиптическая орбита, а другому — круговая. В действительности это не так, потому что постоянные экранирования a_i берутся, вообще говоря, разными для различных электронов.

Постоянные экранирования a_i и эффективные квантовые числа n_i^* определяются на основании следующих соображений. Электроны разбиваются на группы: (1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d, 4f); (5s, 5p), ... Это означает, что s- и p-электроны с одинаковым главным квантовым числом объединяются в одну группу; также в одну группу объединяются d- и f-электроны с одинаковым главным квантовым числом. Далее пользуются следующими правилами.

1. Все электроны групп с квантовыми числами n и l , большими чем квантовые числа n и l рассматриваемого электрона, не влияют на постоянную экранирования a_i данного электрона.

2. Для s- и p-электронов каждый электрон, принадлежащий к группе с главным квантовым числом, на 1 меньше, чем у рассматриваемого электрона, увеличивает постоянную экранирования a_i на 0,85; каждый электрон, принадлежащий к еще более глубоким группам, увеличивает постоянную экранирования на 1,00. Для d- и f-электронов каждый из электронов внутренних групп увеличивает постоянную экранирования на 1,00.

3. Каждый электрон, принадлежащий к той же группе, что и рассматриваемый, увеличивает постоянную экранирования на 0,35, за исключением группы 1s, где второй электрон той же группы увеличивает постоянную экранирования на 0,30.

Значения эффективных квантовых чисел n^* берутся следующим образом: истинным главным квантовым числам $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6$ соответствуют эффективные квантовые числа $n^* = 1; 2; 3; 3,7; 4,0; 4,2$.

В качестве примера рассмотрим атом углерода, для которого $Z = 6$. В нейтральном невозбужденном состоянии (C I) этот атом содержит шесть электронов, распределяющихся по следующим группам: 1s², 2s², 2p². Для

каждого из электронов этих групп на основании указанных правил получим следующие значения величины $Z - a_i$:

$$\text{для } 1s\text{-электрона: } Z - a_1 = 6 - 0,30 = 5,70;$$

$$\text{для } 2s\text{-, } 2p\text{-электронов: } Z - a_2 = 6 - 3 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,25.$$

Эффективные квантовые числа для указанных электронов совпадают с их истинными главными квантовыми числами. Энергии отдельных электронов по формуле (8) равны:

$$\text{для } 1s\text{-электрона: } W_1 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{(5,70)^2}{1^2} \cdot \frac{e^2}{a_0},$$

$$\text{для } 2s\text{- и } 2p\text{-электронов: } W_2 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{(3,25)^2}{2^2} \cdot \frac{e^2}{a_0}.$$

Полная энергия атома

$$W = 2W_1 + 4W_2 = -37,77 \frac{e^2}{a_0} = -1028,48 \text{ эв.}$$

Величина W представляет собой работу удаления из атома углерода всех его шести электронов. Экспериментальное значение этой величины равно 1025 эв, что, как видно, находится в хорошем согласии с вычисленным значением. Энергия первой ионизации, т. е. работа удаления одного $2p$ -электрона из нейтрального атома углерода, равна взятой с обратным знаком разности между W и энергией однажды ионизованного атома углерода (C II). Для подсчета этой разности нам надо определить величину $Z - a_i$ для электрона $2p$ (или $2s$), входящего в состав электронной оболочки $1s^2 2s^2 2p$. На основании указанных правил получаем:

$$Z - a_2 = 6 - 2 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,60.$$

Следовательно, энергия однажды ионизованного атома углерода (C II) равна:

$$W' = -\frac{1}{2} \left[2 \frac{(5,70)^2}{1^2} + 3 \frac{(3,60)^2}{2^2} \right] \frac{e^2}{a_0} = -1017,04 \text{ эв.}$$

Отсюда для энергии первой ионизации получаем:

$$eV_i = -W_i = (1028,48 - 1017,04) \text{ эв} = 11,44 \text{ эв.}$$

По экспериментальным данным $eV_i = 11,22 \text{ эв}$. Как видно, совпадение между вычисленным и экспериментальным значениями очень хорошее. Такое же близкое совпадение имеется и для ряда других атомов, например лития, для которого вычисленное значение первого ионизационного потенциала оказывается равным 5,68 в, а наблюдаемое — 5,39 в. В других случаях совпадение хуже, например для азота первый ионизационный потенциал по экспериментальным данным равен 14,54 в, вычисления же по методу Слетера дают 12,02 в.

Метод Слетера носит приближенный, полуэмпирический характер. Постоянные a_i и n_i^* определяются на основании упрощенных модельных представлений. Тем не менее метод представляет существенный интерес благодаря своей простоте и наглядности. Результаты, полученные по методу Слетера, в общем не сильно расходятся с эмпирическими данными.

§ 43. Вариационный метод

Кроме указанного в предыдущем параграфе метода Слетера, широко применяется так называемый вариационный метод, на котором мы, однако, остановимся лишь совсем коротко.

Подобно тому, как уравнения движения классической механики являются дифференциальными уравнениями Эйлера—Лагранжа, соответствующими вариаци-

ционному уравнению Гамильтона, так и уравнение Шредингера является уравнением Эйлера — Лагранжа, соответствующим некоторому вариационному уравнению. По Шредингеру, для системы из N электронов это вариационное уравнение имеет вид:

$$\delta \int L d\tau = 0, \quad (1)$$

где

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial z_i} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial z_i} \right) + U \psi^* \psi. \quad (2)$$

Здесь U — потенциальная энергия системы. Волновая функция ψ должна удовлетворять еще дополнительному условию нормировки

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1.$$

Это дополнительное условие можно учесть с помощью множителя Лагранжа λ , написав вариационное уравнение в виде:

$$\delta \int (L - \lambda \psi^* \psi) d\tau = 0. \quad (3)$$

После выполнения вариации и последующего интегрирования по частям из формулы (3) получается уравнение Шредингера:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \psi + (W - U) \psi = 0.$$

Здесь множитель Лагранжа λ обозначен через W ; как видно, этот множитель дает энергию системы.

Если через \mathbf{H} обозначить оператор энергии, то уравнение Шредингера принимает вид:

$$\mathbf{H}\psi = W\psi. \quad (4)$$

Отсюда следует, что выражение для энергии может быть написано в виде

$$W = \int \psi^* \mathbf{H}\psi d\tau. \quad (5)$$

С помощью интегрирования по частям можно показать, что имеет место равенство

$$\int L d\tau = \int \psi^* \mathbf{H}\psi d\tau. \quad (6)$$

На основании этого равенства переписываем выражение (5) следующим образом:

$$W = \int L d\tau. \quad (7)$$

Если учесть вариационное уравнение, то отсюда следует, что собственные значения уравнения (4) отвечают экстремумам, причем можно показать, что эти экстремумы являются минимумами выражения (7). Таким образом, энергии системы являются минимумами выражения (7). В нормальном состоянии энергия системы принимает наименьшее значение из

всех возможных минимальных значений, т. е. она является абсолютным минимумом выражения (7).

Из соотношения (6) следует, что вариационному принципу можно придать еще и такой вид:

$$\delta \int \psi^* (\mathbf{H} - W) \psi d\tau = 0. \quad (8)$$

Отсюда вытекает, что минимумы выражения (5) также дают собственные значения уравнения Шредингера (4), т. е. возможные значения энергии системы.

Вариационный метод находит широкое применение. Например, энергия нормального состояния атома гелия $1s^2 \ ^1S_0$, полученная Гиллераасом (§ 32), вычислена вариационным методом. Расчеты энергий возбужденных состояний He I $1s 2s \ ^1S_0$, $1s 2s \ ^3S_1$, $1s 2p \ ^1P_1$

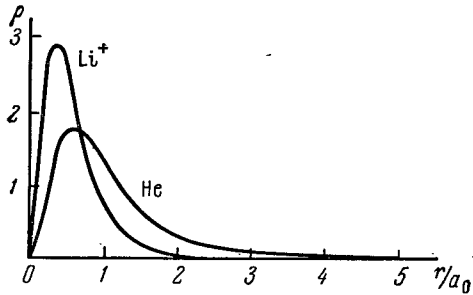


Рис. 91. Радиальное распределение плотности электрического заряда для атома гелия (He) и иона лития (Li^+).

и $1s 2p \ ^3P_J$ также выполнены вариационным методом [34-36]. Для состояния $1s 2s \ ^3S_1$ в первом приближении предполагается, что электрон $1s$ движется в поле ядра, не искаженном вторым электроном, т. е. что эффективный заряд ядра для него совпадает с истинным зарядом ядра: $+(Z - a_1)e = +Ze = +2e$. Для электрона $2s$ предполагается, что эффективный заряд равен $+(Z - a_2)e = +(Z - 1)e = +1e$. Во втором приближении получается $Z - a_1 = 2,05$ и $Z - a_2 = 1,18$.

Отсюда находим, что $a_2 = 0,82$ (по правилам, приведенным при изложении метода Слетера, $a_2 = 0,85$). Таким образом, электрон не полностью «экранирует» заряд ядра для второго электрона. Значение $Z - a_1 > 2$ указывает, что внешний электрон отталкивает внутренний электрон в сторону ядра. Антисимметричная собственная функция для атома гелия в состоянии $1s 2s \ ^3S_1$ запишется в виде:

$$\psi = A \left\{ e^{-\frac{(Z-a_1)r_1}{a_0}} e^{-\frac{(Z-a_2)r_2}{2a_0}} \left[\frac{1}{2} (Z - a_2) \frac{r_2}{a_0} - 1 \right] - e^{-\frac{(Z-a_1)r_2}{a_0}} e^{-\frac{(Z-a_2)r_1}{2a_0}} \left[\frac{1}{2} (Z - a_2) \frac{r_1}{a_0} - 1 \right] \right\},$$

где A — нормировочный множитель. Для энергии атома гелия в состоянии $1s 2s \ ^3S_1$ получается $W = -2,17522 \frac{e^2}{a_0}$, что очень хорошо совпадает с экспериментальным значением, равным $-2,17524 \frac{e^2}{a_0}$.

Для состояния $1s 2s \ ^1S_0$ гелия собственная функция симметрична. Эффективные заряды для электронов $1s$ и $2s$ в этом случае полагаются равными: $+(Z - a_1)e = +(Z + 0,08)e = +2,08e$ и $+(Z - a_2)e = +(Z - 0,80)e = +1,20e$. Для энергии получается значение $W = -2,14490 \frac{e^2}{a_0}$, что также близко к эмпирическому значению, равному $-2,14598 \frac{e^2}{a_0}$. Для состояний гелия $1s 2p \ ^1P_1$ и $1s 2p \ ^3P_J$ получаются соответственно энергии $W = -2,1225 \frac{e^2}{a_0}$

и $-2,1308 \frac{e^2}{a_0}$ вместо эмпирических $-2,1238 \frac{e^2}{a_0}$ и $-2,1332 \frac{e^2}{a_0}$. Аналогичные расчеты выполнены вариационным методом для иона лития (Li II).

На рис. 91 даны графики для радиальной зависимости средней плотности электрического заряда в атоме гелия и в ионе лития.

§ 44. Методы Хартри и Фока

В приближенном *методе Хартри* так же, как и в изложенных выше методах, потенциальная энергия сложного атома, в состав которого входит N электронов, полагается равной:

$$U = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i, k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}, \quad (1)$$

где во второй сумме выпускаются члены, для которых $i=k$.

В нулевом приближении электроны рассматриваются независимо друг от друга и каждый из них характеризуется своей волновой функцией ψ_i , зависящей от трех квантовых чисел n_i , l_i , m_i . Волновая функция ψ , характеризующая весь атом в целом, снова полагается равной произведению функций ψ_i , относящихся к отдельным электронам:

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N. \quad (2)$$

Функции ψ_i нормированы и взаимно ортогональны, т. е. имеют место равенства

$$\int \psi_i^* \psi_k d\tau = \begin{cases} 1 & \text{при } i=k, \\ 0 & \text{при } i \neq k. \end{cases} \quad (3)$$

Энергия атома W , по Хартри [37, 38], разбивается на три части: кинетическую энергию электронов W_k , энергию электростатического взаимодействия электронов с ядром атома W_C и энергию электростатического взаимодействия электронов между собой W_e :

$$W = W_k + W_C + W_e. \quad (4)$$

Указанные три типа энергий могут быть представлены следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} W_k &= -\frac{1}{2} e^2 a_0 \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) d\tau, \\ W_C &= -\sum_{i=1}^N \int \frac{Ze^2}{r} |\psi_i(r)|^2 d\tau, \\ W_e &= \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^N \iint e^2 \frac{|\psi_i(r)|^2 |\psi_k(r')|^2}{|r-r'|} d\tau d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Два последних выражения непосредственно вытекают из того соображения, что $e|\psi_i(r)|^2$ есть средняя плотность электрического заряда, создаваемая „движением“ i -го электрона.

Для нахождения собственных функций используется метод последовательных приближений, который носит название *метода самосогласованного поля*. В этом методе в качестве исходных функций ψ_i берутся специально подобранные функции, например функции, соответствующие одноэлектронной задаче, с заменой лишь истинного заряда ядра $+Ze$ эффективным зарядом

$+(Z - a)e$. Лучшими волновыми функциями будут те, которые соответствуют минимуму потенциальной энергии, т. е. удовлетворяют уравнению

$$\delta W = \delta \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\tau = 0.$$

С помощью этих функций вычисляется распределение зарядов в атоме, а отсюда находится потенциал V_k , действующий на каждый из электронов. Этот потенциал характеризует воздействие на данный электрон всех остальных электронов. Значение потенциала V_k подставляется в уравнение Шредингера

$$\mathbf{H}\psi_i = \left(W_i + e \sum_{k=1}^N V_k \right) \psi_i,$$

где

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r}.$$

Из уравнения Шредингера вычисляются новые собственные функции ψ_i , по которым снова определяется потенциал V_k . Операция повторяется до тех пор, пока новое приближение не приводит к функциям, практически совпадающим с предыдущими.

Метод Хартри не учитывает, как и метод Слетера, ни обменной энергии, ни спиновых взаимодействий. Учет обменной энергии и спиновых взаимодействий был дан В. А. Фоком [39, 40]. В методе В. А. Фока также предполагается, что каждый электрон в атоме характеризуется своей волновой функцией ψ_i , зависящей от трех квантовых чисел n_i , l_i , m_i . Но полная функция атома ψ строится таким образом, чтобы, во-первых, она была антисимметрична относительно перестановок координат, т. е. удовлетворяла бы принципу Паули, и, во-вторых, учитывала бы наличие у электронной оболочки атома в целом результирующего спинового момента \mathcal{P}_S , собственные значения квадрата которого равны $S(S+1)\hbar^2$. Если N есть полное число электронов, входящих в состав атома, то при N четном число S — целое или нуль, а при N нечетном — полуцелое. Это соответствует тому обстоятельству, что спиновые моменты электронов могут располагаться либо параллельно, либо антипараллельно друг к другу. Число $k = \frac{N}{2} - S$, очевидно, равно числу пар электронов с компенсированными спинами. Число электронов, имеющих одинаково направленные и некомпенсированные спины, равно $N - 2k = 2S$.

Волновая функция ψ_i отдельного электрона определяется тремя квантовыми числами n_i , l_i , m_i ; спиновая переменная не учитывается. Поэтому два электрона, отличающиеся друг от друга лишь направлениями спиновых моментов, описываются одинаковыми функциями ψ_i .

Разделим электроны на две такие группы, чтобы в каждой из них были электроны с одинаково направленными спиновыми моментами; спиновые моменты электронов, относящихся к разным группам, направлены противоположно друг другу. К первой группе отнесем k электронов, которые характеризуются функциями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$; ко второй — остальные $N - k$ электронов; они характеризуются функциями $\psi_{k+1}, \psi_{k+2}, \dots, \psi_{N-k}$. При $S > 0$ имеет место неравенство: $k < \frac{N}{2}$; следовательно, при $S > 0$ вторая группа содержит больше электронов, чем первая. В каждом из состояний, характеризуемом функциями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$, находится по 2 электрона; их спиновые моменты попарно компенсируются. В остальных состояниях, характеризуемых функциями $\psi_{k+1}, \psi_{k+2}, \dots, \psi_{N-k}$, находится по одному электрону.

рону; их спиновые моменты направлены одинаково и складываются в результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S .

Волновую функцию ψ , характеризующую электронную оболочку атома в целом, будем рассматривать как функцию координат всех электронов, причем будем учитывать отнесение электронов к одной из двух указанных групп:

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N). \quad (6)$$

Черта в формуле (6) отделяет аргументы первой группы электронов от аргументов электронов второй группы.

По В. А. Фоку, функция ψ будет удовлетворять принципу Паули и требованию, чтобы существовал результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S , если она удовлетворяет следующим условиям симметрии:

1. Функция ψ антисимметрична относительно первых k аргументов, т. е. перестановка любой пары первых k аргументов ведет к перемене знака функции:

$$\begin{aligned} \psi(r_2, r_1, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N) = \\ = -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N) \end{aligned}$$

2. Функция ψ антисимметрична относительно $N - k$ последних аргументов:

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k | r_{k+2}, r_{k+1}, r_{k+3}, \dots, r_N) = \\ = -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, r_{k+3}, \dots, r_N). \end{aligned}$$

3. Функция ψ обладает свойством циклической симметрии, которая выражается следующим равенством:

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2, \dots, r_{k-1}, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_N) = \\ = \psi(r_1, r_2, \dots, r_{k-1}, r_{k+1} | r_k, r_{k+2}, \dots, r_N) + \dots \\ \dots + \psi(r_1, r_2, \dots, r_{k-1}, r_{k+l} | r_{k+1}, \dots, r_{k+l-1}, r_k, r_{k+l+1}, \dots, r_N) + \dots \\ \dots + \psi(r_1, r_2, \dots, r_{k-1}, r_N | r_{k+1}, \dots, r_{N-1}, r_k). \end{aligned}$$

Примером функции ψ , удовлетворяющей трем указанным свойствам симметрии, может служить функция

$$\psi = \Psi^{(1)}\Psi^{(2)},$$

где $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$ выражаются через следующие определители:

$$\Psi^{(1)} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_k) \\ \psi_2(r_1) & \dots & \psi_2(r_k) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_k(r_1) & \dots & \psi_k(r_k) \end{vmatrix}, \quad \Psi^{(2)} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_{k+1}) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_{k+1}) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N-k}(r_{k+1}) & \dots & \psi_{N-k}(r_N) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Естественно возникает вопрос, как может функция ψ учитывать наличие результирующего спинового момента, если она строится с помощью таких функций ψ_i отдельных электронов, которые не учитывают спиновых свойств электронов. Этот вопрос разъясняется следующим образом: на функцию ψ накладываются дополнительные условия симметрии, связанные с разбивкой электронов на две группы; группы же эти, как было указано, образуются в зависимости от спиновых свойств электронов.

Если воспользоваться выражением для потенциальной энергии по формуле (1) и функцией ψ , удовлетворяющей приведенным выше условиям

симметрии, то для энергии системы получается следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 W = & \sum_{i=1}^k \int \psi_i^*(r) \mathbf{H} \psi_i(r) d\tau + \sum_{i=1}^{N-k} \int \psi_i^*(r) \mathbf{H} \psi_i(r) d\tau + \\
 & + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho^{(1)}(r, r) \rho^{(1)}(r', r') - |\rho^{(1)}(r, r')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \\
 & + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho^{(2)}(r, r) \rho^{(2)}(r', r') - |\rho^{(2)}(r, r')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \\
 & + e^2 \int \int \frac{\rho^{(1)}(r, r) \rho^{(2)}(r', r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau', \quad (8)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 \rho^{(1)}(r, r') &= \sum_{i=1}^k \psi_i^*(r) \psi_i(r'), \\
 \rho^{(2)}(r, r') &= \sum_{i=1}^{N-k} \psi_i^*(r) \psi_i(r'). \quad (9)
 \end{aligned}$$

Величины $\rho^{(1)}(r, r)$, $\rho^{(1)}(r', r')$ и аналогичные выражения для $\rho^{(2)}$ получаются из формул (9) при соответствующих заменах r через r' и наоборот. В выражении (8) два первых члена дают соответственно сумму кинетической и потенциальной энергий для электронов первой и второй группы; при этом берется лишь потенциальная энергия электронов данной группы в поле ядра. Физический смысл остальных членов формулы (9) также может быть выяснен.

Очевидно, что $e\rho^{(1)}(r, r) = e \sum_{i=1}^k |\psi_i(r)|^2$ представляет собой среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электронами первой группы; $e\rho^{(2)}(r, r)$ представляет среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электронами второй группы. Поэтому члены в формуле (7), содержащие произведения ρ , взятых от одинаковых аргументов, например $\rho^{(1)}(r, r)$ или $\rho^{(1)}(r', r')$, учитывают энергию кулоновского взаимодействия электронов. При этом, как видно из формулы (8), учтены энергии кулоновского взаимодействия электронов, принадлежащих к одной группе и к разным группам (последний член в формуле (8)). Члены, содержащие ρ от смешанных аргументов, например $\rho^{(1)}(r, r')$, учитывают обменную энергию.

Для атома оператор энергии \mathbf{H} обладает сферической симметрией. Волновая функция для атома ψ , удовлетворяющая сферической симметрии и другим указанным выше требованиям симметрии, соответствует принципу Паули и является собственной функцией следующих пяти операторов: 1) оператора энергии, 2) оператора квадрата орбитального момента количества движения, 3) оператора квадрата спинового момента, 4) оператора квадрата полного момента количества движения электронной оболочки атома и 5) оператора проекции полного момента количества движения на одну из координатных осей. Это означает, что состояние атома в целом может быть охарактеризовано совокупностью квантовых чисел L, S, J, M_J , которым с точки зрения векторной модели соответствуют моменты $\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S, \mathcal{P}_J$ и проекция полного момента \mathcal{P}_J на преимущественное направление $\mathcal{P}_{Jz} = M_J \hbar$.

Система уравнений для искомых функций $\psi_i(r)$ получается путем вариации выражения энергии (8) при добавочном требовании, чтобы функции были взаимно ортогональны.

Случай $k = \frac{N}{2}$ соответствует равенству нулю результирующего спинового момента. При этом выражение В. А. Фока (8) для энергии отли-

чается от выражения Хартри (5) появлением добавочного члена вида $e^2 \int \frac{\rho_i(r', r)}{|r-r'|} \psi_i(r') d\tau$, который определяет обменную энергию. Применение методов Хартри и В. А. Фока связано с большой вычислительной работой. Дифференциальные уравнения решаются численно и, следовательно, искомые собственные функции даются таблицами, а не в общем виде. Тем не менее в настоящее время собственные функции рассчитаны по этим методам для многих атомов и ионов. Большую помощь при расчетах оказывает применение вычислительных машин. Расчеты выполнены не только для простых атомов, но и для ряда атомов и ионов с большими порядковыми номерами, например, для Hg и Cs⁺.

Уравнение Хартри, основанное на простом представлении собственной функции атома ψ в виде произведения собственных функций, относящихся к отдельным электронам ψ_i , дает для ψ только нулевое приближение, а для собственных значений уравнения W , т. е. для энергий атома, — только первое приближение. При этом, как было сказано, остаются неучтенными ни спиновые взаимодействия, ни обменная энергия.

Уравнения Фока, основанные на представлении функции ψ в виде определителей (7), учитывают спиновые взаимодействия в том смысле, что для этой функции берется значение, удовлетворяющее принципу Паули и требованию, чтобы имелся результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S ; также оказывается учтенной обменная энергия. Собственные функции отдельных электронов, определенные из уравнений Фока, взаимно ортогональны. Собственные функции атома в целом и значения энергий получаются здесь точнее, чем по методу Хартри. Тем не менее различие в распределении плотностей заряда, вычисленных по методу Хартри и по методу Фока, в общем незначительны (рис. 92). Плотность заряда по Фоку во внутренних областях атома или иона в среднем больше, а в наружных областях атома или иона — меньше, чем плотность электронов по Хартри. В непосредственной близости от ядра ход плотностей одинаков. Таким образом, различие между распределениями плотностей, вычисленными двумя методами, сказывается, главным образом, на свойствах атомов, обусловленных наружными областями атома.

На рис. 93, где приведено распределение плотности заряда в ионе Rb⁺ по Хартри, пунктирными линиями нанесены средние плотности зарядов, соответствующие отдельным электронам 1s, 2s, 2p, 3p и 3d. Как видно, максимумы суммарной кривой обусловлены наличием групп электронов с одинаковыми главными квантовыми числами — это отвечает предположению о распределении электронов внутри атомов по отдельным слоям или оболочкам. Аналогичный график для атома ртути приведен на рис. 94.

Метод В. А. Фока дает очень хорошие результаты для простейшего случая, когда вне замкнутых оболочек находится один валентный электрон (атомы щелочных металлов и сходные с ним ионы). Волновая функция, характеризующая атом в целом, ищется в виде произведения двух определителей (7). Один из них будет содержать k волновых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$, описывающих $2k$ внутренних электрона с компенсированными спиновыми

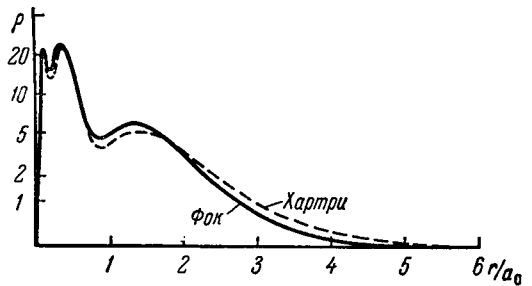


Рис. 92. Радиальное распределение плотности заряда в атоме аргона, полученное по методам Хартри и Фока.

моментами; другой, кроме этих k волновых функций, будет содержать еще функцию ψ_{k+1} , описывающую валентный электрон. Энергию такого атома можно записать в виде

$$W = W_0 + W',$$

где W_0 — энергия внутренних электронов, а W' — энергия валентного электрона. Для W_0 и W' получаются выражения:

$$W_0 = 2 \sum_{i=1}^k \int \psi_i^*(r) \mathbf{H}(r) \psi_i(r) d\tau + e^2 \iint \frac{2\rho(r, r') \rho(r', r') - |\rho(r, r')|^2}{|r - r'|} d\tau d\tau';$$

$$W' = \int \psi^*(r) \mathbf{H}(r) \psi(r) d\tau + e^2 \iint \frac{2\rho(r', r') |\psi(r)|^2 - \rho(r', r) \psi^*(r) \psi(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau'. \quad (10)$$

Под $\rho(r, r')$ подразумевается смешанная плотность:

$$\rho(r, r') = \sum_{i=1}^k \psi_i^*(r) \psi_i(r').$$

Сперва находятся волновые функции внутренних электронов из условия минимума W_0 . После этого, считая функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ заданными, можно определить волновую функцию внешнего электрона ψ_{k+1} из условия минимума величины W' . Такая последовательность в решении означает, что

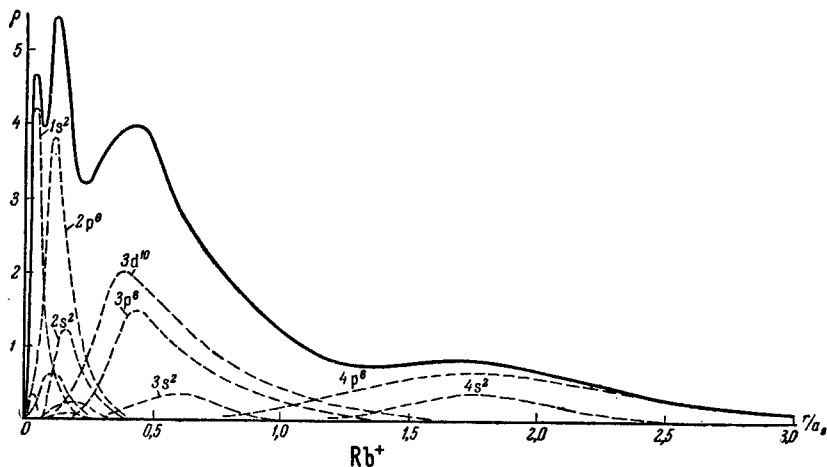


Рис. 93. Радиальное распределение плотности заряда в ионе Rb^+ .

сперва находятся стационарные состояния атомного остова (содержащего $N - 1$ электронов) при пренебрежении поляризацией этого остова, вызванной валентным электроном. После этого находится состояние валентного электрона.

В качестве примера приведем результаты расчета для атома натрия. В атомных единицах (§ 3) оператор $\mathbf{H}(r)$ для натрия ($Z = 11$) имеет вид:

$$\mathbf{H}(r) = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{11}{r}.$$

Каждый из электронов атома натрия характеризуется тройкой квантовых чисел n, l, m , и волновые функции для них ищутся в виде

$$\psi_{n, l, m} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{nl}(r) Y_{l, m}(\vartheta, \varphi),$$

где $Y_{l,m}$ — шаровая функция, нормированная так, что

$$\int \int |Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi.$$

Десять внутренних электронов натрия распределяются так, что в каждом состоянии с данными квантовыми числами n, l находится по два электрона. Поэтому имеется пять различных волновых функций: $\psi_1 = \psi_{1,0,0}$; $\psi_2 = \psi_{2,0,0}$; $\psi_3 = \psi_{2,1,-1}$; $\psi_4 = \psi_{2,1,0}$ и $\psi_5 = \psi_{2,1,1}$. Внутренние электроны располагаются по трем оболочкам: $(1s^2)$; $(2s^2)$ и $(2p^6)$, в каждой из которых спиновые моменты компенсированы. Смешанная плотность всех трех оболочек имеет вид:

$$\rho(r, r') = \frac{1}{4\pi} [R_{1,0}(r)R_{1,0}(r') + R_{2,0}(r)R_{2,0}(r') + 3R_{2,1}(r)R_{2,1}(r') \cos \gamma],$$

где γ — параметр, значение которого определяется ниже. Подставляя эти выражения в формулу (10) для W_0 , мы получим энергию ионизованного атома натрия. Если в полученном выражении произвести интегрирование по углам, то оно будет содержать только радиальные функции $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ и $R_{2,1}$. Чтобы найти численное решение, надо составить вариационные уравнения для радиальных функций, которые решаются методом последовательных приближений [41-45]. Для использования этого метода требуется хорошее начальное приближение; в качестве такового могут быть взяты следующие аналитические выражения для радиальных функций $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ и $R_{2,1}$:

$$R_{1,0} = ae^{-\alpha r},$$

$$R_{2,0} = b \left[1 - \frac{1}{3}(\alpha + \beta)r \right] e^{-\beta r},$$

$$R_{2,1} = cre^{-\gamma r}.$$

Постоянные a, b, c определяются из условий нормировки:

$$\int_0^{\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

При этом они оказываются выраженными через параметры α, β, γ . Подставив эти значения функций $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ и $R_{2,1}$ в выражение для энергии W_0 и приравняв нулю производные W_0 по параметрам α, β, γ , получим уравнения, из которых можно найти эти параметры. Для натрия они имеют значения:

$$\alpha = 10,68; \quad \beta = 4,22; \quad \gamma = 3,49.$$

Аналитические радиальные функции $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ и $R_{2,1}$ принимают для натрия вид:

$$\left. \begin{aligned} R_{1,0}(r) &= 69,804e^{-10,68r}; \\ R_{2,0}(r) &= 13,602(1 - 4,967r)e^{-4,22r}; \\ R_{2,1}(r) &= 26,276re^{-3,49r}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Выбирая эти функции в качестве исходного приближения, можно получить более точные их значения из вариационного уравнения. Функциям (11) соответствует значение энергии ионизованного натрия $W_0 = -160,9 \frac{e^2}{a_0}$, тогда как более

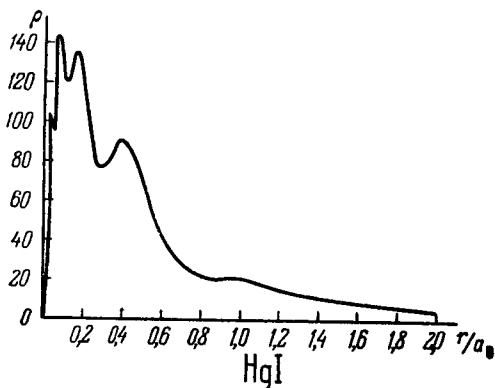


Рис. 94. Радиальное распределение плотности заряда в атоме ртути.

точным функциям, полученным в результате численного решения уравнений соответствует $W_0 = -161,8 \frac{e^2}{a_0}$.

Найденные радиальные функции $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ и $R_{2,1}$ полностью определяют, в данном приближении структуру внутренних электронных оболочек атома натрия. После этого можно составить уравнение для волновой функции валентного электрона. По найденным функциям вычисляется энергия стационарных состояний валентного электрона. Для состояний валентного электрона натрия $3s$ и $3p$ расчеты энергии дают: $-0,1860 \frac{e^2}{a_0}$ и $-0,1094 \frac{e^2}{a_0}$; соответствующие эмпирические значения: $-0,18885 \frac{e^2}{a_0}$ и $-0,1115 \frac{e^2}{a_0}$. Совпадение, как видно, хорошее.

§ 45. Метод Томаса — Ферми

В настоящем параграфе мы рассмотрим кратко метод Томаса — Ферми. Этот метод, в известном смысле, носит более схематический характер, чем методы Хартри и Фока. По Томасу и Ферми [46—48], совокупность электронов, образующих электронную оболочку атома, рассматривается как электронный газ, находящийся в поле ядра, причем предполагается, что этот газ подчиняется статистике Ферми — Дирака. Данный метод допустим, если в состав электронной оболочки входит достаточно большое число электронов и их главные квантовые числа велики.

Такое рассмотрение ведет к требованию, чтобы внутри каждой «клетки» фазового пространства находилось по два электрона (со взаимно противоположными спиновыми моментами). Электронам, находящимся внутри объема dV и обладающим количеством движения, меньшим, чем M , соответствует объем фазового пространства $d\Omega = \frac{4}{3} \pi M^3 dV$. Если пользоваться атомными единицами, то получается, что значению $d\Omega$ соответствует $\frac{4\pi M^3 dV}{3(2\pi)^3}$ клеток. Это ведет к тому, что число электронов в единице объема n_0 будет связано с максимальным значением количества движения M_{\max} , которым обладает электрон в данном месте пространства, следующим соотношением:

$$n_0 = \frac{M_{\max}^3}{3\pi^2}.$$

Максимальное значение кинетической энергии электрона в том же месте пространства будет (в атомной системе единиц)

$$\frac{M_{\max}^2}{2} = \frac{1}{2} (3\pi^2 n_0)^{2/3}. \quad (1)$$

Пусть $V(r)$ — электростатический потенциал, который мы считаем зависящим только от расстояния r от ядра. На бесконечности полагаем этот потенциал равным нулю. Полная энергия электрона: $\frac{M^2}{2} - V$. Она должна быть отрицательна, так как в противном случае электрон ушел бы от ядра на бесконечность. Для нейтрального атома максимальное значение полной энергии в каждой точке пространства равно нулю, поэтому

$$\frac{M_{\max}^2}{2} = V. \quad (2)$$

Из сравнения выражений (1) и (2) получаем:

$$n_0 = (2V)^{3/2} \frac{1}{3\pi^2} \quad (3)$$

— соотношение, связывающее концентрацию электронов n_0 с потенциалом V в каждой точке пространства, окружающего ядро. Согласно электростатическому уравнению Пуассона $\Delta V = -4\pi\rho$, где ρ — плотность электрического заряда; в нашем случае (в атомной системе единиц, где заряд электрона e положен равным единице) средняя плотность заряда $\rho = n_0$, и, следовательно, из уравнения Пуассона и соотношения (3) получается:

$$\Delta V = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} V^{3/2}. \quad (4)$$

Выражение (4) представляет собой основное уравнение метода Томаса — Ферми, дающее распределение электрического поля в пространстве, окружающем ядро атома. Поскольку совокупность электронов, образующих электронную оболочку атома, рассматривается как электронный газ, это распределение поля является усредненным по отношению к тому, которое должно существовать в действительности. Для нахождения распределения потенциала V надо искать центрально-симметричное решение уравнения (4), удовлетворяющее требованиям, чтобы $V(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Введем вместо r новую переменную, определив ее равенством

$$x = \frac{r}{b} Z^{1/3}, \quad (5)$$

где b — постоянная, равная $\frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} = 0,885$. Вместо потенциала V введем новую функцию χ , определив ее равенством (в атомной системе единиц)

$$\frac{\chi(x)}{x} = bZ^{-1/3}V(r). \quad (6)$$

В этих обозначениях уравнение (4) принимает вид:

$$x^{1/2} \frac{d^2\chi}{dx^2} = \chi^{3/2}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) требует соблюдения граничных условий $\chi = 1$ при $x = 0$ и $\chi = 0$ при $x = \infty$. Оно находится путем численного интегрирования. Графически вид функции $\chi(x)$ приведен на рис. 95. При малых r приближенно $\chi(x) \approx 1 - 1,59x$. Отсюда получаем, что потенциал $V(r)$ при малых r приближенно выражается следующей формулой:

$$V(r) \approx \frac{Z}{r} - 1,80Z^{1/3}.$$

В этом выражении первый член есть потенциал ядра, а второй — потенциал, создаваемый совокупностью всех электронов в месте, где находится ядро (оба потенциала даны в атомных единицах). Из формул (3) и (6) получаем для распределения концентрации электронов в атоме:

$$n_0 = \frac{32}{9\pi^3} Z^2 \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \quad (8)$$

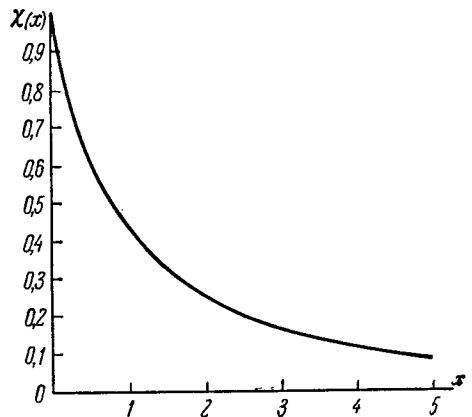


Рис. 95. График функции $\chi(x)$.

Так как в принятой системе единиц n_0 совпадает со средней плотностью электрического заряда $\bar{\rho}$, то формула (8) одновременно дает и распределение средней плотности электрического заряда в атоме. Как видно, в модели Томаса — Ферми распределение плотности заряда зависит только от координаты r и в различных атомах подобно, причем роль параметра играет зарядовый номер Z . Кривая распределения $\bar{\rho}$ проходит через начало координат, стремится к оси абсцисс при $r \rightarrow \infty$ и имеет один максимум. Если измерять расстояние в атомных единицах, то положение этого максимума одинаково для всех Z . Расчет дает, что половина полного электрического заряда электронов, окружающих ядро, находится внутри сферы радиуса $1,33Z^{-1/3}$. Уравнение Томаса — Ферми не применимо как для слишком малых, так и

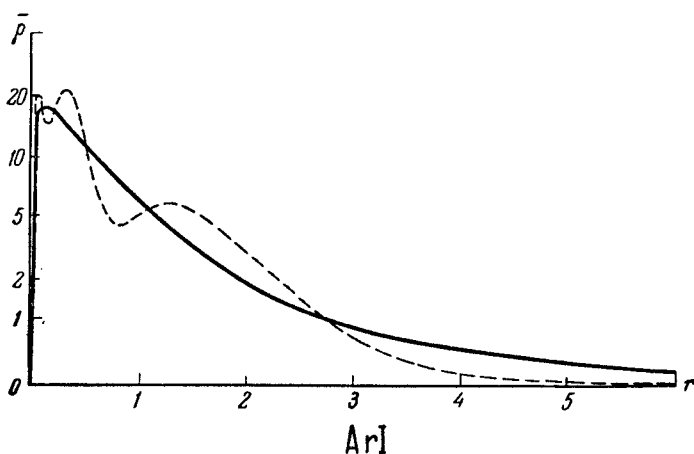


Рис. 96. Распределение средней плотности заряда в атоме аргона по методам Томаса — Ферми (сплошная линия) и Хартри (пунктирная линия).

для слишком больших расстояний от ядра. На рис. 96 сравнены кривые распределения средней плотности заряда $\bar{\rho}$, вычисленные по методам Томаса — Ферми и Хартри для атома аргона.

С помощью метода Томаса — Ферми можно вычислить полную энергию ионизации атома, т. е. энергию, необходимую для удаления всех электронов из нейтрального атома, путем вычисления электростатической энергии распределения для плотности зарядов в атоме. Искомая полная энергия будет равна половине этой электростатической энергии, так как для системы частиц, взаимодействующих по закону Кулона, средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии, взятой с отрицательным знаком. Расчет дает, что полная энергия ионизации $-W_Z$, выраженная в электрон-вольтах, равна

$$-W_Z = 20,94Z^{7/3}. \quad (9a)$$

Лучшее согласие с опытными данными получается, если множитель 20,94 заменить эмпирическим значением 16,6:

$$-W_Z = 16,6Z^{7/3}. \quad (9б)$$

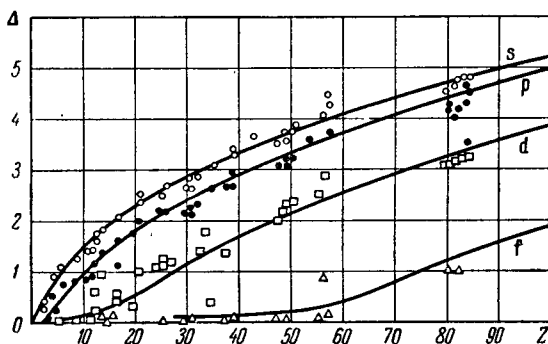
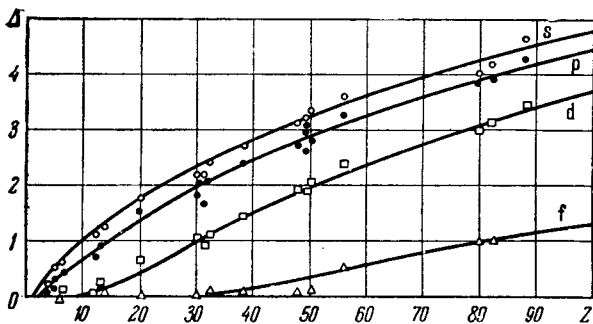
В табл. 52 сопоставлены результаты, полученные по формулам (9а) и (9б), с эмпирическими значениями W_Z для ряда элементов. При этом значения, полученные по (9а), совпадают с эмпирическими, как и следовало ожидать, лучше для атомов с большими Z . Для легких атомов формула (9а) дает превышение примерно на 30%, а для ртути — на 17% против экспериментальных значений. Существенно отметить, что пропорциональность энергии полной ионизации величине $Z^{7/3}$ выполняется хорошо.

Исходя из модели Томаса — Ферми можно также получить приближенные значения ряда других величин, характеризующих электронную оболочку атома: энергию отрыва электронов в разных стадиях ионизации атома, средние энергии возбуждения, значения поправок Δ в формуле Ридберга для численного значения термов и т. д. На рис. 97 и 98

Таблица 52

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений энергий полной ионизации

Элемент	Z	— W_Z , эв		
		вычисл. по (9а)	вычисл. по (9б)	наблюдено
N	7	72,08	57,02	54,58
Ne	10	165,7	131,1	129,5
Na	11	206,9	163,6	162,0
Mg	12	253,5	200,5	200,1
Fe	26	1540	1218	1249
Hg	80	21807	17250	18130

Рис. 97. Ридберговская поправка Δ для нейтральных атомов.Рис. 98. Ридберговская поправка Δ для однократных ионов.

приведены значения Δ для s-, p-, d- и f-электронов для нейтральных атомов и однократных ионов, вычисленные Хельмингом, и их экспериментальные значения (светлые, темные кружки и т. д.).

§ 46. Различные типы связи между моментами

Под нормальной $[L, S]$ -связью, или так называемой рессель — саундерсовской связью между моментами, подразумевается такая связь, при которой можно рассматривать сложение всех орбитальных моментов электронов \mathbf{p}_{l_i} в результирующий орбитальный момент \mathcal{P}_L и всех спиновых моментов \mathbf{p}_{s_i} в результирующий спиновый момент \mathcal{P}_S . Полный момент электронной оболочки атома \mathcal{P}_J складывается из результирующих орбитального и спинового моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S . Такое сложение моментов имеет место, когда энергия взаимодействия между орбитальным и спиновым моментами \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} каждого электрона мала по сравнению с энергией взаимодействия орбитальных моментов \mathbf{p}_{l_i} разных электронов и энергией взаимодействия спиновых моментов разных электронов \mathbf{p}_{s_i} между собой. С модельной точки зрения это означает, что прецессия моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S вокруг направления момента \mathcal{P}_J (см. рис. 79) происходит медленно по сравнению с прецессией моментов \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} соответственно вокруг направлений результирующих моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S . Энергия спин-орбитальных взаимодействий ΔW_i рассматривается не только как малый добавочный член к общей энергии W , но считается малой и по сравнению с энергиями, которые обуславливают различие в термах с разными квантовыми числами L (т. е. в S-, P-, D-термах) и распадение их на отдельные системы (одиночников, триплетов и т. д.). Другими словами, предполагается, что мультиплетная структура термов (различные J при данных L и S) узка по сравнению с расстоянием между термами с различными L или S .

При наличии $[L, S]$ -связи хорошо выполняется правило интервалов для мультиплетов.

Из сказанного ясно, что отступления от $[L, S]$ -связи должны наступать тогда, когда мультиплетная структура термов по своей ширине одного порядка со структурой спектра, вызванной различием квантовых чисел L и S . При отступлениях от $[L, S]$ -связи, как мы уже отмечали, теряют физический смысл квантовые числа L и S . Физический смысл сохраняет лишь полный момент электронной оболочки атома \mathcal{P}_J и соответствующее ему квантовое число J . В соответствии с этим теряет смысл и принятое нами символическое обозначение термов S, P, D и т. д.

Нормальная $[L, S]$ -связь представляет собой предельный случай, когда энергией взаимодействия между моментами \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} одного и того же электрона можно пренебречь. Рассмотрим другой предельный случай, когда, наоборот, энергия взаимодействия между моментами \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} одного электрона велика по сравнению с другими видами взаимодействий. В этом случае для каждого из электронов моменты \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} самостоятельно складываются в результирующий момент \mathbf{p}_{j_i} :

$$\mathbf{p}_{l_i} + \mathbf{p}_{s_i} = \mathbf{p}_{j_i} \quad (1)$$

Моменты \mathbf{p}_{j_i} всех электронов, образующих электронную оболочку данного атома или иона, складываются в полный момент \mathcal{P}_J :

$$\sum_i \mathbf{p}_{j_i} = \mathcal{P}_J \quad (2)$$

Такая связь между моментами носит название $[j, j]$ -связи.

С модельной точки зрения моменты \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} каждого электрона прецессируют вокруг направления результирующего момента \mathbf{p}_{j_i} . Каждый из моментов \mathbf{p}_{j_i} прецессирует вокруг направления полного момента \mathcal{P}_J . Рис. 99 иллюстрирует сложение моментов при $[j, j]$ -связи для двух электронов.

Рассмотрим случай двух электронов: одного р- и одного d-электрона. Квантовые числа l_i и s_i , характеризующие их, имеют значения: $l_1=1$, $s_1=1/2$; $l_2=2$, $s_2=1/2$. При $[L, S]$ -связи результирующее состояние атома характеризуется квантовыми числами L и S , которые в данном случае принимают значения: $L=1, 2, 3$; $S=0, 1$. По этим значениям L и S получаем значения квантового числа J , характеризующего полный момент электронной оболочки атома: $J=0, 1_3, 2_4, 3_3, 4$; индексы указывают, сколькими способами определяется данное значение J . Всего получается двенадцать различных состояний, которым соответствуют следующие символы: $^1P_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3, ^1F_3, ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$.

В случае $[j, j]$ -связи мы должны определить значения квантового числа j_i для каждого из электронов; для р-электрона оно принимает одно из двух значений: $j_1=1 \pm 1/2 = 1/2, 3/2$; для d-электрона также одно из двух значений: $j_2=2 \pm 1/2 = 3/2, 5/2$. Для нахождения всех возможных значений квантового числа J составим четыре различных пары квантовых чисел j_1, j_2 и для каждой пары определим возможные значения J , которые будут лежать между максимальным и минимальным абсолютными значениями алгебраической суммы $|j_2 \pm j_1|$. Тогда получим:

$$\underbrace{j_2=3/2, j_1=1/2}_{J=1, 2}; \quad \underbrace{j_2=3/2, j_1=3/2}_{J=0, 1, 2, 3}; \quad \underbrace{j_2=5/2, j_1=1/2}_{J=2, 3}; \quad \underbrace{j_2=5/2, j_1=3/2}_{J=1, 2, 3, 4}.$$

Следовательно, возможными значениями квантового числа J будут $J=0, 1_3, 2_4, 3_3, 4$, причем индексы снова указывают, каким числом способов определяется данное значение J . Как видно, снова получается 12 разных состояний электронной оболочки атома, причем эти состояния характеризуются теми же самыми значениями квантового числа J , что и в случае $[L, S]$ -связи. Отличным будет лишь относительное расположение энергетических уровней.

В случае $[j, j]$ -связи, как мы уже отметили, нельзя сохранить прежнее обозначение уровней с помощью символов S, P, D и т. д., так как теряют смысл квантовые числа L и S . Каждый уровень может быть теперь охарактеризован символом вида $[j_1, j_2]_J$, где j_1 и j_2 дают значения квантового числа j , соответствующие обоим электронам, образующим рассматриваемую конфигурацию, а индекс J — значение квантового числа J , соответствующее данному результирующему состоянию. Таким образом, 12 рассмотренных состояний изобразятся символами: $[1/2, 3/2]_1, [1/2, 3/2]_2, [3/2, 3/2]_0, [3/2, 3/2]_1, [3/2, 3/2]_2, [3/2, 3/2]_3, [5/2, 1/2]_2, [5/2, 1/2]_3, [5/2, 3/2]_1, [5/2, 3/2]_2, [5/2, 3/2]_3, [5/2, 3/2]_4$. Если конфигурация образуется более чем двумя электронами, символы соответственно усложнятся.

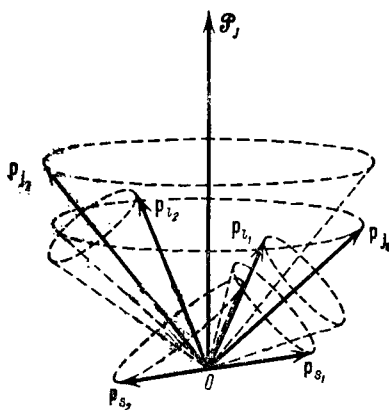
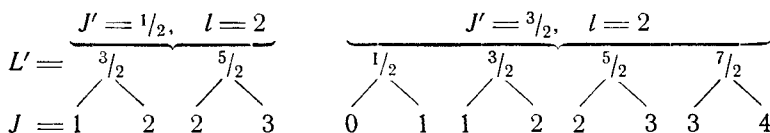


Рис. 99. Сложение моментов при $[j, j]$ -связи.

Возможно рассмотрение и других — промежуточных — типов связи, осуществляемых в тех случаях, когда в атоме можно выделить взаимодействующие между собой подгруппы электронов. Например, у инертных газов (см. § 52) осуществляется подгруппа из пяти р-электронов, с которой взаимодействует шестой px -электрон. Подгруппа из 5 эквивалентных р-электронов может находиться в двух состояниях: ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, т. е. характеризоваться значениями квантового числа $J' = 1/2$ и $3/2$ (штрих обозначает, что оно относится не к атому в целом, а лишь к определенной подгруппе электронов). В случае промежуточного типа связи возможно взаимодействие момента $\mathcal{P}_{J'}$, соответствующего этому квантовому числу J' , с орбитальным моментом шестого электрона p_l . Поэтому такой тип связи обозначается символом $[J', l]$. В результате взаимодействия моментов \mathcal{P}_J и p_l возникает ряд состояний, характеризующихся квантовым числом L' , которое принимает значения, отличающиеся друг от друга на единицу и заключенные между $J' + l$ и $|J' - l|$. Наконец, надо принять во внимание возможность двух различных ориентаций спинового момента электрона px . Это поведет к тому, что каждое из состояний $[J', l]$ распадается на два, характеризующихся значениями квантового числа $J = L' \pm 1/2$ [49–54].

Как частный случай рассмотрим электронную конфигурацию $p^5 nd$; тогда $J' = 1/2, 3/2$, $l = 2$ и возможные значения L' и J найдем из схемы:



В результате получаем 12 состояний, которые изображаются символами: $[1/2, 2]_{1,2}$; $[1/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{0,1}$; $[3/2, 2]_{1,2}$; $[3/2, 2]_{2,3}$; $[3/2, 2]_{3,4}$.

Конфигурация $p^5 nd$, в силу принципа Паули, примененного для подгруппы p^5 , эквивалентна рассмотренной выше конфигурации из двух электронов pd . Как видно, здесь снова получилось 12 различных состояний с теми же значениями квантового числа J , которые получались при $[L, S]$ -и $[j, j]$ -связях. Полученное совпадение числа результирующих состояний при всех типах связи не является случайным; оно является результатом общего положения, вытекающего из так называемого *принципа адиабатической инвариантности*, установленного Эренфестом, в силу которого квантовое число J сохраняет свое значение при любых изменениях типа связей. Таким образом, результирующее состояние электронной оболочки атома или иона, соответствующее данной конфигурации электронов, характеризуется одним и тем же набором квантовых чисел J независимо от типа связи между моментами электронов. Число термов, соответствующих данной электронной конфигурации, не зависит от того, какого рода связи осуществляются между моментами электронов. Меняются только расположение термов и ряд их свойств, проявляющихся при воздействии внешних полей. Поэтому в тех случаях, когда надо знать лишь число термов, соответствующих какой-либо электронной конфигурации, всегда можно исходить из предположения, что имеет место $[L, S]$ -связь, и пользоваться обычной символикой для обозначения термов. Надо только помнить, что в тех случаях, когда $[L, S]$ -связь нарушена, квантовые числа L и S теряют свой смысл.

Различного рода связи между моментами могут наблюдаться не только у различных атомов или ионов, но и у одного и того же атома или иона при разных главных квантовых числах. Рассмотрим два электрона, один из которых пусть будет в состоянии $n_1 p$, а другой — в состоянии $n_2 s$. При малых

главных квантовых числах n_1 и n_2 энергия взаимодействия между моментами \mathbf{p}_{l_1} и \mathbf{p}_{s_1} для каждого из электронов мала по сравнению с энергиями других взаимодействий. Мы имеем случай $[L, S]$ -связи и возникновение четырех термов ${}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$, первый из которых принадлежит к системе одиночников, а три последних — к системе триплетов. Расстояние между одиночным и триплетным термами велико; относительное расположение триплетных термов удовлетворяет правилу интервалов (левая часть рис. 100). Предположим теперь, что р-электрон остается неизменно в своем состоянии, а s-электрон переводится в состояние с большим значением квантового числа n_2 . Тогда связь между обоими электронами станет слабой. Для р-электрона основную роль начнет играть взаимодействие между его спиновым и орбитальным моментами \mathbf{p}_{l_1} и \mathbf{p}_{s_1} , и можно говорить о самостоятельном сложении моментов \mathbf{p}_{l_1} и \mathbf{p}_{s_1} в результирующий момент \mathbf{p}_{j_1} :

$$\mathbf{p}_{l_1} + \mathbf{p}_{s_1} = \mathbf{p}_{j_1}.$$

Только во вторую очередь надо будет принять во внимание взаимодействие между обоими электронами. Таким образом, связь, нормальная при малых n_1 и n_2 , может перейти при больших n_2 в связь другого типа.

При бесконечно большом удалении s-электрона оставшийся электрон в состоянии n_1p обусловил бы существование только двух уровней со значениями $j'_1 = 1 + 1/2 = 3/2$ и $j''_1 = 1 - 1/2 = 1/2$, причем уровень с $j''_1 = 1/2$ лежал бы глубже уровня с $j'_1 = 3/2$. Это были бы обычные дублетные состояния ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ иона рассматриваемого элемента (пунктирные линии на рис. 100). При далеком расположении электрона n_2s его воздействие сведется только к тому, что он раздвоит каждый из уровней иона ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, так как его спиновый момент \mathbf{p}_{s_2} сможет располагаться лишь параллельно или антипараллельно моментам \mathbf{p}'_{j_1} и \mathbf{p}''_{j_1} . Таким образом, возникает четыре группировки попарно уровня (см. рис. 100) со значениями $J = 2, 1$ и $J = 0, 1$, причем в каждой паре глубже лежат те уровни, для которых спиновые моменты обоих электронов \mathbf{p}_{s_1} и \mathbf{p}_{s_2} параллельны. Окончательно получаем: если при малых n_1 и n_2 мы имели четыре терма — один одиночный 1P_1 и три триплетных ${}^3P_{012}$, — то при большом n_2 мы имеем также четыре терма с теми же значениями J , но потерявшими вид одиночного и триплетного термов. Два терма (с $J = 1$ и 2) стремятся к пределу, положение которого определяется уровнем иона ${}^2P_{3/2}$, а два других (с $J = 0$ и 1) — к пределу, положение которого определяется уровнем иона ${}^2P_{1/2}$.

Такая характерная группировка уровней попарно не имела бы места, если бы электрон n_2s оставался в своем состоянии, а электрон n_1p был бы переведен в состояние с большим n_1 . При больших значениях квантового числа n_1 связь между моментами \mathbf{p}_{s_1} и \mathbf{p}_{l_1} стала бы слабой, а триплетная структура — узкой.

Примером изменения типа связи при переходе к более высоким состояниям может служить спектр кремния (Si I). Атом кремния вне замкнутых

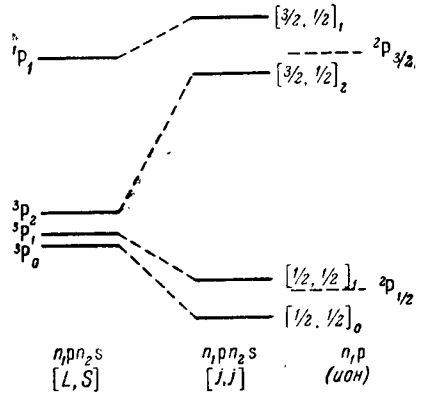


Рис. 100. Переход от $[L, S]$ - к $[j, j]$ -связи.

оболочек имеет два электрона, могущих находиться, например, в состояниях $3p\ 4s$, $3p\ 5s$ и $3p\ 6s$. Каждому из этих состояний соответствует по четыре терма (рис. 101). В случае состояния $3p\ 4s$ мы имеем триплетный терм ${}^3P_{012}$ и лежащий много выше (на 1037 см^{-1}) одиночный терм 1P_1 . Для триплетного терма довольно хорошо выполняется правило интервалов: $\Delta {}^3P_{12}/\Delta {}^3P_{01} = 2,5$ (вместо 2,0). В состоянии $3p\ 6s$ относительное расположение термов становится совсем другим: термы не распадаются на триплетный и одиночный, они попарно приближаются к положению уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ иона Si II (последние отстоят друг от друга на 292 см^{-1}).

Изменение типа связи происходит и в сходных электронных конфигурациях при увеличении зарядового номера элемента. В качестве примера могут быть взяты состояния $n_1p\ n_2s$ Cl , Si I , Ge I , Sn I и Pb I . У всех этих

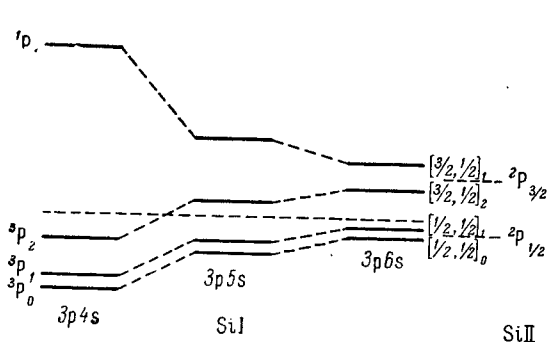


Рис. 101. Уровни, соответствующие конфигурациям $3p\ n\ s$ кремния.

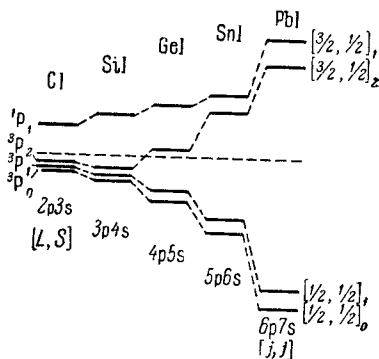


Рис. 102. Относительное расположение P-уровней в ряде элементов: Cl , Si I , Ge I , Sn I и Pb I .

элементов состоянию $n_1p\ n_2s$ соответствует по четыре терма, относительные расположения которых приведены на рис. 102. В случае углерода (C I) мы имеем сравнительно узкий триплетный терм с интервалами $\Delta {}^3P_{12} = 40,1\text{ см}^{-1}$ и $\Delta {}^3P_{01} = 20,0\text{ см}$ (очень хорошее выполнение правила интервалов) и значительно выше лежащий (на 1589 см^{-1}) однозначный терм 1P_1 . Это соответствует хорошему выполнению $[L, S]$ -связи. Для свинца имеется уже типичный случай $[j, j]$ -связи: уровни сгруппированы попарно и обе пары разделены большим интервалом.

Как мы увидим впоследствии (гл. IV), $[L, S]$ -связь выполняется преимущественно для легких элементов, стоящих в начале периодов таблицы Менделеева, в то время как для тяжелых элементов и элементов, стоящих в конце периодов, связь между моментами ближе к $[j, j]$ -связи.

§ 47. Возмущение в сериях

Как было указано в § 1, последующий ряд термов, принадлежащих одной серии, т. е. отличающихся друг от друга лишь значениями главного квантового числа n , хорошо охватывается формулой вида:

$$T_n = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n + \alpha + \beta/n^2)^2}, \quad (1)$$

где n — главное, а n^* — эффективные квантовые числа, R — постоянная Ридберга; α и β — величины, постоянные для данного ряда термов. В § 15

в качестве примера были разобраны серии в спектре свинца (Pb I) и показано, что большое число термов ряда n^3D_1 может быть охвачено формулой (1), причем расхождения между вычисленными и экспериментально определенными значениями термов не превышают ошибок измерения. Как было указано, на этой возможности представить численные значения термов одной серии с помощью формулы (1) основан способ определения абсолютного значения термов, а следовательно, и абсолютных значений потенциалов ионизации атомов и ионов.

Если величину $n^* = n + \alpha + \beta/n^2$ изобразить графически в зависимости от значений главных квантовых чисел n , то получится плавная кривая, аналогичная кривой для термов d_4 неона на рис. 44. Однако на том же рисунке было показано, что в спектре неона встречаются такие ряды термов, для которых зависимость n^* от главных квантовых чисел n изображается ломаной линией. В таком случае последовательный ряд термов нельзя представить

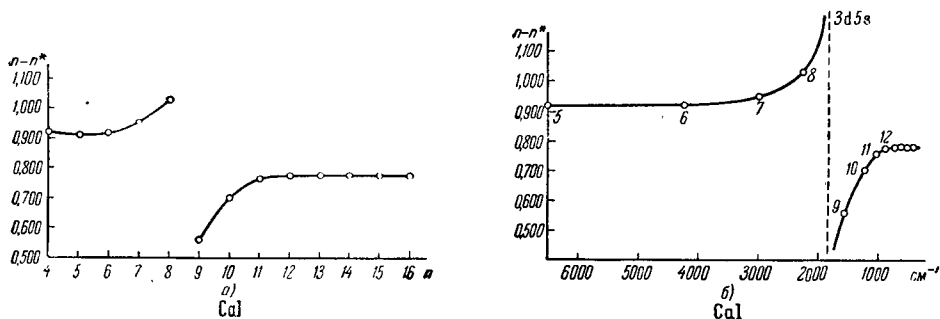


Рис. 103. Возмущение термов $4snd \ ^3D_3$ в спектре кальция, Ca I.

с помощью формулы (1). В настоящем параграфе мы остановимся на случаях сильного отступления от „нормальной“ зависимости численных значений термов от n , выражаемой формулой (1).

Ряд триплетных термов*) кальция (Ca I), соответствующих конфигурации $4snd$ [55–57], приведен в табл. 53. Значения эффективных квантовых чисел n^* вычислены по формуле $n^* = \sqrt{R/T_n}$; n — истинные главные квантовые числа электронов nd .

На рис. 103 для Ca I приведены зависимости $n - n^*$ от главных квантовых чисел n (рис. 103a) и от значения термов в cm^{-1} (рис. 103б). Как видно, между значениями $n - n^*$ для $n=8$ и $n=9$ имеется разрыв. График 103a напоминает зависимость коэффициента преломления μ от частоты ν при аномальной дисперсии. Естественно предположить, что мы имеем дело с возмущением термов $4snd \ ^3D_3$ со стороны какого-либо другого терма. Пунктирная линия на рис. 103б указывает положение терма Ca I, $3d \ ^5s \ ^3D_3$ ($1848,9 \ cm^{-1}$). Очевидно, этот терм вызывает возмущение термов $4snd \ ^3D_3$, причем оно носит „резонансный“ характер. На рис. 104 приведены положения термов $4snd \ ^3D_3$ и $3d \ ^5s \ ^3D_3$ Ca I: наблюдаемое („возмущенное“) и то, которое должно было бы быть при отсутствии возмущения. Из рисунка видно, что терм $3d \ ^5s \ ^3D_3$ как бы „раздвигает“ ближайшие к нему термы $4snd \ ^3D_3$.

Аналогичные возмущения встречаются у некоторых других элементов [58–60]. Например, в спектре ионизованного алюминия (Al II) возмущен

*) Значения термов взяты из таблиц Ch. Moore, Atomic Energy Levels, 1, 1949-

Триплетные термы CaI 4s nd 3D_J

Обозначение термов	$T_n, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	n^*	$n - n^*$
4s 3d 3D_1	20335,3			
3D_2	20349,2	13,9		
3D_3	20371,0	21,8	1,948	1,052
4s 4d 3D_1	37748,2			
3D_2	37751,9	3,7		
3D_3	37757,5	5,6	3,083	0,917
4s 5d 3D_1	42743,1			
3D_2	42744,8	1,7		
3D_3	42747,4	2,6	4,091	0,909
4s 6d 3D_1	45049,1			
3D_2	45050,4	1,3		
3D_3	45052,4	2,0	5,080	0,920
4s 7d 3D_1	46302,2			
3D_2	46303,9	1,7		
3D_3	46306,2	2,3	6,049	0,951
4s 8d 3D_1	47036,3			
3D_2	47040,0	3,7		
3D_3	47045,4	5,4	6,970	1,030
4s 9d 3D_1	47753,3			
3D_2	47757,5	4,2		
3D_3	47765,5	8,0	8,444	0,556
4s 10d 3D_1	48032,0			
3D_2	48033,5	1,5		
3D_3	48036,2	2,7	9,299	0,701
4s 11d $^3D_{123}$	48259,2		10,243	0,757
4s 12d $^3D_{123}$	48434,8		11,231	0,769
4s 13d $^3D_{123}$	48570,7		12,227	0,773
4s 14d $^3D_{123}$	48676,6		13,219	0,781
4s 15d $^3D_{123}$	48762,4		14,219	0,781
4s 16d $^3D_{123}$	48830,7		15,216	0,784

ряд термов $3s\ n f\ ^3F_J$ (рис. 105); возмущение вызвано термом $3d\ 3p\ ^3F_J$.*) При этом термы $3s\ n f\ ^1F_3$ остаются невозмущенными и их численные значения хорошо охватываются формулой вида (1), причем поправка β мала, так что величины $n - n^*$ остаются примерно постоянными для всех n . Возмущены только триплетные термы $3d\ 3p\ ^3F_J$. В спектре меди возмущены термы главной серии $3d^{10}\ n p\ ^2P_J$.

Возмущения сказываются и на ширине мультиплетного расщепления. По сказанному в § 36, триплетное расщепление термов монотонно убывает с возрастанием n примерно обратно-пропорционально кубу эффективных квантовых чисел n^* . В табл. 53 приведены расщепления триплетных термов Ca I, $4s\ n d\ ^3D_J$. Величина этих расщеплений изображена на рис. 106a. Вблизи $n = 9$ триплеты становятся аномально широкими. Такой же аномальный ход расщеплений наблюдается и в серии $3s\ n f\ ^3F_J$ Al II (рис. 106б).

Из теоретических соображений следует, что должны существовать электростатические и спин-орбитальные взаимодействия между различными конфигурациями электронной оболочки атома, которые могут быть учтены с помощью теории возмущений. Они приводят к отталкиванию уровней и к изменению характера волновых функций состояний, которые становятся линейными комбинациями волновых функций взаимодействующих уровней. В общем случае функция ψ , описывающая какой-либо уровень, не может быть получена путем комбинации функций, относящихся только к одной конфигурации электронов. Если ψ_1 есть волновая функция нулевого приближения данной электронной конфигурации, а ψ_i — некоторой другой конфигурации, то в первом приближении волновая функция данной конфигурации представляет собой линейную комбинацию вида:

$$\Psi_1 = \psi_1 + \sum_i \frac{V_{i1}}{W_1 - W_i} \psi_i, \quad (2)$$

где W_1 и W_i — энергии, вычисленные в предположении отсутствия возмущения, а V_{i1} — элемент матрицы энергии возмущения. Как видно, возмущения

*) Вместо „возмущения“ конфигураций часто говорят о „наложении“ конфигураций.

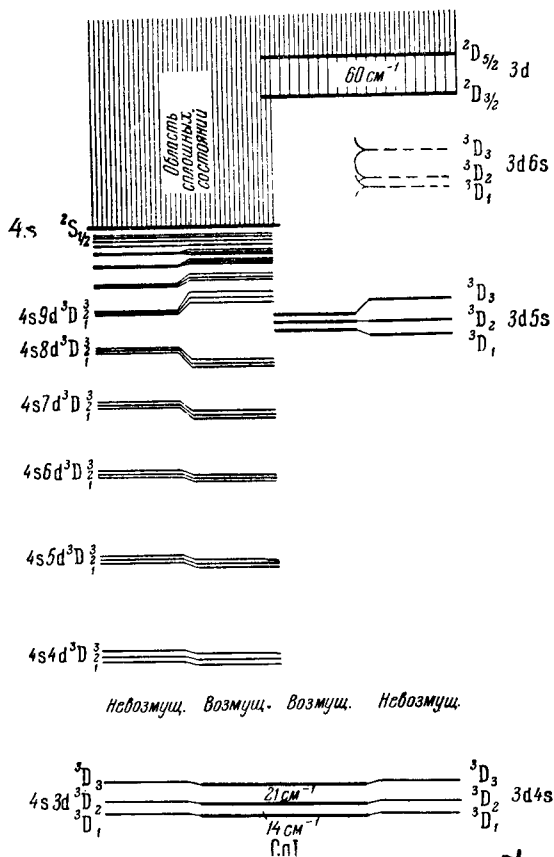


Рис. 104. Положение уровней $4s\ n d\ ^3D_J$ и $3d\ 5s\ ^3D_J$ кальция, Ca I.

тем больше, чем ближе лежат друг к другу возмущающие термы. Из теории возмущений следует, что взаимодействуют те термы, которые характеризуются одинаковыми результирующими моментами (одинаковыми квантовыми числами J) и принадлежат к одинаковой четности, т. е. оба являются либо четными, либо нечетными.

В соответствии с выражением для волновой функции (2) формула для последовательного ряда термов также может быть записана в виде

$$T_n = \frac{R}{\left[n + \sum_i \frac{\gamma_{in}}{T_{0n} - T_{0i}} \right]^2}, \quad (3)$$

где T_{0n} и T_{0i} — значения термов, вычисленные в нулевом приближении.

Если возмущение вызывает один терм, то в формуле (3) сумма сводится к одному члену вида $\gamma_{kn}/(T_{0n} - T_{0k})$. В этом случае формуле для последующего ряда термов можно также придать вид, более близкий к формуле (1):

$$T_n = \frac{R}{\left(n + \alpha + \frac{\beta}{n^2} + \frac{\gamma_{kn}}{T_{0n} - T_{0k}} \right)^2}. \quad (3a)$$

Последующий ряд возмущенных термов Ca I или Al II хорошо охватывается такой формулой.

Возмущения также могут привести к изменению относительного расположения одиночных и триплетных уровней. Как правило, одиночный уровень, принадлежащий к той же электронной конфигурации, что и триплетные уровни, лежит выше триплетных. Например, в случае Ca I триплетные

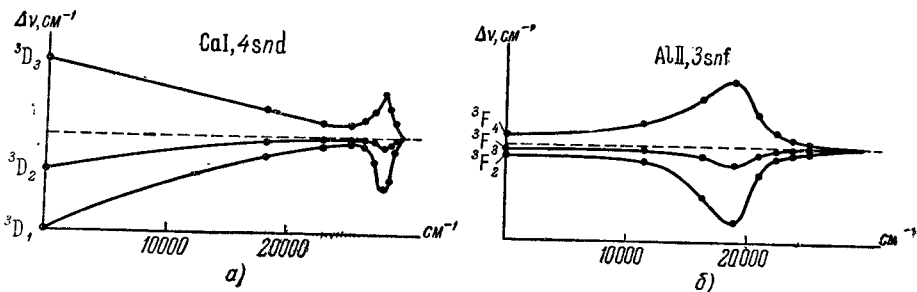


Рис. 106. Расщепление 3D_J -термов Ca I (а) и 3F_J -термов Al II (б)

уровни $4s 3d ^3D_{123}$ лежат соответственно на 20335,3; 20349,2 и 20371,0 cm^{-1} выше нормального уровня кальция $4s^2 ^1S_0$; одиночный же уровень $4s 3d ^1D_2$ лежит на 21849,6 cm^{-1} выше нормального. Однако от этого правила имеются отступления: у Mg I уровень $3s 3d ^1D_2$ лежит на 46403 cm^{-1} выше нормального уровня $3s^2 ^1S_0$, а триплетные уровни $3s 3d ^3D_{123}$ соответственно на 47957,05; 47957,02 и 47953,04 cm^{-1} . Смещение уровня $3s 3d ^1D_2$ вызвано возмущением со стороны уровня $3p^2 ^1D_2$ [61-63].

Обращенный порядок уровней, а также аномально узкое или, наоборот, аномально широкое расщепление термов встречается во многих спектрах. Например, упомянутый триплет $\text{MgI } 3s 3d {}^3D_J$ очень узок и частично обращен: глубже всех лежит уровень 3D_2 , над ним на $0,017 \text{ см}^{-1}$ выше лежит уровень 3D_3 и еще выше (на $0,029 \text{ см}^{-1}$ выше 3D_2) — уровень 3D_1 . В том же спектре MgI триплет $3s 3p {}^3P_J$ обнаруживает нормальный порядок уровней и хорошее выполнение правила интервалов: $\Delta {}^3P_{0,1}^\circ = 20,058 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta {}^3P_{1,2}^\circ = 40,714 \text{ см}^{-1}$. Аномалия в расщеплении $3s 3d {}^3D_J$ -терма MgI , по-видимому, обусловлена возмущением валентных электронов со стороны электронов внутренних оболочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hülleraas E. A., Zs. f. Phys., **48**, 469, 1928; **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930.
2. Фок В. А., Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 161, 1954.
3. Chandrasekhar S., Elbert D. and Herzberg G., Phys. Rev., **91**, 1172, 1953.
4. Chandrasekhar S. and Herzberg G., Phys. Rev., **93**, 1050, 1955.
5. Hart J. F. and Herzberg G., Phys. Rev., **106**, 79, 1957.
6. Демков Ю. Н., Нейгауз М. Г., Сенюков Р. В., Опт. и спектр., **4**, 709, 1958.
7. Pekeris C. L., Phys. Rev., **112**, 1649, 1958.
8. Kinoshita T., Phys. Rev., **105**, 1490, 1957; **115**, 366, 1959.
9. Kabir P. K. and Salpeter E. E., Phys. Rev., **108**, 1256, 1957.
10. Sucher J., Phys. Rev., **109**, 1010, 1958.
11. Herzberg G., Proc. Roy. Soc., **A243**, 309, 1958.
12. Герцберг Г., Опт. и спектр., **6**, 429, 1959.
13. Herzberg G. and Moore H. R., Can. J. Phys., **37**, 1293, 1959.
14. Feynman R. P., Phys. Rev., **74**, 939, 1948; Rev. Mod. Phys., **20**, 367, 1948.
15. Tomonaga S., Proc. Theoret. Phys., **1**, 27, 1946; Phys. Rev., **74**, 224, 1948.
16. Schwinger J., Phys. Rev., **73**, 416, 1948; **74**, 1439, 1948.
17. Weisskopf V., Rev. Mod. Phys., **21**, 305, 1949.
18. Сборник „Сдвиги уровней атомных электронов“, ИЛ, М., 1950.
19. Heisenberg W., Zs. f. Phys., **39**, 499, 1926.
20. Meggers W. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., **14**, 487, 1935.
21. Gibbs R. C. and Kruger G., Phys. Rev., **37**, 1559, 1931.
22. Jaquinot P., Brochard J., Chabbal R. et Chautrel H., J. de Phys. et rad., **13**, 433, 1952.
23. Flemberg H., Ark. Mat. Astr. Fys., Stockholm, **A 23**, № 18; **34**, 1942.
24. Tyrén F., Nova Acta, Uppsala, **12**, № 1, 24, 1940.
25. Edlén B., Arkiv för Fys., **4**, № 28, 1952.
26. Popoff S. (Попов С.), Ann. d. Phys., **45**, 147 1914.
27. Kruger G., Phys. Rev., **36**, 855, 1930.
28. White H. E., Phys. Rev., **38**, 2016, 1931.
29. Goudsmit S., Phys. Rev., **31**, 946, 1928.
30. Goudsmit S. and Humphreys C. J., Phys. Rev., **31**, 960, 1928.
31. Кондон Е. и Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
32. Гомбаш П., Проблемы многих частиц в квантовой механике, ИЛ, 1952.
33. Slater J. C., Phys. Rev., **34**, 1293, 1929; **33**, 57, 1930.
34. Hülleraas E. A. and Undheim B., Zs. f. Phys., **65**, 759, 1930.
35. Breit G., Phys. Rev., **35**, 569, 1930; **33**, 383, 1930.
36. Eckart C., Phys. Rev., **33**, 878, 1930.
37. Hartree D. R., Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89, 1928; **24**, 111, 1928.
38. Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960.
39. Фок В. А., Труды ГОИ, в. 51, 1931; ЖЭТФ, **4**, 5, 1934; **10**, 961, 1940.
40. Фок В. А., Многоэлектронная задача квантовой механики и строение атома. Юбил. сб. АН СССР, М., 1947.
41. Фок В. А. и Петрашень М. И., ЖЭТФ, **4**, 295, 1934; **6**, 1, 1936.
42. Цюнайтис Г. К., Кибартас В. В. и Юцис А. П., Опт. и спектр., **1**, 5, 1956.
43. Визбарайте Я. И., Концеревичюс А. И. и Юцис А. П., Опт. и спектр., **1**, 9, 1955.

44. Визбарайте Я. И., Широнос В. И., Кавецкис В. И. и Юцис А. П., *Опт. и спект.*, **1**, 277, 1956.
 45. Визбарайте Я. И., Кавецкис В. И., Юцис А. П., *Опт. и спектр.*, **1**, 282, 1956.
 46. Thomas L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542, 1926.
 47. Fermi E., *Rend. Lincei*, **6**, 602, 1927; *Zs. f. Phys.*, **43**, 73, 1928.
 48. Гомбаш П. (Гамбош), *Статистическая теория атома и ее применение*, ИЛ, М., 1951.
 49. Houston W. V., *Phys. Rev.*, **33**, 297, 1929.
 50. Condon E. U. and Shortley G. H., *Phys. Rev.*, **35**, 1342, 1930.
 51. Goudsmit S., *Phys. Rev.*, **35**, 1325, 1930.
 52. Bacher R. F. and Goudsmit S., *Phys. Rev.*, **46**, 948, 1934.
 53. Racah G., *Phys. Rev.*, **61**, 537, 1942.
 54. Racah G., *J. Optic. Soc. Amer.*, **50**, 408, 1960.
 55. Shenstone A. G. and Russell H. N., *Phys. Rev.*, **39**, 415, 1932.
 56. Condon E. U., *Phys. Rev.*, **36**, 1121, 1930.
 57. Longer R. M., *Phys. Rev.*, **35**, 649, 1930.
 58. Shenstone A. G., *Phys. Rev.*, **34**, 1623, 1929.
 59. Pincherle L., *Nuovo Cimento*, **10**, 37, 1933.
 60. Beutler H., *Zs. f. Phys.*, **83**, 404, 1933.
 61. Bacher R. F., *Phys. Rev.*, **43**, 264, 1933.
 62. Whitelaw N. G., *Phys. Rev.*, **44**, 544, 1933.
 63. Van Vleck J. H. and Whitelaw N. G., *Phys. Rev.*, **44**, 551, 1933.
-

ГЛАВА IV

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

§ 48. Периодичность свойств элементов и расположе- ние электронов в атомах

В § 10 мы указывали на связь между распределением элементов по периодической системе Менделеева и структурой их спектров [1-4]. Элементы, стоящие в одном столбце периодической системы, имеют сходные спектры. При передвижении вдоль строк периодической системы наблюдается чередование четных и нечетных мультиплетов. Это иллюстрируется табл. 54, где приведены результаты анализа спектров нейтральных атомов, начиная с калия и кончая цинком. Чередование четных и нечетных мультиплетов наблюдается и при переходе от нейтрального атома к его ионам, последовательно все в более и более высоких состояниях ионизации. В табл. 55 приведены результаты анализа спектров $Cl I$, $Cl II$, $Cl III$, ...

Таблица 54

**Чередование четных и нечетных мультиплетов
у элементов одной строки таблицы Менделеева**

Z	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Элемент	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Мультиплеты	дубл. *)	один. трипл.	дубл. кварт.	один. трипл. квинт.	дубл. кварт. секст.	трипл. квинт. септ.	кварт. секст. окт.	трипл. квинт. септ.	дубл. кварт. секст.	один. трипл. квинт.	дубл. кварт.	один. трипл.

*) Жирным шрифтом обозначены мультиплеты, обладающие наибольшей интенсивностью.

Спектр иона, соответствующий k -й степени ионизации (удалено k электронов), схож со спектром нейтрального атома, стоящего на k мест раньше в таблице Менделеева. Так, в приведенном примере хлора, спектр $Cl II$ сходен со спектром $Cl I$, спектр $Cl III$ — со спектром $P I$ и т. д., вплоть до спектра $Cl VII$, который сходен со спектром $Na I$. Правило сохраняется и в том случае, когда переход к предыдущему элементу связан с переходом от одной строки таблицы Менделеева к другой. Например, спектр однажды

Таблица 55

**Чередование четных и нечетных мультиплетов у хлора
в различных состояниях ионизации**

Элемент	Cl I	Cl II	Cl III	Cl IV	Cl V	Cl VI	Cl VII
Мультиплет	дубл. кварт.	один. трипл. квинт.	дубл. кварт.	один. трипл.	дубл. кварт.	один. трипл.	дубл.

ионизованного натрия (Na II) схож со спектром нейтрального атома неона (Ne I). О некоторых отступлениях от полного сходства спектров атомов и соответствующих ионов для элементов с достраивающейся d- или f-оболочкой сказано в § 53. Как видно из табл. 56, при переходе от состояния I к состояниям II и III происходит сдвиг термов нормальных на одно место вниз. Жирные ломаные линии отмечают места перехода от замкнутой оболочки (терм 1S_0) к оболочке с одним валентным s-электроном (терм $^2S_{1/2}$, ср. § 10).

Таблица 56

Нормальные термы нейтральных атомов и их ионов

Z	Элемент	Нормальные термы в состояниях ионизации		
		I	II	III
10	Ne	1S_0	$^2P_{3/2}$	3P_2
11	Na	$^2S_{1/2}$	1S_0	$^2P_{3/2}$
12	Mg	1S_0	$^2S_{1/2}$	1S_0
13	Al	$^2P_{1/2}$	1S_0	$^2S_{1/2}$
14	Si	3P_0	$^2P_{1/2}$	1S_0
15	P	$^4S_{3/2}$	3P_0	$^2P_{1/2}$
16	S	3P_2	$^4S_{1/2}$	3P_0
17	Cl	$^2P_{3/2}$	3P_2	$^4S_{3/2}$
18	Ar	1S_0	$^2P_{3/2}$	3P_2
19	K	$^2S_{1/2}$	1S_0	$^2P_{3/2}$
20	Ca	1S_0	$^2S_{1/2}$	1S_0

Так как четные мультиплетности встречаются у атомов и ионов с нечетным числом электронов, входящих в состав электронной оболочки, и, наоборот, нечетные мультиплеты — у атомов и ионов с четным числом электронов, то из указанных закономерностей непосредственно вытекает, что каждый последующий элемент в таблице Менделеева имеет в нейтральном состоянии на один электрон больше, чем предыдущий. Периодичность в физико-химических свойствах элементов, выявляемая таблицей Менделеева, обусловлена распределением электронов в электронной оболочке атомов в виде слоев, характеризующихся определенными значениями квантовых чисел n и l . Такое распределение обуславливается двумя требованиями: 1) число электронов с одинаковыми

квантовыми числами n и l не может превосходить числа, определяемого принципом Паули; 2) из возможных состояний с данными n и l электрон в нормальном состоянии находится в том, которому соответствует наименьшая энергия.

По принципу Паули в атоме не может существовать несколько электронов, характеризуемых одной и той же четверкой квантовых чисел n_i, l_i, j_i, m_{j_i} . Как следствия из этого принципа получаем:

а) так как при данном j_i квантовое число m_{j_i} не может иметь больше чем $2j_i + 1$ различных значений, то в атоме не может существовать больше чем $2j_i + 1$ электронов, имеющих одинаковые квантовые числа n_i, l_i, j_i ;

б) так как $j_i = |l_i \pm 1/2|$, то в атоме не может существовать больше чем $2(2l_i + 1)$ электронов с одинаковыми n_i и l_i (эквивалентных электронов);

в) так как при данном n_i квантовое число l_i принимает значения $l_i = 0, 1, 2, \dots, (n_i - 1)$, то наибольшее возможное число Z_n электронов с одинаковыми n_i будет:

$$Z_n = \sum_{l_i=0}^{n_i-1} 2(2l_i + 1) = 2n_i^2,$$

т. е. в атоме не может существовать больше чем $2n_i^2$ электронов с одинаковыми главными квантовыми числами n_i .

Табл. 57 дает наибольшие возможные числа электронов Z_l и Z_n соответственно с одинаковыми квантовыми числами l и главными квантовыми числами n (под значениями l выписаны соответствующие символы электронов).

Таблица 57

Максимально возможное число электронов

		Z_l					Z_n
l	n	0	1	2	3	4	
		s	p	d	f	g	
1	2	2	—	—	—	—	2
2	2	2	6	—	—	—	8
3	2	2	6	10	—	—	18
4	2	2	6	10	14	—	32
5	2	2	6	10	14	18	50

Табл. 58 дает периодическую систему элементов в несколько ином виде, чем она была приведена в § 10 (стр. 50). Элементы, принадлежащие к одному периоду, выписаны в одну строку; таким образом, каждая строка начинается с щелочного металла (кроме первой, которая начинается с водорода) и кончается инертным газом. Сходные элементы различных строк соединены линиями. Строки соответственно содержат 2, 8, 8, 18, 18 и 32 элемента; последняя строка обрывается на 101-м элементе, причем последние 9 элементов („трансураны“), как известно, не встречаются в естественном виде в земной коре и могут быть получены лишь искусственно. Символы 1s, 2s, 2p и т. д. указывают, какие электроны заполняются в данной группе элементов. Под химическим знаком каждого элемента стоит символ его нормального терма.

Если бы в атомах имело место последовательное заполнение оболочек с одинаковыми главными квантовыми числами, то по данным табл. 56, вытекающей из принципа Паули, следовало бы ожидать периоды в 2, 8, 18, 32, 50 и т. д. элементов. Как видно, совпадение с тем, что наблюдается в действительности, имеется только для двух первых периодов (2 и 8 элементов); далее в таблице Менделеева, вместо периода с 18 элементами, стоит период с 8 элементами; после этого идут два периода по 18 элементов и затем период, содержащий 32 элемента.

Образование периодов в 2, 8, 18, 32, ... элементов имело бы место, если бы энергия валентного электрона в атоме зависела только от главного квантового числа. В действительности же, только в нулевом приближении энергия валентного электрона может быть представлена в виде

$$W_n = -\frac{Rhc}{n^2},$$

где R — постоянная Ридберга, n — главное квантовое число. В следующем приближении надо принять во внимание зависимость энергии от квантового числа l :

$$W_{n,l} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta(l))^2},$$

где $\Delta(l)$ — поправка, определяемая значением квантового числа l . Она положительна и тем больше, чем меньше l . Таким образом, при одном и том же n имеем: $W_{n,l+1} > W_{n,l}$, т. е. при одном и том же главном квантовом числе n энергетический уровень лежит тем глубже, чем меньше квантовое число l . Поправка $\Delta(l)$, вообще говоря, не мала, поэтому может оказаться, что $W_{n+1,l} < W_{n,l'}$ при $l' > l$, т. е. что энергетический уровень с большим главным квантовым числом n , но с меньшим l , может оказаться более глубоким, чем уровень с меньшим главным квантовым числом n , но с большим l . Как раз такой случай мы имеем для состояний валентного электрона 4s и 3d в атоме калия ($Z = 19$). Энергетически уровень 4s (малое l) лежит у калия глубже энергетического уровня 3d (большее l). Благодаря этому, у калия его девятнадцатый электрон располагается в нормальном состоянии на уровне 4s, а не на уровне 3d, который лежит выше и может существовать лишь как возбужденный уровень (см. § 10). Расположение у калия валентного электрона на уровне 4s обуславливает сходство калия с натрием, у которого валентный электрон располагается на уровне 3s. Таким образом, третий период таблицы Менделеева заканчивается на 18-м элементе (аргоне) и дальше начинается новый период с щелочного металла (калия). Только у 21-го элемента — скандия — оба возможных по принципу Паули места в состояниях 4s заняты электронами. Уровень же 4p оказывается расположенным выше уровня 3d. Поэтому у скандия его 21-й электрон нормально располагается в состоянии 3d и у следующих элементов идет заполнение электронами оболочки 3d. Так как по принципу Паули (табл. 57) максимально возможное число электронов в состоянии 3d равно 10, то окончание застройки оболочки 3d следовало бы ожидать у 30-го элемента — цинка. В действительности, как мы увидим, застройка 3d-оболочки завершается у 29-го элемента — меди, у которого в состоянии 4s нормально находится лишь один электрон. Благодаря застройке 3d-оболочки с калия начинается длинный период таблицы Менделеева в 18 элементов, оканчивающийся на инертном газе криптоне ($Z = 36$). Аналогичны причины появления еще более длинного периода в таблице Менделеева — 6-го периода, содержащего 32 элемента. Здесь, кроме застройки 5d-оболочки, происходит еще застройка 4f-оболочки (14 редкоземельных элементов). В результате „конкуренции“ двух принципов — принципа Паули и энергетического принципа, в силу которого электрон располагается в состоянии с наименьшей энергией, — простая периодичность в восемь элементов, намечающаяся во 2-м и 3-м периодах таблицы Менделеева, оказывается нарушенной. Истинная периодичность, которой подчиняются физико-химические свойства элементов, носит более сложный характер.

Все указанные особенности в расположении электронов по уровням в точности подтверждаются спектроскопическими данными, о чем уже

говорилось в § 10 и что будет показано более подробно ниже.*) Однако порядок расположения электронов по уровням может быть найден и теоретически. Мы уже видели, что соответствующие приближенные методы квантовой механики (§ 42—45) позволяют с достаточно хорошей точностью вычислить энергии стационарных состояний атомов. Тем самым может быть теоретически решен вопрос: на каком из возможных с точки зрения принципа Паули уровней будет нормально находиться электрон. Другими словами, можно предсказать, с какого элемента должна начаться застройка новой оболочки, т. е. с какого элемента должны начаться новые периоды или новые группы в таблице Менделеева. Оказывается, что для приближенного подсчета порядка заполнения электронных оболочек достаточно воспользоваться моделью Томаса — Ферми (§ 45).

Электрон в состоянии движения, характеризуемом квантовым числом l , имеет потенциальную энергию $U_l(r)$, которая в атомной системе единиц имеет вид:

$$U_l(r) = -V(r) + \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2}.$$

Здесь первый член — потенциальная энергия в электрическом поле, описываемом потенциалом Томаса — Ферми $V(r)$, а второй — „эффективная потенциальная энергия“, соответствующая в модельном представлении движению по орбите с моментом количества движения p ; при этом, в виду того, что движение рассматривается квазиклассически, множитель $l(l+1)$ заменен множителем $(l + 1/2)^2$. Поскольку полная энергия электрона в атоме должна быть отрицательна, то отсюда следует, что в атоме не может быть электронов с такими значениями l , для которых (при данном Z) потенциальная энергия $U_l(r) > 0$ при всех r . Если рассматривать какое-либо определенное значение l и менять Z , то окажется, что при малых Z потенциальная энергия $U_l(r) > 0$ для всех r ; при увеличении Z получится такое значение Z_l , при котором (при данном l) $U_l(r) = 0$; при больших Z будем иметь неравенство: $U_l(r) < 0$. Таким образом, мы получим, что во всех атомах с $Z < Z_l$ не может существовать электрона с данным l , а начиная с $Z = Z_l$ и при больших Z , в составе электронной оболочки атомов будет иметься электрон с данным значением l . Если изобразить $U_l(r)$ в виде кривой, отложив по оси абсцисс значения r , то окажется, что при $Z = Z_l$ кривая $U_l(r)$ касается оси абсцисс. Отсюда для условия появления в атоме электрона с данным l получаем уравнения

$$U_l(r) = -V(r) + \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2} = 0, \quad U'_l(r) = -V'(r) - \frac{(l + 1/2)^2}{r^3} = 0.$$

Подставляя сюда вместо потенциала Томаса — Ферми $V(r)$ его значение через функцию $\chi(x)$ по формуле (6) § 45, находим:

$$Z^{2/3} \frac{\chi(x)}{x} = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(l + 1/2)^2}{x^2}, \quad Z^{2/3} \frac{x\chi'(x) - \chi(x)}{x^2} = -2 \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(l + 1/2)^2}{x^3}. \quad (1)$$

Разделив второе из этих уравнений почленно на первое, найдем следующее соотношение для x :

$$\frac{\chi'(x)}{\chi(x)} = -\frac{1}{x}. \quad (2)$$

Совместное численное решение уравнения (2) с первым из уравнений (1) дает:

$$Z_l = 0,155(2l + 1)^3. \quad (3)$$

*) Основные данные о спектрах отдельных элементов собраны в справочниках [5—10].

Для $l = 1, 2, 3$ формула (3) соответственно дает $Z_l = 4, 2; 19, 4$ и $53, 2$. Таким образом оказывается, что на основании расчетов, приведенных по методу Томаса — Ферми, следовало бы ожидать, что р-электрон должен впервые появиться в атоме с $Z = 5$, d-электрон — в атоме с $Z = 20$ и f-электрон — в атоме с $Z = 54$. В действительности, р-, d- и f-электроны впервые появляются в атомах соответственно с $Z = 5, 21$ и 58 . Совпадение, принимая во внимание схематичность расчета, надо считать вполне удовлетворительным.

В. М. Клечковский [11, 12] заметил, что электроны в атомах располагаются в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$. При одинаковом значении $n + l$ в периодической системе сперва стоит тот элемент, валентному электрону которого соответствует меньшее n . Так, при переходе от 3-й к 4-й строке таблицы Менделеева имеем:

Z	18	19	20	21
Элемент	Ar	K	Ca	Sc
n	3	4	4	3
l	1	0	0	2
$n + l$	4	4	4	5

Для зарядового номера Z_l атома, в котором впервые появляется электрон с данным значением квантового числа l , В. М. Клечковский предложил выражение:

$$Z_l = \frac{1}{3} l(2l + 1)(2l + 2) + 1.$$

По этой формуле для $l = 1, 2$ и 3 соответственно получается $Z_l = 5, 21$ и 57 .

§ 49. Спектроскопические данные о расположении электронов в атомах

Изучение спектров изоэлектронных рядов (§ 10) позволяет во всех подробностях проследить заполнение электронных оболочек в атомах. Для сходных термов изоэлектронного ряда выполняется закон Мозелев:

$$\sqrt{\nu/R} = \frac{1}{n} (Z - a),$$

по которому можно непосредственно найти истинное значение главного квантового числа n . Анализ общего характера спектра, и особенно наблюдение эффекта Зеемана (гл. V), позволяет определить значения квантовых чисел L и J , соответствующих данному терму. Отсюда, в свою очередь, можно установить значения квантовых чисел l_i для электронов, образующих конфигурацию, которой принадлежит данный терм.

Проследим прежде всего, пользуясь спектроскопическими данными, заполнение электронами двухквантовой оболочки в элементах второй строки периодической системы (табл. 58).

Гелий в нормальном состоянии обладает двумя электронами, находящимися в состоянии $1s$. По принципу Паули эти два электрона составляют наибольшее возможное число электронов с главными квантовыми числами $n_i = 1$; они образуют замкнутую оболочку и приводят к единственному результирующему состоянию 1S_0 , характерному тем, что для него все три квантовых числа S, L, J равны нулю. Все ионы, сходные с гелием (Li II , Be III , B IV , ...), как это показывают наблюдения, имеют спектры, вполне аналогичные спектру He I . Отсюда следует, что их оба электрона также находятся в состояниях $1s$.

Чтобы установить распределение электронов в нейтральном атоме лития, следует предположить, что третий электрон подносится бесконечно медленно из бесконечности к положительному иону лития, находящемуся в нормальном состоянии. Тогда, в силу принципа адиабатической инвариантности Эренфеста, состояния обоих внутренних электронов сохраняют их квантовые числа, хотя и могут испытать значительные возмущения. Таким образом, в нейтральном атоме лития два наиболее внутренних электрона также составляют замкнутую оболочку. Эта замкнутая оболочка из двух одноквантовых электронов сохраняется и во всех прочих элементах, что непосредственно подтверждается структурой рентгеновых спектров. Третий электрон в нейтральном атоме лития не может по принципу Паули иметь главное квантовое число $n_i = 1$. Нормально он находится в состоянии $2s$; в случае возбуждения атома он может переходить в более высокие состояния $2p$, $3s$, $3p$, ... и т. д. Сходство спектров ионов Be II , B III , C IV , ... указывает, что электроны расположены в них совершенно аналогично расположению в нейтральном атоме лития.

В нейтральном атоме бериллия четвертый электрон может располагаться, как и третий, в одном из двухквантовых состояний, так как по принципу Паули в двухквантовом состоянии могут располагаться до 8 электронов. Эти два двухквантовых электрона определяют квантовые числа результирующего состояния S , L и J , а следовательно, и характер спектра бериллия, так как два внутренних электрона бериллия образуют замкнутую оболочку. Мы видели, что спектр Be I состоит из одиночных и триплетных серий с нормальным термом 1S_0 . Отсюда можно заключить, что нормально четвертый электрон, как и третий, представляет собой электрон $2s$. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Be I , B II , C III , ... непосредственно подтверждают значение главного квантового числа $n = 2$ для наиболее внешних электронов этого ряда.

Пятый электрон в нейтральном атоме бора уже не может быть электроном $2s$ (по принципу Паули не существует более двух электронов с $n_i = 2$, $l_i = 0$). Он должен иметь $l_i = 1$, т. е. нормально располагаться в состоянии $2p$. Так как нормальное состояние иона бора есть состояние 1S_0 (так же как Be I), а следовательно, характеризуется тем, что для него квантовые числа S , L , J равны нулю, то результирующее состояние нейтрального атома бора определяется движением его самого последнего — пятого — электрона. Отсюда следует, что B I должен обладать простым дублетным спектром, что и наблюдается на опыте. Однако этот дублетный спектр отличается от дублетных спектров щелочных металлов тем, что его нормальным термом является терм $^2P^o$. Обнаруженные в крайней ультрафиолетовой части спектры C II , N III , O IV , ... показывают, что эти ионы построены аналогично нейтральному атому бора.

В последующих нейтральных атомах C , N , O , ... идет дальнейшее заполнение двухквантовой оболочки электронами, располагающимися нормально в состояниях $2p$. Так как в атомах не может быть более 6 электронов $2p$ (см. табл. 55), то заполнение двухквантовой оболочки завершается на неоне.

Замкнутая оболочка из 8 двухквантовых электронов сохраняется и во всех последующих элементах. В этом прежде всего убеждает полное сходство спектра Na II со спектром Ne I . Спектр Na III также аналогичен спектру F I . Зависимость частот линий $2s^2 2p^5 ^2P^o - 2s 2p^6 ^2S$ F I , Ne II , Na III , ... от Z сохраняет прямолинейный характер, хотя часть членов рассматриваемого ряда относится ко второй, а часть — к третьей строке таблицы Менделеева. Это еще раз подтверждает то обстоятельство, что периодич-

ность обнаруживают только такие физические свойства, которые обуславливаются наиболее внешними, валентными, электронами.

С 11-го элемента периодической системы — натрия — начинается заполнение трехквантовой оболочки. Таким образом, этот элемент имеет вне замкнутых оболочек один электрон, что и обуславливает дублетный характер его спектра, аналогичный спектру лития, а также сходство с литием в остальных физико-химических свойствах. Следующий элемент — магний — имеет вне замкнутых оболочек два электрона 3s, что делает его сходным с бериллием. В последующих элементах идет дальнейшее заполнение трехквантовой оболочки. Так как по принципу Паули в состояниях 3p не может располагаться больше 6 электронов, то заполнение этих состояний заканчивается на 18-м элементе периодической системы — аргоне. Таким образом, аргон имеет вне замкнутых одноквантовой и двухквантовой оболочек еще 8 электронов: два 3s-электрона и шесть 3p-электронов. В согласии со сказанным выше, эти 8 электронов приводят к единственному результирующему состоянию 1S_0 и, следовательно, обуславливают полное сходство спектра и прочих физико-химических свойств аргона со свойствами неона. Однако между неонам и аргонном, с точки зрения принципа Паули, имеется существенная разница: неонам заканчивалось построение двухквантовой оболочки, в то время как аргонном заканчивается лишь заполнение групп эквивалентных 3s- и 3p-электронов. Согласно табл. 57 с главным квантовым числом $n=3$ могут существовать еще 10 электронов с $l_j=2$, т. е. в состояниях 3d. Таким образом, аргонном не заканчивается построение трехквантовой оболочки.

18 электронов положительного иона калия расположены совершенно так же, как у аргона, что следует из сходства спектра K II со спектром Ag I. Вопрос о том, в каком состоянии должен нормально находиться 19-й электрон калия, не может быть решен непосредственно. С одной стороны, в соответствии с табл. 57, имеются еще места в трехквантовой оболочке 3d, с другой стороны, наряду с этими состояниями необходимо рассмотреть состояние 4s. Состояние 3d характеризуется квантовым числом $l=2$, в то время как состоянию 4s соответствует квантовое число $l=0$. Поэтому, по сказанному в § 48, нельзя заранее сказать, какое из двух энергетических состояний — $W(3d)$ или $W(4s)$ — лежит глубже. Необходимо либо произвести подробные расчеты, либо обратиться к экспериментальным данным. Наблюдения показывают, что спектр K I вполне аналогичен спектрам Li I и Na I и его нормальным термом является терм $^2S_{1/2}$. Это непосредственно убеждает, что 19-й электрон калия нормально является s-электроном. Так как это не может быть 3s-электрон, то остается предположить, что он является электроном 4s. Таким образом, спектроскопические наблюдения показывают, что в атоме калия энергетический уровень $W(4s)$ лежит глубже уровня $W(3d)$. Нормально 19-й электрон калия находится в состоянии 4s как в состоянии, которому соответствует наименьшая энергия. При возбуждении он может быть переведен в энергетически более высокие состояния 4p, 3d, 5s и т. д. Благодаря тому, что 19-й электрон калия нормально располагается в состоянии 4s, калий оказывается сходным с литием и натрием и с него начинается новая строка в периодической системе элементов.

Однако тот факт, что трехквантовая оболочка оказывается незаконченной у аргона (остаются места в состояниях 3d), сказывается на последующих элементах и служит причиной того, что короткие периоды из 8 элементов, намечающихся во второй и третьей строках таблицы Менделеева, не сохраняются в дальнейшем. Здесь весьма интересные результаты дает изучение спектров ионов Ca II, Sc III, Ti IV, . . ., изоэлектронных с K I. Графики

Мозеля для термов $4s^2S$, $4p^2P^\circ$, $3d^2D$ и $4f^2F^\circ$ этого ряда (рис. 107) показывают, что прямая, соответствующая термам $3d^2D$, пересекает прямые $4s^2S$ и $4p^2P^\circ$ между $Z=20$ и $Z=21$. Следовательно, наиболее глубоким, нормальным термом Sc III является терм 2D ; поэтому, далее, 19-й электрон скандия располагается нормально уже не в состоянии $4s$, как у калия, а в состоянии $3d$; также может быть установлено, что у следующего элемента — титана — не только 19-й, но и 20-й электрон располагается в состоянии $3d$ (рис. 108). Порядок построения элементов, нарушенный калием, здесь восстанавливается.

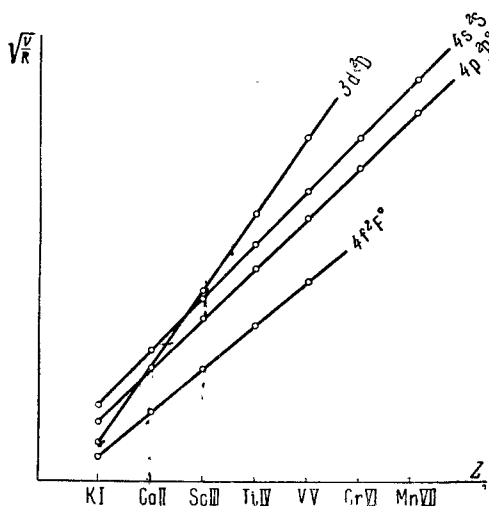


Рис. 107. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда K I, Ca II, Sc III, ...

и т. д. У Ca II наиболее глубокий терм 2D располагается уже глубже наиболее глубокого термина $^2P^\circ$; соответственно с этим наблюдается ряд особенностей в структуре спектра: линии бергмановской серии „аномально“ смещены в сторону коротких длин волн. У Sc III терм 2D является наиболее глубоким; он играет роль нормального. Весь спектр получает своеобразную структуру; резонансными линиями являются линии $3d^2D_J - 4p^2P_J$. Схема основных уровней и переходов между ними для Sc III дана на рис. 110.

По принципу Паули для заполнения состояний $3d$ требуется 10 электронов. Впервые состояния $3d$ оказываются заполненными у меди; вместе с тем у меди оказывается замкнутой и вся трехквантовая оболочка. 29-й электрон меди располагается в состоянии $4s$. Таким образом, только с меди начинается, так сказать, нормальное заполнение четырехквантовой оболочки. Восемь же элементов — от Sc до Ni, у которых достраивается трехквантовая оболочка, — составляют особую группу.

Построение следующих за медью элементов идет „нормально“. 29-й и 30-й электроны Zn располагаются в состоянии $4s$; это следует из характера спектра Zn, состоящего из одиночников и триплетов с нормальным термом 1S_0 . Начиная с 31-го элемента — галлия — происходит заполнение

на рис. 109 сопоставлены схемы наиболее глубоких термов K I, Ca II и Sc III и указаны линии, возникающие при переходах между ними. У K I порядок расположения термов тот же, что у Na I и Li I и сходных с ними ионов: наиболее глубоким является терм 2S , затем идут термы $^2P^\circ$, 2D

и т. д. У Ca II наиболее глубокий терм 2D располагается уже глубже наиболее глубокого термина $^2P^\circ$; соответственно с этим наблюдается ряд особенностей в структуре спектра: линии бергмановской серии „аномально“ смещены в сторону коротких длин волн. У Sc III терм 2D является наиболее глубоким; он играет роль нормального. Весь спектр получает своеобразную структуру; резонансными линиями являются линии $3d^2D_J - 4p^2P_J$. Схема основных уровней и переходов между ними для Sc III дана на рис. 110.

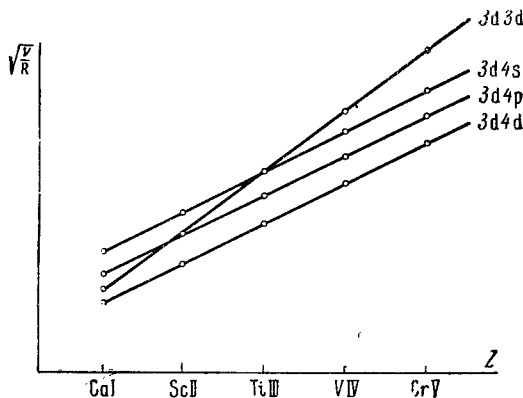


Рис. 108. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Ca I, Sc II, Ti III, ...

состояний 4p, которое заканчивается на криптона. Таким образом, самая внешняя оболочка криптона состоит из восьми электронов: двух эквивалентных s-электронов и 6 эквивалентных p-электронов, т. е. из замкнутой конфигурации, аналогичной конфигурации внешних электронов неона и аргона. Однако у криптона четырехквантовая оболочка заполнена не целиком: по принципу Паули возможны еще 10 электронов в состояниях 4d и 14 в состояниях 4f. Но в дальнейшем повторяется то же явление, которое мы наблюдаем у калия: 37-й электрон следующего за криптоном элемента — рубидия — располагается нормально в состоянии 5s; в этом убеждает как простой дублетный характер спектра рубидия с нормальным состоянием $2S_{1/2}$, так и вся совокупность физико-химических свойств рубидия. Начиная, однако, с итрия (рис. 111), эта аномалия в последовательности заполнения оболочек выправляется: в восьми элементах, начиная с итрия и кончая палладием, идет заполнение состояний 4d. Но и у палладия четырехквантовая оболочка еще не замкнута: остаются 14 электронов 4f. Тем не менее, 47-й электрон серебра располагается в состоянии 5s, и во всех последующих элементах, вплоть до ксенона, идет заполнение состояний 5s и 5p. Таким образом, восемь элементов — от V до Pd, — в которых заполняются состояния 4d, снова выделяются в особую группу. С 55-го же элемента — цезия — начинается заполнение шестиквантовой оболочки электронами 6s. В дальнейшем повторяется та же ситуация, что в элементах, следующих за калием и рубидием: заполнение шестиквантовой оболочки прерывается, 57-й электрон лантана располагается в состоянии 5d (рис. 112). Однако правильное заполнение состояний 5d на этом прекращается и уже начиная с элемента, следующего за лантаном — церия — возобновляется достройка четырехквантовой оболочки. Эта достройка охватывает 14 элементов, выделяющихся в совсем особую группу так называемых *редких земель*. На основании принципа Паули совершенно ясно, что редких земель может быть только четырнадцать. Поэтому у 72-го элемента — гафния — возобновляется заполнение состояний 5d, которое заканчивается на золоте. У золота 79-й электрон располагается в состоянии 6s, что объясняет

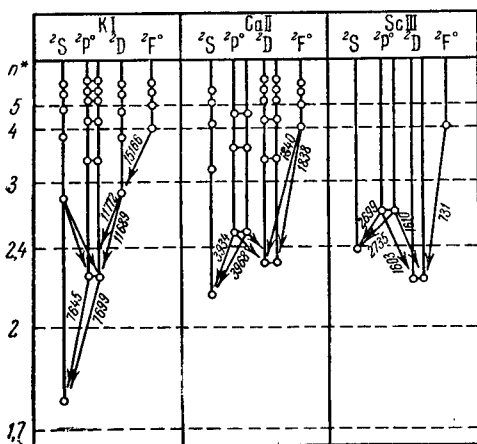


Рис. 109. Схема наиболее глубоких термов K I, Ca II и Sc III.

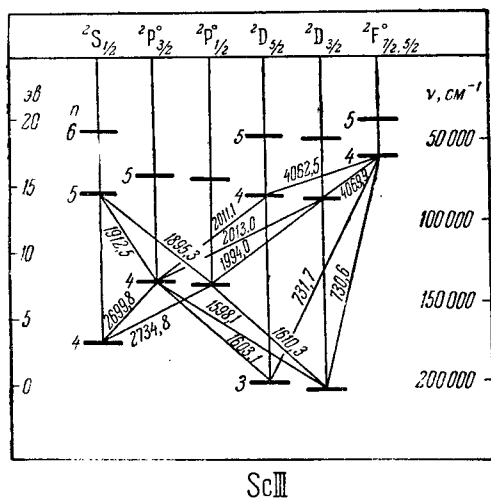


Рис. 110. Схема основных термов скандия, Sc III.

возобновляется заполнение состояний 5d, которое заканчивается на золоте. У золота 79-й электрон располагается в состоянии 6s, что объясняет

Таблица 59

Распределение электронов в атомах

Z	Элемент	K		L		M		N		O		P		Q		Нормальное состояние
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s								
1	H	1														$2S_{1/2}$
2	He	2														$1S_0$
3	Li	2	1													$2S_{1/2}$
4	Be	2	2													$1S_0$
5	B	2	2 1													$2P_{1/2}^{\circ}$
6	C	2	2 2													$3P_0^{\circ}$
7	N	2	2 3													$4S_{3/2}^{\circ}$
8	O	2	2 4													$3P_2^{\circ}$
9	F	2	2 5													$2P_{3/2}^{\circ}$
10	Ne	2	2 6													$1S_0$
11	Na	2	2 6	1												$2S_{1/2}$
12	Mg	2	2 6	2												$1S_0$
13	Al	2	2 6	2 1												$2P_{1/2}^{\circ}$
14	Si	2	2 6	2 2												$3P_0^{\circ}$
15	P	2	2 6	2 3												$4S_{3/2}^{\circ}$
16	S	2	2 6	2 4												$3P_2^{\circ}$
17	Cl	2	2 6	2 5												$2P_{3/2}^{\circ}$
18	Ar	2	2 6	2 6												$1S_0$
19	K	2	2 6	2 6	1											$2S_{1/2}$
20	Ca	2	2 6	2 6	2											$1S_0$
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2											$2D_{3/2}$
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2											$3F_2$
23	V	2	2 6	2 6 3	2											$4F_{7/2}^{\circ}$
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1											$7S_3$
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2											$6S_{5/2}$
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2											$5D_4$
27	Co	2	2 6	2 6 7	2											$4F_{9/2}^{\circ}$
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2											$3F_4$
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1											$2S_{1/2}$
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2											$1S_0$
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1											$2P_{1/2}^{\circ}$
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2											$3P_0^{\circ}$
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3											$4S_{3/2}^{\circ}$
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4											$3P_2^{\circ}$
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5											$2P_{3/2}^{\circ}$
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6											$1S_0$

Продолжение

Z	Элемент	K		L		M		N			O			P		Q	Нормальное состояние
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s									
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1											$2S_{1/2}$
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2											$1S_0$
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2											$2D_{3/2}$
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2											$3F_2$
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1											$6D_{1/2}$
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1											$7S_3$
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 5	2											$6S_{5/2}$
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1											$5F_5$
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1											$4F_{9/2}$
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10												$1S_0$
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1											$2S_{1/2}$
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1											$1S_0$
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1											$2P_{1/2}^{\circ}$
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2											$3P_0$
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3											$4S_{1/2}^{\circ}$
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4											$3P_2$
53	J	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5											$2P_{3/2}^{\circ}$
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6											$1S_0$
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1										$2S_{1/2}$
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2										$1S_0$
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2										$2D_{3/2}$
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2										$3H_4$
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2										$4I_{3/2}^{\circ}$
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2										$5I_4$
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2										$6H_{5/2}^{\circ}$
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2										$7F_0$
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2										$8S_{5/2}^{\circ}$
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2										$9D_2$
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2										$8H_{17/2}$
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2										$5I_8^{\circ}$
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2										$4I_{15/2}^{\circ}$
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2										$3H_6$
69	Tu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2										$2F_{7/2}^{\circ}$
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2										$1S_0$

Продолжение

Z	Элемент	K		L		M		N		O		P		Q		Нормальное состояние
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s								
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2								$2D_{3/2}$	
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2								$3F_2$	
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2								$4F_{3/2}$	
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2								$5D_0$	
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2								$6S_{5/2}$	
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2								$5D_4$	
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2								$4F_{7/2}$	
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1								$3D_3$	
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1								$2S_{1/2}$	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2								$1S_0$	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1								$2P_{1/2}^{\circ}$	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2								$3P_0^{\circ}$	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3								$4S_{3/2}^{\circ}$	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4								$3P_2^{\circ}$	
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5								$3P_{3/2}^{\circ}$	
86	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6								$1S_0$	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1							$2S_{1/2}$	
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2							$1S_0$	
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2							$2D_{3/2}$	
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2							$3F_2$	
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2							$4K_{11/2}$	
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2							$5L_6$	
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2							$6L_{11/2}$	
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2							$7F_6$	
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2							$8S_{7/2}$	
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2							$9D_2$	
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2							$8H_{17/2}$	
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2							$5I_8$	

наличие в спектре золота простых дублетов, аналогичных дублетам щелочных металлов.

18 пятиквантовых электронов, имеющихя в атоме золота, еще на заполняют эту оболочку. По принципу Паули возможно еще 14 электронов в состоянии 5f и 18 электронов в состоянии 5g. Однако состояния 5f остаются незаполненными вплоть до группы актиния, а состояния 5g вообще не заполняются среди известных элементов. Начиная с золота, идет последовательное заполнение состояний 6s и 6p, заканчивающиеся на последнем из известных инертных газов — нитоне. В элементе с $Z = 87$ (франций — радиоактивный нестабильный элемент), спектр которого остается неизученным,

следует ожидать, что последний 87-й электрон располагается в состоянии $7s$. Благодаря этому элемент с $Z = 87$ должен обладать простым дублетным спектром и быть по своим физико-химическим свойствам аналогичным всем остальным щелочным металлам. Начиная с актиния ($Z = 89$), идет заполнение состояний $5f$ и $6d$, что ведет к выделению группы элементов „актинидов“, аналогичных по своим свойствам группе „лантанидов“ (редких земель). Ближайшим за ними инертным газом должен быть элемент с $Z = 118$.

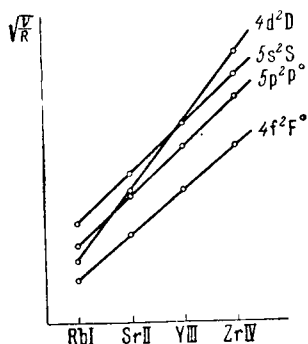


Рис. 111. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Rb I, Sr II, Y III, ...

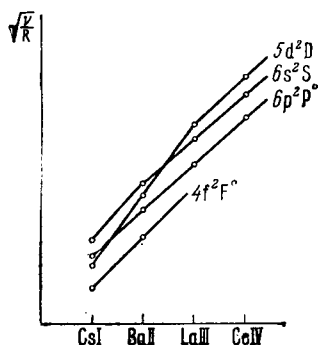


Рис. 112. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Cs I, Ba II, La III, ...

В табл. 59 дано распределение электронов по состояниям с данными квантовыми числами n и l для всех элементов, от водорода до калифорния. Буквы K, L, M, N, \dots относятся к принятому в рентгенокопии обозначению одно-, двух-, трехквантовой и т. д. оболочек (§ 60). Обширный спектроскопический материал, подтверждающий эту таблицу, приведен в последующих параграфах.

§ 50. Спектры элементов с одним и двумя р-электронами

Систематический обзор спектров элементов можно провести, объединяя их в группы с одинаковым числом и расположением электронов в наиболее внешней оболочке (валентных электронов). Так, на основании табл. 58 можно выделить группы по 8 элементов, в каждой из которых происходит „нормальное“ заполнение оболочек с s - и p -электронами. Такие группы элементов, которые начинаются с щелочного металла и заканчиваются инертным газом, выписаны в табл. 60, где указано также число валентных s - и p -электронов, в последней строке таблицы приведены нормальные термы, которые были нами определены при разборе конфигураций из разного числа эквивалентных s - и p -электронов (см. табл. 49 § 40).

Спектры щелочных металлов и щелочноземельных элементов (один и два валентных s -электрона) были уже подробно разобраны, и мы к ним возвращаться не будем. Остановимся сейчас на спектрах атомов с достраивающейся p -оболочкой, начиная с элементов с одним и двумя p -электронами. Атомы с большим числом p -электронов и с замкнутой оболочкой (инертные газы) будут рассмотрены в следующих параграфах.

Элементы с одним p -электроном: $B I, Al I, Ga I, In I$ и $Tl I$. Наличие вне замкнутых оболочек одного p -электрона ведет к тому, что спектры $B I, Al I, Ga I, In I, Tl I$ характеризуются набором дублетных термов, сходных с дублетными термами щелочных металлов, но с термом $2P^{\circ}$ в качестве

наиболее глубокого термина вместо $2S$. Последнее обстоятельство, обнаруженное впервые при анализе экспериментальных данных о спектрах AlI и TlI , казалось сперва непонятным. Квантовая механика указывает, что оно непосредственно вытекает из принципа Паули.

Таблица 60

Элементы с s- и p-валентными электронами

Число электронов	s		p						Главное квантовое число l
	1	2	1	2	3	4	5	6	
Элементы	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	2
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	3
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	5
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6
	Fr	Ra							7
Нормальные термы	$2S_{1/2}$	$1S_0$	$2P_{1/2}^{\circ}$	$3P_0$	$4S_{3/2}^{\circ}$	$3P_2$	$3P_{3/2}^{\circ}$	$1S_0$	

У бора (VI) и сходных с ним ионов (C II, N III, O IV, ...) термы $2P^{\circ}$ обнаруживают нормальный порядок, так что терм $2p^2P_{1/2}^{\circ}$ является наиболее глубоким. Термы VI и сходных с ним ионов приведены в схеме 14.

Схема 14

VI и сходные с ним ионы
Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^2P_{1/2}^{\circ}$

Электронная конфигурация						Термы
2s	2p	3s	3p	3d	4f	
2	1					$2P_{1/2}^{\circ}, 3/2$
2		1				$2S_{1/2}$
2			1			$2P_{1/2}^{\circ}, 3/2$
2				1		$2D_{3/2}, 5/2$
2					1	$2F_{5/2}, 7/2$
1	2					$2S_{1/2}$ $2P_{1/2}^{\circ}, 3/2$ $4P_{1/2}, 3/2, 5/2$ $2D_{3/2}, 5/2$
	3					$4S_{3/2}^{\circ}$ $2P_{1/2}^{\circ}, 3/2$ $2D_{3/2}, 5/2$

У VI, наряду с терминами, которые возникают при возбуждении 2p-электрона, имеются термы, соответствующие конфигурациям $2s2p^2$ и $2p^3$. У ионов, сходных с бором (C II, N III, O IV, ...), наблюдаются также в большом числе смещенные термы, возникающие при переводе одного из двух 2s-электронов в более высокие s-, p- и т. д. состояния, т. е. соответствующие конфигурациям $2s2pns$ ($n \geq 3$), $2s2pnp$ ($n \geq 3$), $2s2pnd$ ($n \geq 3$), $2s2pnf$ ($n \geq 4$) и т. д. Эти термы стремятся к пределу, который соответствует электронной конфигурации иона $2s2p$, в то время как термы, возникающие при возбуждении p-электрона, стремятся к пределу, соответствующему электронной конфигурации иона $2s^2$. Электронная конфигурация $2s2p$ ведет

к двум возможным состояниям: $1P^{\circ}$ и $3P^{\circ}$; анализ спектров C II, N III, O IV, ... показывает, что среди их смещенных термов встречаются термы, стремящиеся к обоим возможным пределам: $2s2p^3P^{\circ}$ и $2s2p^1P^{\circ}$.

Термы, отвечающие конфигурациям $2s2pns$, $2s2pnp$ и т. д. могут быть найдены на основании общих правил, изложенных в § 39; они приведены в схеме 15, где для краткости при символах термов опущены значения квантовых чисел.

Схема 15

Термы, соответствующие конфигурациям $2s2p\ n\ l\ x$

Электронная конфигурация	Термы	
$2s\ 2p\ ns$ ($n \geq 3$)	$2P^{\circ}$ $4P^{\circ}$	$2P^{\circ}$
$2s\ 2p\ np$ ($n \geq 3$)	$2S$ $4S$ $2P$ $4P$ $2D$ $4D$	$2S$ $2P$ $2D$
$2s\ 2p\ nd$ ($n \geq 3$)	$2P^{\circ}$ $4P^{\circ}$ $2D^{\circ}$ $4D^{\circ}$ $2F^{\circ}$ $4F^{\circ}$	$2P^{\circ}$ $2D^{\circ}$ $2F^{\circ}$
$2s\ 2p\ nf$ ($n \geq 4$)	$2D$ $4D$ $2F$ $4F$ $2G$ $4G$	$2D$ $2F$ $2G$
Пределы	$3P^{\circ}$	$1P^{\circ}$

Указанные смещенные термы комбинируют с обычными термами, а также друг с другом, согласно с правилами отбора, приведенными в § 39. Так, например, термы $sp^2\ 2P$ комбинируют с нормальным термом $s^2p^2P^{\circ}$, образуя весьма характерную группу из четырех линий (рис. 113). Такие группы известны у C II, N III, O IV и т. д.

Спектры остальных элементов с одним валентным p-электроном и сходные с ними ионы построены вполне аналогично спектрам VI и обнаруживают те же особенности. У всех них нормальной конфигурацией является конфигурация $s^2p^2P^{\circ}$ и в поглощении выступают побочные серии: $s^2p^2P^{\circ}_j - s^2ns^2S_{1/2}$ и $s^2p^2P^{\circ}_j - s^2nd^2D_j$. У всех атомов AlI, GaI, InI и TlI, также как и у VI, порядок $s^2p^2P^{\circ}_j$ -уровней нормальный, так что наиболее глубоким термом является терм $s^2p^2P^{\circ}_{1/2}$. Ширина дублета $\Delta^2P^{\circ}_j$, узкая у бора (16 см^{-1}), быстро возрастает с увеличением атомного номера и достигает значения $\Delta^2P^{\circ}_j = 7792\text{ см}^{-1}$ для TlI.

На рис. 114 приведены схемы термов этого ряда, а на рис. 115 и 116 — более подробно — схемы дублетных термов и возможных переходов для AlI и TlI.

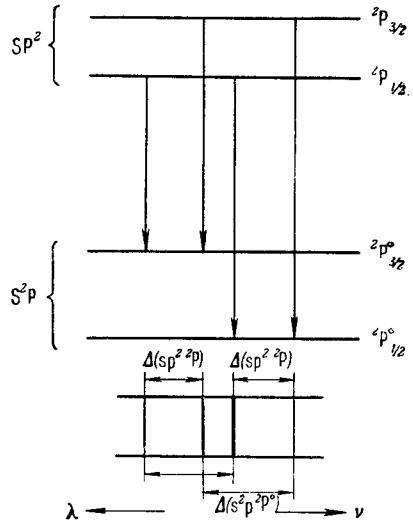


Рис. 113. Комбинирование $s^2p^2P^{\circ}_j$ -термов.

У таллия, благодаря большому расщеплению нормального $6p^2P^{\circ}_J$ -терма, обе его резонансные линии $6p^2P^{\circ}_{1/2} - 7s^2S_{1/2}$ и $6p^2P^{\circ}_{3/2} - 7s^2S_{1/2}$ настолько раздвинуты, что первая из них лежит в ультрафиолетовой части спектра ($\lambda 3775,72 \text{ \AA}$), а вторая — в зеленой ($\lambda 5350,46 \text{ \AA}$). Большая энергетическая

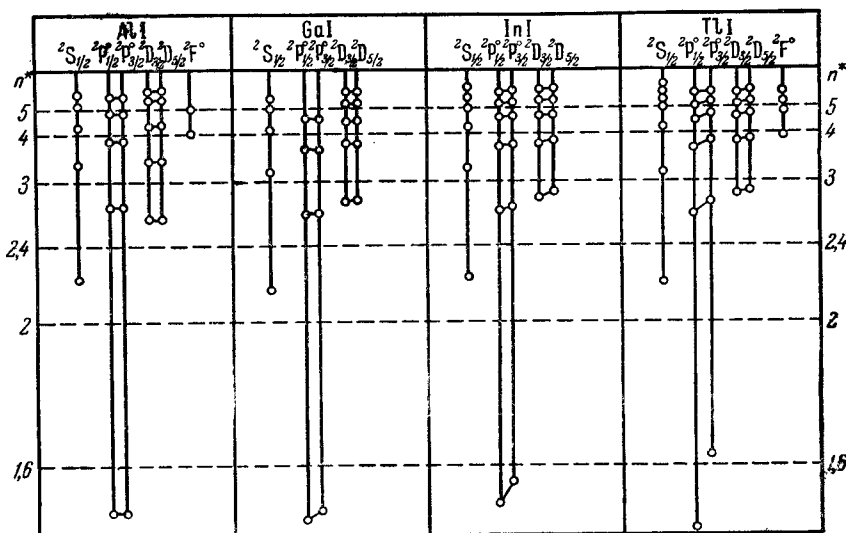


Рис. 114. Схема термов Al I, Ga I, In I и Tl I.

разность обоих термов Tl I, $6p^2P^{\circ}_{1/2}$ и $6p^2P^{\circ}_{3/2}$ (0,96 эв) ведет к тому, что при невысоких температурах в парах таллия подавляющее число атомов находится в нижнем состоянии $6p^2P^{\circ}_{1/2}$ и в спектре поглощения выступает лишь по одной (коротковолновой) составляющей дублетов побочных серий.

При повышении температуры, в соответствии с законом Больцмана, заселенность уровня $6p^2P^{\circ}_{3/2}$ возрастает, и в спектре появляются вторые (длинноволновые) составляющие дублетов.

Таблица 61

Расщепление терма $2s 2p 3p \ ^4D_J$ (в $см^{-1}$)

Ион	Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta v_1 : \Delta v_2 : \Delta v_3$
С II	14,7	25,0	36,3	3 : 5,1 : 7,4
N III	37,3	62,2	96,2	3 : 5,0 : 7,8
O IV	78,8	135,5	209,7	3 : 5,2 : 8,0
F V	146	256	401	3 : 5,3 : 8,2

При переходе от нейтрального атома к сходным с ним ионам быстро возрастает ширина дублетов, причем хорошо выполняется закономерность (см. § 27), представляемая формулой

$$\Delta v = 5,822 \frac{(Z - a')^4}{n^* 3 l (l + 1)} \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

Для большей части элементов группы бора и сходных с ним ионов имеет место нормальная $[L, S]$ -связь между моментами; это следует из того, что для мультиплетных расщеплений хорошо выполняется правило интервалов. Как видно из табл. 61, отношения расщеплений $\Delta v_1 = {}^4D_{1/2} - {}^4D_{3/2}$; $\Delta v_2 = {}^4D_{3/2} - {}^4D_{5/2}$; $\Delta v_3 = {}^4D_{5/2} - {}^4D_{7/2}$ близки к отношению, вытекающему из правила интервалов (3 : 5 : 7).

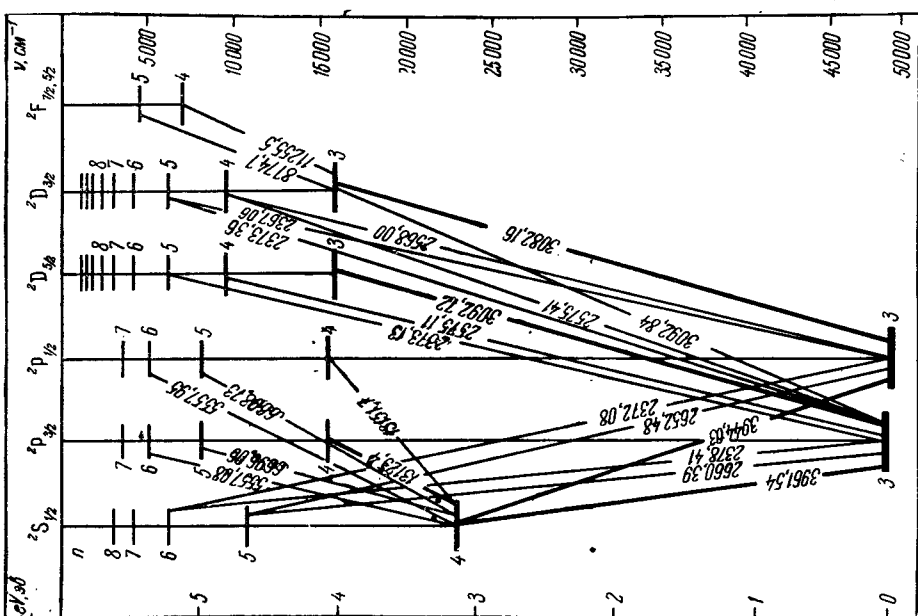


Рис. 115. Схема термов алюминия, AlI.

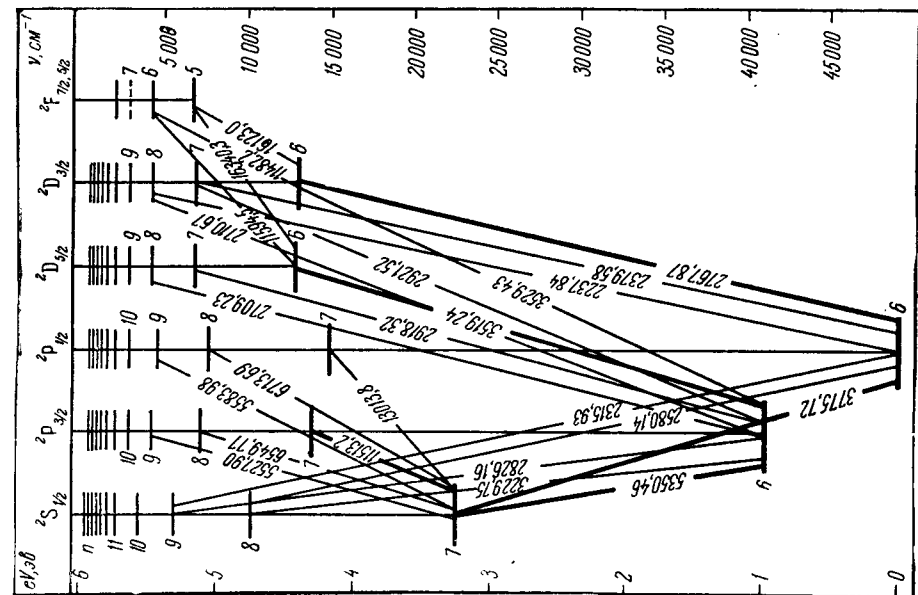


Рис. 116. Схема термов галлия, TlI.

В табл. 62 приведены расщепления квартетных термов $sp^2\ ^4P_J$ Al I, Ga I и In I. Отношения расщеплений $\Delta\nu_1 = {}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2}$ и $\Delta\nu_2 = {}^4P_{3/2} - {}^4P_{5/2}$ при выполнении правила интервалов должны быть равны 3 : 5.

Во многих спектрах атомов и ионов с одним валентным р-электроном наблюдается возмущение серий. Для дублетных термов 2D и 2F бора и сходных с ним ионов квантовые дефекты не остаются постоянными, но меняются с изменением главного квантового числа n . Особенно характерно поведение термов 2D и 2F для O IV [13, 14]. В то время как квантовый дефект для термов 2D остается почти постоянным, для термов 2F он дает резкую аномалию. Спектр Pb II характерен тем, что у него как термы ${}^2P^\circ$, так и термы ${}^2F^\circ$ обнаруживают обращенный порядок уровней.

Таблица 62
Расщепление терма $sp^2\ ^4P_J$ (в $см^{-1}$)

Элемент	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2$
Al I	46,58	75,78	3 : 4,88
Ga I	366	375	3 : 4,72
In I	1049	1432	3 : 4,2

Численные значения термов изоэлектронных рядов для рассматриваемых элементов хорошо удовлетворяют закону Мозеля (рис. 117 и 118). Во всех случаях, как видно из рисунков, зависимости носят

с достаточно хорошей степенью приближения линейный характер. На рис. 118 обращает внимание пересечение прямых $3s^23d\ ^2D$ и $3s^24s^2S$. Это значит, что состояние $3s^24s^2S$, более глубокое у алюминия, чем состояние $3s^23d\ ^2D$, становится относительно менее глубоким у более тяжелых ионов.

Смещенные термы, например $sp^2\ ^2P_J$, отнесенные к пределу $s^2\ ^1S_0$, обнаруживают, отчасти, отрицательные значения. Они могут быть пересчитаны

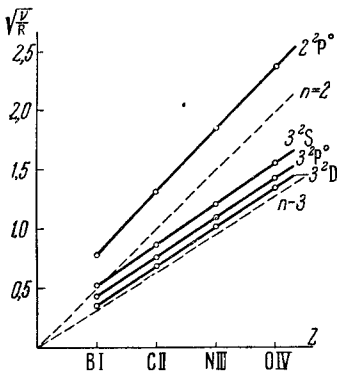


Рис. 117. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда В I, С II, N III, ...

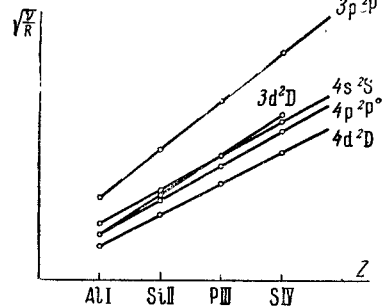


Рис. 118. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Al I, Si II, P III, ...

к своему пределу $sp\ ^1P^\circ$ путем прибавления к их численному значению частоты ν , равной частоте линии $\nu = s^2\ ^1S_0 - sp\ ^1P^\circ$ иона того же элемента, но со степенью ионизации на единицу выше (ср. § 32). Таким образом, полученные значения термов $sp^2\ ^2P_J$ хорошо удовлетворяют закону Мозеля. Как видно из рис. 119, для термов $2s3p^2\ ^2P_J$ получается прямая линия, параллельная линии для водородоподобных термов с $n=3$ (пунктир); этим подтверждается, что для Al I и сходных с ним ионов наиболее глубоким термам конфигурации $sp^2\ ^2P$ соответствуют для р-электронов главные квантовые числа $n=3$.

Элементы с двумя эквивалентными р-электронами: Cl , SiI , GeI , SnI , PbI . Спектры этих элементов могут быть разобраны, если исходить из спектров их ионов CII , SiII и т. д. с нормальным состоянием $s^2p^2P^\circ$ и затем прибавлять четвертый электрон. Нормально этот электрон, согласно с табл. 58, располагается в состоянии np , где $n = 2, 3, 4$ соответственно для Cl , SiI , GeI и т. д. Таким образом, получается конфигурация из двух эквивалентных s-электронов и двух эквивалентных р-электронов. Так как два s-электрона дают моменты, равные нулю, то нормальное состояние всего атома определится двумя эквивалентными р-электронами. По данным табл. 49 § 40, при этом возникают термы 1S , 1D и 3P , из которых наиболее глубоким является

3P -терм. При возбуждении одного из этих электронов возникают состояния $(s^2p)ns$, $(s^2p)np$, $(s^2p)nd$ и т. д., где $n \geq 3$ для Cl . Для SiI $n \geq 4$ для состояний $(s^2p)ns$ и $(s^2p)np$, $n \geq 3$ для $(s^2p)nd$ и т. д. Термы, соответствующие каждой из этих конфигураций, легко определить: состояние иона $s^2p^2P^\circ$ характеризуется результирующими моментами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S , которым соответствуют квантовые числа $L=1$ и $S=1/2$. Отсюда следует, что прибавление одного ns -электрона ($l=0$, $s=1/2$) дает значения квантовых чисел для результирующего состояния нейтрального атома $L=1$, $S=0,1$. Таким образом, получаем, что искомыми термами будут $^1P^\circ$ - и $^3P^\circ$ -термы. Прибавление одного

np -электрона ($l=1$, $s=1/2$) с главным квантовым числом n больше, чем главное квантовое число р-электрона, относящегося к иону, ведет к значениям $L=0, 1, 2$ и $S=0, 1$, т. е. к термам 1S , 1P , 1D , 3S , 3P и 3D . Аналогично находятся термы, соответствующие прочим состояниям. При этом надо иметь в виду, что часть термов пойдет к пределу, соответствующему состоянию иона $2P_{1/2}^\circ$, а часть — к пределу, соответствующему состоянию иона $2P_{3/2}^\circ$. А именно, из четырех термов 1P_1 , $^3P_{012}$, соответствующих конфигурации $(s^2p)np$, термы 3P_1 и 3P_0 идут к пределу $2P_{1/2}^\circ$, а термы 3P_2 и 1P_1 — к пределу $2P_{3/2}^\circ$. Также из четырех D-термов той же конфигурации термы 3D_2 и 3D_1 идут к пределу $2P_{1/2}^\circ$, а термы 3D_3 и 1D_2 — к пределу $2P_{3/2}^\circ$. Термы 3S_1 и 1S_0 оба идут к пределу $2P_{3/2}^\circ$. Окончательно, для углерода и сходных с ним ионов [15–17] имеем основные электронные конфигурации и термы, приведенные в схеме 16. Кроме того, у углерода и сходных с ним ионов известны триплетные термы $2s 2p^3 3S_1^\circ$, $2s 2p^3 3P_{012}^\circ$, $2s 2p^3 3D_{123}^\circ$ и квинтетные термы $2s 2p^3 5S_2^\circ$, $2s 2p^2 (4P) 3s 5P_J$.

У иона углерода CII разность между термами $2s^2 2p 2P_{1/2}^\circ$ — $2s^2 2p 2P_{3/2}^\circ = 64,0 \text{ см}^{-1}$, так что пределы серий, сходящихся к состояниям иона $2P_{1/2}^\circ$ и $2P_{3/2}^\circ$, мало отличаются друг от друга и, таким образом, это различие в пределах практически не сказывается в спектре Cl . Поэтому на рис. 120, где приведены основные термы и основные переходы для Cl , различие в пределах не указано. С возрастанием же атомного веса возрастает и различие в пределах. У иона GeII разность между термами $2s^2 4p 2P_{1/2}^\circ$ — $2s^2 4p 2P_{3/2}^\circ = 1768 \text{ см}^{-1}$, на эту величину различаются пределы серий, стремящихся к состояниям иона $2P_{1/2}^\circ$ и $2P_{3/2}^\circ$. На рис. 121 уже указано различие в пределах для разных групп термов.

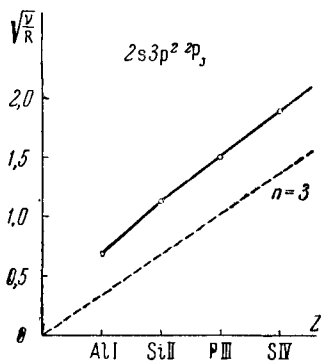


Рис. 119. Графики Мозеля для термов $2s3p^2 2P_J$ изоэлектронного ряда AlI , SiII , PIII , ...

С I и сходные с ним ионы
Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^2 3P_0$

Электронные конфигурации					Термы	
2s	2p	3s	3p	3d	4f	
2	2					3P_0 3P_1
2	1	1				$^3P_0^{\circ}$ $^3P_1^{\circ}$
2	1		1			3P_0 3P_1 3D_1 3D_2
2	1			1		$^3D_1^{\circ}$ $^3D_2^{\circ}$ $^3F_2^{\circ}$ $^3F_3^{\circ}$
2	1				1	3F_2 3F_3 3G_3 3O_4
Пределы (С II)						$2P_{1/2}^{\circ}$
						$2P_{3/2}^{\circ}$

Спектры ионов N II, O III, F IV, ... построены вполне аналогично спектру С I. Их нормальные термы удовлетворяют закону Мозеля. У этих ионов наблюдаются состояния $2s 2p^3 3P^{\circ}$ и $2s 2p^3 3D^{\circ}$. В спектре O III имеются 1S -, 3P - и 1D -термы, соответствующие конфигурациям $2p^4$. Линии, испускаемые при переходах с термов $2s 2p^3 3P^{\circ}$ и $2s 2p^3 3D^{\circ}$ на нормальную группу термов $2s^2 2p^2 3P$, обнаруживают с хорошей степенью приближения линейную зависимость частот линий от зарядовых номеров Z .

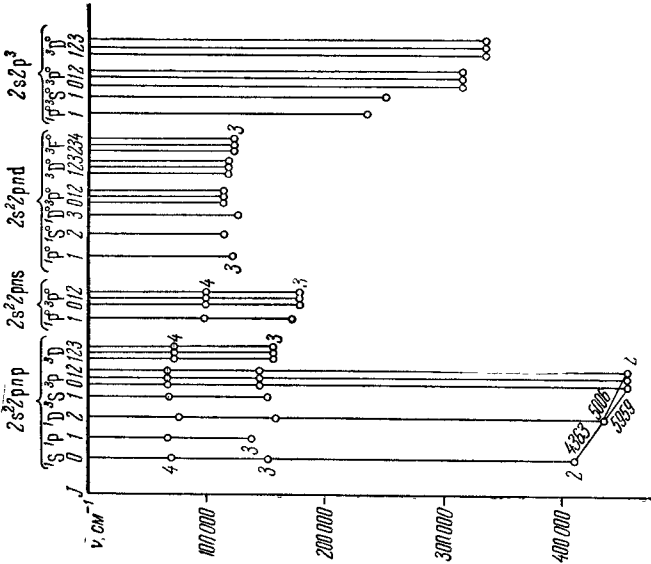
Схемы основных уровней N II и O III даны на рис. 122 и 123. Они представляют особый интерес в связи с возможностью объяснить возникновение *небулярных линий* (линий небесных туманностей). Дело в том, что в спектрах планетарных туманностей наблюдаются яркие линии, которые долгое время не удавалось идентифицировать с линиями какого-либо из известных элементов. Делалось даже предположение о существовании в туманностях некоторого неизвестного на Земле гипотетического элемента „небулия“. Бюэн и Занстра [18-21] доказали, что часть этих линий совпадает с линиями, возникающими при переходах, запрещенных по правилам отбора, в спектрах N II и O III (табл. 63).

Таблица 63

Запрещенные переходы в спектрах N II и O III

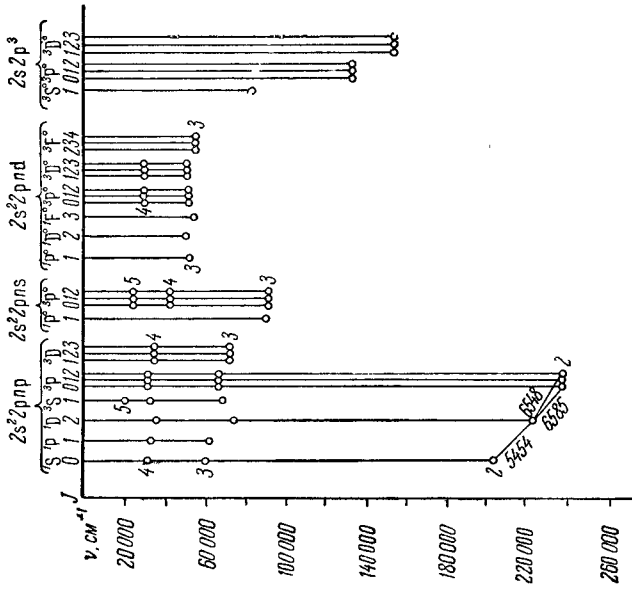
Ион	Переход	$\lambda, \text{Å}$
N II	$2s^2 2p^2 3P_2 - 2s^2 2p^2 1D_2$	6585,6
	$2s^2 2p^2 3P_1 - 2s^2 2p^2 1D_2$	6548,1
	$2s^2 2p^2 1D_2 - 2s^2 2p^2 1S_0$	5754,8
O III	$2s^2 2p^2 3P_2 - 2s^2 2p^2 1D_2$	5006,84
	$2s^2 2p^2 3P_1 - 2s^2 2p^2 1D_2$	4958,91
	$2s^2 2p^2 1D_2 - 2s^2 2p^2 1S_0$	4363,21

Переходы, соответствующие этим линиям, отмечены на рис. 122 и 123. Все они возникают при комбинировании наиболее глубоких термов, соответствующих одной и той же электронной конфигурации $2s^2 2p^2$.



О III

Рис. 123. Схема основных термов кислорода, O III.



N II

Рис. 122. Схема основных термов азота, N II.

Термы 1D_2 и 1S_0 метастабильны. Наличие переходов с метастабильных уровней и с относительно большой интенсивностью объясняется малой плотностью вещества в туманностях. Вероятность перехода с метастабильного термина на нижележащие термы не равна нулю, она лишь много меньше вероятности разрешенных переходов. При малых плотностях светящегося газа, когда столкновения редки, переходы с метастабильных уровней будут осуществляться (см. § 74), и „запрещенные“ линии появятся в спектре.

Аналогичные „запрещенные“ переходы осуществляются в спектре Pb I, где в лабораторных условиях наблюдаются линии [22]:

$$6s^2 6p^2 {}^3P_1 - 6s^2 6p^2 {}^1D_2, \quad \lambda 7330,3 \text{ \AA};$$

$$6s^2 6p^2 {}^3P_1 - 6s^2 6p^2 {}^1S_0, \quad \lambda 4618,2 \text{ \AA}.$$

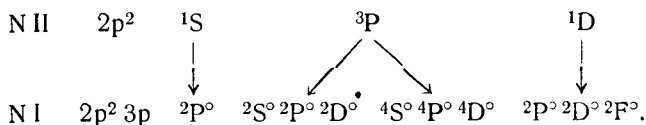
В ряде Cl I, Si I, Ge I, Sn I и Pb I с увеличением атомного веса наблюдается отступление от сложения моментов по [L, S]-схеме, о чем говорилось в § 46 и к чему мы еще вернемся в § 52.

§ 51. Спектры элементов с тремя и с большим числом p-электронов

В настоящем параграфе мы рассмотрим спектры атомов и ионов с тремя, четырьмя и пятью эквивалентными p-электронами.

Элементы с тремя эквивалентными p-электронами: N I, P I, As I, Sb I и Bi I. Нормальной электронной конфигурацией для этих элементов является $s^2 p^3$. Так как два s-электрона составляют замкнутую подгруппу, то термы, соответствующие этой конфигурации, определяются тремя эквивалентными p-электронами. По данным табл. 49 § 40 это будут термы ${}^4S^\circ$, ${}^2D^\circ$, ${}^2P^\circ$, из которых терм ${}^4S^\circ$ лежит наиболее глубоко.

Для остальных электронных конфигураций термы могут быть легко найдены, если снова исходить из состояний ионов, известных ранее. Так, исходя из состояния иона $s^2 p^2 {}^3P$ с $L' = 1$, $S' = 1$, получаем прибавлением еще одного p-электрона ($l = 1$, $s = 1/2$) результирующие состояния нейтрального атома с $L = 0, 1, 2$, $S = 1/2, 3/2$, т. е. состояния ${}^2S^\circ$, ${}^2P^\circ$, ${}^2D^\circ$, ${}^4S^\circ$, ${}^4P^\circ$, ${}^4D^\circ$. Однако ион с электронной конфигурацией $s^2 p^2$ может еще находиться в состояниях 1S и 1D ; прибавление одного p-электрона в этих случаях приведет к возникновению термов ${}^2P^\circ$ и ${}^2P^\circ$, ${}^2D^\circ$, ${}^2F^\circ$. Возникновение всех указанных термов нейтрального атома азота с электронной конфигурацией $s^2 p^2 n p$, где $n > 2$, может быть пояснено приведенной ниже схемой. В верхней строке схемы выписаны состояния иона N II, а в нижней — состояния нейтрального атома N I, возникающие в результате прибавления к иону одного p-электрона:



Так же определяются состояния, соответствующие прочим электронным конфигурациям. Полученные термы будут стремиться к пределам, отвечающим 3P_J -, 1D_2 - и 1S_0 -состояниям иона. Для N I и сходных с ним ионов основные электронные конфигурации и термы представлены в схеме 17 (значения J при символах термов для простоты опущены).

Очевидно, эта же схема пригодна и для P I, As I, Sb I, Bi I и сходных с ними ионов с той разницей, что главные квантовые числа должны быть соответственно увеличены.

NI и сходные с ним ионы
 Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^3 4s_{3/2}^{\circ}$

Схема 17

Электронная конфигурация						Термы					
1s	2s	2p	3s	3p	3d						
2	2	3				$2p^{\circ} 2D^{\circ} 4S$					
2	2	2	1			$2P$	$4P$			$2D$	$2S$
2	2	2		1		$2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ}$	$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ}$			$2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$2P^{\circ}$
2	2	2			1	$2P 2D 2F$	$4P 4D 4F$	$2S 2P 2D 2F 2G$			$2D$
Пределы (N II)						$3P_{012}$			$1D_2$		$1S_0$

Спектр NI тщательно изучен Инграмом и Экефорсом [23, 24]. В нем найдено большое число дублетных и квартетных термов в полном согласии со схемой 17. Нормальный терм $2s^2 2p^3 4s_{3/2}^{\circ}$ имеет значение 117345 см^{-1} , чему соответствует ионизационный потенциал азота $14,47 \text{ в}$. Кроме указанных состояний, наблюдается также состояние $2s 2p^4 4P_J$ (рис. 124).

Из спектров ионов, сходных с NI, изучены спектры O II, F III, Ne IV и т. д., вплоть до SX. Для всех трех наиболее глубоких термов $2p^3 4S^{\circ}$, $2p^3 2P^{\circ}$ и $2p^3 2D^{\circ}$ этого ряда хорошо выполнен закон Мозеля. На рис. 125 представлена схема наиболее глубоких уровней O II и возникновение линий $\lambda 7325$; 3728 и 3726 \AA , которые наблюдаются в спектрах туманностей.

В спектрах ионов O II, F III, Ne IV, ... наблюдаются состояния $2s 2p^4 4P$, $2S$, $2P$, $2D$ и $2s 2p^3 n\ell$, где символ $n\ell$ означает состояния возбужденного электрона ns , $n\ell$, nd при $n \geq 3$. В спектрах Ne IV и Na V наблюдаются термы $1s^2 2p^5 2P^{\circ}$.

Спектры остальных элементов, гомологичных с N, и сходных с ними ионов обнаруживают также наличие дублетных и квартетных термов в согласии со схемой 17. С увеличением атомного веса становятся заметными отступления от [L, S]-схемы сложения моментов. Термы $5s^2 5p^2 6s 4P_J$ сурьмы и $6s^2 6p^2 7s 4P_J$ висмута обнаруживают разности:

Разность термов	Sb I $\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	Разность термов	Bi I $\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
$4P_2 - 4P_1$	2696,0	$4P_2 - 4P_1$	9322,7
$4P_3 - 4P_2$	2387,4	$4P_3 - 4P_2$	4577,3

откуда видно, что правило интервалов для этих элементов нарушается (порядок термов нормальный).

Элементы с четырьмя эквивалентными p -электронами: O I, Si I, Se I, Te I и Po I. Все эти элементы имеют нормальную электронную конфигурацию $s^2 p^4$. Четыре эквивалентных p -электрона, по сказанному в § 40, ведут к тем же состояниям, что и два эквивалентных p -электрона, но порядок термов должен быть обратным. Четырем эквивалентным p -электронам соответствуют термы $1S$, $1D$, $3P$, из которых терм $3P$ расположен наиболее глубоко. В соответствии с этим, нормальным термом кислорода (O I) является терм $2s^2 2p^4 3P_J$, имеющий значения:

Терм	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
$2s^2 2p^4 3P_2$	109836,7	
$2s^2 2p^4 3P_1$	109679,2	157,5
$2s^2 2p^4 3P_0$	109610,3	68,9

Порядок уровней, как видно, действительно обращенный. Ионизационный потенциал O I равен 13,61 в. Термы $2s^2 2p^4 ^1D_2$ и $2s^2 2p^4 ^1S_0$ лежат значительно выше термина $2s^2 2p^4 ^3P_2$; первый из них имеет значение 93962 см^{-1} , второй 76037 см^{-1} .

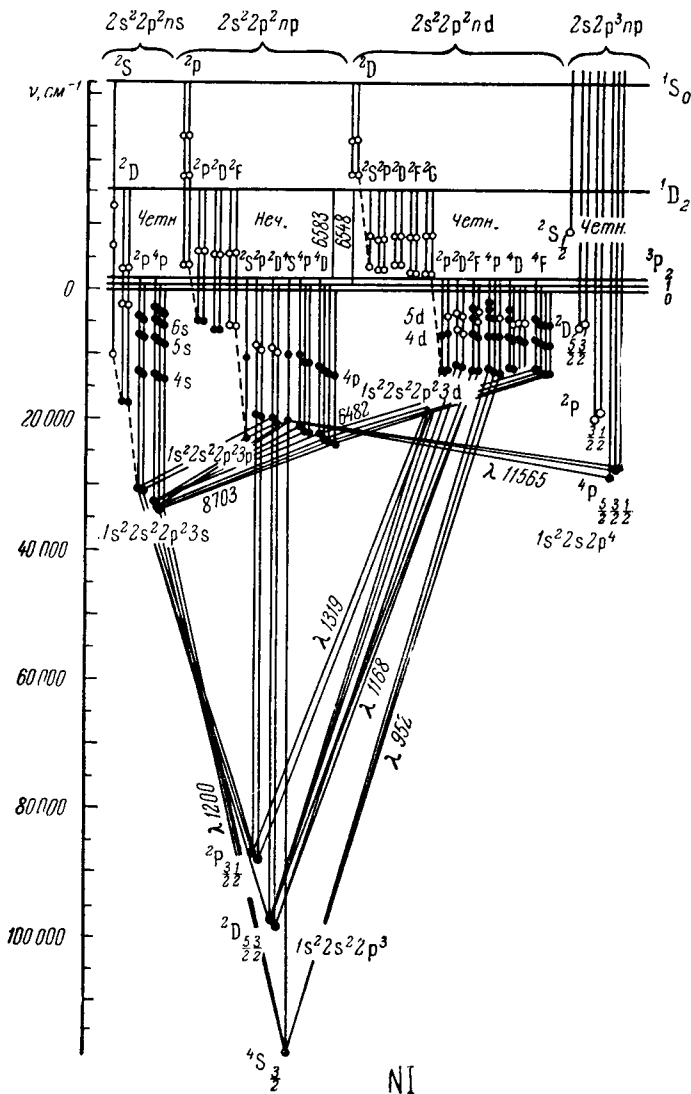
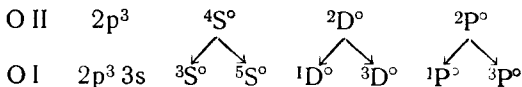
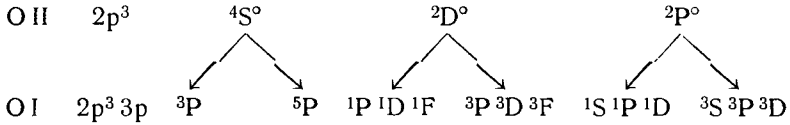


Рис. 124. Схема основных термов азота, NI.

Остальные термы O I могут быть найдены, если снова исходить из возможных состояний иона O II и прибавлять один электрон. Ион O II нормально находится в состоянии $2p^3$, которому соответствуют термы $^4S^\circ$, $^2D^\circ$ и $^2P^\circ$. Прибавление одного $3s$ -электрона ведет к возникновению термов $^3S^\circ$, $^5S^\circ$, $^1D^\circ$, $^3D^\circ$, $^1P^\circ$ и $^3P^\circ$, как это видно из схемы:



Прибавление одного $3p$ -электрона ведет также к появлению одиночных, триплетных и квинтетных термов по схеме:



Аналогично находятся термы, соответствующие другим конфигурациям.

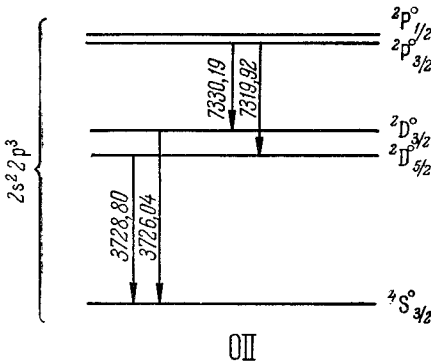


Рис. 125. Схема основных термов кислорода, O II.

Основные термы O I приведены в схеме 18. Эта же схема годится для Si, Se I, Te I и Po I только с соответствующей заменой главных квантовых чисел.

В спектре O I встречается терм $2s 2p^5 3P^{\circ}$, лежащий на 13500 см^{-1} выше границы $2s^2 2p^3 4S^{\circ}$. Наиболее глубокий квинтетный терм кислорода $2p^3 3p 5P_J$ имеет значения:

Терм	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$2p^3 3p 5P_1$	23211,3	2,0
$2p^3 3p 5P_2$	23209,3	3,7
$2p^3 3p 5P_3$	23205,6	

Он обнаруживает нормальный порядок уровней. Отношение интервалов $\Delta\nu_{12} : \Delta\nu_{23} = 2 : 3,7$, т. е. несколько больше того, которое должно быть по правилу интервалов при $[L, S]$ -связи (2 : 3).

В спектре O I представляют интерес переходы между термами $1S_0$, $1D_2$ и $3P_J$, относящимися к одной и той же электронной конфигурации $2s^2 2p^4$ (рис. 126). Им соответствуют длины волн:

Серийный символ	$\lambda, \text{Å}$
$2s^2 2p^4 3P_2 - 2s^2 2p^4 1D_2$	6300,0
$2s^2 2p^4 3P_1 - 2s^2 2p^4 1D_2$	6364,1
$2s^2 2p^4 1D_2 - 2s^2 2p^4 1S_0$	5577,35

Две первых из этих линий наблюдаются в спектрах туманностей, последняя совпадает с яркой зеленой линией, наблюдаемой при свечении верхних слоев земной атмосферы. В лабораторных условиях эти линии возникают при свечении смеси кислорода с каким-либо инертным газом.

Из спектров ионов, сходных с O I, исследованы спектры F II, Ne III, Na IV, ..., вплоть до Cl X. Все они построены совершенно аналогично спектру O I. В спектрах F II, Ne III, Na IV и Mg V наблюдаются термы $2s 2p^5 3P^{\circ}$ и $1P^{\circ}$, а также термы, соответствующие конфигурациям $2s 2p^4 nx$, где символ nx означает ns -, np - или nd -электрон при $n \geq 3$. Комбинирование терма $2s 2p^5 3P^{\circ}$ с термом $2s^2 2p^4 3P$ ведет к испусканию весьма характерных групп из 6 линий, схема которых для F II приведена на рис. 127. Частоты этих линий хорошо удовлетворяют линейной зависимости от зарядового номера Z .

В ряде нейтральных атомов O I, Si, Se I, Te I и Po I ширина мультиплетов быстро возрастает с увеличением атомного номера (табл. 64).

Как видно, отношение расщеплений $\Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10}$ для O I и Si близко к отношению 2 : 1, вытекающему из правила интервалов при наличии $[L, S]$ -связи. Для Se I это отношение значительно больше. В спектре Te I терм $5s^2 5p^4 3P_J$,

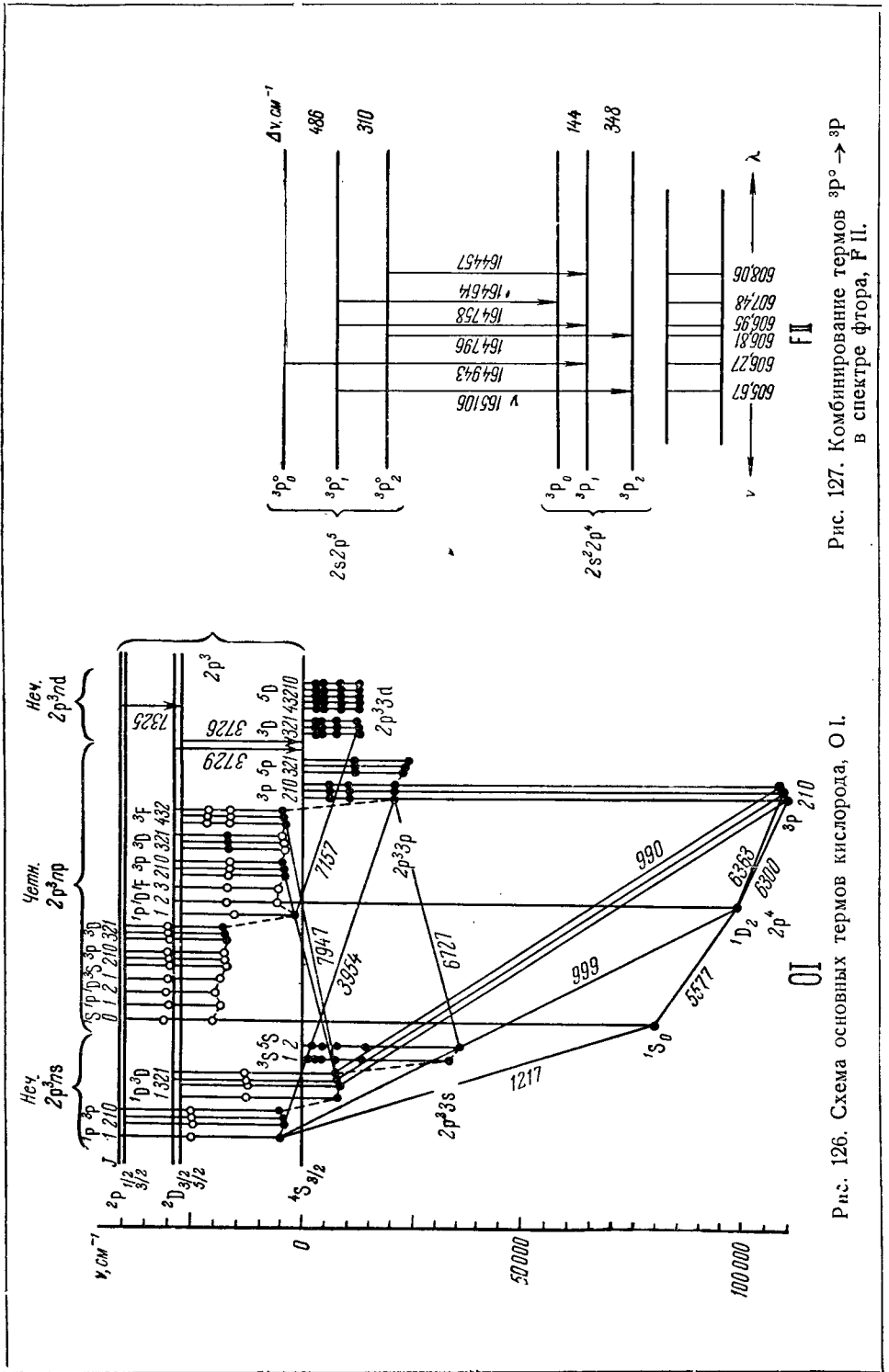


Рис. 126. Схема основных термов кислорода, O I.

Рис. 127. Комбинирование термов $3p^0 \rightarrow 3p$ в спектре фтора, F II.

О I и сходные с ним ионы
Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P_2$

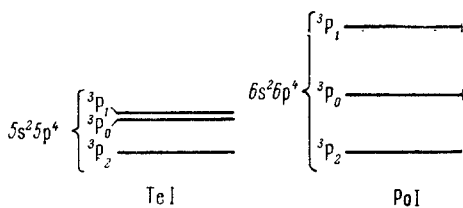
Электронная конфигурация					Термы	$^2D^\circ$
1s	2s	2p	3s	3d		
2	2	4			1D	$^3D^\circ$
2	2	3	1		$^1D^\circ$	
2	2	3	3	1	1P 1D 1F	
2	2	3	3		$^1S^\circ$ $^1D^\circ$ $^1F^\circ$ $^1G^\circ$ $^3S^\circ$ $^3D^\circ$ $^3F^\circ$ $^3D^\circ$	
		3P	$^5S^\circ$	5P	1S $^1P^\circ$ 1D $^1F^\circ$ $^3P^\circ$ $^3D^\circ$ $^3F^\circ$	$^4P^\circ$
		$^3S^\circ$	$^3D^\circ$	$^3D^\circ$		
Пределы (O II)					$^4S^\circ$	

Таблица 64

Расщепление терма $s^2p^4 \ ^3P_J$ (в $см^{-1}$)

Элемент	$\Delta\nu_{21}$	$\Delta\nu_{10}$	$\Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10}$
O I	157,5	68,9	2,29 : 1
Si	396,8	176,8	2,25 : 1
Se I	1989,5	544,0	3,60 : 1

обнаруживает частично обращенный порядок: глубже всего лежит уровень 3P_2 , затем уровень 3P_0 и выше всех уровень 3P_1 . Спектр Po I до последнего времени оставался неизученным, ввиду трудности работы с этим радиоактивным элементом. Недавно он был исследован Е. А. Верным, А. Н. Зайделем и К. Г. Швებельбитом [25]. Установлены 3P_J -, 1D_2 - и 1S_0 -термы, относящиеся к нормальной электронной конфигурации $6s^2 6p^4$ и группа более высоких термов. Терм $6s^2 6p^4 \ ^3P_J$, как и в случае теллура, обнаруживает частично обращенный порядок. Относительное расположение уровней $s^2p^4 \ ^3P_J$ для Te I и Po I приведено на рис. 128.

Рис. 128. Расположение 3P -уровней Te I и Po I.

Элементы с пятью эквивалентными р-электронами: FI, ClI, BrI и JI. В нормальном состоянии эти элементы имеют в качестве наиболее внешних пять эквивалентных р-электронов. По сказанному в § 40, они ведут к возникновению одного лишь дублетного терма 2P_J . Порядок уровней у этого терма обращенный, так что все галогены нормально находятся в состоянии $s^2p^5 \ ^2P_{3/2}$. Возбужденными будут состояния $s^2p^4 \ nx$, где символом nx обозначен ns -, np -, nd - или nf -электрон. Термы, соответствующие этой электронной конфигурации, найдем,

прибавляя электрон к конфигурации иона s^2p^4 , которой соответствуют состояния 3P , 1D , 1S . Например, прибавляя к иону в состоянии s^2p^4 3P один р-электрон, получим состояния: $^2S^o$, $^2P^o$, $^2D^o$, $^4S^o$, $^4P^o$, $^4D^o$. Основные термы FI и сходных с ним ионов приведены в схеме 19.

Схема 19

FI и сходные с ним ионы
Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^5 2P^o_{3/2}$

Электронная конфигурация						Термы					
1s	2s	2p	3s	3p	3d						
2	2	5				$^2P^o$					
2	2	4	1			2P	4P	2D		2S	
2	2	4		1		$^2S^o$	$^2P^o$	$^2D^o$	$^4S^o$	$^4P^o$	$^4D^o$
2	2	4			1	2P	2D	2F	4P	4D	4F
						2S	2P	2D	2F	2G	2D
Пределы (F II)						3P			1D		1S

Такая же схема, только с соответственно измененными значениями главных квантовых чисел, справедлива для ClI, BrI и JI. Таким образом, спектры галогенов характеризуются наличием дублетных и квартетных термов. Из термов, стремящихся к пределу s^2p^4 3P , часть идет к 3P_0 , а часть к 3P_1 и 3P_2 . Однако эти пределы заметно различны лишь для галогенов с большим атомным весом. В некоторых случаях наблюдаются еще электронные конфигурации $2s 2p^5 nx$. В спектрах Ne II, Na III, Mg IV, ... наблюдаются термы sp^6 $^2S_{1/2}$.

§ 52. Спектры атомов с замкнутой электронной оболочкой

Замкнутой оболочкой из двух s- и шести р-электронов характеризуются инертные газы NeI, ArI, KrI, XeI и RnI. Замкнутой оболочке s^2p^6 соответствует равенство нулю всех трех квантовых чисел L, S, J . Таким образом, единственное состояние, отвечающее электронной конфигурации s^2p^6 , — это состояние 1S_0 , которое и является нормальным для всех инертных газов.

При возбуждении одного из электронов возникают конфигурации $s^2p^5 nx$. Конфигурации иона инертного газа s^2p^5 соответствуют два возможных состояния $^2P^o_{1/2}$ и $^2P^o_{3/2}$, причем состояние $^2P^o_{3/2}$ лежит глубже. Прибавляя к этим состояниям иона один электрон, мы можем получить набор термов нейтрального инертного газа, стремящихся к двум пределам: $^2P^o_{3/2}$ и $^2P^o_{1/2}$. Эти термы для NeI и сходных с ним ионов приведены в схеме 20.

Такая же схема лишь с соответствующей заменой значений главных квантовых чисел будет иметь место и для остальных инертных газов. Однако надо иметь в виду, что у всех инертных газов NeI, ArI, KrI, XeI, наблюдается сильное отступление от $[L, S]$ -связи между моментами. Правила интервалов не выполняются даже приближенно. При наличии $[L, S]$ -связи отношения интервалов между термами 3P_2 , 3P_1 и 3P_0 , соответствующими конфигурации s^2p^5ns , должно было бы равняться 2 : 1; значительно выше этой группы термов должен был бы лежать терм $^1P^o_1$. При обращенном порядке $^3P^o$ -термов это привело бы к относительному расположению уровней, изображенному

Ne I и сходные с ним ионы
 Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 1S_0$

Электронная конфигурация						Термы
1s	2s	2p	3s	3p	3d	
2	2	6				$1S_0$
2	2	5	1			$1P_1^{\circ}, 3P_0^{\circ}$
2	2	5		1		$1S_0, 1P_1$
2	2	5			1	$3P_1, 3P_2, 3D_1, 3D_2, 3F_2, 3F_3$
						$1P_1^{\circ}, 1D_2^{\circ}, 1F_3^{\circ}, 3S_1, 3P_0^{\circ}, 3P_1^{\circ}, 3P_2^{\circ}, 3D_1, 3D_2, 3D_3, 3F_4^{\circ}$
Пределы (Ne II)						$2P_{1/2}^{\circ}$
						$2P_{3/2}^{\circ}$

в левой части рис. 129. Относительное расположение четырех уровней Ne I и Ar I, соответствующих конфигурациям $2s^2 2p^5 3s$ для Ne I и $3s^2 3p^5 4s$ для Ar I, приведено на том же рисунке. Как видно, характерного для [L, S]-связи распадаения термов на одиночный и триплетные здесь нет. То же наблюдается и в относительном расположении других термов инертных газов.

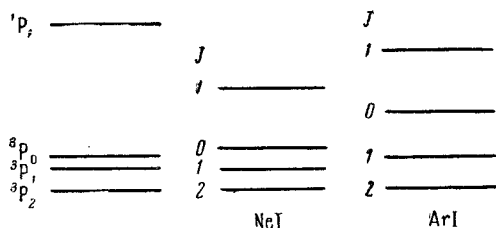


Рис. 129. Относительное расположение $3P_J^{\circ}$ и $1P_1^{\circ}$ -уровней инертных газов.

делу, соответствующему состоянию иона $p^5 2P_{1/2}^{\circ}$, а термы $3P_1^{\circ}$ и $3P_2^{\circ}$ — к пределу, соответствующему состоянию иона $p^5 2P_{3/2}^{\circ}$ (см., например, рис. 130 для случая Ne I). Таким образом, если при $n=3$ расположение термов еще аналогично случаю системы одиночников и триплетов, то при больших n термы попарно группируются около своих пределов.

Различие между пределами, соответствующими состояниям иона $s^2 p^5 2P_{3/2}^{\circ}$ и $s^2 p^5 P_{1/2}^{\circ}$, быстро возрастает с увеличением атомного веса инертного газа, как это видно из табл. 65.

Внешние спектры инертных газов совершенно не похожи на спектры атомов с одиночными и триплетными термами. Интенсивности интеркомбинационных линий, возникающих при переходах между одиночными и триплетными термами, велики. На снимке IV приведена фотография спектра Ne I в видимой области.

При нарушении [L, S]-связи принятое символическое обозначение термов ($3P_0^{\circ}, 1P_1^{\circ}$ и т. д.) теряет значение, так как физический смысл сохраняют

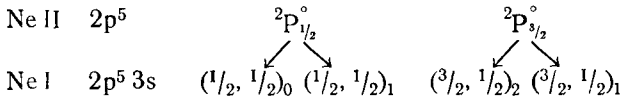
Для данного инертного газа при возрастании главного квантового числа n расстояние между парой термов $p^5 ns 3P_2^{\circ}$ и $p^5 ns 3P_1^{\circ}$, а также между парой термов $p^5 ns 1P_1^{\circ}$ и $p^5 ns 3P_0^{\circ}$ убывает. При $n \rightarrow \infty$ термы $3P_0^{\circ}$ и $1P_1^{\circ}$ стремятся к пределу, соответствующему состоянию иона $s^2 p^5 2P_{3/2}^{\circ}$, а термы $3P_1^{\circ}$ и $3P_2^{\circ}$ — к пределу, соответствующему состоянию иона $s^2 p^5 P_{1/2}^{\circ}$ (см., например, рис. 130 для случая Ne I).

Таблица 65

Разность $\Delta\nu = s^2 p^5 2P_{3/2}^{\circ} - s^2 p^5 P_{1/2}^{\circ}$
 для ионов инертных газов

Ион	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Ne II	782
Ar II	1432
Kr II	5371
Xe II	9621

лишь квантовые числа J . Поэтому и символы термов, приведенные в схеме 20, имеют условный характер. Эта схема правильно дает лишь число термов, которое, как было сказано в § 38, не зависит от типа связи. При $[j, j]$ -связи состояния следует характеризовать символами, содержащими квантовые числа j и J . Пользуясь таким способом обозначения, получим следующие схемы возникновения термов Ne I при прибавлении к иону неона одного s -электрона:



Как видно, и при этом способе сложения моментов получается, что конфигурации $2p^5 3s$ отвечают четыре различных уровня с квантовыми числами $J=0, 1, 2$ и 1 . Из них уровень с $J=0$ и один из уровней с $J=1$ отно-

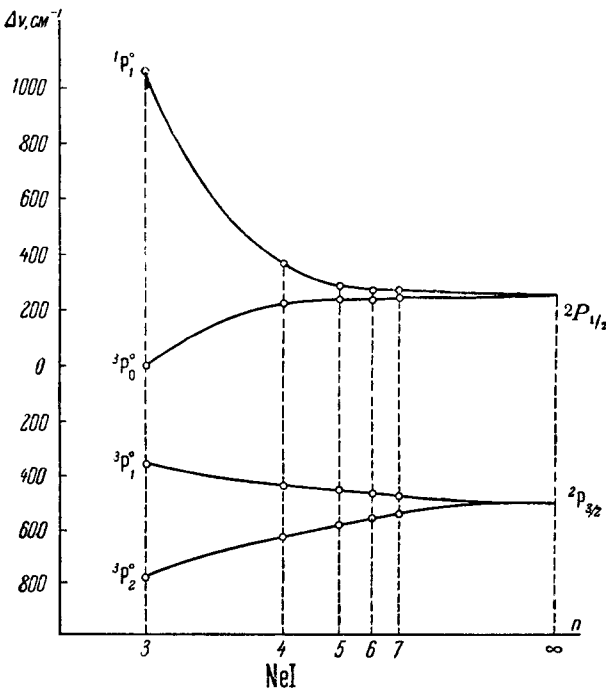
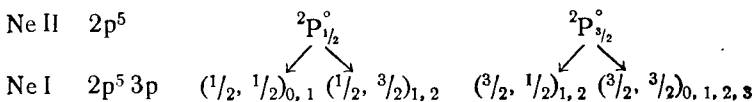


Рис. 130. Стремление уровней неона, Ne I, к разным пределам.

сятся к пределу $2P_{1/2}^{\circ}$, а уровень с $J=2$ и второй из уровней с $J=1$ — к пределу $2P_{3/2}^{\circ}$. Такое стремление уровней к разным пределам иллюстрируется рис. 131.

Термы, возникающие при прибавлении к иону Ne II в состоянии $2s^2 2p^5$ одного p -электрона, определяются с помощью схемы:



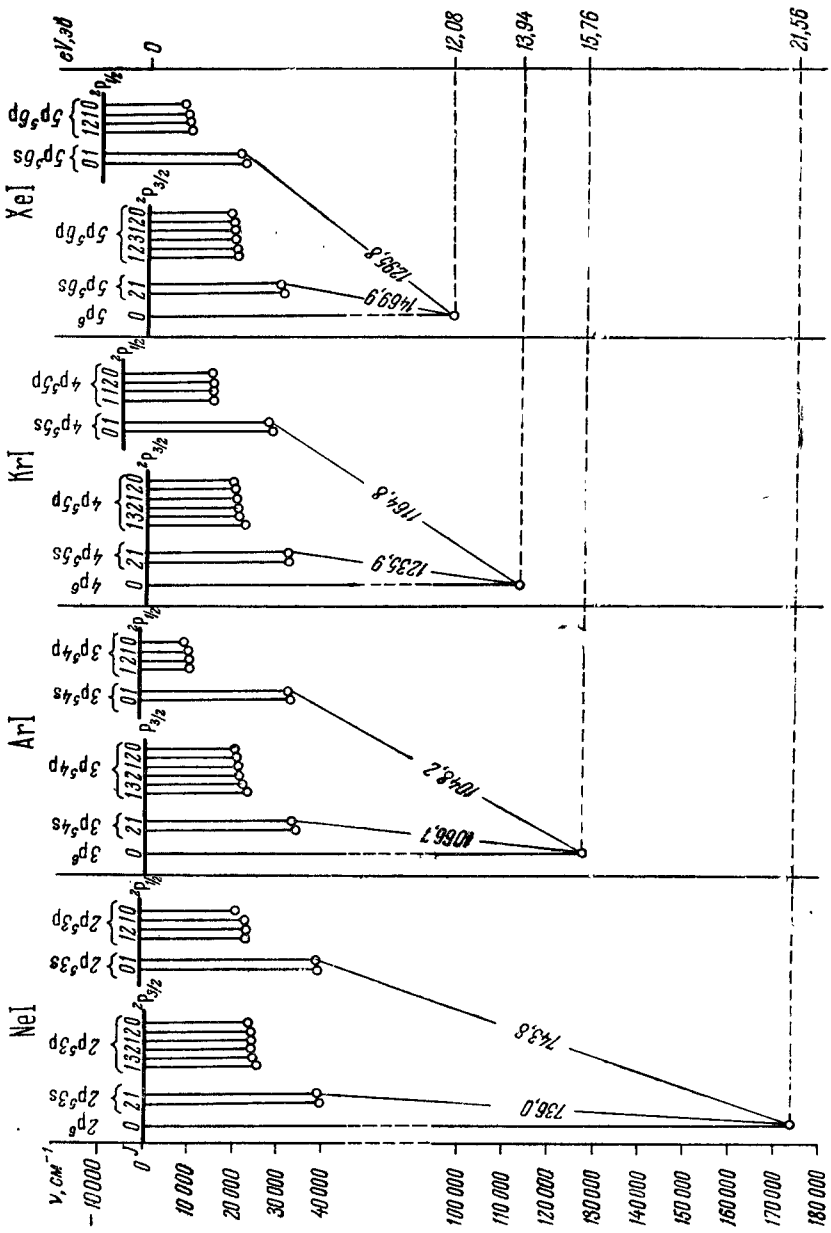


Рис. 131. Расположение термов атомов инертных газов.

Здесь возникает 10 различных термов, характеризуемых значениями $J=0, 1, 1, 2, 1, 2, 0, 1, 2, 3$. Столько же термов с такими же значениями квантовых чисел J соответствует конфигурации $2p^5 3p$ и по схеме 20.

Аналогичным образом могут быть найдены с помощью $[j, j]$ -схемы и термы, соответствующие другим электронным конфигурациям.

Можно систематизировать термы неона и других инертных газов и сходных с ними ионов на основании промежуточной связи, например, типа $[J', l]$ -связи. Соответствующие символы 12 термов, отвечающих электронной конфигурации $2p^5 3d$, были уже приведены в § 46. Электронной конфигурации $2p^5 3p$ при этом типе связи соответствует десять состояний с символами: $[1/2, 1]_{0,1}$, $[1/2, 1]_{1,2}$, $[3/2, 1]_{0,1}$, $[3/2, 1]_{1,2}$, $[3/2, 1]_{2,3}$.

В таблицах Мур^[7] приведена несколько иная запись этой $[J', l]$ -связи. А именно, перед квадратными скобками дается символ валентного электрона, а в скобках выписываются возможные значения суммы J' и l . Тогда конфигурации $2p^5 ({}^2P_{3/2}^{\circ}) 3p$ соответствуют состояния: $3p [1/2]_{0,1}$, $3p [1/2]_{1,2}$ и $3p [2^1/2]_{2,3}$, а конфигурации $2p^5 ({}^2P_{1/2}^{\circ}) 3p$ — состояния $3p [1^1/2]_{1,2}$ и $3p [1/2]_{0,1}$. Эти обозначения сопоставлены в табл. 66 с другими обозначениями.

Таблица 66

Обозначения термов неона, Ne I

По Па- шену	Электронная конфигу- рация	[L, S]	[j, J]	[J', l]	По Па- шену	Электронная конфигу- рация	[L, S]	[j, J]	[J', l]
1s ₅	2p ⁵ (² P _{3/2} ^o)3s	³ P ₂ ^o	(³ / ₂ , 1/2) ₂	3s [1 ¹ / ₂] ₂ ^o	3d ₆	2p ⁵ (² P _{3/2} ^o)3d	³ P ₀ ^o	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₀	3d [1/2] ₀ ^o
1s ₄	"	³ P ₁ ^o	(³ / ₂ , 1/2) ₁	3s [1 ¹ / ₂] ₁ ^o	3d ₅	"	³ P ₁ ^o	(³ / ₂ , ⁵ / ₂) ₁	3d [1/2] ₁ ^o
1s ₃	2p ⁵ (² P _{1/2} ^o)3s	³ P ₀ ^o	(1/2, 1/2) ₀	3s' [1/2] ₀ ^o	3d' ₄	"	³ F ₄ ^o	(³ / ₂ , ⁵ / ₂) ₄	3d [3 ¹ / ₂] ₄ ^o
1s ₂	"	¹ P ₁ ^o	(1/2, 1/2) ₁	3s' [1/2] ₁ ^o	3d ₄	"	³ D ₃ ^o	(³ / ₂ , ⁵ / ₂) ₃	3d [3 ¹ / ₂] ₃ ^o
2p ₁₀	2p ⁵ (² P _{3/2} ^o)3p	³ S ₁	(³ / ₂ , 1/2) ₁	3p [1/2] ₁	3d ₃	"	³ P ₂ ^o	(³ / ₂ , ⁵ / ₂) ₂	3d [1 ¹ / ₂] ₂ ^o
2p ₉	"	³ D ₃	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₃	3p [2 ¹ / ₂] ₃	3d ₂	"	¹ P ₁ ^o	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₁	3d [1 ¹ / ₂] ₁ ^o
2p ₈	"	³ D ₂	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₂	3p [2 ¹ / ₂] ₂	3d' ₁	"	¹ D ₂ ^o	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₂	3d [2 ¹ / ₂] ₂ ^o
2p ₇	"	³ D ₁	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₁	3p [1 ¹ / ₂] ₁	3d' ₁	"	¹ F ₃ ^o	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₃	3d [2 ¹ / ₂] ₃ ^o
2p ₆	"	¹ D ₂	(³ / ₂ , 1/2) ₂	3p [1 ¹ / ₂] ₂	3s ₁ ^{'''}	2p ⁵ (² P _{1/2} ^o)3d	³ F ₂ ^o	(1/2, ⁵ / ₂) ₂	3d' [2 ¹ / ₂] ₂ ^o
2p ₅	"	³ P ₀ ^o	(³ / ₂ , ³ / ₂) ₀	3p [1/2] ₀	3s ₁ ^{'''}	"	³ F ₃ ^o	(1/2, ⁵ / ₂) ₃	3d' [2 ¹ / ₂] ₃ ^o
2p ₅	2p ⁵ (² P _{1/2} ^o)3p	¹ P ₁	(1/2, ³ / ₂) ₁	3p' [1 ¹ / ₂] ₁	3s ₁ ^{'''}	"	³ D ₂ ^o	(1/2, ³ / ₂) ₂	3d' [1 ¹ / ₂] ₂ ^o
2p ₄	"	³ P ₂	(1/2, ³ / ₂) ₂	3p' [1 ¹ / ₂] ₂	3s ₁ ^{'''}	"	³ D ₀ ^o	(1/2, ³ / ₂) ₀	3d' [1 ¹ / ₂] ₀ ^o
2p ₄	"	³ P ₁	(1/2, 1/2) ₁	3p' [1/2] ₁	3s ₁ ^{'''}	"	³ D ₁ ^o	(1/2, ³ / ₂) ₁	3d' [1 ¹ / ₂] ₁ ^o
2p ₂	"	³ P ₁	(1/2, 1/2) ₁	3p' [1/2] ₁	3s ₁ ^{'''}	"	³ D ₁ ^o	(1/2, ³ / ₂) ₁	3d' [1 ¹ / ₂] ₁ ^o
2p ₁	"	¹ S ₀	(1/2, 1/2) ₀	3p' [1/2] ₀	3s ₁ ^{'''}	"	³ D ₁ ^o	(1/2, ³ / ₂) ₁	3d' [1 ¹ / ₂] ₁ ^o

Существуют теоретические расчеты положения энергетических уровней для промежуточных типов связи [²⁶⁻²⁹]. Так, на рис. 132 приведено относительное положение четырех уровней ¹P₁^o, ³P₀^o, ³P₁^o, ³P₂^o, соответствующих электронной конфигурации p⁵s для промежуточных типов связи. За параметр, определяющий тип связи, взята величина $\chi = \frac{3}{4} \cdot \frac{\zeta}{G_0}$, где ζ — постоянная мультиплетного расщепления, а G_0 — параметр, определяющий электростатическое взаимодействие между электронами; в левой части шкалы абсцисс отложены величины χ , а в правой — $1/\chi$. Значению $\chi=0$ соответствует

нормальный тип связи при бесконечно малом триплетном расщеплении; значению $\chi = \infty$ — предельный случай $[j, j]$ -связи. Кружками обозначены экспериментально определенные положения 1P_1 - и $^3P_{012}$ -уровней для инертных газов и ряда сходных с ними ионов. Для Ne I приведены положения уровней, отвечающих конфигурациям $2p^5 3s$, $4s$ и $5s$; в соответствии со сказанным выше, первой из них отвечает тип связи, еще не очень отличающийся от $[L, S]$ -связи, а третий — близкий к $[j, j]$ -связи.

В спектре Ne I, как и в спектрах других инертных газов, в соответствии со сказанным, термы стремятся к двум различным пределам. Поэтому, если все термы определять по отношению к их собственным пределам, то при

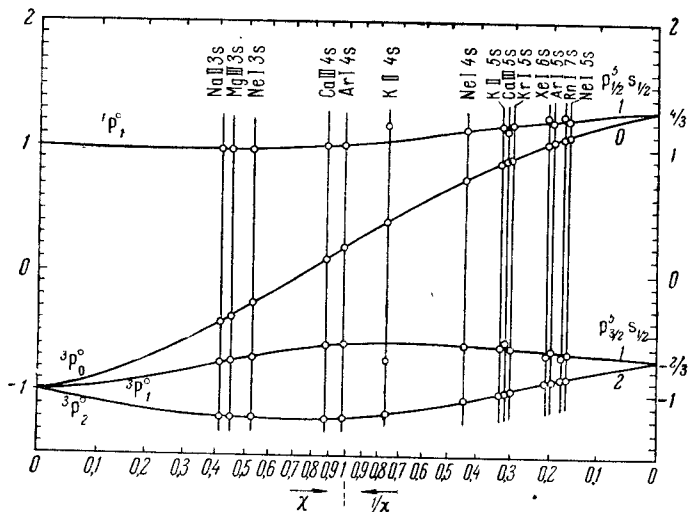


Рис. 132. Промежуточная связь для p^5s -конфигурации.

комбинировании термов, относящихся к разным пределам, надо прибавлять (или вычитать) величину $\Delta\nu = \Delta^2 P_{3/2, 1/2}^{\circ}$. Это обстоятельство, впервые замеченное Пашеном, оставалось первоначально совершенно непонятным. Его правильное истолкование, основывающееся на наличии двух различных состояний иона неона ($^2P_{1/2}^{\circ}$ и $^2P_{3/2}^{\circ}$), было дано Д. С. Рождественским и Гротрианом [30–32].

Пашен проанализировавший спектр неона еще в то время, когда схема энергетических уровней неона была неизвестна, ввел обозначение термов символами $s_2, s_3, \dots, p_1, p_2, p_3, \dots$ и т. д., которые иногда еще встречаются в современной литературе. Сопоставляя их в табл. 65 с обозначениями, соответствующими $[L, S]$ - и $[j, j]$ -связи, мы видим, что связь между различными обозначениями однозначна только в том случае, когда данное значение J , соответствующее данной электронной конфигурации, встречается один раз. Например, конфигурации $2p^5 3p$ соответствует только один терм с $J=3$; этот терм у Пашена был обозначен через $2p_3$; при $[L, S]$ -связи он обозначается символом 3D_3 , а при $[j, j]$ -связи — символом $(^3/2, ^3/2)_3$. Той же электронной конфигурации соответствует, однако, три разных термина с $J=2$. Один из них стремится к пределу $^2P_{1/2}^{\circ}$ (сопоставление символов для него однозначно); два других стремятся к пределу $^2P_{3/2}^{\circ}$. В этом случае сопоставление становится неоднозначным.

У всех инертных газов нормальный уровень $s^2p^61S_0$ лежит много глубже уровней, соответствующих электронной конфигурации s^2p^5ns . Благодаря этому линии, возникающие при комбинировании термов $s^2p^5ns^1P_1^\circ$ и $s^2p^5ns^3P_1^\circ$ с нормальным термом $s^2p^61S_0$, лежат в далекой ультрафиолетовой части спектра, и потенциалы возбуждения и ионизации инертных газов велики (см. табл. 67 и рис. 131).

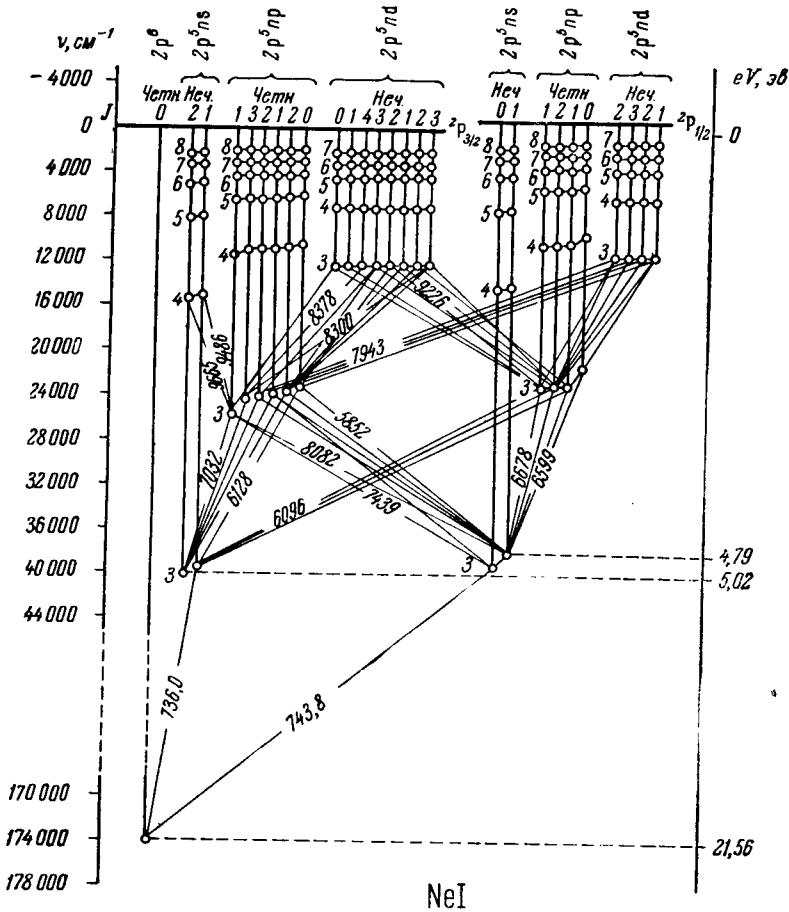


Рис. 133. Схема уровней неона, Ne I.

Таблица 67

Длины волн, потенциалы возбуждения и ионизации инертных газов

Элемент	$s^2p^61S_0 - s^2p^5s^3P_1^\circ$ $\lambda, \text{\AA}$	$s^2p^61S_0 - s^2p^5s^1P_1^\circ$ $\lambda, \text{\AA}$	Потенциал возбуждения резонансных линий, e	Потенциал ионизации, e
Ne I	743,8	736,0	16,59; 16,77	21,56
Ar I	1066,7	1048,2	11,57; 11,77	15,76
Kr I	1235,9	1164,8	9,98; 10,59	13,94
Xe I	1469,9	1295,8	8,39; 9,52	12,08
Rn I	1786,1	1451,6	6,91; 8,50	10,76

Общая схема уровней NeI и часть переходов между ними приведены на рис. 133. Четыре терма ${}^3P_{0,1,2}$ и ${}^1P_1^{\circ}$, соответствующие электронной конфигурации $2s^2 2p^5 3s$, расположены на 16,54—16,77 эв выше нормального терма. Термы $2s^2 2p^5 3s {}^3P_0^{\circ}$ и $2s^2 2p^5 3s {}^3P_2^{\circ}$ метастабильны. Выше лежит группа из 10 термов, соответствующих электронной конфигурации $2s^2 2p^5 3p$, и еще выше — из 12 термов, соответствующих конфигурации $2s^2 2p^5 3d$.

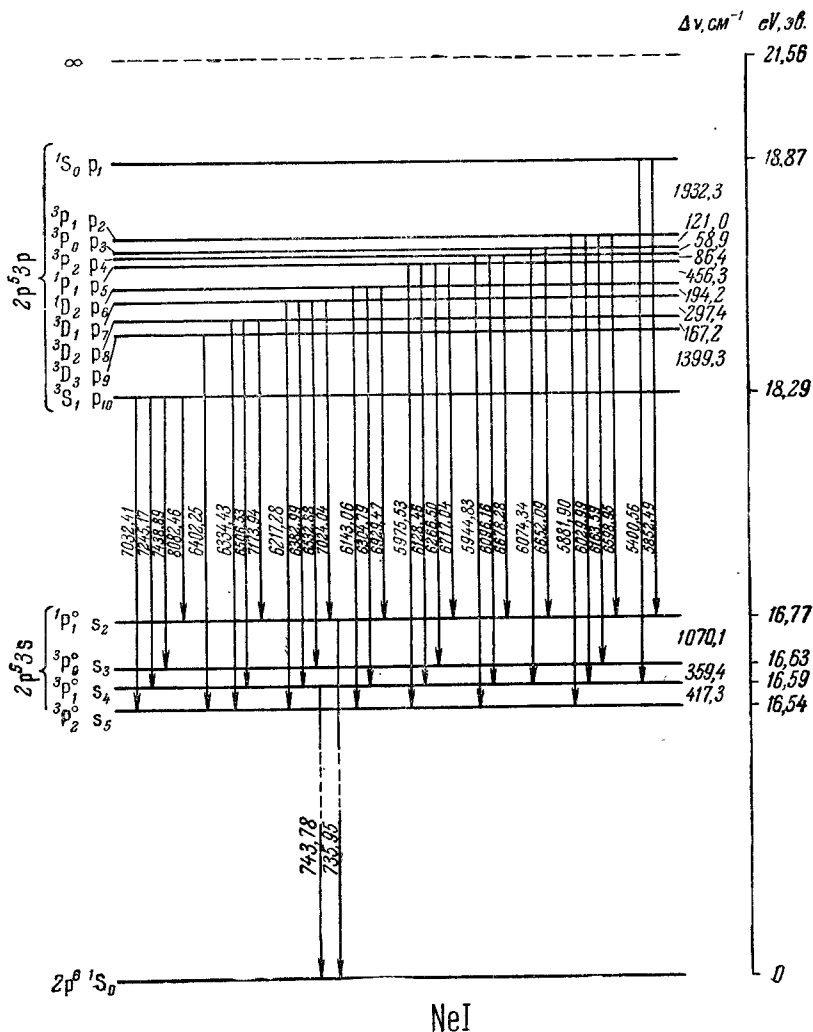


Рис. 134. Переходы между $2p^5 3p$ - и $2p^5 3s$ -состояниями неона, NeI.

По общим правилам переходов (§ 33) в спектре неона комбинируют между собой четные и нечетные термы. Так, 10 термов, соответствующих конфигурации $2p^5 3p$ (четные), комбинируют с термами, соответствующими конфигурации $2p^5 3s$ (нечетные); при этом выполняется правило отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме случая $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$). При переходах между этими термами испускается характерная для неона группа красных линий. Длины волн этих линий и схема переходов, при которых они возникают, приведены на рис. 134. Группа термов, соответствующая электронной конфигу-

рации $2p^5 3d$ (нечетные), комбинирует с группой термов, соответствующих конфигурации $2p^5 3p$ (четные) и т. д. Аналогично спектру Ne I построены спектры сходных с неоном ионов Na II, Mg III, Al IV, ...

Спектры Ag I, K I и Xe I сходны со спектром Ne I. Благодаря возрастанию разности $\Delta\nu$ между состояниями ионов $s^2 p^5 P_{3/2}^\circ$ и $s^2 p^5 P_{1/2}^\circ$ (табл. 65) в спектрах тяжелых инертных газов, часть термов, отнесенная к границе $2P_{3/2}^\circ$,

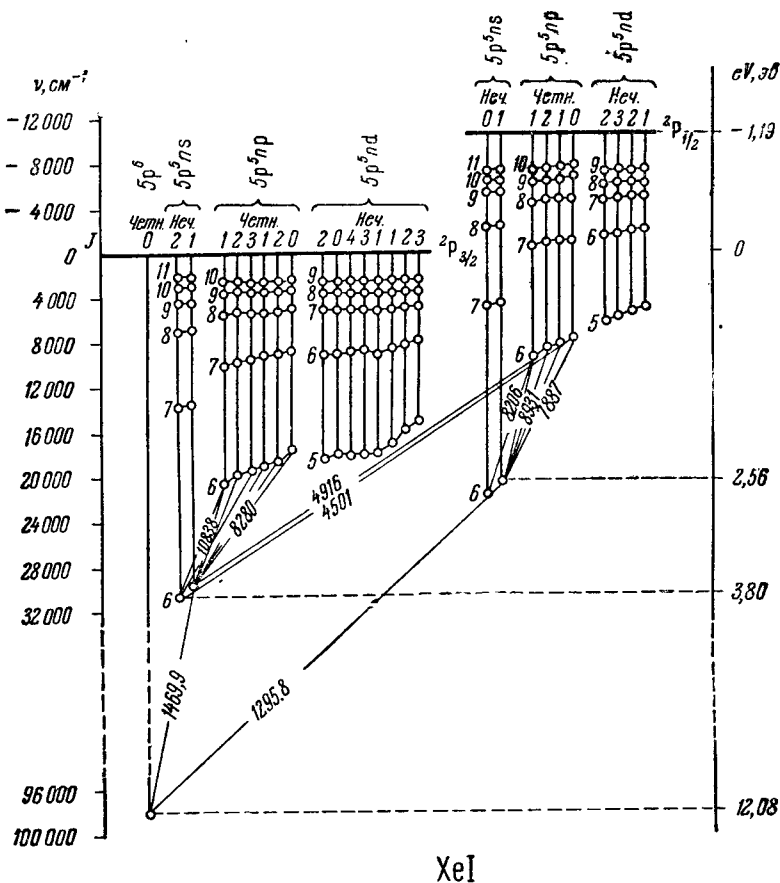
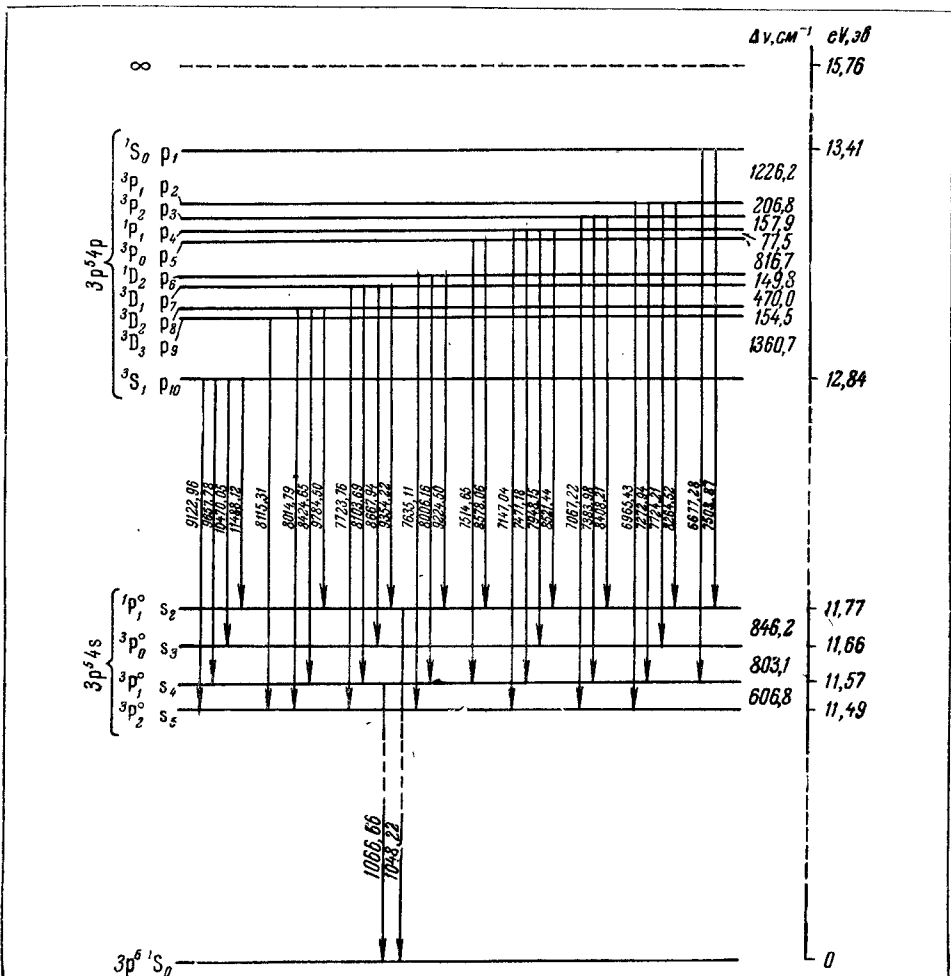


Рис. 135. Схема уровней ксенона, Xe I.

оказывается отрицательной. На рис. 135 приведена схема основных уровней Xe I. Как видно, значительная часть термов, стремящихся к пределу $2P_{1/2}^\circ$, лежит выше предела $2P_{3/2}^\circ$, т. е. является отрицательной, если эти термы отнести к пределу $2P_{3/2}^\circ$ (нормальное состояние $5p^5 2P_{3/2}^\circ$ иона Xe II). Благодаря этому у ксенона имеет место явление автоионизации (§ 33). Из рис. 135 также видно, что у Xe I, в отличие от Ne I (рис. 133), термы, соответствующие различным электронным конфигурациям $5p^5 6s$, $5p^5 6p$ и $5p^5 5d$, частично перекрываются. Переходы между термами, соответствующими наиболее глубоким конфигурациям $s^2 p^5 ns$ и $s^2 p^5 np$, ведут у Ag I, K I и, отчасти, у Xe I к испусканию линий, лежащих в близкой инфракрасной области спектра. Длина волн таких линий для Ag I приведена на рис. 136.



Ar I

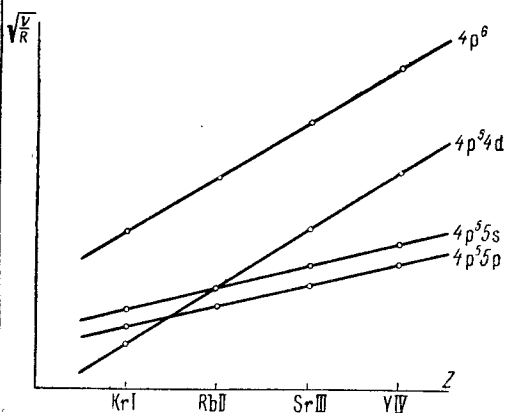
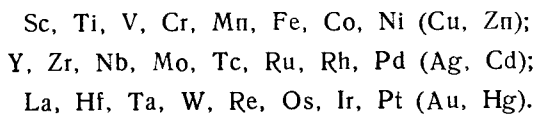
Рис. 136. Переходы между $3p^5 4p$ - и $3p^5 4s$ -состояниями аргона, Ar I.

Рис. 137. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Kr I, Rb II, Sr III, ...

Изоэлектронные ряды для инертных газов и сходных с ними ионов хорошо подчиняются закону Мозелея. Для графиков, приведенных на рис. 137 для ряда термов, характерно пересечение прямой электронной конфигурации $4p^5 4d$ с прямыми конфигурациями $4p^5 5p$ и $4p^5 5s$. Это соответствует тому обстоятельству (отмеченному в § 49), что простая последовательность в заполнении четырехквантовой оболочки, нарушенная рубидием, восстанавливается у ближайших элементов.

§ 53. Спектры атомов с достраиваемой d-оболочкой. Спектры скандия и титана

В § 49 отмечалось, что длинные периоды менделеевской таблицы содержат элементы с достраиваемыми d-оболочками. Эти элементы могут быть разбиты на следующие группы:



Каждая строка начинается с элемента, имеющего один d-электрон в достраиваемой оболочке, и оканчивается парой элементов, имеющих законченные d-оболочки. Характерно, что достраиваемая d-оболочка не является наиболее внешней; все рассматриваемые элементы имеют еще по одному или по два более внешних s-электрона. Таким образом, эквивалентные d-электроны располагаются наиболее внешне лишь у ионов, и только разбор спектров этих ионов может позволить понять строение спектров нейтральных атомов.

Каждому данному числу эквивалентных d-электронов соответствуют термы, определяемые с помощью принципа Паули. Порядок расположения этих термов удовлетворяет правилам, приведенным на стр. 188. Термы, соответствующие разному числу эквивалентных d-электронов, нами уже приводились (см. табл. 49).

Анализ обширного эмпирического материала позволяет выяснить нормальные состояния и термы элементов длинных периодов и их ионов (табл. 68).

Т а б л и ц а 68

Нормальные состояния атомов и ионов с достраиваемой d-оболочкой

Состояние ионизации	Элемент									
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III	$3d^2 D$	$3d^2 {}^3F$	$3d^3 {}^4F$	$3d^4 {}^5D$	$3d^5 {}^6S$	$3d^6 {}^5D$	$3d^7 {}^4F$	$3d^8 {}^3F$	$3d^9 {}^2D$	$3d^{10} {}^1S$
II	$3d 4s {}^3D$	$3d^2 4s {}^4F$	$3d^3 {}^5D$	$3d^4 {}^6S$	$3d^5 4s {}^7S$	$3d^6 4s {}^6D$	$3d^8 {}^3F$	$3d^9 {}^2D$	$3d^{10} {}^1S$	$3d^{10} 4s {}^2S$
I	$3d 4s^2 {}^2D$	$3d^2 4s^2 {}^3F$	$3d^3 4s^2 {}^4F$	$3d^4 4s {}^7S$	$3d^5 4s^2 {}^6S$	$3d^6 4s^2 {}^5D$	$3d^7 4s^2 {}^4F$	$3d^8 4s^2 {}^3F$	$3d^{10} 4s {}^2S$	$3d^{10} 4s^2 {}^1S$

Как видно из табл. 68, для нормального состояния дважды ионизованных ионов (Sc III, Ti III и т. д.) число d-электронов непрерывно возрастает от 2 до 10 с возрастанием Z , в то время как у однажды ионизованных ионов и у нейтральных атомов такое непрерывное возрастание в ряде случаев нарушается. Например, ион титана Ti II ($Z = 22$) в нормальном состоянии имеет нормальную конфигурацию $3d^2 4s {}^4F$, ион же ванадия V II ($Z = 23$) — электронную конфигурацию $3d^4 {}^5D$; здесь мы наблюдаем

сразу возрастание числа d-электронов на два. Наоборот, ионы Cr II и Mn II имеют в нормальном состоянии по пяти эквивалентных d-электронов; добавочный электрон у Mn II находится в состоянии 4s. Аналогично и нейтральные атомы Cr I и Mn I обладают одинаковым числом d-электронов и различаются лишь числом s-электронов (состояния $3d^5 4s^7 S$ и $3d^5 4s^2 6S$). Такой неравномерностью возрастания числа d-электронов атомы с достраиваемой d-оболочкой отличаются от атомов с достраиваемой p-оболочкой, где мы видим непрерывное возрастание числа p-электронов с увеличением зарядового числа Z (см. табл. 60).

В настоящем параграфе мы рассмотрим более подробно спектры атомов и ионов с одним и двумя эквивалентными d-электронами. Наиболее характерными их представителями являются скандий и титан.

Элементы с одним d-электроном. Один d-электрон в качестве самого внешнего имеют ионы Sc III, Y III и La III. Так как это единственный электрон вне замкнутых оболочек, то спектры этих ионов представляют собою простые дублеты только с термами 2D в качестве нормального. Схема основных уровней и переходов в ионе Sc III была уже приведена на рис. 110. Схемы уровней для Y III и La III аналогичны.

Исходя из этих спектров, можно разобрат схему термов ионов Sc II, Y II и La II. Очевидно, прибавление к иону, находящемуся в состоянии 2D , одного электрона *ns* ведет к возникновению состояний 3D и 1D . Так же определяются состояния, отвечающие электронным конфигурациям *dp* и *dd*; в последнем случае надо иметь в виду, что если оба квантовых числа одинаковы, то мы имеем дело с двумя эквивалентными d-электронами. Кроме того, у Sc II, Y II и La II может оказаться возбужденным и второй электрон, что ведет также к набору одиночных и триплетных термов, соответствующих конфигурациям *ss*, *sp* и *sd*. Основные электронные конфигурации и термы Sc II охватываются схемой 21.

С х е м а 21

Термы, соответствующие электронной конфигурации $3d4s, Sc II$

Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s ^3D_1$

Электронная конфигурация					Термы	
3d	4s	4p	4d	4f		
1	1				1D	3D
2					$^1S \ ^1D \ ^1G$	$^3P \ ^3F$
1	1				$^1P^\circ \ ^1D^\circ \ ^1F^\circ$	$^3P^\circ \ ^3D^\circ \ ^3F^\circ$
1		1			$^1S \ ^1P \ ^1D \ ^1F \ ^1G$	$^3S \ ^3P \ ^3D \ ^3F \ ^3G$
1			1		$^1P^\circ \ ^1D^\circ \ ^1F^\circ \ ^1G^\circ \ ^1H^\circ$	$^3P^\circ \ ^3D^\circ \ ^3F^\circ \ ^3G^\circ \ ^3H^\circ$
	2					1S
	1	1				$^1P^\circ \ ^3P^\circ$
	1		1			$^1D \ ^3D$
	1			1		$^1F^\circ \ ^3F^\circ$
Пределы (Sc III)					2D	2S

Нормальным термом Sc II является терм $3d 4s ^3D_1$, ему соответствует ионизационный потенциал 12,89 в. Порядок уровней в триплетном терме $3d 4s ^3D$, нормальный, т. е. самым глубоким является терм 3D_1 ; интервалы

между термами $\Delta^3D_{1,2}$ и $\Delta^3D_{2,3}$ соответственно равны $67,68 \text{ см}^{-1}$ и $109,95 \text{ см}^{-1}$, т. е. хорошо удовлетворяют правилу интервалов (1,8:3 вместо 2:3).

В соответствии со схемой 21 линии в спектре Sc II и в спектрах сходных с ним ионов (Ti III, VIV, Cr V и т. д.) представляют собой одиночники, триплеты и интеркомбинации между одиночными и триплетными термами. Их возникновение происходит согласно общим правилам комбинирования термов, изложенным в § 39. Наиболее яркие линии в спектре Sc II относятся к следующим комбинациям триплетных и одиночных термов [33, 34]:

$$\begin{array}{ll} 3d\ 4s\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^3P_J^\circ, & 3d\ 4s\ ^1D_2 - 3d\ 4p\ ^1P_1^\circ, \\ 3d\ 4s\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^3D_J^\circ, & 3d\ 4s\ ^1D_2 - 3d\ 4p\ ^1D_2^\circ, \\ 3d\ 4s\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^3F_J^\circ, & 3d\ 4s\ ^1D_2 - 3d\ 4p\ ^1F_3^\circ, \\ 3d^2\ ^3F_J - 3d\ 4p\ ^3F_J^\circ, & 3d\ 4s\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^1D_2, \\ 3d^2\ ^3F_J - 3d\ 4p\ ^3D_J^\circ, & 4s^2\ ^1S_0 - 3d\ 4p\ ^1P_1^\circ, \\ & 4s^2\ ^1S_0 - 3d\ 4p\ ^3P_1^\circ. \end{array}$$

Линии эти лежат в видимой или близкой ультрафиолетовой области. Одиночная линия $3d\ 4s\ ^1D_2 - 3d\ 4p\ ^1D_2^\circ$, являющаяся самой яркой в спектре Sc II, имеет длину волны $\lambda\ 4246,83\text{Å}$. Возникновение мультиплета $3d\ 4s\ ^3D_J - 3d\ 4p\ ^3D_J^\circ$ представлено на рис. 138. Аналогичные мультиплеты встречаются в спектрах Y II, La II и сходных с ними ионов, находящихся в более высоких степенях ионизации.

Не все термы, приведенные в схеме 21, наблюдаются в спектре Sc II; так, например, не наблюдается терм $3d^2\ ^1S_0$. Из термов $4s\ n\ell$ наблюдаются лишь термы $4s\ n\ell\ ^3P^\circ$ и $1P^\circ$.

Существенно отметить, что благодаря глубокому расположению электрона 3d спектры ионов Sc II и Sc III несколько отличны от спектров предшествующих им в таблице Менделеева нейтральных атомов Ca I и K I. Нормальными состояниями Sc II и Sc III являются соответственно $3d\ 4s\ ^3D$ и $3d\ ^2D$, в то время как у Ca I и K I соответственно $4s^2\ ^1S_0$ и $4s^2\ ^2S_{1/2}$. Состояния $3d\ 4s\ ^3D$ у Ca I и $3d\ ^2D$ у K I лежат значительно выше нормальных: у Ca I приблизительно на $20\ 000 \text{ см}^{-1}$, а у калия приблизительно на $21\ 500 \text{ см}^{-1}$. Сходство спектра Sc II со спектром Ca I и спектра Sc III со спектром K I заключается в том, что они содержат мультиплеты одинакового порядка, но последовательность расположения термов у них разная

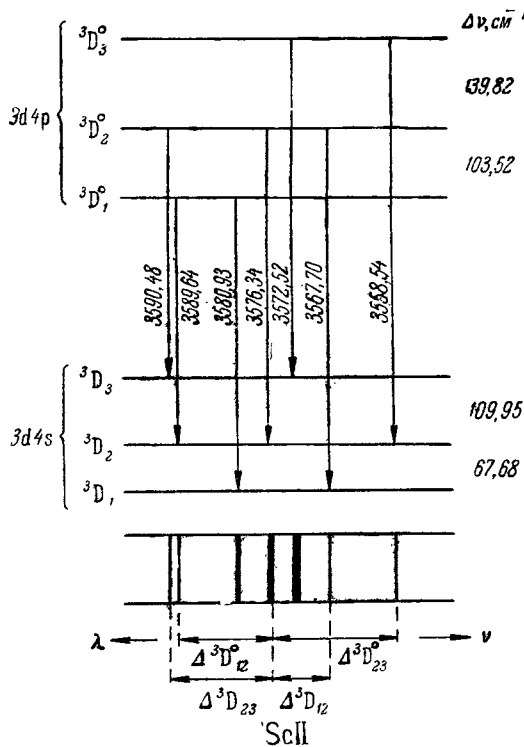
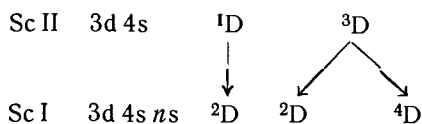


Рис. 138. Возникновение триплета $^3D^3D^\circ$ в спектре скандия, Sc II.

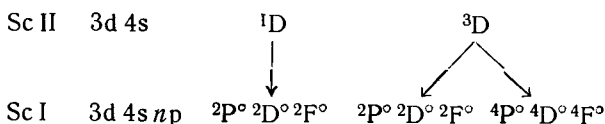
Сходство спектра Sc II со спектром Ca I и спектра Sc III со спектром K I заключается в том, что они содержат мультиплеты одинакового порядка, но последовательность расположения термов у них разная

Это обстоятельство характерно для элементов, с которых начинается заполнение внутренней оболочки, раньше оставшейся незаполненной.

Схема термов 21 Sc II позволяет перейти к схеме термов нейтрального Sc I . Прибавляя к иону Sc II в нормальном состоянии $3d 4s^3 D$ еще один $4s$ -электрон, получим нейтральный атом скандия в нормальном состоянии $3d 4s^2$, которому соответствует дублетный терм 2D . При этом терм 2D будет единственно возможным, соответствующим конфигурации $3d 4s^2$, так как два $4s$ -электрона по принципу Паули должны иметь компенсированные спиновые моменты. Если же мы станем рассматривать конфигурацию $3d 4s n s$ при $n > 4$, то надо принять во внимание два возможных состояния иона Sc II , а именно $3d 4s^3 D$ и $3d 4s^1 D$. В результате, электронной конфигурации $3d 4s n s$ при $n > 4$ будут соответствовать термы, которые можно найти с помощью следующей схемы:



Прибавление к иону Sc II , находящемуся в состоянии $3d 4s$, одного p -электрона также поведет к возникновению следующих термов:



Таким образом, возникают дублетные и квартетные термы Sc I . Часть из них стремится к пределу $3d 4s^1 D$, а часть — к пределу $3d 4s^3 D$. Если ион Sc II будет находиться в состоянии $3d^2$, то при прибавлении $n x$ -электрона возникнет еще более многочисленная группа дублетных и квартетных термов, стремящихся к пределам $3d^2 {}^1S$, $3d^2 {}^1D$, $3d^2 {}^1G$, $3d^2 {}^3P$ и $3d^2 {}^3F$. Наконец, могут возникнуть электронные конфигурации $3d^3$ и $4p^2 n x$. Возможные термы нейтрального атома Sc I приведены в схемах 22 и 23.

Нормальным термом Sc I , в соответствии с приведенной схемой, является терм $3d 4s^2 D_{3/2}$; ему соответствует ионизационный потенциал 6,7 в. Ближайшей к нормальному терму является расположенная приблизительно на 11500 см^{-1} выше группа квартетных (метастабильных) термов $3d^2 4s^4 F$. Из других термов, приведенных в схемах 22 и 23, известны термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d 4s n s$, $3d 4s n p$ и $3d 4s n d$, а также $3d^2 n s$, $3d^2 n p$ и $3d^2 n d$, включая конфигурацию $3d^3$, которой соответствуют термы 2D и 4P . Установлен также терм 4F , соответствующий конфигурации $4p^2 3d$. Наиболее интенсивные линии Sc I возникают при переходах с уровней, соответствующих электронной конфигурации $3d 4s 4p$, на нормальный терм $3d 4s^2 {}^2D_J$. Весьма яркие также линии, возникающие при переходах на терм $3d^2 4s^4 F$ с более высоких термов.

Аналогично спектру Sc I построены спектры Y I , La I и сходных с ними ионов. У La I расщепление нормального 2D -терма велико ($\Delta\nu = 1052,2 \text{ см}^{-1}$); немногим выше нормального терма (на $\approx 3000 \text{ см}^{-1}$) у лантана расположен квартетный терм $3d^2 6s^4 F$ [35, 36].

У ионов, сходных со скандием (Ti II , VIII , Cr IV и т. д.), встречаются те же электронные конфигурации и термы, что у Sc I (см. схемы 22 и 23), однако порядок расположения термов у них иной. Так, мы видели, что у Sc I нормальным является дублетный терм $3d 4s^2 {}^2D$; у ионизованного же

Схема 22

Термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d\ 4s\ n\ x$, Sc IНормальное состояние $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d\ 4s^2\ 2D_{3/2}$

Электронная конфигурация						Термы
3d	4s	4p	4d	4f	5s	
1	2					$2D$
1	1	1				$1P^\circ\ 1D^\circ\ 1F^\circ$ $2P^\circ\ 2D^\circ\ 2F^\circ$
1	1		1			$1S\ 1P\ 1D\ 1F\ 1G$ $2S\ 2P\ 2D\ 2F\ 2G$
1	1			1		$1P^\circ\ 1D^\circ\ 1F^\circ\ 1G^\circ\ 1H^\circ$ $2P^\circ\ 2D^\circ\ 2F^\circ\ 2G^\circ\ 2H^\circ$
1	1				1	$1D$ $2D$
Пределы (Sc II)						$1D$

Схема 23

Термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^2\ n\ x$, Sc I

Электронная конфигурация						Термы								
3d	4s	4p	4d	4f	4g									
2	1					$1P$ $2P$	$1F$ $2F$	$2S$	$2D$	$2G$				
2		1				$1S^\circ\ 1P^\circ\ 1D$ $2S^\circ\ 2P^\circ\ 2D$	$1D^\circ\ 1F^\circ\ 1G^\circ$ $2D^\circ\ 2F^\circ\ 2G^\circ$	$1P^\circ$	$2P^\circ\ 2D^\circ\ 2F^\circ$	$1F^\circ\ 1G^\circ\ 2H^\circ$				
2			1			$1P\ 1D\ 1F$ $2P\ 2D\ 2F$	$1P\ 1D\ 1F\ 1G\ 1H$ $2P\ 2D\ 2F\ 2G\ 2H$	$2D$	$2S\ 2P\ 2D\ 2F\ 1G$	$2D\ 2F\ 2G\ 2H\ 2I$				
2				1		$1D^\circ\ 1F^\circ\ 1G^\circ$ $2D^\circ\ 2F^\circ\ 2G^\circ$	$1D^\circ\ 1F^\circ\ 1G^\circ\ 1H^\circ\ 1I^\circ$ $2D^\circ\ 2F^\circ\ 2G^\circ\ 2H^\circ\ 2I^\circ$	$1F^\circ$	$2P^\circ\ 2D^\circ\ 2F^\circ\ 2G^\circ\ 2H^\circ$	$2F^\circ\ 2G^\circ\ 2H^\circ\ 2I^\circ\ 2K^\circ$				
Пределы (Sc II)						$1P$	$1F$	$1S$	$1D$	$1G$				

титана (Ti II) наиболее глубоко расположены термы, соответствующие электронной конфигурации $3d^2\ 4s$, причем нормальным является терм $4F_{3/2}$; терм же $3d\ 4s^2\ 2D$ лежит на $25000\ \text{см}^{-1}$ выше нормального. Для ионов V III, Cr IV и Mn V нормальным является терм $3d^3\ 4F_{3/2}$. Аналогичное изменение в порядке расположения термов мы встречаем при сравнении спектра Sc II со спектрами сходных с ним ионов; так, у Ti III, V IV, Cr V — терм $3d^2\ 3F_2$.

Для изоэлектронного ряда Sc I, Ti II, V III, ... хорошо выполняется закон Мозеля, а также линейная зависимость частот линий, возникающих

при переходах $3d^2 4p \rightarrow 3d^2 4s$ и $3d^2 4d \rightarrow 3d^2 4p$, от атомных номеров (рис. 139). По Уайту [37], квартетные термы Sc I и сходных с ним ионов удовлетворяют правилу интервалов (табл. 69), что указывает на нормальную связь между моментами.

Таблица 69

Интервалы и их отношения в спектрах Sc I, Ti II, V III, ...

АТОМ или ИОН	Термы			
	$3d^3 4F_{2,3,4,5}$		$3d^2 4s 4F_{2,3,4,5}$	
	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{2,3} : \Delta\nu_{3,4} : \Delta\nu_{4,5}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{2,3} : \Delta\nu_{3,4} : \Delta\nu_{4,5}$
Sc I	35; 48; 60	3,0 : 4,0 : 5,0	38; 52; 67	3,0 : 4,0 : 5,0
Ti II	76; 103; 128	3,0 : 4,0 : 5,0	94; 131; 168	3,0 : 4,2 : 5,4
V III	145; 194; 244	3,0 : 4,0 : 5,1	167; 236; 301	3,0 : 4,3 : 5,5
Cr IV	233; 325; 391	3,0 : 4,2 : 5,1	264; 372; 476	3,0 : 4,4 : 5,4
Mn V	333; 497; 572	3,0 : 4,5 : 5,7	390; 551; 700	3,0 : 4,3 : 5,4
Теоретические отношения интервалов		3 : 4 : 5		3 : 4 : 5

Абсолютные значения расщеплений этих термов растут приблизительно пропорционально $(Z - a')^4$, как это видно из рис. 140. Наряду с хорошим выполнением правила интервалов, встречаются и случаи сильного отступления от этого правила. Например,

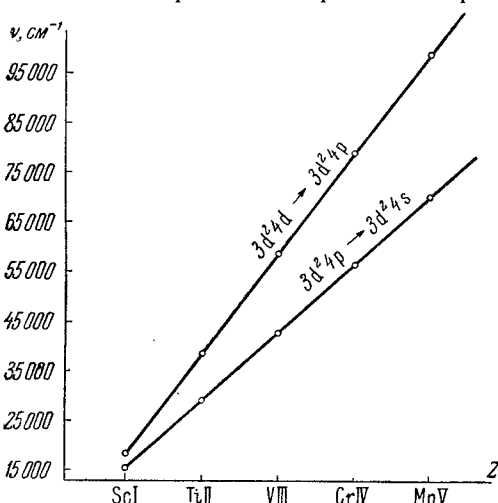


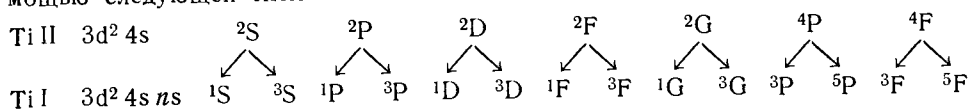
Рис. 139. Линейная зависимость частот линий, соответствующих переходам $3d^2 4p \rightarrow 3d^2 4s$ и $3d^2 4d \rightarrow 3d^2 4p$, от Z для изоэлектронного ряда Sc I, Ti II, V III, ...

у Sc I терм $3d 4s 4p 4D_J^{\circ}$ дает следующие интервалы: $\Delta 4D_{1/2, 3/2}^{\circ} = 12,07 \text{ см}^{-1}$; $\Delta 4D_{3/2, 5/2}^{\circ} = 119,26 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta 4D_{5/2, 7/2}^{\circ} = 69,70 \text{ см}^{-1}$, которые относятся друг к другу как 3 : 30 : 18 вместо 3 : 5 : 7 по правилу интервалов. Терм $3d 4s 4p 2D_J^{\circ}$ обнаруживает обращенный порядок расположения уровней (уровень $2D_{5/2}^{\circ}$ лежит ниже уровня $2D_{3/2}^{\circ}$).

Элементы с двумя d-электронами. Два эквивалентных d-электрона в качестве самых внешних имеют ионы Ti III, Zr III и Hf III. По данным схемы 21 электронной конфигурации $3d^2$, характеризующей нормальное состояние этих ионов, соответствуют термы $1S, 1D, 1G, 3P, 3F$, из которых

терм $3F_2$ является наиболее глубоким. Прибавление одного s-электрона ведет к конфигурации $3d^2 4s$, которой соответствуют термы $2S, 2P, 2D, 2F, 2G, 4P, 4F$ (см. схему 23). Для перехода к спектру Ti I надо к конфигурации $3d^2 4s$ прибавить еще один электрон, что поведет к возникновению

одиночных, триплетных и квинтетных термов. Если этот последний электрон будет s-электроном, то возникнут термы, которые мы найдем с помощью следующей схемы:



Все эти термы возникнут лишь при $n > 4$. Если $n = 4$, то оба s-электрона эквивалентны и по принципу Паули часть термов выпадет, останутся лишь термы $3d^2 4s^2 ^1S$, 1D , 1G , 3P , 3F . Из них наиболее глубоко расположен терм $3d^2 4s^2 ^3F_2$ — он и является нормальным термом Ti I; ему соответствует потенциал ионизации 6,83 в. Интервалы между составляющими триплетного терма $3d^2 4s^2 ^3F_j$ равны: $\Delta^3F_{2,3} = 170,13 \text{ см}^{-1}$, $\Delta^3F_{3,4} = 386,87 \text{ см}^{-1}$; их от-

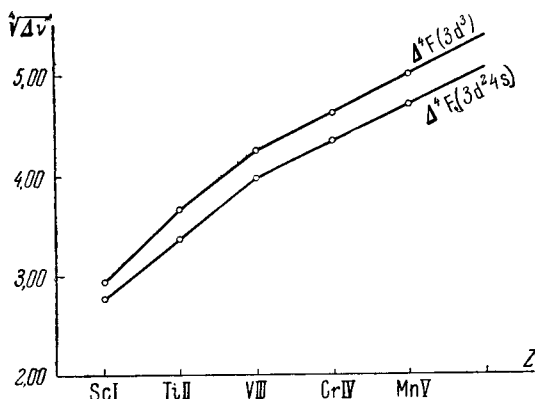


Рис. 140. Зависимость расщепления квинтетных термов от Z для изoeлектронного ряда Sc I, Ti II, VIII.

ношение 3 : 6,8 значительно отличается от отношения 3 : 4, соответствующего правилу интервалов при выполнении $[L, S]$ -связи.

Приведенная схема возникновения термов, отвечающих электронной конфигурации $3d^2 4s ns$ при $n > 4$, показывает, что термы стремятся к 7 различным пределам. Термы, соответствующие конфигурациям $3d^2 4s nx$, где x означает s-, p- или d-электрон, также будут стремиться к тем же 7 пределам. Общий перечень термов Ti I, отвечающих электронной конфигурации $3d^2 4s nx$, дан в схеме 24.

В спектре Ti I встречается еще большее число термов, соответствующих электронной конфигурации $3d^3 nx$; эти термы, стремящиеся к пределам 2P , 2D , 2F , 2G , 2H , 4P и 4F , приведены в схеме 25.

Наконец, в спектре Ti I встречаются электронные конфигурации $3d^4$ и $3d^2 4p^2$, первой из которых соответствуют термы 3P , 3G , 5D , а второй — 3D , 5D , 5F , 5G . Ближайшими к нормальному являются квинтетные термы $3d^3(^4F) 4s ^5F^*$, которые лежат выше нормального всего на $\approx 6500 \text{ см}^{-1}$. Спектр Ti I был впервые достаточно полно разобран Ресселем [38–40], который уложил в серии свыше 1400 линий. Им также был исследован сходный со спектром Ti I спектр однажды ионизованного ванадия (VII). Так как по

*) Символ (4F) означает, что электронная конфигурация $3d^3$ находится в состоянии 4F , так что термы $3d^3(^4F) ns ^5F$ стремятся при $n \rightarrow \infty$ к пределу $3d^3 ^4F$.

Термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^2 4s$ и x , TII
 Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 3F_2$

Электронная конфигурация		Термы						
		3d	4s	4p	4d	5s		
2	2		1S	1D		1G	3P	3F
2	1	1S 3S	1D 3D	1P 3P	1D 3D	1G 3G	3S 5S	3D 5D
2	1	1D 3D	1P 3P	1D 3D	1F 3F	1G 3G	3P 5P	3D 5D
2	1	1S 3S	1D 3D	1P 3P	1F 3F	1G 3G	3P 5P	3F 5F
Пределы (TII)		2S	2D	2P	2F	2G	4P	4F

Термы, соответствующие электронной конфигурации $3d^3$ и x , TII

Электронная конфигурация		Термы						
		3d	4s	4p	4d			
3	1	1P 3P	1D 3D	1F 3F	1G 3G	1H 3H	3P 5P	3F 5F
3	1	1S 3S	1D 3D	1P 3P	1F 3F	1G 3G	3S 5S	3D 5D
3	1	1P 3P	1D 3D	1F 3F	1G 3G	1H 3H	3P 5P	3D 5D
Пределы (TII)		2P	2D	2F	2G	2H	4P	4F

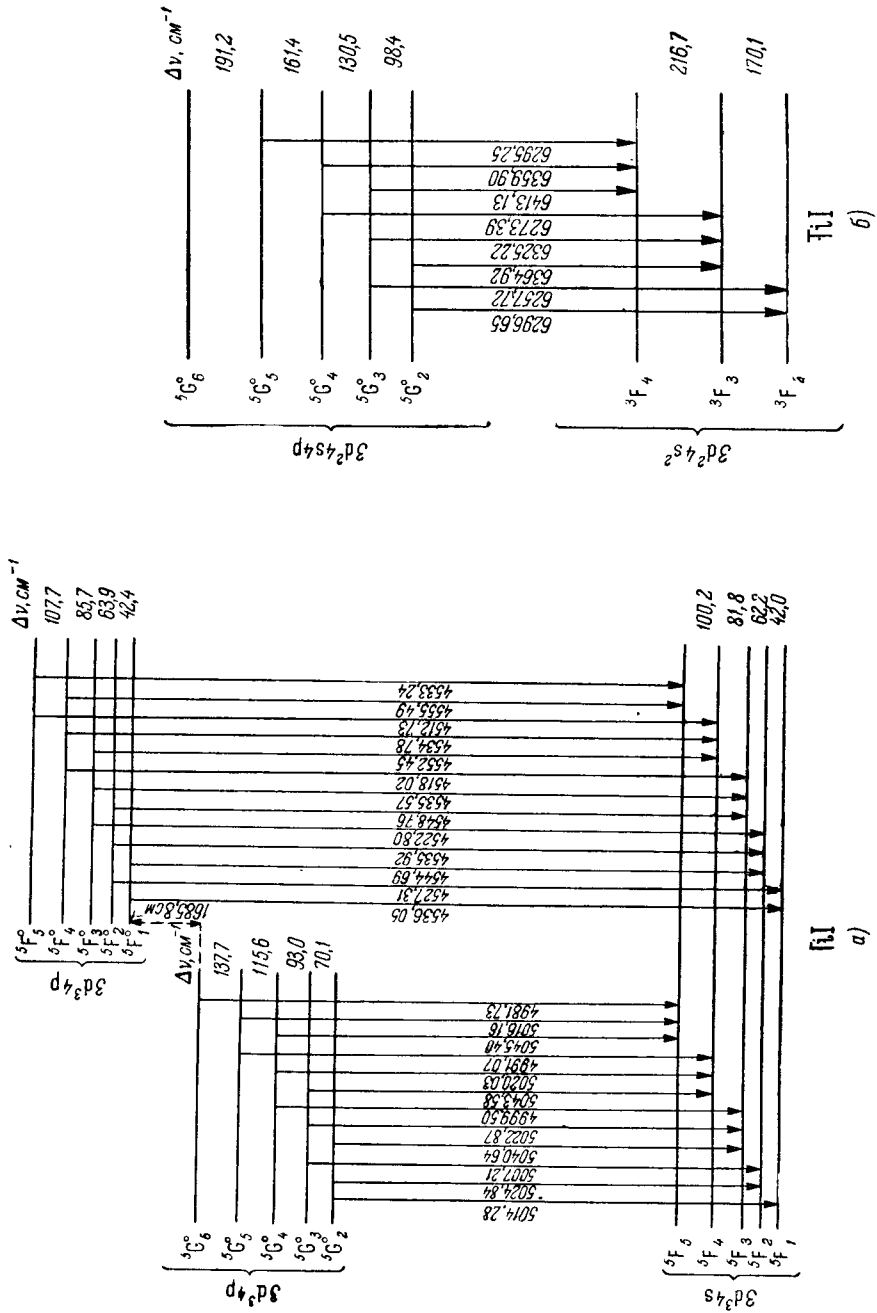
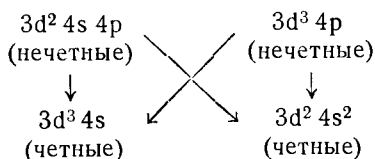


Рис. 141. Возникновение $5F$ $5D^o$ - и $5F$ $5D^o$ -мультиплетов (а) и $3F$ $5D^o$ -мультиплетов (б) в спектре титана, Ti I.

общим правилам переходов (§ 39) четные термы комбинируют с нечетными и наоборот, то в спектре Ti I и сходных с ним ионов наблюдаются в основном переходы между термами, соответствующими следующим электронным конфигурациям:



Переходы между состояниями $3d^3 4p \rightarrow 3d^2 4s^2$ ведут к возникновению наиболее ярких линий в спектре Ti I; они соответствуют одновременному изменению состояния двух электронов $4p \rightarrow 4s$ ($\Delta l = 1$) и $3d \rightarrow 4s$ ($l = 2$). На рис. 141 приведены характерные переходы между квинтетными (а) и квинтетным и триплетными (б) уровнями Ti I.

Термы ряда, изоэлектронного с титаном (Ti I, VII, Cr III, ...), хорошо удовлетворяют закону Мозеля (рис. 142). Следует только отметить, что, в то время как у Ti I наиболее глубоким является терм $3d^2 4s^2 {}^3F_2$, у VII, Cr III, Mn IV, Fe V, Co VI и Ni VII наиболее глубоко расположен терм $3d^4 {}^5D_0$. Весьма хорошо выполняется для квинтетных термов правило интервалов. Так, терм $3d^3 4s {}^5F$ обнаруживает интервалы: $\Delta {}^5F_{1,2} = 42 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^5F_{2,3} = 62 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^5F_{3,4} = 82 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^5F_{4,5} = 100 \text{ см}^{-1}$, которые относятся как 2,1 : 3,1 : 4,1 : 5,0 против теоретического отношения 2 : 3 : 4 : 5. Таким образом, взаимодействие моментов соответствует [L, S]-связи.

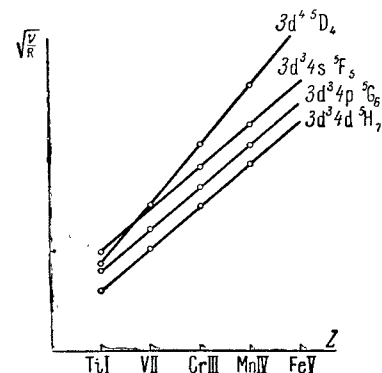


Рис. 142. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда Ti I, VII, Cr III, ...

На примере скандия и титана видно, что атомы, нормальная электронная конфигурация которых содержит один или два эквивалентных 3d-электрона, в возбужденном состоянии могут иметь электронные конфигурации с большим числом 3d-электронов (для Ti I до четырех). Это происходит, как было видно, из-за того, что эти атомы в нормальном состоянии обладают еще двумя 4s-электронами, которые при возбуждении могут переходить в 3d-состояния.

§ 54. Спектры элементов с тремя и большим числом d-электронов

Тремя эквивалентными d-электронами характеризуется нормальное состояние иона VIII. Им соответствуют дублетные термы 2D , 2P , 2D , 2F , 2G , 2H и кватертные 4P и 4F , из которых, по данным табл. 67, наиболее глубоко расположен терм 4F . Отсюда получается, что нормальным состоянием иона VIII является состояние $3d^3 {}^4F$, характеризующееся нормальным порядком уровней, так что наиболее глубоко лежит уровень $3d^3 {}^4F_{9/2}$; интервалы между уровнями $\Delta {}^4F_{3/2, 5/2}$, $\Delta {}^4F_{5/2, 7/2}$ и $\Delta {}^4F_{7/2, 9/2}$ соответственно равны 145, 194 и 244 см^{-1} ; их отношение 5 : 6,7 : 8,4 близко к отношению 5 : 7 : 9, вытекающему из правила интервалов. Состояние $3d^3 {}^4F$ в качестве нормального имеют также ионы Cr IV, Mn V, Fe VI, Co VII и Ni VIII. Возбужденными электронными состояниями VIII являются состояния $3d^2 ns$, $3d^2 np$, $3d^2 nd$ и т. д.

Четыре эквивалентных d-электрона соответствуют нормальной конфигурации иона VII. Им отвечают одиночные, триплетные и квинтетные термы 1S , 1D , 1G , 3P , 3F , 1S , 1D , 1F , 1G , 1I , 3P , 3D , 3F , 3G , 3H и 5D , из которых наиболее глубоко расположен терм 5D . Таким образом, нормальным состоянием иона VII является состояние $3d^4^5D$. Этот терм обнаруживает нормальный порядок расположения уровней. Интервалы $\Delta^5D_{0,1}$, $\Delta^5D_{1,2}$, $\Delta^5D_{2,3}$ и $\Delta^5D_{3,4}$ соответственно равны 36,71, 102 и 130 $см^{-1}$; их отношения 1:2:2,8:3,6 немного отличаются от отношений 1:2:3:4, требуемых правилом интервалов. Возбужденными электронными конфигурациями VII являются конфигурации $3d^3 ns$, $3d^3 np$, $3d^3 nx$ и т. д. Соответствующие им термы уже были приведены в схеме 25.

Наиболее интенсивные линии VII возникают при переходах с более высоких на нормальный терм $3d^4^5D$, а также на возбужденные термы $3d^3 4s^5F$ и $3d^3 4s^3F$ [41, 42]. На рис. 143 представлено возникновение группы ярких линий VII, возникающих при переходах между квинтетными термами $3d^3 4p^5D^0 \rightarrow 3d^4^5D$. Спектры, аналогичные спектру VII, имеют ионы Cr III, Mn IV, Fe V и т. д.

Нейтральный атом ванадия (VI) нормально находится в состоянии $3d^3 4s^2$. Так как два эквивалентных s-электрона образуют замкнутую подгруппу, то состоянию $3d^3 4s^2$ соответствуют те же термы, что и состоянию $3d^3$. Отсюда (см. табл. 68) получаем набор термов, соответствующих нормальной электронной конфигурации нейтрального атома ванадия; эти термы представлены в схеме 26.

Схема 26

Термы, соответствующие электронной конфигурации $3d^3 4s^2$, VI

Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2 4F_{3/2}$

Электронная конфигурация	Термы
$3d^3 4s^2$	4P 4F 2P 2D 2F 2G 2H 2D

равны 137, 186 и 230 $см^{-1}$. Как видно (см. стр. 272), они близки к интервалам между квинтетными 4F_J -термами VIII, соответствующим конфигурации $3d^3$. Таким образом, прибавление двух s-электронов мало меняет рас-

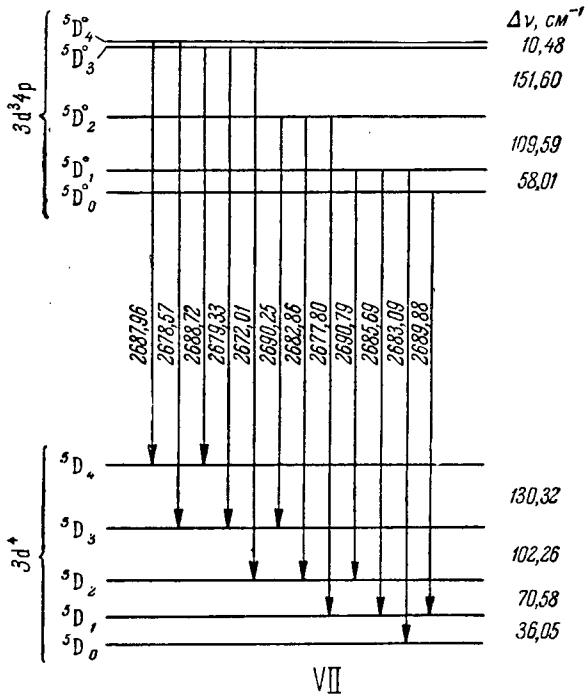


Рис. 143. Возникновение $^5D^0$ 5D -мультиплета в спектре ванадия, VII.

щепление квартетного 4F_J -терма. Отношения между интервалами равны 5:7:8,5, т. е. близки к отношению 5:7:9, удовлетворяющему правилу интервалов.

Термы, соответствующие возбужденным состояниям VI, можно найти исходя из разобранного выше метода последовательного прибавления электронов. Наибольшая часть наблюдаемых возбужденных термов VI относится к электронным конфигурациям $3d^3 4s n\chi$ (схема 27) и $3d^4 n\chi$ (схема 28). Наблюдены также термы $3d^5 {}^6S$ и $3d^3 4p^2 {}^6G$. Из приведенных схем видно, что спектр VI характеризуется наличием секстетных, квартетных и дублетных термов. Нормальным является квартетный терм 4F ; всего на

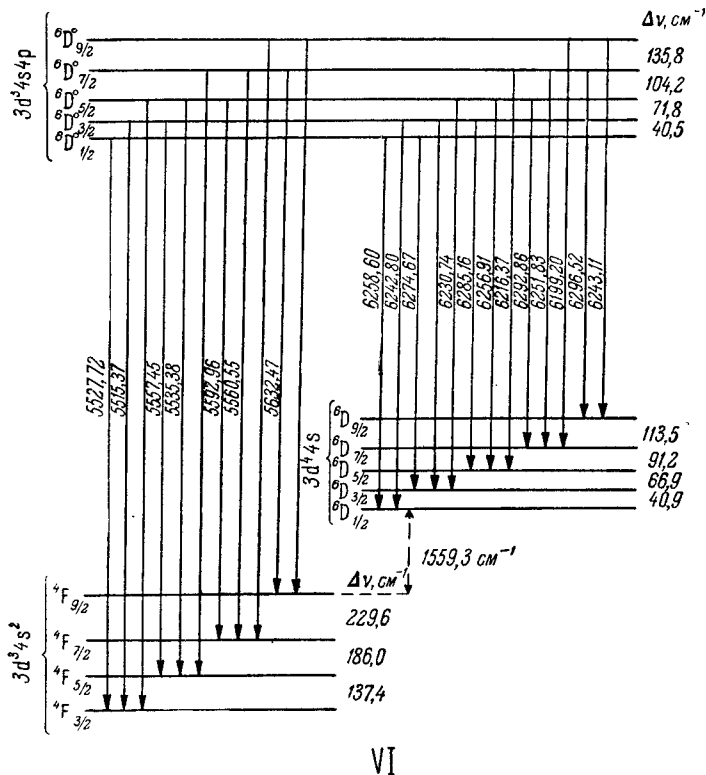


Рис. 144. Возникновение ${}^4F {}^6D^o$ - и ${}^6D {}^6D^o$ -мультиплетов в спектре ванадия, VI.

2100—2400 cm^{-1} выше него лежит секстетный терм $3d^4 4s {}^6D$. На оба эти терма имеются многочисленные переходы с термов, соответствующих электронным конфигурациям $3d^3 4s n\chi$. В спектре VI в схему термов уложено свыше 2000 линий. На рис. 144 приведено возникновение характерных мультиплетов при переходах с $3d^4 4s ({}^6D) 4p {}^6D^o$ -терма на нормальный терм $3d^3 4s {}^4F$ и на терм $3d^4 ({}^6D) 4s {}^6D$. Ионы Cr II, Mn III, Fe IV, Co V и Ni VII имеют, как и VI, набор секстетных, квартетных и дублетных термов, но нормальным у всех у них является терм $3d^5 {}^6S$, а не терм $3d^3 4s^2 {}^4F$, как у ванадия. На графиках Мозеля, приведенных на рис. 145, характерно пересечение линий терма $3d^5 {}^6S$ линиями остальных термов. Для этого изоэлектронного ряда хорошо выполняется правило интервалов и пропорциональность ширины мультиплетов величине $(Z - a)^4$ (рис. 146).

Схема 27

Термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^3 4s^1 nx$, VI

Электронная конфигурация		Термы																		
		3d ³ 4s	4p	4d	5s	3d ² 4s ²	4p	4d	5s	3d	4s	4p	4d	5s	3d	4s	4p	4d	5s	
3	1	1																		
3	1	1																		
3	1	1																		
Пределы (V II)																				

Схема 28

Термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^4 nx$, VI

Электронная конфигурация		Термы																		
		3d ⁴ 4s	4p	4d	5s	3d ³ 4s ²	4p	4d	5s	3d	4s	4p	4d	5s	3d	4s	4p	4d	5s	
4	1	1																		
4	1	1																		
4	1	1																		
Пределы (V II)																				

Из нейтральных атомов спектры, сходные с VI, имеют ниобий и тантал. Нормальными состояниями NbI и TaI соответственно являются состояния $4d^4({}^5D)5s6D$ и $5d^36s^24F$.

Пять эквивалентных d-электронов образуют конфигурацию, которая, как указывалось, встречается в спектрах VI, CrII, MnIII и т. д. Пяти d-электронам, кроме термина 6S , соответствуют еще термы 4P , 4D , 4F , 4G , 2S , 2D , 2F , 2G , 2I , 2D , 2F , 2G , 2H ; все они наблюдаются в спектрах CrII и сходных с ним ионов. Возбужденные состояния этих ионов относятся к электронным конфигурациям $3d^4nx$ (см. схему 28).

Исходя из нормального состояния CrII, $3d^56S$, находим нормальное состояние нейтрального атома CrI, $3d^54s$; наиболее глубоким термом, соответствующим этой электронной конфигурации, является терм 7S ; ему отвечает

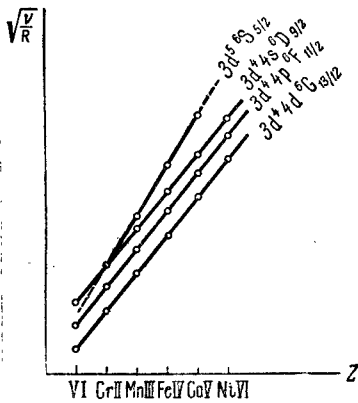


Рис. 145. Графики Мозелея для изоэлектронного ряда VI, CrII, MnIII, ...

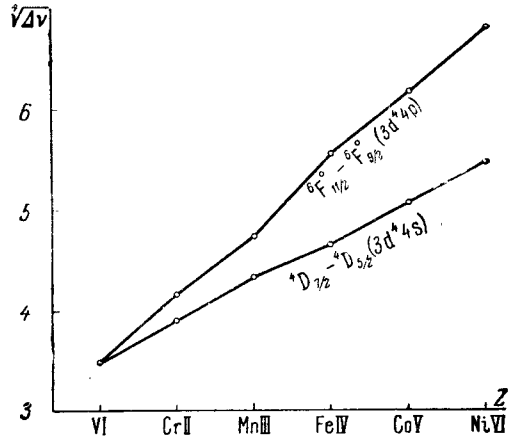


Рис. 146. Зависимость расщепления термов от Z для изоэлектронного ряда VI, CrII, MnIII, ...

ионизационный потенциал 6,76 в. Возбужденные состояния CrI соответствуют электронным конфигурациям $3d^5nx$ и $3d^44snx$ с секстетными, квинтетными и триплетными термами, приведенными в схемах 29 и 30. В спектре CrI встречается также электронная конфигурация $3d^6$. Порядок уровней у большинства мультиплетов CrI нормальный, но у некоторых встречается и обратный. Аналогичные наборы термов имеют MoI, WI и сходные с ними и с CrI ионы. Наиболее подробно изучен спектр MnII [43-45].

Исходя из нормального состояния иона MnII, $3d^54s^27S$, можно построить схему термов нейтрального марганца. Нормально MnI находится в состоянии $3d^54s^26S$; ему соответствует ионизационный потенциал 7,43 в. Энергетически ближайшим к нему оказывается состояние $3d^64s6D$. Порядок уровней в мультиплетах MnI, как правило, обратный. Основные электронные конфигурации MnI и соответствующие им термы приведены в схемах 31 и 32.

Аналогично рассмотрению электронных конфигураций VI, CrI и MnI можно разобрать и электронные конфигурации остальных атомов с доэлектронной d-оболочкой. Однако мы отложим разбор спектров железа, кобальта и никеля до следующего параграфа, а сейчас остановимся на атоме меди, чтобы посмотреть, как завершается заполнение d-оболочки.

Как видно из табл. 68, в ряду элементов Sc—Zn не происходит равномерного заполнения электронами d-оболочки. Четвертый элемент этого

Схема 29

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^5 4s$, Cr I

Электронная конфигурация		Термы													
		3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d	5f	5g	5d	5f	5g	5h	5i
5	1					5S	5D	5P	5G	5G	5D	5F	5G	5H	5I
5	1	$^3S^{\circ}$	$^3P^{\circ}$	$^3D^{\circ}$	$^3F^{\circ}$	$^3G^{\circ}$	$^3H^{\circ}$	$^3I^{\circ}$	$^3K^{\circ}$	$^3L^{\circ}$	$^3M^{\circ}$	$^3N^{\circ}$	$^3O^{\circ}$	$^3P^{\circ}$	$^3Q^{\circ}$
5	1	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D	1D
Пределы (Cr II)		5S	4D	4P	4G	4G	4D	4F	4G	4D	4F	4G	4H	4I	4K

Схема 30

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^4 4s$, Cr I

Электронная конфигурация		Термы													
		3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d	5f	5g	5h	5i			
4	1	$^3S^{\circ}$	$^3P^{\circ}$	$^3D^{\circ}$	$^3F^{\circ}$	$^3G^{\circ}$	$^3H^{\circ}$	$^3I^{\circ}$	$^3K^{\circ}$	$^3L^{\circ}$	$^3M^{\circ}$	$^3N^{\circ}$	$^3O^{\circ}$	$^3P^{\circ}$	$^3Q^{\circ}$
4	1	1S	1P	1D	1F	1G	1H	1I	1K	1L	1M	1N	1O	1P	1Q
4	1	3P	3P	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D
Пределы (Cr II)		3D	4P	4D	4G	4G	4H	4P	4G	4H	4P	4G	4H	4I	4K

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^6 4s, Mn I$

Электронная конфигурация		Термы									
		3d	4s	4p	4d	4p	4D	4F	4G	4H	2D
6	1					4P 2P	4D 2D	4F 2F	4G 2G	4H 2H	2D
6	1					$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ}$ $2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$	$4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$ $2F^{\circ} 2G^{\circ} 2H^{\circ}$	$4G^{\circ} 4H^{\circ} 4I^{\circ}$ $2G^{\circ} 2H^{\circ} 2I^{\circ}$	$2P^{\circ}$ $2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$
6	1					$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$	$4G^{\circ} 4H^{\circ} 4I^{\circ} 4K^{\circ}$ $2G^{\circ} 2H^{\circ} 2I^{\circ} 2K^{\circ}$	$4K^{\circ}$ $2K^{\circ}$	$2D^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$
Пределы (Mn II)		5D				3P	3D	3F	3G	3H	1D

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^5 4s, Mn I$

Электронная конфигурация		Термы									
		3d	4s	4p	4d	5s	4P	4D	4F	4G	4H
5	1										
5	1					$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ}$ $2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$	$4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$ $2F^{\circ} 2G^{\circ} 2H^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4H^{\circ} 4I^{\circ} 4K^{\circ}$ $2H^{\circ} 2I^{\circ} 2K^{\circ}$
5	1					$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$	$4G^{\circ} 4H^{\circ} 4I^{\circ} 4K^{\circ}$ $2G^{\circ} 2H^{\circ} 2I^{\circ} 2K^{\circ}$	$4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$ $2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ} 2H^{\circ}$	$4K^{\circ} 4L^{\circ}$ $2K^{\circ} 2L^{\circ}$
5	1					$4S^{\circ} 4P^{\circ} 4D^{\circ}$ $2S^{\circ} 2P^{\circ} 2D^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ}$ $2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ}$	$4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$ $2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ} 2H^{\circ}$	$4I^{\circ}$ $2I^{\circ}$
Пределы (Mn II)		3S	4S			4P	4D	4F	4G	4H	4I

ряда (Cr) в нормальном состоянии имеет уже пять d-электронов; у восьмого элемента этого ряда (никеля) нормальной является электронная конфигурация $3d^8 4s^2 {}^3F$. У иона меди (Cu II) наблюдается типичный набор одиночных и триплетных термов с нормальным термом 1S_0 . Из этого непосредственно следует, что нормальной электронной конфигурацией Cu II служит $3d^{10} {}^1S_0$. Возбужденными электронными конфигурациями Cu II оказываются $3d^9 nx$ и $3d^8 4s nx$. Энергетически наиболее близко к нормальному расположены триплетный и одиночный термы $3d^9 4s {}^3D, {}^1D$; триплетный терм 3D обнаруживает обращенный порядок уровней.

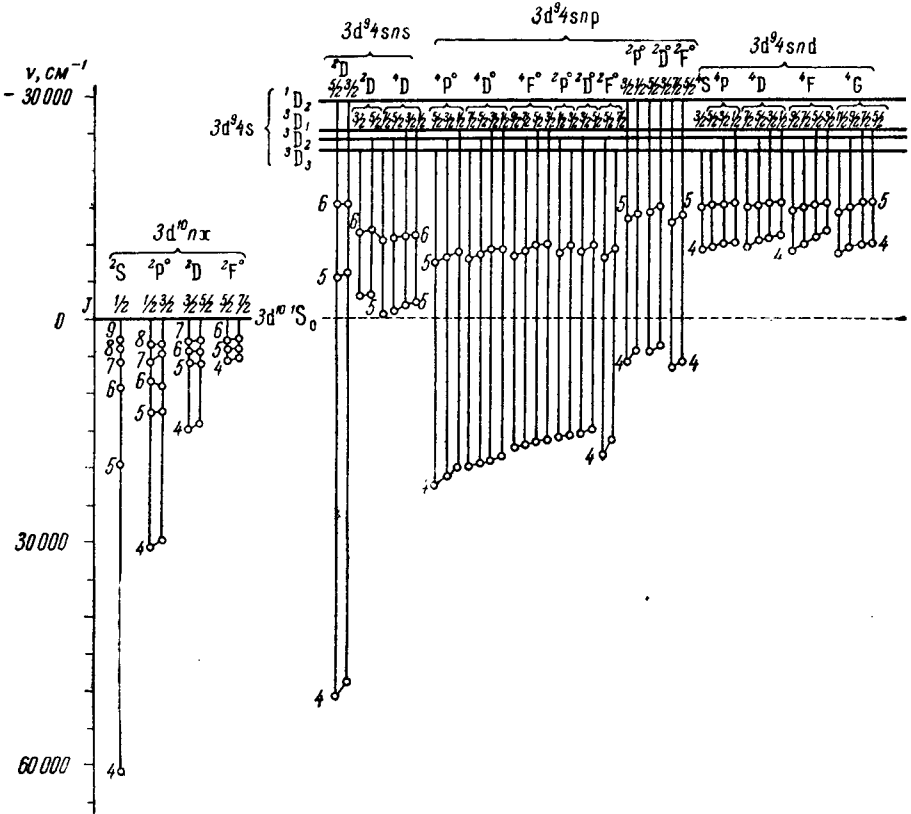


Рис. 147. Схема уровней меди, Cu I.

Исходя из состояния иона меди $3d^{10} {}^1S_0$, получаем, путем прибавления одного электрона, состояния нейтрального атома меди. Так как $3d^{10}$ есть замкнутая электронная конфигурация, то прибавление еще одного электрона ведет к возникновению обычных дублетных термов, аналогичных термам щелочных металлов; нормальным является $3d^{10} 4s {}^2S_{1/2}$ -терм, которому соответствует ионизационный потенциал в 7,69 в.

Однако ион меди, как сказано, может также находиться в состоянии $3d^9 4s$, которому отвечают триплетный и одиночный термы 3D и 1D . При прибавлении к иону меди, находящемуся в этом состоянии, еще одного электрона возникают квартетные и новые дублетные термы, которые могут комбинировать с обычными дублетными термами меди [46-50]. Таким образом, простая аналогия спектра меди со спектрами щелочных металлов нарушается. Из этих новых термов меди наиболее глубоко расположен дублетный терм

$3d^9 4s^2 {}^2D$; он очень широкий, с обращенным порядком уровней ($\Delta {}^2D_{1/2, 3/2} = -2043 \text{ см}^{-1}$) и расположен приблизительно на $11\,000 \text{ см}^{-1}$ выше нормального уровня меди. Основные электронные конфигурации Cu I и соответствующие им термы приведены в схеме 33 и на рис. 147, а спектр в области $3400\text{--}2960 \text{ \AA}$ — на снимке V.

Схема 33

Основные термы меди, Cu I

Нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 S_{1/2}$

Электронная конфигурация						Термы				
3d	4s	4p	4d	4f	5s					
10	1					2S				
10		1				${}^2P^\circ$				
10			1			2D				
10				1		${}^2F^\circ$				
10					1	2S				
9	1	1					${}^4P^\circ$ ${}^4D^\circ$ ${}^4F^\circ$		${}^2P^\circ$ ${}^2D^\circ$ ${}^2F^\circ$	
							${}^2P^\circ$ ${}^2D^\circ$ ${}^2F^\circ$			
9	1		1				4S 4P 4D 4F 4G		2S 2P 2D 2F 2G	
							2S 2P 2D 2F 2G			
9	1			1			${}^4P^\circ$ ${}^4D^\circ$ ${}^4F^\circ$ ${}^4G^\circ$ ${}^4H^\circ$		${}^2P^\circ$ ${}^2D^\circ$ ${}^2F^\circ$ ${}^2G^\circ$ ${}^2H^\circ$	
							${}^2P^\circ$ ${}^2D^\circ$ ${}^2F^\circ$ ${}^2G^\circ$ ${}^2H^\circ$			
9					1		4D		2D	
							2D			
9	2									2D
Пределы (Cu II)						1S	3D	1D		—

В квартетных термах Cu I наблюдается явное нарушение правила интервалов, например, для термина $3d^9 4s ({}^3D) 4s {}^4F$ интервалы равны: $\Delta {}^4F_{9/2, 7/2} = 245 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^4F_{7/2, 5/2} = 409 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta {}^4F_{5/2, 3/2} = 740 \text{ см}^{-1}$. Как видно, наибольшим является интервал $\Delta {}^4F_{5/2, 3/2}$, который по правилу интервалов должен быть наименьшим. Для квартетного термина $3d^9 4s ({}^3D) 4d {}^4F$ интервалы равны: $\Delta {}^4F_{9/2, 7/2} = 802,5 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^4F_{7/2, 5/2} = 1211,6 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta {}^4F_{5/2, 3/2} = 11,8 \text{ см}^{-1}$. Аномалии имеются и в расщеплении дублетных термов, относящихся к электронной конфигурации $3d^{10} nx$. Так, в ряде термов $3d^{10} nP {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ$ для различных n имеются следующие величины расщеплений: $\Delta 4 {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ = +248,4 \text{ см}^{-1}$, $\Delta 5 {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ = -0,31 \text{ см}^{-1}$, $\Delta 6 {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ = -243,7 \text{ см}^{-1}$, $\Delta 7 {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ = +529,4 \text{ см}^{-1}$, $\Delta 8 {}^2P_{1/2, 3/2}^\circ = -47,8 \text{ см}^{-1}$ и т. д. Все это указывает на наличие в электронной оболочке атома меди сильных возмущений и отступлений от $[L, S]$ -связи между моментами. Другой особенностью спектра меди является то, что значительная часть термов, относящихся к конфигурации $3d^9 4s nx$, лежит выше предела обычных дублетных термов меди (см. рис. 154). Это ведет к явлению автоионизации и к тому, что в спектре меди встречаются сильно размытые линии (см. § 83). Аналогично спектру меди построены спектры Ag I и Au I.

Разбор электронных конфигураций меди объясняет, почему медь ведет себя в химическом отношении иначе, чем щелочные металлы: состояние $3d^9 4s^2 2D$ лежит лишь немного выше нормального состояния $3d^{10} 4s^2 S$ (всего на 11 000 $см^{-1}$); поэтому медь иногда выступает как одновалентный, иногда как двухвалентный элемент. Законченная оболочка из десяти d-электронов не отличается прочностью законченной p-оболочки, характерной для щелочных металлов. Золото, как известно, в химических соединениях иногда не только двух-, но и трехвалентно; серебро же типично одновалентно, что объясняется относительно бóльшей устойчивостью конфигурации d^{10} у серебра, чем у Cu и Au. Эта бóльшая устойчивость одновременно сказывается и в спектрах; в спектре Ag I квартетные и смещенные дублетные термы выступают лишь очень слабо. У элемента, следующего за медью, — цинка — группа электронов $3d^{10}$ отличается уже бóльшой устойчивостью. Нормальным состоянием Zn I служит $3d^{10} 4s^2 1S$, а возбужденными — $3d^{10} 4s nX$. Наблюдаемые при интенсивном возбуждении в атоме цинка состояния $3d^9 4s nX$ лежат выше предела серий обычных одиночных и триплетных термов Zn I (см. § 36).

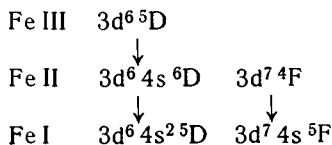
§ 55. Спектры элементов группы железа

Спектр железа, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, долгое время служил примером сложного спектра, не поддающегося анализу. В видимой и близкой ультрафиолетовой части он содержит около 5000 линий, расположенных без всякого видимого порядка. Однако, начиная с 1924 г., когда Гизелер и Гротриан [51] впервые использовали линии поглощения для выделения группы наиболее глубоких термов железа, его спектр удалось понемногу расшифровать.

Наблюдение линий поглощения вообще чрезвычайно облегчает разбор сложных спектров. Спектр поглощения содержит гораздо меньше линий, чем спектр испускания, причем лишь те линии, нижние термы которых относятся к наиболее глубоким электронным конфигурациям данного атома. Таким образом, линии поглощения позволяют выделить наиболее глубокие термы, в том числе и нормальный.

В результате большой проделанной работы [52–57] в настоящее время удалось классифицировать свыше 4800 линий Fe I, которые возникают при переходах между 464 термами. Все термы сопоставлены определенным электронным конфигурациям. Электронные конфигурации Fe I и соответствующие им термы можно определить, исходя из электронных конфигураций ионов железа Fe III и Fe II.

Дважды ионизованный ион железа (Fe III) имеет в качестве основной электронную конфигурацию из шести эквивалентных d-электронов. Этой конфигурации $3d^6$ соответствуют, по данным табл. 68, следующие 16 термов: $5D$, $3P$ $3D$ $3F$ $3G$ $3H$, $1S$ $1D$ $1F$ $1G$ $1H$, $3P$ $3F$, $1D$ $1G$, $1S$, из которых наиболее глубоким является терм $5D$. Основное состояние однократного иона железа (Fe II) получается из состояния $3d^6$ прибавлением одного 4s-электрона, причем наиболее глубоким будет терм $3d^6 4s^6 D$; немногим выше его расположен терм $3d^7 4F$. Прибавляя к этим двум состояниям еще один 4s-электрон, получим основные состояния нейтрального атома железа в соответствии со следующей схемой:



Нормальным состоянием FeI является $3d^6 4s^2 {}^5D_4$; ему соответствует ионизационный потенциал 7,90 в. Терм $3d^6 4s^2 {}^5D_4$ имеет обращенный порядок уровней, интервалы между которыми равны: $\Delta {}^5D_{4,3} = 416 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^5D_{3,2} = 288 \text{ см}^{-1}$, $\Delta {}^5D_{2,1} = 184 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta {}^5D_{1,0} = 90 \text{ см}^{-1}$, они относятся как 4,6 : 3,2 : 2,0 : 1,0, что близко к отношению 4 : 3 : 2 : 1, соответствующему

Схема 34

правилу интервалов. Терм $3d^7 4s {}^5F_5$ лежит на $6928,3 \text{ см}^{-1}$ выше нормального.

Наблюдаемые термы, соответствующие электронной конфигурации $3d^6 4s^2$, Fe I

Нормальное состояние
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 {}^5D_4$

Электронная конфигурация	Термы
$3d^6 4s^2$	5D 3P 3D 3F 3G 3H 1D 1G 1I

Так как два 4s-электрона образуют замкнутую подгруппу, то электронной конфигурации $3d^6 4s^2$ в спектре железа должны соответствовать все те 16 термов, которые соответствуют шести эквивалентным d-электронам. Из них наблюдается 9 термов, приведенных в схеме 34.

Возбужденные термы FeI соответствуют электронным конфигурациям $3d^6 4s n x$ и $3d^7 n x$ и стремятся к большому числу разных пределов.

Например, электронной конфигурации $3d^6 4s$ соответствует 24 различных состояния, таким образом, термы, отвечающие электронной конфигурации $3d^6 4s n x$, должны были бы стремиться к 24 различным пределам. На самом деле в спектре железа наблюдается меньшее число термов, основные из которых приведены в схемах 35 и 36. Кроме того, в спектре FeI наблюдаются термы

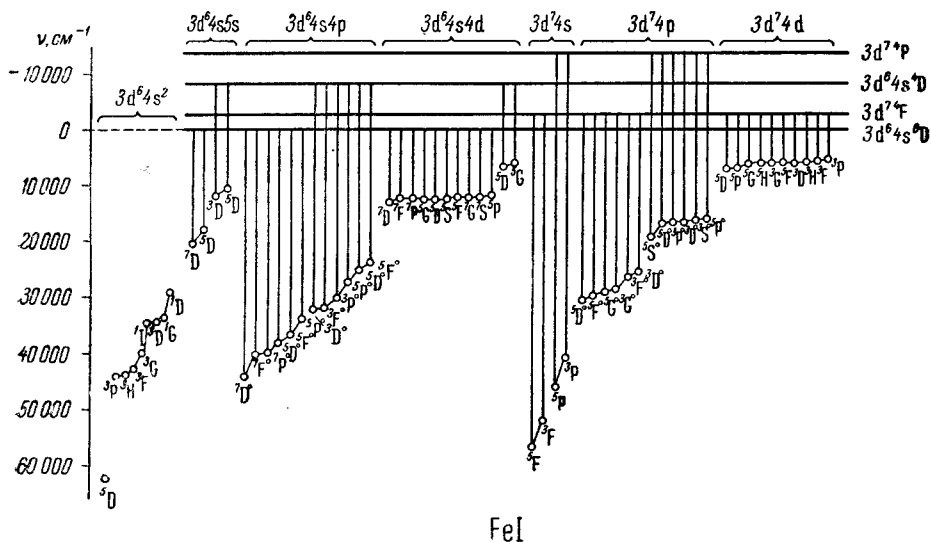


Рис. 148. Схема основных уровней железа, Fe I.

$3d^5 4s^2 4p {}^7P$, ${}^5P_0'$ и $3d^8 {}^3F$. Расположение основных термов железа представлено на рис. 148. Все термы, отвечающие электронным конфигурациям $3d^6 4s^2$, $3d^6 4s n x$, $3d^6 4s n d$, $3d^7 4s$ и $3d^7 n d$, — четные, они комбинируют с нечетными термами, соответствующими электронным конфигурациям $3d^6 4s n p$ и $3d^7 n p$. Наиболее яркие линии FeI относятся к переходам на $3d^6 4s^2 {}^5D$ - и $3d^7 4s {}^5F$ -состояния с более высоких квинтетных термов. Возникновение мультиплет-

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^6 4s^1$, Fe I

Электронная конфигурация		Термы					
		3d	4s	4p	4d	5s	
6	1	$7p^{\circ} 7D^{\circ} 7F^{\circ}$ $8p^{\circ} 8D^{\circ} 8F^{\circ}$	$5S^{\circ} 5p^{\circ} 5D^{\circ}$ $5S^{\circ} 5p^{\circ} 5D^{\circ}$	$4p^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$ $4p^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ}$	$3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ}$ $3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ}$	$2p^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ}$ $1S^{\circ} 1P^{\circ} 1D^{\circ}$	$1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ}$ $1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ}$
6	1	$7S^{\circ} 7P^{\circ} 7D^{\circ} 7F^{\circ} 7G^{\circ}$ $8S^{\circ} 8P^{\circ} 8D^{\circ} 8F^{\circ} 8G^{\circ}$	$5P^{\circ} 5D^{\circ} 5F^{\circ} 5G^{\circ} 5H^{\circ}$ $5P^{\circ} 5D^{\circ} 5F^{\circ} 5G^{\circ} 5H^{\circ}$	$4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$ $4P^{\circ} 4D^{\circ} 4F^{\circ} 4G^{\circ} 4H^{\circ}$	$3P^{\circ} 3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ} 3H^{\circ}$ $3P^{\circ} 3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ} 3H^{\circ}$	$2P^{\circ} 2D^{\circ} 2F^{\circ} 2G^{\circ} 2H^{\circ}$ $1P^{\circ} 1D^{\circ} 1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ}$	$1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ} 1K^{\circ}$ $1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ} 1K^{\circ}$
6	1	$7D^{\circ}$ $8D^{\circ}$	$5P^{\circ}$ $3P^{\circ}$	$4D^{\circ}$ $3D^{\circ}$	$3F^{\circ}$ $3F^{\circ}$	$2F^{\circ}$ $1F^{\circ}$	$1H^{\circ}$ $1H^{\circ}$
Пределы (Fe I)		D^6	$4P^{\circ}$	$4D^{\circ}$	$4F^{\circ}$	$4P^{\circ}$	$2G^{\circ}$

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^7$, Fe I

Электронная конфигурация		Термы					
		3d	4s	4p	4d	5s	
7	1	$5P^{\circ}$ $3P^{\circ}$	$5F^{\circ}$ $3F^{\circ}$	$4P^{\circ}$ $1P^{\circ}$	$3D^{\circ}$ $1D^{\circ}$	$3F^{\circ}$ $1F^{\circ}$	$3H^{\circ}$ $1H^{\circ}$
7	1	$5S^{\circ} 5p^{\circ} 5D^{\circ}$ $3S^{\circ} 3p^{\circ} 3D^{\circ}$	$5D^{\circ} 5F^{\circ} 5G^{\circ}$ $3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ}$	$3S^{\circ} 3p^{\circ} 3D^{\circ}$ $1S^{\circ} 1P^{\circ} 1D^{\circ}$	$3P^{\circ} 3D^{\circ} 3F^{\circ}$ $1P^{\circ} 1D^{\circ} 1F^{\circ}$	$3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ}$ $1D^{\circ} 1F^{\circ} 1G^{\circ}$	$3G^{\circ} 3H^{\circ} 3I^{\circ}$ $1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ}$
7	1	$5P^{\circ} 5D^{\circ} 5F^{\circ}$ $3P^{\circ} 3D^{\circ} 3F^{\circ}$	$5D^{\circ} 5H^{\circ}$ $3P^{\circ} 3G^{\circ} 3H^{\circ}$	$3P^{\circ} 3D^{\circ} 3F^{\circ}$ $1P^{\circ} 1D^{\circ} 1F^{\circ}$	$3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ}$ $1P^{\circ} 1D^{\circ} 1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ}$	$3D^{\circ} 3F^{\circ} 3G^{\circ} 3H^{\circ}$ $1D^{\circ} 1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ}$	$3F^{\circ} 3G^{\circ} 3H^{\circ} 3I^{\circ} 3K^{\circ}$ $1F^{\circ} 1G^{\circ} 1H^{\circ} 1I^{\circ} 1K^{\circ}$
Пределы (Fe II)		$4P^{\circ}$	$4F^{\circ}$	$2P^{\circ}$	$2D^{\circ}$	$2F^{\circ}$	$2G^{\circ}$

ной группы линии при переходе $3d^7 4p^5 D_J^{\circ} \rightarrow 3d^6 4s^2 {}^5D_J$, было разобрано в § 16. Возникновение двух характерных мультиплетов, соответствующих переходам $3d^6 4s 4p {}^5D_J^{\circ} \rightarrow 3d^6 4s^2 {}^5D_J$ и $3d^6 4s 4p {}^5D_J^{\circ} \rightarrow 3d^7 4s {}^5F_J$, изображено на рис. 149 и на снимке VI.

На снимке VII Приложения приведен участок спектра железа в области 3600—3800 Å, сфотографированный с помощью дифракционной решетки.

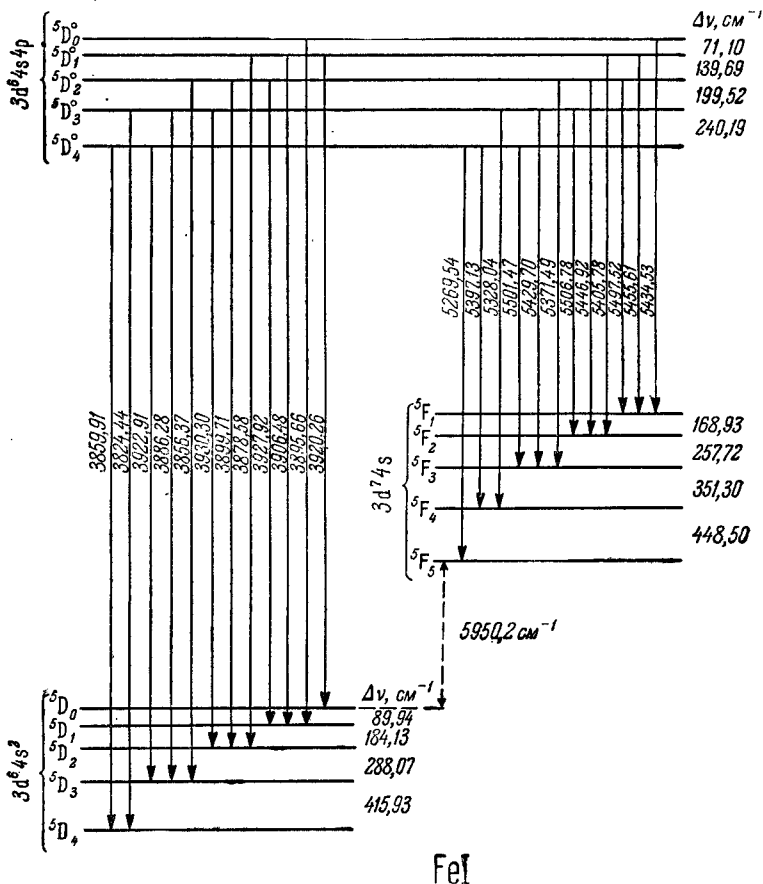


Рис. 149. Возникновение ${}^5D {}^5D^{\circ}$ - и ${}^5F {}^5D^{\circ}$ -мультиплетов в спектре железа, FeI.

Снизу отмечена схема возникновения мультиплетта $3d^6 4s 4p {}^5F_J^{\circ} \rightarrow 3d^6 4s^2 {}^5D_J$. Как видно, линии этого мультиплетта перекрыты большим числом других линий, принадлежащих к другим мультиплеттам, что создает видимую полную беспорядочность расположения линий в спектре железа.

Нормальный квинтетный терм железа $3d^6 4s^2 {}^5D_J$, как мы указали, довольно хорошо удовлетворяет правилу интервалов. Так же хорошо выполняется правило интервалов для уровней терма $3d^7 4s {}^5F$, который дает отношения $\Delta^5F_{5,4} : \Delta^5F_{4,3} : \Delta^5F_{3,2} : \Delta^5F_{2,1} = 5,5 : 4,3 : 3,1 : 2,0$, против теоретических $5 : 4 : 3 : 2$. Однако в спектре железа есть и термы, не удовлетворяющие правилу интервалов. Например, терм $3d^7 4s {}^5P$ (относящийся к пределу 4P) обнаруживает интервалы между подуровнями $\Delta^5P_{3,2} = 176,8 \text{ см}^{-1}$, $\Delta^5P_{2,1} =$

$\approx 200,4 \text{ см}^{-1}$, которые относятся как 0,9 : 2 вместо теоретического отношения 3 : 2. Аналогичную аномалию обнаруживает и терм $3d^7 4p$ иона железа (Fe II).

Из атомов, гомологичных с железом, спектры с квинтетными и триплетными термами обнаруживают рутений (Ru I) и осмий (Os I). Они имеют в качестве нормальных соответственно состояния $4d^7 5s^5 F$ и $5d^6 6s^2 5D$. Из ионов, сходных с железом, изучены Co II и Ni III ; оба они имеют в качестве нормального состояния $3d^8 3F_4$.

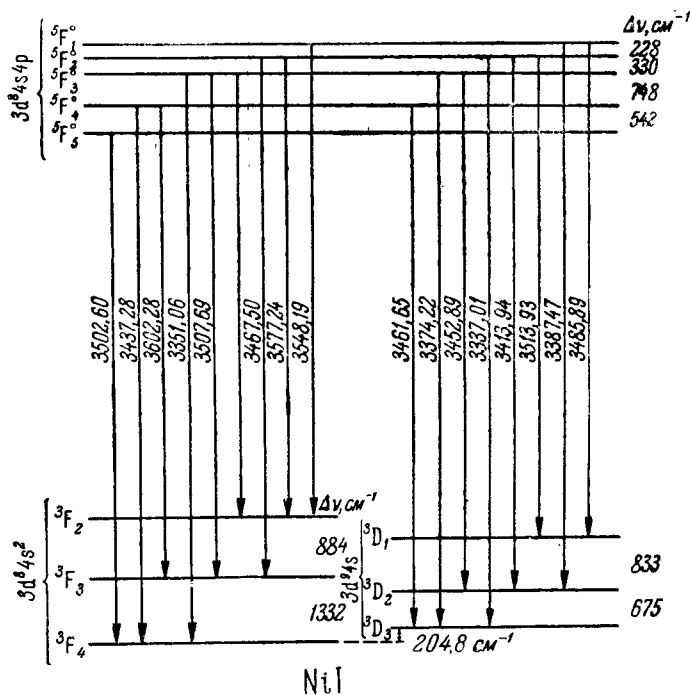


Рис. 150. Возникновение $3F^{\circ} 5F^{\circ}$ - и $3D^{\circ} 5F^{\circ}$ -мультиплетов в спектре никеля, Ni I .

Исходя из нормального состояния Co II , $3d^8 3F$, можно было бы ожидать, что нормальным состоянием Co I будет $3d^8 4s$; однако в действительности им является $3d^7 4s^2 4F$. Терм $3d^8 4s 4F$ лежит выше нормального более чем на 3000 см^{-1} ; ионизационный потенциал Co I равен 7,86 в. Основные электронные конфигурации и термы Co I приведены в схемах 37 и 38. Спектр Co I в значительной степени разобран Каталаном и рядом других авторов [58–61] в полном согласии с этими схемами. Из элементов, гомологичных с Co I , родий (Rh I) имеет нормальным терм $4d^8 5s^4 F$, а иридий (Ir I)—терм $5d^7 6s^2 4F$. Спектр Ni II имеет в качестве нормального состояния $3d^9 2D$ с ионизационным потенциалом 18,15 в; состояние $3d^8 4s 4F$ лежит приблизительно на 8400 см^{-1} выше нормального. Та же нормальная конфигурация $3d^9 2D$ обнаруживается у Cu III . Аналогичная конфигурация $4d^9 2D$ имеется у Ag III .

По нормальному состоянию Ni II , $3d^9 2D$ можно было бы ожидать, что у нейтрального атома никеля наиболее глубоко лежит терм $3d^9 4s^3 3D$, однако на самом деле нормальным термом Ni I оказывается терм $3d^8 4s^2 3F$, которому отвечает ионизационный потенциал 7,63 в. Триплетное расщепление уровня $3F$, широко. Уровень $3d^9 4s^3 3D_3$ лежит всего на 205 см^{-1} выше нормального

Основные термы, соответствующие электронным конфигурациям $3d^6 4s^1$, $Ni I$

Электронная конфигурация					Термы							
8	1	1	—	—	${}^5S^{\circ} {}^5P^{\circ} {}^5D^{\circ}$ ${}^3S^{\circ} {}^3P^{\circ} {}^3D^{\circ}$	${}^6D^{\circ} {}^6F^{\circ} {}^6G^{\circ}$ ${}^3D^{\circ} {}^3F^{\circ} {}^3G^{\circ}$	${}^3P^{\circ}$ ${}^1P^{\circ}$	${}^3P^{\circ} {}^3D^{\circ} {}^3F^{\circ}$ ${}^1P^{\circ} {}^1D^{\circ} {}^1F^{\circ}$	${}^3D^{\circ} {}^3F^{\circ} {}^3G^{\circ}$ ${}^1D^{\circ} {}^1F^{\circ} {}^1G^{\circ}$	${}^3F^{\circ} {}^3D^{\circ} {}^3H^{\circ}$ ${}^1F^{\circ} {}^1G^{\circ} {}^1H^{\circ}$		
8	1	—	1	—	${}^6P {}^6D {}^6F$ ${}^3P {}^3D {}^3F$	${}^6P {}^6D {}^6F {}^6G {}^6H$ ${}^3P {}^3D {}^3F {}^3G {}^3H$	3D 1D	${}^3S {}^3P {}^3D {}^3F {}^3G$ ${}^1S {}^1P {}^1D {}^1F {}^1G$	${}^3P {}^3D {}^3F {}^3G {}^3H$ ${}^1P {}^1D {}^1F {}^1G {}^1H$	${}^3D {}^3F {}^3G {}^3H {}^3I$ ${}^1D {}^1F {}^1G {}^1H {}^1I$		
8	1	—	—	1	6P 3P	6F 3F	3S 1S	3P 1P	3D 1D	3F 1F	3G 1G	
Пределы (Ni II)					4P	4F	2S	2P	2D	2F	2G	

$3d^8 4s^2 {}^3F_4$, так что обе группы уровней перекрываются. В соответствии с этим и мультиплеты, возникающие при переходе с какого-либо более высокого состояния на эти два состояния 3F и 3D , накладываются друг на друга (рис. 150). Наблюдаемые термы NiI относятся к электронным конфигурациям $3d^8 4s^2$, $3d^8 4s n\chi$ (см. схему 39) и $3d^9 n\chi$; последней соответствуют одиночные и триплетные термы 1D , 3D , ${}^1P^\circ$, ${}^3P^\circ$, ${}^1D^\circ$, ${}^3D^\circ$, ${}^1F^\circ$, ${}^3F^\circ$, 1S , 3S и т. д.; наблюдается также терм $3d^{10} {}^1S_0$.

Отношения интервалов для мультиплетов NiI отличаются от требуемых правилом интервалов: так, для терма $3d^9 4s {}^3D_J$ имеет место отношение интервалов $\Delta {}^3D_{3,2} : \Delta {}^3D_{2,1} = 0,8 : 1$ вместо $3 : 2$. Это указывает на отступления от $[L, S]$ -связи между моментами. Спектры, сходные с NiI, имеют PdI и PtI; нормальным состоянием PdI является $4d^{10} {}^1S_0$, а PtI — состояние $5d^9 6s {}^3D_3$. Для PdI и PtI отступления от $[L, S]$ -связи еще сильнее, чем для NiI. Из ионов, сходных с NiI, изучены Cu II, Zn III, Ga IV и т. д., вплоть до Y XII. Все они имеют в качестве нормального состояния $3d^{10} {}^1S_0$. Из графиков Мозеля, приведенных на рис. 151, ясно видно, как это состояние, начиная с меди, становится более глубоким.

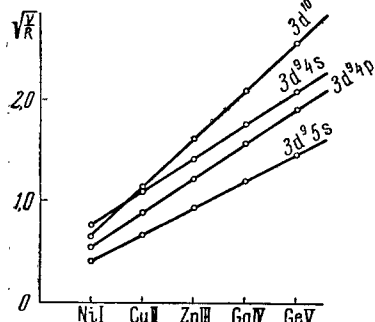


Рис. 151. Графики Мозеля для изоэлектронного ряда NiI, Cu II, Zn III, ...

Материал настоящего параграфа заставляет еще раз обратить внимание на существенную разницу между структурой простых спектров и спектров атомов со многими валентными электронами. В случае простейших спектров щелочных металлов каждой электронной конфигурации соответствует один (дублетный) терм. При переходах между основными состояниями атома испускается только несколько линий. В том же случае, если удастся возбудить много линий, то они образуют „длинную“ серию, сбегаящую к своему пределу, положение которого может быть хорошо определено, а вместе с тем хорошо определено и абсолютное значение термов. Это, в свою очередь, позволяет точно вычислить ионизационный потенциал. В сложных же атомах со многими валентными электронами каждой данной конфигурации соответствует большое число термов, которые могут стремиться к различным пределам. Переходы между данной парой электронных конфигураций ведут к испусканию большого числа линий, так что все наблюдаемые линии обычно возникают в результате переходов между небольшим числом основных состояний. „Длинных“ серий при этом обычно не удается наблюдать, что делает затруднительным определение абсолютного значения термов, а следовательно, и ионизационных потенциалов.

§ 56. Спектры элементов с достраивающейся f-оболочкой

Как мы видели в § 49, начиная с 58-го элемента периодической системы Менделеева (церия), идет заполнение электронами 4f-оболочки. Так как, по принципу Паули, оболочка 4f не может содержать более 14 электронов, то это заполнение охватывает 14 элементов от церия ($Z=58$) до лютеция ($Z=71$). Группа этих элементов, как известно, называется группой *редких земель*, или *лантанидов*; последнее название происходит оттого, что по своим многим физико-химическим свойствам элементы этой группы сходны с предшествующим им в периодической системе элементом — лантаном ($Z=57$). Все эти элементы относятся к 6-му периоду таблицы Менделеева, который

начинается с щелочного металла цезия ($Z = 55$), имеющего вне замкнутых электронных конфигураций один электрон $6s$.

Нормальное расположение внешних электронов в цезии и трех следующих за ним элементах дано в табл. 70.

Спектры редких земель и их ионов в большинстве случаев чрезвычайно сложны, они содержат по 10 и более тысяч линий, расположенных без всякого видимого порядка. Однако в последние годы в результате многочисленных проведенных исследований, в частности, спектров поглощения, спектров, возбуждаемых в вы-

Таблица 70

Нормальное расположение электронов
в атомах с $Z = 55-58$

Z	55	56	57	58
Элемент	Cs	Ba	La	Ce
Электронная конфигурация	$6s$	$6s^2$	$5d 6s^2$	$4f^2 6s^2$

сокотемпературной печи, наблюдений эффекта Зеемана и т. д., удалось в значительной мере их разобрать, и для ряда редкоземельных элементов выявить основные электронные конфигурации и термы. Подробное изложение относящегося сюда материала дано в монографии М. А. Ельяшевича [62-69]. Мы же в настоящем параграфе рассмотрим лишь некоторые общие данные и кратко приведем основные сведения о спектрах редких земель с более простыми электронными оболочками; случаи более сложных оболочек (самарий, европий, гадолиний) будут рассмотрены в следующем параграфе.

Последовательное заполнение $4f$ -оболочки электронами имеет место только у трижды ионизованных ионов редких земель. У ионов в более низких состояниях ионизации и у нейтральных атомов встречаются в качестве нормальных электронные конфигурации $4f^{k-1}6s$, $4f^{k-2}6s^2$ и $4f^{k-3}5d 6s^2$, где k — число электронов вне замкнутых оболочек (табл. 71). Как видно из таблицы, уже у дважды ионизованных ионов редких земель не наблюдается непрерывного возрастания числа f -электронов с увеличением Z ; так, Eu III и Gd III в нормальном состоянии имеют оба по 7 электронов $4f$, ион Tb III — 8, а следующий за ним ион Dy III — сразу 10 электронов $4f$. Аналогичные отступления от непрерывного заполнения $4f$ -оболочки электронами наблюдаются и для нейтральных атомов редких земель.

Термы, соответствующие различному числу эквивалентных f -электронов и удовлетворяющие принципу Паули, даны в табл. 72.

Индексы, указывающие мультиплетность термов (слева, сверху), отнесены ко всей группе термов, взятых в скобки. Индексы снизу символов термов указывают, сколько раз повторяется данный терм. Нормальные термы подчеркнуты. Электронные конфигурации f^k при $k < 7$ дают мультиплетное расщепление термов с нормальным порядком уровней, а при $k > 7$ — с обращенным. Поэтому, например, ион Sm IV имеет самый глубокий терм $4f^6 \text{ } ^6\text{H}_{5/2}$, а ион Dy IV — терм $4f^9 \text{ } ^6\text{H}_{15/2}$. Число термов, соответствующих одной и той же электронной конфигурации, очень велико; так, семи эквивалентным f -электронам соответствует 119 мультиплетов с общим числом уровней, равным 3432.

Термы, соответствующие конфигурациям $f^k d$, $f^k ds$ и $f^k ds^2$, находятся методами, разобранными нами в § 51, 52 и последующих параграфах. При этом число термов и уровней, соответствующих одной и той же электронной конфигурации, становится здесь еще больше: например, электронной конфигурации $f^7 d$ соответствует 34 320 уровней. Из сказанного ясна причина очень большой сложности спектров редких земель и трудность их анализа.

Таблица 71

**Нормальные электронные конфигурации атомов и ионов
редких земель**

Z	Элемент	Состояние ионизации			
		IV	III	II	I
57	La	—	5d 2D	5d ² 3F	5d 6s ² 2D
58	Ce	4f 2F	4f ² 3H	4f ² 6s 4H	4f ² 6s ² 3H
59	Pr	4f ² 3H	4f ³ 4I	4f ³ 6s 5I	4f ³ 6s ² 4I
60	Nd	4f ³ 4I	4f ⁴ 5I	4f ⁴ 6s 6I	4f ⁴ 6s ² 5I
61	Pm	4f ⁴ 5I	4f ⁵ 6H	4f ⁵ 6s 7H	4f ⁵ 6s ² 6H
62	Sm	4f ⁵ 6H	4f ⁶ 7F	4f ⁶ 6s 8F	4f ⁶ 6s ² 7F
63	Eu	4f ⁶ 7F	4f ⁷ 8S	4f ⁷ 6s 9S	4f ⁷ 6s ² 8S
64	Gd	4f ⁷ 8S	4f ⁷ 5d 9D	4f ⁷ 5d 6s 10D	4f ⁷ 5d 6s ² 9D
65	Tb	4f ⁸ 7F	4f ⁸ 5d 8H	4f ⁸ 5d 6s 9H	4f ⁸ 5d 6s ² 8H
66	Dy	4f ⁹ 6H	4f ¹⁰ 5I	4f ¹⁰ 6s 6I	4f ¹⁰ 6s ² 5I
67	Ho	4f ¹⁰ 5I	4f ¹¹ 4I	4f ¹¹ 6s 5I	4f ¹¹ 6s ² 4I
68	Er	4f ¹¹ 4I	4f ¹² 3H	4f ¹² 6s 4H	4f ¹² 6s ² 3H
69	Tm	4f ¹² 3H	4f ¹³ 2F	4f ¹³ 6s 3F	4f ¹³ 6s ² 2F
70	Yb	4f ¹³ 2F	4f ¹⁴ 1S	4f ¹⁴ 6s 2S	4f ¹⁴ 6s ² 1S
71	Lu	4f ¹⁴ 1S	4f ¹⁴ 6s 2S	4f ¹⁴ 6s ² 1S	4f ¹⁴ 5d 6s ² 2D

Таблица 72

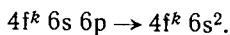
Термы эквивалентных f-электронов

Число эквивалентных f-электронов	Термы			
1 и 13	<u>2F</u>			
2 и 12	¹ (SDGI)	³ (PFH)		
3 и 11	² (PDFGH ^{KL}) 2 2 2 2		⁴ (SDFGI)	
4 и 10	¹ (SDFGH ^{IKLN}) 2 4 4 2 3 2	³ (PDFGH ^{IKLM}) 3 2 4 3 4 2 2	⁵ (SDFGI)	
5 и 9	² (PDFGH ^{IKLMNO}) 4 5 7 6 7 5 5 3 2	⁴ (SPDFGH ^{IKLM}) 2 3 4 4 3 3 2	⁶ (PFH)	
6 и 8	¹ (SPDFGH ^{IKLMNO}) 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	³ (PDFGH ^{IKLMNO}) 6 5 9 7 9 6 6 3 3	⁵ (SPDFGH ^{IKL}) 3 2 3 2 2	<u>7F</u>
7	² (SPDFGH ^{IKLMNOQ}) 2 5 7 1 0 1 0 9 9 7 5 4 2	⁴ (SPDFGH ^{IKLMN}) 2 2 6 5 7 5 5 3 3	⁶ (PDFGH ^I)	<u>8S</u>

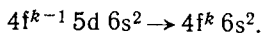
При попытках анализа значительную роль играют случайные совпадения разностей частот (см. § 16); в результате этого нельзя полностью избежать случайного характера некоторых обнаруженных закономерностей, в действительности не присущих реальным свойствам атомов или ионов.

Все наблюдаемые в спектрах редких земель линии возникают при переходах между уровнями, соответствующими небольшому числу основных электронных конфигураций. Отсюда в большинстве случаев невозможно определить абсолютные значения термов, а значит, и найти на основании спектроскопических данных ионизационные потенциалы. В случаях, когда удается их определить, значения потенциалов оказываются равными 5—7в.

Большая часть редких земель в нейтральном состоянии имеет (см. табл. 71) в качестве нормальной электронную конфигурацию $4f^k 6s^2$; тогда возбужденными окажутся электронные конфигурации $4f^k 6s 6p$, $4f^{k-1} 5d 6s 6p$, $4f^{k-1} 5d 6s^2$ и т. д. Наиболее вероятными для нейтральных атомов таких редких земель являются переходы между двумя группами термов, соответствующих электронным конфигурациям

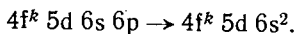


Эти переходы ведут к появлению ярких линий спектра, возникающих первыми при тепловом возбуждении свечения, образуя так называемый „простой“ спектр. Более сложные системы из очень большого числа менее интенсивных линий возникают при переходах, связанных с возбуждением 4f-и 5d-электронов. Для нейтральных атомов указанной группы редких земель это будут переходы



Они возникают при тепловом возбуждении лишь при более высоких температурах.

Некоторые редкие земли (Gd I, Tb I) имеют в качестве нормальной конфигурацию $4f^k 5d 6s^2$. Для них наиболее яркие линии возникают при переходах



Группа из k эквивалентных f-электронов при $k < 7$ и „дополнительная“ к ней группа из $(14 - k)$ эквивалентных f-электронов имеют одинаковые наборы термов (см. табл. 70). Это позволяет при разборе спектров редких земель группировать их попарно, сопоставляя редкие земли с дополнительными группами f-электронов.

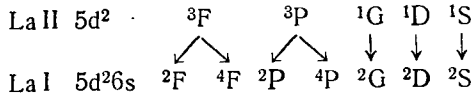
Характерная для редких земель группа электронов $5d 6s^2$ встречается уже у лантана (у которого в нормальном состоянии еще нет f-электронов), поэтому разбору спектров отдельных редких земель следует предпослать разбор спектра лантана.

Лантан ($Z = 57$). Спектры нейтрального атома лантана (La I) и его ионов (La II и La III) подробно изучены Ресселем и Мергерсом [70—72]. Ион La III имеет вне замкнутых электронных оболочек один электрон с наиболее глубоким состоянием $5d^2 D$; таким образом, спектр La III сходен с простым дублетным спектром щелочных металлов, но вместо термина 2S его нормальным термом является 2D .

Спектр La II, несмотря на то, что у него лишь два валентных электрона, весьма сложен, так как эти электроны образуют конфигурации $5d^2$, $5d 6s$, $4f 5d$ и т. д. Нормальным является терм $5d^2 ^3F$; электронной конфигурации $5d^2$, кроме того, соответствует триплетный терм 3P и одиночные термы 1S , 1D и 1G ; все они расположены сравнительно невысоко по отно-

шению к нормальному терму. Конфигурации $4f\ 5d$ соответствуют нечетные одиночные и триплетные термы ${}^1P^\circ$, ${}^1D^\circ$, ${}^1F^\circ$, ${}^1G^\circ$, ${}^1H^\circ$ и ${}^3P^\circ$, ${}^3D^\circ$, ${}^3F^\circ$, ${}^3G^\circ$, ${}^3H^\circ$ (всего 20 различных уровней). Для наиболее глубоких конфигураций связь между моментами близка к нормальной и правила интервалов выполняются довольно хорошо. Наряду с этим, есть триплетные термы, обнаруживающие значительные отступления от правила интервалов, а следовательно, и от $[L, S]$ -связи.

Нейтральный атом лантана (La I) имеет в качестве нормального состояния $5d\ 6s^2\ 2D$. Немного выше (на $2700\text{--}10\ 000\ \text{см}^{-1}$) лежат уровни, соответствующие конфигурации $5d^2\ 6s$, которые можно найти, исходя из состояний $5d^2$ иона La II:



Эти глубокие четные термы, так же как и нормальный терм 2D , комбинируют с многочисленными более высокими нечетными термами, соответствующими электронным конфигурациям $5d^2\ 6p$, $5d^2\ 4f$ и т. д. Таким образом, спектр La I состоит из дублетов, квартетов и интеркомбинаций между дублетными и квартетными термами.

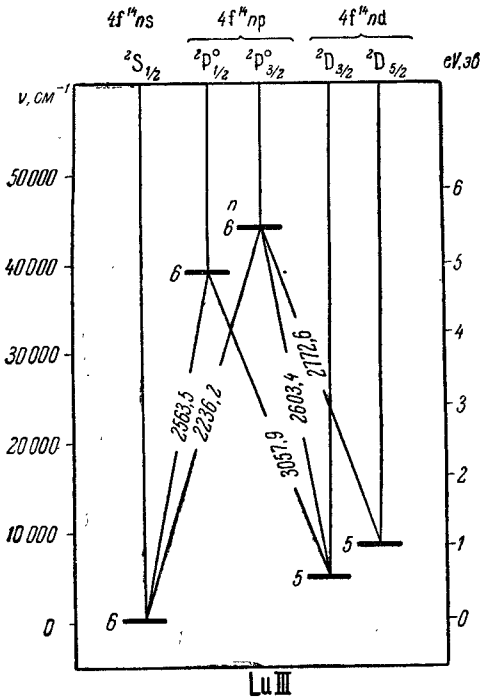


Рис. 152. Основные уровни и переходы в спектре лютеция, Lu III.

ной конфигурацию $4f^{14}\ 6s$, которой отвечает единственный дублетный терм 2S ; возбужденными являются состояния $4f^{14}\ 5d\ 2D$ и $4f^{14}\ 6p\ 2P^\circ$. Терм $4f^{14}\ 5d\ 2D$ образует широкий дублет ($\Delta {}^2D_{5/2, 3/2} = 2343,8\ \text{см}^{-1}$), лежащий на $6300\ \text{см}^{-1}$ выше нормального терма ${}^2S_{1/2}$. Терм $4f^{14}\ 6p\ 2P^\circ$ лежит в области около $40\ 000\ \text{см}^{-1}$ и комбинирует с обоими глубокими термами $4f^{14}\ 6s\ 2S$ и $4f^{14}\ 5d\ 2D$ (рис. 152).

Ион Lu II имеет в качестве нормального состояния $4f^{14}\ 6s^2\ 1S_0$ и возбужденные состояния $4f^{14}\ 5d\ 6s$, $4f^{14}\ 5d\ 6p$ и $4f^{14}\ 5d^2$, которым соответствуют

По положению уровней, соответствующих электронным конфигурациям, содержащим $6s$ - и $7s$ -электроны, можно найти приближительные значения ионизационных потенциалов нейтрального атома лантана и его однажды- и дваждыионизованных ионов. Эти значения (в вольтах) равны:

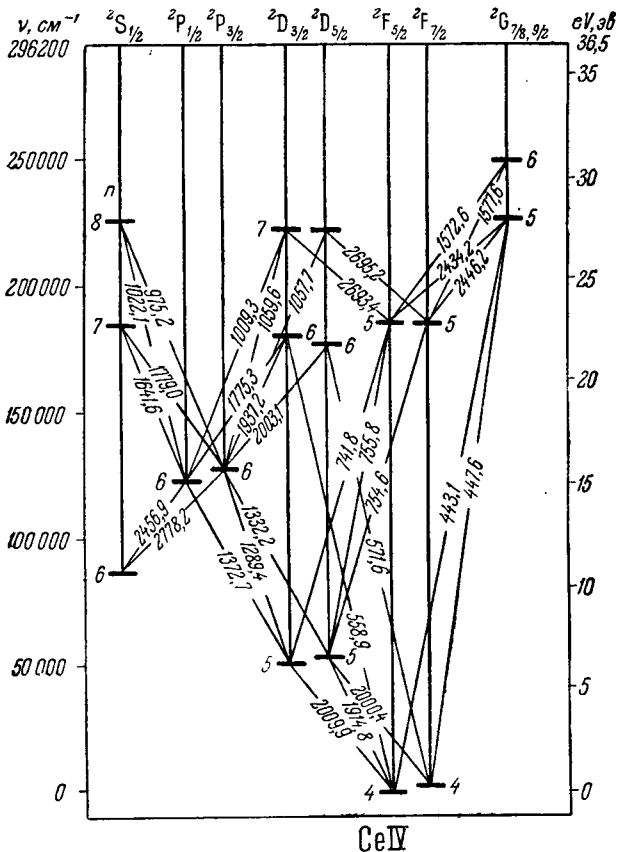
La I	La II	La III
$5,61 \pm 0,03$	$11,43 \pm 0,07$	$19,1 \pm 0,1$

Лютеций ($Z = 71$). Этот последний из редкоземельных элементов обнаруживает спектр, в известной мере сходный со спектром лантана, так как его четырнадцать f -электронов образуют замкнутую оболочку, для которой все результирующие моменты равны нулю.

Дважды ионизованный ион лютеция (Lu III) имеет в качестве нормаль-

одиночные и триплетные термы $1P$, $1D$, $1F$, $3P$, $3D$, $3F$ и т. д. У нейтрального атома лютеция (Lu I) нормальной конфигурацией является $4f^{14} 5d 6s^2 2D$, а возбужденными — $4f^{14} 6s^2 6p$, $4f^{14} 5d 6s 6p$ и т. д., которым отвечают наборы термов, аналогичных термам La I.

Как видно, нормальная конфигурация Lu I содержит электроны $5d 6s^2$, и ей соответствует терм $2D$; в этом отношении лютеций является аналогом иттрия, как это и отмечено в периодической системе (табл. 58). Но если



Таким образом, $Ce IV$ имеет простой дублетный спектр, отличие которого от щелочных металлов заключается лишь в ином порядке расположения уровней. Интересно проследить, как меняется энергия связи s -, p -, d - и f -электронов при переходе от нейтрального атома щелочного металла $Cs I$ к иону $Ce IV$. На рис. 154 дано относительное расположение наиболее глубоких $2S$ -, $2P$ -, $2D$ - и $2F$ -уровней для $Cs I$, $Ba II$, $La III$ и $Ce IV$, причем уровни $6s$ $2S$ условно изображены на одной высоте; цифры около уровней дают их энергию в эв. Как видно, у $Cs I$ и $Ba II$ наиболее глубоко лежит уровень $6s$ $2S$, у $La III$ — уровень $5d$ $2D$, а у иона редкоземельного элемента $Ce IV$ — уже уровень $4f$ $2F$.

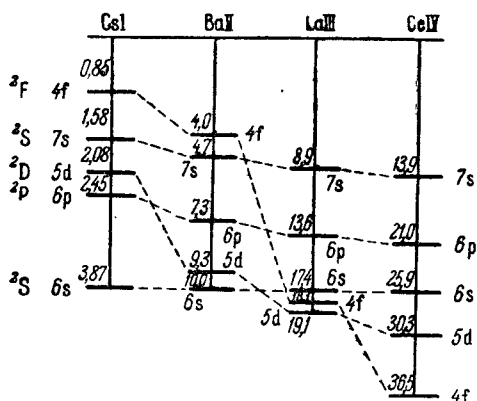
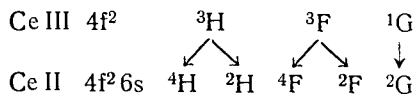


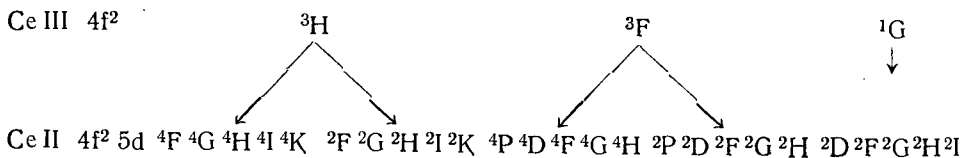
Рис. 154. Относительное расположение уровней $Cs I$, $Ba II$, $La III$ и $Ce IV$.

далее, группой средних четных уровней, соответствующих электронным конфигурациям $5d^2$, $5d$ $6s$, $4f$ $6p$, и высоких нечетных уровней, отвечающих конфигурациям $4f$ $6d$ и $5d$ $6p$. Наиболее интенсивные линии возникают при переходах $4f$ $6p \rightarrow 4f$ $6s$. Спектр $Ce III$ мало похож на спектр $La II$, что объясняется более глубокой связью $4f$ -электрона у иона $Ce III$, чем у иона $La II$.

Ион $Ce II$ обладает очень сложным спектром, который, однако, в значительной мере систематизирован Альбертсоном и Гаррисоном [78, 79]. Нормальным для $Ce II$ является состояние $4f^2$ $6s$ $4H$. Электронной конфигурации $4f^2$ $6s$ соответствует еще группа термов, которые легко находятся по известным состояниям $Ce III$ $4f^2$ с помощью следующей схемы:

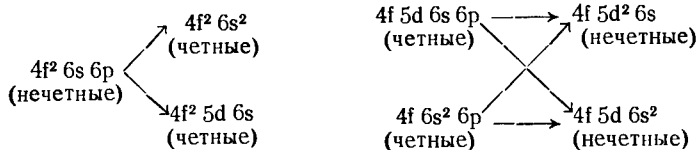


Глубоко расположены также четные термы, соответствующие электронной конфигурации $4f^2$ $5d$, возникновение которых иллюстрируется схемой:



Кроме того, имеется группа нечетных глубоких термов, относящихся к электронным конфигурациям $4f$ $5d$ $6s$ и $4f$ $5d^2$. Средние четные термы соответ-

ствуют электронным конфигурациям $4f\ 5d\ 6p$, $4f\ 6s\ 6p$ и нечетные — электронной конфигурации $4f^2\ 6p$. Наиболее характерные линии Ce II возникают при переходах с этих нечетных на более глубокие четные термы: $4f^2\ 6p \rightarrow 4f^2\ 6s$ и $4f^2\ 6p \rightarrow 4f^2\ 5d$. У нейтрального атома церия (Ce I) нормальная конфигурация $4f^2\ 6s^2$. Самые интенсивные линии Ce I должны возникать при следующих переходах:



Наибольшее число глубоких электронных конфигураций церия и его ионов содержат два эквивалентных электрона $4f$.

Эрбий ($Z = 68$). Дополнительной к конфигурации $4f^2$ церия является конфигурация $4f^{12}$, встречающаяся у эрбия. Нормальными состояниями Er I и Er II соответственно являются $4f^{12}\ 6s^2\ ^3H$ и $4f^{12}\ 6s\ ^4H$. Таким образом, у Er I и Er II, так же как у Ce I и Ce II, наиболее глубокими являются 3H - и 4H -термы. Разница заключается лишь в том, что у церия порядок уровней — нормальный, а у эрбия — обращенный.

Тулий ($Z = 69$). Среди возбужденных электронных конфигураций церия и его ионов встречались также конфигурации с одним $4f$ -электроном. Дополнительной к нему является группа $4f^{13}$. Эта конфигурация встречается у тулия. Нейтральный атом Tu I имеет в качестве нормального состояния $4f^{13}\ 6s^2\ ^2F$, а Tu II — состояние $4f^{13}\ 6s\ ^3F$.

Празеодим ($Z = 59$). Наиболее разобран спектр Pr II [80], для которого нормальным является состояние $4f^3\ 6s\ ^1I$. Конфигурации $4f^3\ 6s$, кроме того, соответствуют одиночные, триплетные и квинтетные термы S, P, D, F, G и т. д. Глубоко расположены также термы, соответствующие конфигурации $4f^3\ 5d$. Возбужденными являются четные квинтетные и триплетные термы, относящиеся к конфигурации $4f^3\ 6p$. Наиболее интенсивные линии в спектре Pr II возникают при переходах:

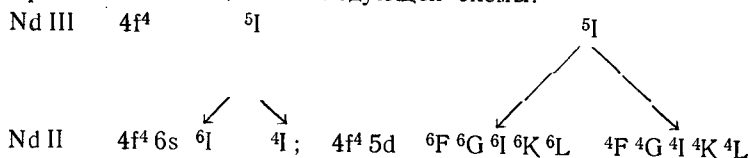


Спектр Pr I остается не разобранным. Его нормальным состоянием должно быть $4f^3\ 6s^2\ ^4I$, а в спектре должны встречаться комбинации квинтетных и дублетных термов.

Гольмий ($Z = 67$). Дополнительной к группе $4f^3$ -электронов является группа $4f^{11}$, которая должна встречаться у гольмия. Спектр его также остается не разобранным. В. Б. Беляниным с достаточной вероятностью выделен лишь нормальный терм Ho I $4f^{11}\ 6s^2\ ^4I^{\circ}$ с интервалами $\Delta^4\ 1_{15/2, 13/2} = 4664\ \text{см}^{-1}$, $\Delta^4\ 1_{15/2, 11/2} = 4094\ \text{см}^{-1}$ и $\Delta^4\ 1_{11/2, 9/2} = 3783\ \text{см}^{-1}$. Эти интервалы довольно хорошо совпадают с вычисленными Клинкабергом, который получил $\Delta^4\ 1_{15/2, 13/2} = 4390\ \text{см}^{-1}$, $\Delta^4\ 1_{15/2, 11/2} = 4810\ \text{см}^{-1}$ и $\Delta^4\ 1_{11/2, 9/2} = 3610\ \text{см}^{-1}$ [81].

Неодим ($Z = 60$). Наиболее разобран спектр Nd II, которому соответствует нормальное состояние $4f^4\ 6s\ ^6I$ [82, 83]. Также глубоко расположены уровни, отвечающие электронной конфигурации $4f^4\ 5d$. Наборы термов, которые должны соответствовать этим двум конфигурациям, легко получаются, если исходить из возможных состояний четырех эквивалентных f -электронов. Если ограничиться наиболее глубоким $4f^4\ ^5I$ -состоянием, то получаются

наборы термов, вытекающие из следующей схемы:



Нечетные возбужденные уровни Pr II относятся к электронной конфигурации $4f^4 6p$. В спектре Nd I выделено нормальное состояние $4f^4 6s^2 5I$.

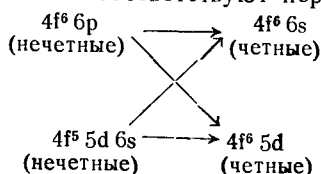
Диспрозий ($Z=66$). Дополнительную по отношению к неодиму группу эквивалентных f-электронов содержит диспрозий; нормальными состояниями Dy I и Dy II соответственно являются $4f^{10} 6s^2 5I$ и $4f^{10} 6s 6I$.

Прометий ($Z=61$). Спектр Pm — радиоактивного искусственно получаемого элемента — изучен мало [84, 85].

§ 57. Спектры самария, европия и гадолиния

Самарий ($Z=62$). Спектры Sm I и Sm II довольно подробно разобраны Альбертсоном [86–88]. Разбор облегчался наличием температурной классификации линий самария и данных наблюдения спектра поглощения Sm I.

Ион самария Sm II имеет в качестве нормального состояния $4f^6 6s 8F$. Немного выше его наблюден также терм $4f^6 6s 6F$. На 7000—15 000 $с.м^{-1}$ выше нормального лежит группа четных октетных и секстетных термов P, D, F, G, H, соответствующих электронной конфигурации $4f^6 (7F) 5d$. Идентификация этих термов подтверждается наблюдаемым типом зеемановского расщепления. Нечетные, более высокие термы, лежащие в интервале от 21 000 до 35 500 $с.м^{-1}$, относятся к электронным конфигурациям $4f^6 6p$ и $4f^5 5d 6s$. Наиболее яркие линии соответствуют переходам:



В табл. 73 приведены значения отдельных уровней T октетного и секстетного термов Sm II (положение уровня $8F_{1/2}$ принято за нулевое) и интервалы ΔT между ними.

Таблица 73

Положение $8F$ - и $6F$ -уровней Sm II для электронной конфигурации $4f^6 6s$

Октетный уровень	T, $с.м^{-1}$	ΔT , $с.м^{-1}$	Секстетный уровень	T, $с.м^{-1}$	ΔT , $с.м^{-1}$
$8F_{1/2}$	0,00		$6F_{1/2}$	1518,29	
$8F_{3/2}$	326,64	326,64	$6F_{3/2}$	2003,23	484,94
$8F_{5/2}$	838,22	511,58	$6F_{5/2}$	2688,69	685,46
$8F_{7/2}$	1489,16	650,94	$6F_{7/2}$	3499,12	810,43
$8F_{9/2}$	2237,97	748,81	$6F_{9/2}$	4386,03	886,91
$6F_{11/2}$	3052,65	814,68	$6F_{11/2}$	5317,56	931,53
$8F_{13/2}$	3909,62	856,97			

Для обоих термов — октетного и секстетного — наблюдается монотонное возрастание интервалов с увеличением J . На рис. 155 приведены зависимости Δ^8F_J и Δ^6F_J от J ; в случае точного выполнения правила интервалов эти зависимости должны были бы выражаться прямыми (пунктир). Таким образом, как видно, правила интервалов выполняются не очень точно; тем не менее для постоянных расщепления $\zeta(L, S)$ хорошо подтверждаются соотношения, вытекающие из формулы Гаудсмита (§ 41), дающей связь между постоянной расщепления сложной электронной конфигурации с постоянными расщепления более простых конфигураций. Перепишем теперь эту формулу для частного случая, когда к конфигурации, характеризующейся квантовыми числами L', S' , прибавляется один электрон с заданным квантовым числом l . Тогда $L'' = L, S'' = s = 1/2$ и $\zeta(L'', S'') = \zeta(n, l)$. Подставляя эти величины в формулу (13) § 41, получим:

$$\zeta(L, S) = \zeta(L', S') \frac{L(L+1) + L'(L'+1) - l(l+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - 3/4}{2S(S+1)} + \zeta(n, l) \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + l(l+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + 3/4}{2S(S+1)}. \quad (1)$$

Если прибавляемый электрон есть s -электрон, то $l = 0$ и $\zeta(n, l) = 0$. При этом возникают два состояния с $L = L'$ и $S = S' \pm \frac{1}{2}$, для которых по формуле (1) постоянные расщепления будут равны:

$$\left. \begin{aligned} \zeta(L, S' + 1/2) &= \frac{2S'}{2S' + 1} \zeta(L, S'), \\ \zeta(L, S' - 1/2) &= \frac{2(S' + 1)}{2S' + 1} \zeta(L, S'). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Отношение постоянных равно:

$$\frac{\zeta(L, S' + 1/2)}{\zeta(L, S' - 1/2)} = \frac{2S'}{2(S' + 1)}. \quad (3)$$

Так как термы $\text{Sm II } ^8F$ и 6F возникают при прибавлении к одной и той же конфигурации $4f^6$ электрона $6s$, то их постоянные расщепления должны удовлетворять формуле (3).

Ввиду того, что расщепления термов 8F и 6F не точно подчиняются правилам интервалов, мы вычислим для них значения $\zeta(L, S)$ по полному расщеплению $\sum \Delta T = T_{J=L+S} - T_{J=|L-S|}$. Для полного расщепления по формуле (6) § 41 получается

$$\left. \begin{aligned} \sum \Delta T &= (2L + 1) S \cdot \zeta(L, S) \quad \text{при } L \geq S, \\ \sum \Delta T &= (2S + 1) L \cdot \zeta(L, S) \quad \text{при } L \leq S. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

По соотношениям (4) и данным табл. 73 находим для постоянных расщеплений:

$$\text{для терма } ^8F: \quad \zeta(L, S' + 1/2) = \frac{3909,62}{3(7+1)} = 162,9 \text{ см}^{-1},$$

$$\text{для терма } ^6F: \quad \zeta(L, S' - 1/2) = \frac{3799,27}{5/2(6+1)} = 217,1 \text{ см}^{-1}.$$

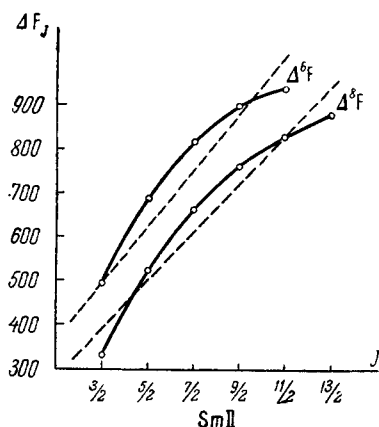


Рис. 155. Интервалы для 6F - и 8F -термов самария, Sm II .

Отношение их равно:

$$\frac{\zeta(L, S' + 1/2)}{\zeta(L, S' - 1/2)} = \frac{162,9}{217,1} = 0,75,$$

что точно совпадает с отношением $\frac{2S'}{2(S' + 2)} = \frac{2 \cdot 3}{2 \cdot 3 + 2} = 0,75$. Таким образом, формула (3) удовлетворяется очень хорошо.

На рис. 156 представлено относительное расположение этих уровней для иона самария.

Перейдем теперь к спектру Sm I. Нормальным состоянием его нейтрального атома является септетное состояние $4f^6 6s^2 {}^7F$, отдельные уровни которого лежат в интервале от 0 до 4000 $см^{-1}$.



Рис. 156. Относительное расположение уровней $4f^6 6s {}^8F$ и 6F иона самария, Sm II.

У линий Sm I, наблюдаемых в поглощении, этот септетный терм нижний. Средние нечетные термы, приходящиеся на интервал от 13 800 до 36 000 $см^{-1}$, относятся к электронным конфигурациям $4f^6 6s 6p$, $4f^5 5d 6p$ и $4f^5 5d 6s^2$. Среди этих термов характерны нечетные термы $4f^6 ({}^7F) 6s 6p {}^9D^o$, ${}^9F^o$ и ${}^9G^o$. Выше лежат четные уровни $4f^6 ({}^7F) 6s 7s {}^9F$; наличие их позволяет оценить значение ионизационного потенциала Sm I, для которого находится значение $5,4 \pm 0,1v$. Переходы со средних нечетных на нормальный терм $4f^6 6s^2 {}^7F$ образуют группу ярких линий, легко возникающих при тепловом возбуждении спектра. Переходы с высоких термов $4f^6 ({}^7F) 6s 7s {}^9F$ на средние нечетные дают инфракрасные линии, которые, однако, благодаря высокому расположению их верхних термов, трудно возбуждаются и не наблюдаются в поглощении.

Положение отдельных уровней наиболее глубокого терма Sm I $4f^6 6s^2 {}^7F$ может быть вычислено на основании приведенных выше формул. Возможность такого расчета основывается на том, что два $6s$ -электрона образуют замкнутую группу, весьма мало влияющую на расщепление 7F -терма. Поэтому расщепления терма $4f^6 6s^2 {}^7F$ должны с большой степенью точности совпадать с расщеплениями терма $4f^6 {}^7F$, которые могут быть связаны с расщеплениями термов 6F и 8F Sm II.

В самом деле, из формул (2) имеем:

$$\zeta(L, S' + 1/2) + \zeta(L, S' - 1/2) = 2\zeta(L, S').$$

Умножая правую и левую части этого равенства на $J + 1$, получим:

$$(J + 1)\zeta(L, S' + 1/2) + (J + 1)\zeta(L, S' - 1/2) = 2(J + 1)\zeta(L, S')$$

или

$$\begin{aligned} (J + 1)\zeta(L, S' + 1/2) + (J + 1)\zeta(L, S' - 1/2) &= \\ &= (J + 3/2)\zeta(L, S') + (J + 1/2)\zeta(L, S'). \end{aligned} \quad (5)$$

Но по правилу интервалов (см. формулу (7) § 41) мы имеем соотношение $(J+1)\zeta(L, S'+1/2) = (T_{J+1} - T_J)_{S'+1/2}$ и т. д. Поэтому формула (5) дает

$$(T_{J+1} - T_J)_{S'+1/2} + (T_{J+1} - T_J)_{S'-1/2} = (T_{J+3/2} - T_{J-1/2})_{S'}. \quad (6)$$

Это весьма простое соотношение в нашем случае связывает разности термов $4f^6 6s^8 F_J$ и $4f^6 6s^6 F_J$ с разностью термов $4f^6 {}^7 F_J$. Используя данные табл. 73 для расщеплений термов Sm II $4f^6 6s^8 F_J$ и $4f^6 6s^6 F_J$, получаем:

$$\Delta {}^7 F_{2,0} = ({}^8 F_{3/2} - {}^8 F_{1/2}) + ({}^6 F_{3/2} - {}^6 F_{1/2}) = 811,58;$$

$$\Delta {}^7 F_{3,1} = ({}^8 F_{5/2} - {}^8 F_{3/2}) + ({}^6 F_{5/2} - {}^6 F_{3/2}) = 1197,04;$$

$$\Delta {}^7 F_{4,2} = ({}^8 F_{7/2} - {}^8 F_{5/2}) + ({}^6 F_{7/2} - {}^6 F_{5/2}) = 1461,37;$$

$$\Delta {}^7 F_{5,3} = ({}^8 F_{9/2} - {}^8 F_{7/2}) + ({}^6 F_{9/2} - {}^6 F_{7/2}) = 1635,72;$$

$$\Delta {}^7 F_{6,4} = ({}^8 F_{11/2} - {}^8 F_{9/2}) + ({}^6 F_{11/2} - {}^6 F_{9/2}) = 1746,21.$$

По формуле (6) найденные величины $\Delta {}^7 F$ представляют собой соответствующие разности септетного терма $4f^6 {}^7 F_J$. Но по сказанному они должны совпадать и с разностями терма $4f^6 6s^2 {}^7 F_J$. Такое совпадение, действительно, имеет место, как это видно из табл. 74.

Таблица 74

Положение ${}^7 F$ -уровней самария, Sm I

Терм	Относительное значение	Разность термов ΔF	Значение
${}^7 F_0$	0,00		
${}^7 F_1$	292,58	${}^7 F_2 - {}^7 F_0$	811,92
${}^7 F_2$	811,92	${}^7 F_3 - {}^7 F_1$	1196,97
${}^7 F_3$	1489,55	${}^7 F_4 - {}^7 F_2$	1461,17
${}^7 F_4$	2273,09	${}^7 F_5 - {}^7 F_3$	1635,91
${}^7 F_5$	3125,46	${}^7 F_6 - {}^7 F_4$	1747,57
${}^7 F_6$	4020,66		

Самарий, являющийся 5-м по порядку элементом группы редких земель, лишь в состоянии трехкратной ионизации (Sm IV) характеризуется нормальной конфигурацией с пятью эквивалентными f-электронами. Его нормальным термом оказывается терм $4f^5 {}^6 H$. Ионы самария Sm III, Sm II и нейтральный атом самария Sm I, как мы видели,

имеют глубокие конфигурации с шестью эквивалентными f-электронами; только среди возбужденных у них встречаются конфигурации с пятью f-электронами. Дополнительной к $4f^5$ является конфигурация $4f^9$, которая в качестве нормальной встречается у трижды ионизованного диспрозия (Dy IV). Ей отвечает терм ${}^6 H$ с обращенным порядком уровней (терм ${}^6 H$ Sm IV имеет нормальный порядок уровней).

Тербий ($Z=65$). Конфигурации, дополнительные к $4f^6$, имеются у тербия. Ион Tb IV характеризуется нормальной конфигурацией $4f^8 {}^7 F$ с обращенным порядком уровней у терма ${}^7 F$. Однажды ионизованный и нейтральный тербий (Tb II и Tb I) имеют в качестве нормальных соответственно термы $4f^8 5d 6s {}^9 H$ и $4f^8 5d 6s^2 {}^8 H$ с обращенным порядком уровней.

Европий ($Z=63$). У него исследованы спектры нейтрального атома и ионов на различных степенях ионизации [89-91]. Анализ спектров оказался возможным благодаря тому, что имелась температурная классификация линий, наблюден спектр поглощения и на ряде линий изучен эффект Зеемана. При температурном возбуждении европия сперва возникает характерный „простой“ спектр, содержащий группы очень ярких линий.

Европий является 6-м по порядку элементом группы редких земель. Нормальное состояние его трижды ионизованного иона (Eu IV) $4f^6 {}^7 F$. Но у дважды ионизованного иона европия (Eu III) нормальной является оболочка из семи эквивалентных f-электронов, т. е. как раз наполовину заполненная

f-оболочка. Этой наполовину заполненной электронной оболочке $4f^7$ соответствует глубоко расположенный терм $8S_{7/2}^{\circ}$. Выше расположена группа четных термов, соответствующих электронной конфигурации $4f^6 5d$. Переходы между этими термами на нормальный $8S^{\circ}$ -терм и ведут к возникновению наиболее характерных линий E u III.

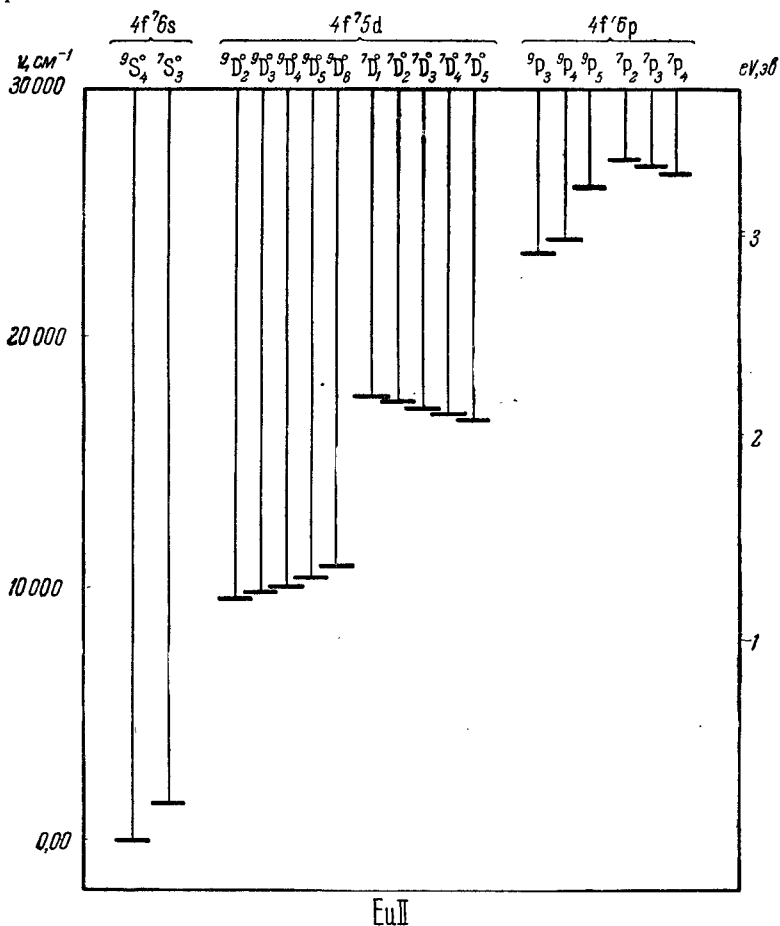
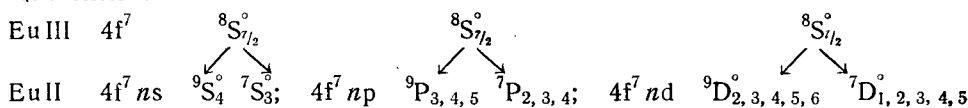


Рис. 157. Уровни европия, Eu II, соответствующие электронным конфигурациям $4f^7 (8S) n\chi$.

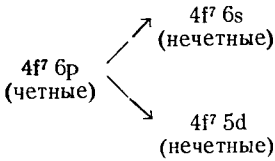
Состояния иона Eu II могут быть легко получены, если к состоянию $4f^7 (8S)$ добавить еще один s-, p- или d-электрон, как это видно из следующей схемы:



Наиболее глубоким термом Eu II является $4f^7 (8S) 6s 9S_4^{\circ}$; всего на 1669 cm^{-1} выше него лежит $4f^7 (8S) 6s 7S_3^{\circ}$. На $10\,000$ — $17\,000 \text{ cm}^{-1}$ выше лежат термы $4f^7 (8S) 5d 9D_2^{\circ}$ и $4f^7 (8S) 5d 7D_1^{\circ}$; первый из них обнаруживает нормальный порядок уровней, а второй — обращенный. Схема уровней Eu II, соответствующих электронным конфигурациям $4f^7 (8S) n\chi$, представлена на рис. 157.

Термы 9S_4 и 7S_4 обнаружены для $n = 6, 7$ и 8 , что позволяет довольно точно вычислить значения ионизационного потенциала Eu II , который получается равным $11,24 \pm 0,02$ в.

Наиболее яркие линии Eu II возникают при переходах:



Очень характерна группа ярких линий Eu II , соответствующая переходам с $4f^7 ({}^8S) 6p {}^9P, {}^7P$ -уровней на $4f^7 6s {}^9S, {}^7S$ -уровни (рис. 158). У Eu II наблюдаются также высокие нечетные уровни $4f^6 5d 6p {}^7F, {}^7D$ и четные уровни $4f^8 {}^7F$.

Электронные конфигурации, содержащие семь эквивалентных f -электронов, должны, как отмечалось в § 56, давать очень сложные наборы термов. Если все же удастся в определенной мере систематизировать спектры ионов европия (Eu III и Eu II) и выделить сравнительно простые группы линий, то это происходит благодаря глубокому расположению уровня $4f^7 {}^8S_{7/2}$; остальные уровни, соответствующие группе электронов $4f^7$, расположены значительно выше и, по-видимому, трудно возбуждаются. Исходя из основного состояния Eu III , $4f^7 {}^8S_{7/2}$, можно разобрать и спектр нейтрального атома европия, Eu I . Добавляя к группе $4f^7$ еще два электрона, мы получим набор нечетных термов, как видно из следующей схемы:

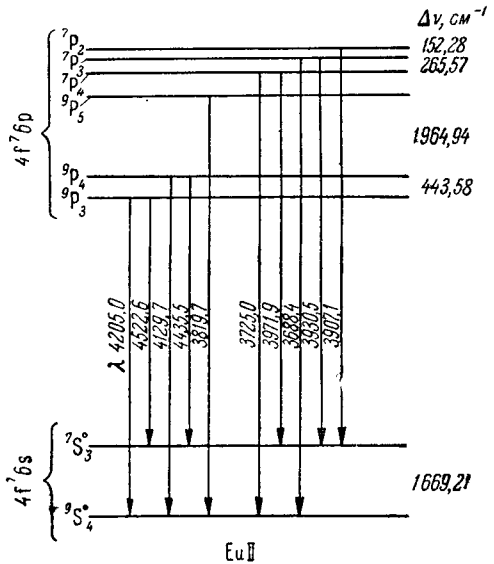


Рис. 158. Возникновение группы линий европия, Eu II , при переходах $4f^7 ({}^8S) 6p {}^9P, {}^7P \rightarrow 4f^7 6s {}^9S, {}^7S$.

$$\begin{array}{l}
 \text{конфигурации } 4f^7 ({}^8S) + 6s^2 \quad \underbrace{6s ns; n \geq 7}_{8S^\circ} \quad \underbrace{6s nd; n \geq 5}_{6D^\circ 8D^\circ 8D^\circ 10D^\circ} \\
 \text{термы} \\
 \text{коифигурации } 4f^7 ({}^8S) + \quad \underbrace{6p^2}_{6P^\circ 8(SPDP)^\circ 10P^\circ} \quad \underbrace{5d^2}_{6(PF)^\circ 8(SPDFG)^\circ 10(PF)^\circ} \\
 \text{термы}
 \end{array}$$

Наиболее глубоким является терм $4f^7 6s^2 {}^8S_{7/2}$.

Четные термы получаются при прибавлении к группе $4f^7 ({}^8S)$ одного $5d$ - и одного $6p$ -электрона:

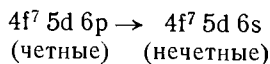
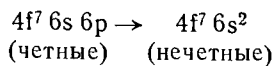
$$\begin{array}{l}
 \text{конфигурации } 4f^7 ({}^8S) + \quad \underbrace{5d 6p}_{6(PDF)^\circ 8(PDF)^\circ 8(PDF)^\circ 10(PDF)^\circ} \\
 \text{термы}
 \end{array}$$

Другая группа четных термов может быть найдена, если рассмотреть конфигурацию $4f^7 {}^8F_{7/2}$; при прибавлении s -, p - и f -электронов получим:

$$\begin{array}{l}
 \text{конфигурации } 4f^7 ({}^8F) + \quad \underbrace{6s np; n \geq 6}_{6P^\circ 8P^\circ 8P^\circ 10P^\circ} \quad \underbrace{6s nf; n \geq 5}_{6F^\circ 8F^\circ 8F^\circ 10F^\circ} \\
 \text{термы}
 \end{array}$$

Наличие в спектре Eu I термов, соответствующих электронным конфигурациям $4f^7 6s 7s$ и $4f^7 6s 8s$, позволяет довольно точно определить потенциал ионизации Eu I, равный $5,67 \pm 0,01$ в.

Наиболее интенсивные линии Eu I возникают при переходах:



Значительной интенсивностью отличаются также линии, возникающие при переходах $4f^7 6s 7s \rightarrow 4f^7 6s 6p$ и $4f^7 6s 6d \rightarrow 4f^7 6s 6p$.

На рис. 159 представлена группа линий Eu I, возникающая при переходах с $4f^7 6s 6p$, $4f^7 6s 6p$, $4f^7 6s 6p$ и $4f^7 6s 6p$ уровней на нормальный уровень $4f^7 6s^2 8S_{7/2}$. Глубокие мультиплетные

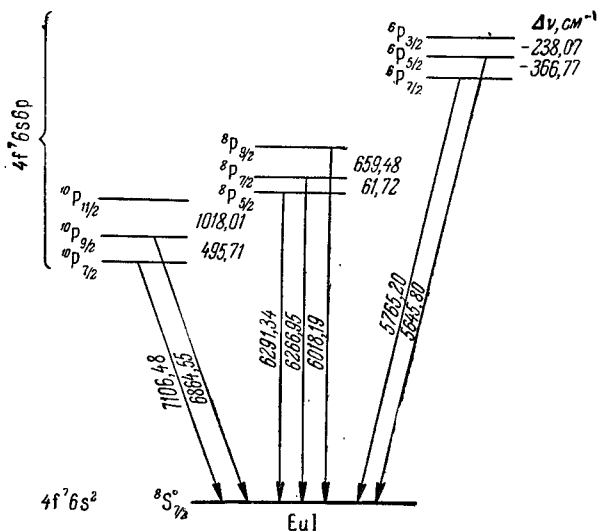


Рис. 159. Возникновение группы линий европия, Eu I, при переходах с $6p$ -, $8p$ - и $10p$ -термов на $8S$ -терм.

термы Eu I довольно хорошо удовлетворяют правилам интервалов, для более же высоких термов имеются сильные отступления. Часть термов дает обращенный порядок уровней.

Гадолиний ($Z = 64$). Спектры Gd II и Gd I в значительной степени систематизированы Ресселем [92, 93]. В основе электронных конфигураций гадолиния лежит также состояние $4f^7 8S_{7/2}$, но набор термов получается более сложным, чем у европия, так как почти все конфигурации содержат d-электроны.

У Gd II нижние нечетные уровни возникают при прибавлении к группе $4f^7 (8S)$ электронов s или d. Таким образом, глубокими электронными конфигурациями Gd II являются $4f^7 (8S) 6s^2$, $4f^7 (8S) 5d 6s$ и $4f^7 (8S) 5d^2$. Нормальным термом Gd II оказывается $4f^7 (8S) 5d 6s 10D^{\circ}$ с нормальным порядком уровней; несколько выше расположены термы $8D^{\circ}$, $8D^{\circ}$ и $6D^{\circ}$, относящиеся к той же конфигурации $4f^7 (8S) 5d 6s$; два последних дают обращенный порядок уровней. На рис. 160 представлена степень выполнимости правил интервалов для $10D^{\circ}$ - и $8D^{\circ}$ -термов. Средние и высокие четные термы Gd II относятся к электронным конфигурациям $4f^7 (8S) 5d 6p$ и $4f^7 (8S) 6s 6p$. Возможны конфигурации $4f^8 6s$ и $4f^8 5d$.

У Gd I низкие нечетные уровни отвечают конфигурациям $4f^7 5d 6s^2$ и $4f^7 5d^2 6s$. Нормальным является терм $4f^7 5d 6s^2 9D^{\circ}$ с нормальным порядком уровней. Несколько выше лежит септетный терм $7D^{\circ}$ с обращенным порядком

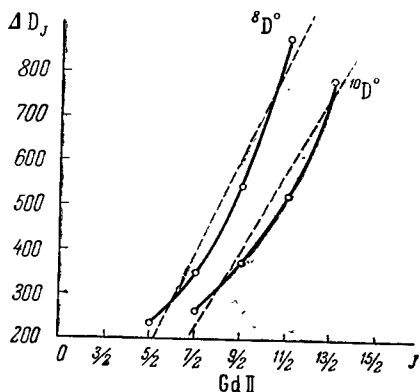


Рис. 160. Интервалы для $8D^{\circ}$ - и $10D^{\circ}$ -термов гадолиния, Gd II.

ком уровней, относящийся к той же конфигурации, и термы $4f^7 5d^2 6s^{11}F^{\circ}$ и ${}^4F^{\circ}$. Выше на $32\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$ лежит еще одна группа нечетных уровней $4f^7 5d 6s 7s^{11}D^{\circ}$ и ${}^9D^{\circ}$. Средние и высокие четные уровни относятся к электронным конфигурациям $4f^7 6s^2 ({}^8S) 6p$, $4f^7 5d 6s ({}^{10}D) 6p$ и т. д. Наличие конфигураций с $7s$ -электронами позволяет определить ионизационный потенциал $Gd I$, равный $6,16\text{ в}$.

§ 58. Спектры элементов группы урана

Элементы группы урана относятся к 7-му периоду таблицы Менделеева. Как и все другие периоды менделеевской системы, 7-й период начинается с двух элементов (Fg и Ra), имеющих в нормальном состоянии вне замкнутых оболочек соответственно один и два электрона: $7s$ и $7s^2$. Третьим в этой строке стоит элемент актиний (Ac , $Z=89$), с которого начинается заполнение оболочки $6d$; нормальным состоянием $Ac I$ является $6d 7s^2 {}^2D$. Относительно следующих элементов можно было бы предположить, что либо в них продолжается застройка оболочки d , либо начинается застройка f -оболочки, как в шестой строке таблицы Менделеева для группы редких земель. Чрезвычайная сложность спектров элементов, стоящих за актинием, и трудность разбора их спектров долгое время затрудняли выбор между этими двумя возможностями. Допускалось, что у Th , Pa и U происходит заполнение $6d$ -оболочки и что нормальным состоянием $U I$ является состояние $6d^4 7s^2 {}^5D$. Лишь в последние годы в результате многочисленных исследований оптических и других физико-химических свойств этих элементов, а также искусственно получаемых трансурановых элементов (Np , Pu , Am и т. д.) удалось установить, что здесь происходит заполнение $5f$ -оболочки. Таким образом, группа элементов, следующих за актинием, аналогична по своим физико-химическим свойствам редким землям. Эту новую группу элементов с достраивающейся f -оболочкой в последнее время обычно называют *актинидами*.

Актинидов, как и редких земель, должно быть 14, так что их группа должна заканчиваться на элементе с $Z=103$. Спектры этих элементов, особенно трансурановых, изучены пока слабо, что не позволяет в большинстве случаев с уверенностью установить их наиболее глубокие электронные конфигурации. Тем не менее можно считать установленным, что, как и в случае редких земель, последовательное заполнение f -оболочки электронами имеет место лишь для трехкратных ионов. У ионов в состояниях ионизации с меньшей кратностью и у нейтральных атомов актинидов встречаются конфигурации $5f^k$, $5f^{k-1} 6d$, $5f^{k-2} 7s^2$, $5f^{k-2} 6d 7s$, $5f^{k-3} 6d 7s^2$. Торий, как указано ниже, содержит f -электрон лишь в состоянии трехкратной ионизации ($Th IV$). Вероятные наиболее глубокие электронные конфигурации ионов и нейтральных атомов актинидов приведены в табл. 75.

Актиний ($Z=89$). Подобно лантану, актиний в состоянии двукратной ионизации ($Ac III$) имеет вне замкнутых оболочек один электрон, нормально находящийся на уровне $6d$. Это ведет к простому набору у $Ac III$ дублетных термов с нормальным термом $6d {}^2D$. Что же касается $Ac II$, то у него имеет место несколько иное расположение уровней, чем у $La II$: нормальной конфигурацией $Ac II$ является $6d 7s {}^3D$, в то время как у $La II$ глубже всего расположен терм $5d^2 {}^3F$. Нейтральный атом $Ac I$ имеет нормальное состояние $6d 7s^2 {}^2D$ [94, 95].

Торий ($Z=90$). Исследованию спектра тория посвящен целый ряд работ [96–102]. Спектр поглощения его получен методом подводной искры и взрыва проволочек. Фредом проведено разделение линий тория на линии,

Таблица 75

Нормальные состояния атомов и ионов с достраивающейся 5f-оболочкой

Z	Элемент	Состояние ионизации			
		IV	III	II	I
89	Ac	—	6d ² D	6d 7s ³ D	6d 7s ² ² D
90	Th	5f ² F	6d ² ³ F	6d 7s ² ² D	6d ² 7s ² ³ F
91	Pa	5f ² ³ H	5f ² 6d ⁴ K	5f ² 6d 7s ⁵ K	5f ² 6d 7s ² ⁴ K
92	U	5f ³ ⁴ I	5f ³ 6d ⁵ L	5f ³ 7s ² ⁴ I	5f ³ 6d 7s ² ⁵ L
93	Np	5f ⁴ ⁵ I	5f ⁴ 6d ⁶ L	5f ⁴ 7s ² ⁵ I	5f ⁴ 6d 7s ² ⁶ L
94	Pu	5f ⁵ ⁶ H	5f ⁵ 7F	5f ⁵ 7s ⁸ F	5f ⁵ 7s ² 7F
95	Am	5f ⁶ 7F	5f ⁷ ⁸ S	5f ⁷ 6s ⁹ S	5f ⁷ 7s ² ⁸ S
96	Cm	5f ⁷ ⁸ S	5f ⁷ 6d ⁹ D	5f ⁷ 6d 7s ¹⁰ D	5f ⁷ 6d 7s ² ⁹ D
97	Bk	5f ⁸ 7F	5f ⁸ 6d ⁸ H	5f ⁸ 6d 7s ⁹ H	5f ⁸ 6d 7s ² ⁸ H
98	Cf	5f ⁹ ⁶ H	5f ¹⁰ ⁵ I	5f ¹⁰ 7s ⁶ I	5f ¹⁰ 6s ² ⁵ I
99	Es	5f ¹⁰ ⁵ I			
100	Fm	5f ¹¹ ⁴ I			
101	Md	5f ¹² ³ H			
102		5f ¹³ ² F			
103		5f ¹⁴ ¹ S			

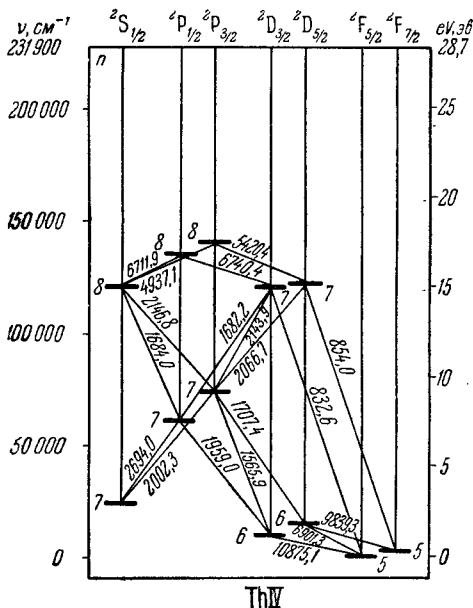


Рис. 161. Основные уровни и переходы для тория, Th IV.

принадлежащие Th I и Th II, путем сравнения интенсивностей линий в различных частях электрической дуги; линии Th II усиливаются вблизи катода.

Ион Th IV имеет в нормальном состоянии вне замкнутых оболочек один 5f-электрон. Таким образом, нормальным состоянием Th IV является 5f²F. Возбужденными состояниями оказываются 6d²D, 6p²P и 6s²S. Особенностью расположения уровней Th IV (рис. 161), является то, что уровень 6d²D лежит лишь немного выше нормального уровня 5f²F. Переходы 6d²D_{3/2, 5/2} → 5f²F_{5/2, 7/2} ведут к испусканию трех линий в красной и близкой к инфракрасной областях спектра. Аналогичный переход у Ce IV ведет к испусканию линий, расположенных в области около 2000 Å. Отсюда следует, что в ионе Th IV электрон 5f связан лишь немного сильнее, чем электрон 6d, в то время как у церия электрон 4f связан значительно прочнее, чем электрон 5d. Потенциал ионизации Th IV равен 28,7 в.

Дважды ионизованный торий (Th III) имеет вне замкнутых оболочек два электрона, однако в возбужденных состояниях им соответствует сложный набор одиночных и триплетных термов из-за наличия f-электрона. Наиболее глубокий терм 3F Th III относится к электронной конфигурации $6d^2$. Это очень широкий триплетный терм. Конфигурации $6d^2$ соответствуют еще триплетный 3P и одиночные термы 1D , 1G , 1S . Группы их перекрывают друг

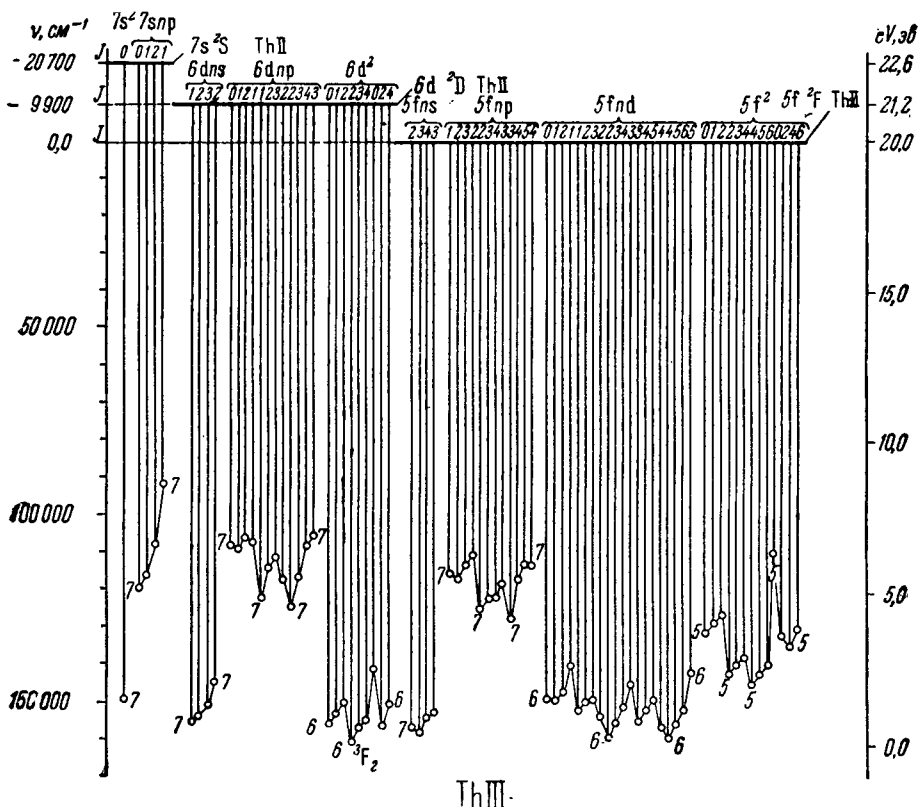


Рис. 162. Основные термы тория, Th III.

друга, и на них же накладываются нечетные термы, соответствующие электронной конфигурации $5f 6d$; самый низкий терм 3H_4 , относящийся к этой конфигурации, лежит всего на 810 см^{-1} выше нормального терма $6d^2 ^3F_2$. Основные термы Th III (рис. 162) характеризуются разбивкой на две группы, причем к первой группе относятся:

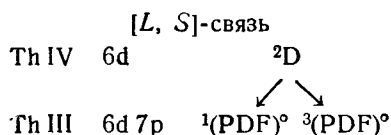
низкие нечетные уровни: $5f 6d$, $5f 7s$;
 средние четные уровни: $5f^2$, $5f 7p$;

ко второй группе относятся:

низкие четные уровни: $6d^2$, $6d 7s$, $7s^2$;
 средние нечетные уровни: $6d 7p$, $7s 7p$.

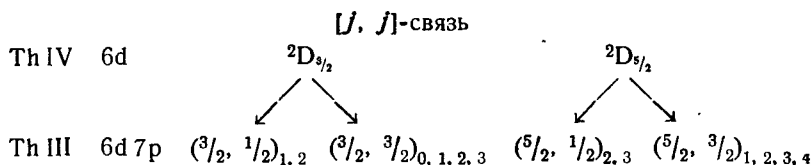
Термы стремятся к различным пределам, соответствующим состояниям иона Th IV: $7s^2 S$, $6d^2 D$ и $5f^2 F$. Потенциал ионизации Th III (отнесенный к пределу $5f^2 F$) равен $20,0 \text{ в}$. По общему характеру спектр Th III похож на спектр La II.

Отступления от $[L, S]$ -связи имеются даже для глубоких термов Th III, что подтверждается наблюдаемыми типами зеемановского расщепления линий (см. § 64). Расчет энергий уровней, выполненный полуэмпирическим методом для промежуточного типа связи с учетом взаимного возмущения конфигураций одной четности, дает хорошие результаты [103]. Для ряда термов тип связи приближается к $[j, j]$ -типу. Рассмотрим это на примере конфигурации $6d\ 7p$. В случае $[L, S]$ -связи мы находим соответствующие этой конфигурации термы с помощью следующей схемы:



Всего получается 12 различных уровней со значениями $J=1, 2, 3, 0, 1, 2, 1, 2, 3, 2, 3, 4$.

В случае выполнения $[j, j]$ -связи возникновение уровней иллюстрируется следующей схемой:



Как видно, вновь получается 12 различных уровней с теми же значениями J . На рис. 163 справа дано положение центров тяжести уровней Th III, относящихся к одинаковым (j, j) -группам. Например, верхняя черта означает положение центра тяжести четырех уровней, характеризуемых символами $(5/2, 3/2)_1, (5/2, 3/2)_2, (5/2, 3/2)_3$ и $(5/2, 3/2)_4$.

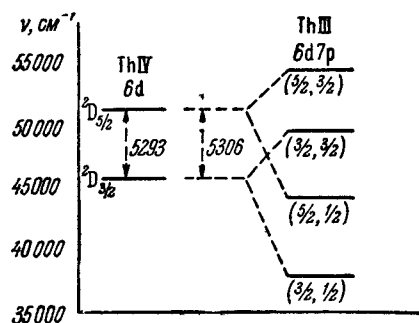


Рис. 163. Расположение центров тяжести уровней тория, Th III и Th IV.

обеими пунктирными линиями оказывается равным 5306 см^{-1} , что очень близко к интервалу $\Delta 2D_{3/2, 3/2} = 5293\text{ см}^{-1}$ для иона Th IV. Это совпадение указывает, что для рассматриваемой конфигурации тип связи близок к $[j, j]$ -типу.

У однажды ионизованного тория (Th II) наиболее глубоким оказывается терм $6d\ 7s^2\ 2D_{3/2}$; наиболее глубокий терм $2F_{5/2}^\circ$, отвечающий конфигурации $5f\ 7s^2$.

лежит на 4490 см^{-1} выше него. Таким образом, наиболее глубокие электронные конфигурации Th III и Th II не содержат f-электронов, в то время как у Ce III и Ce II наиболее глубокими являются конфигурации, содержащие по два f-электрона (§ 56). Это указывает на более слабую у тория, по сравнению с церием, связь f-электрона.

Уровни Th II, так же как и Th III, распадаются на две характерных группы, к первой из которых относятся:

низкие нечетные уровни: $5f 7s^2, 5f 6d 7s, 5f 6d^2;$
 средние четные уровни: $5f 7s 7p;$

ко второй группе относятся:

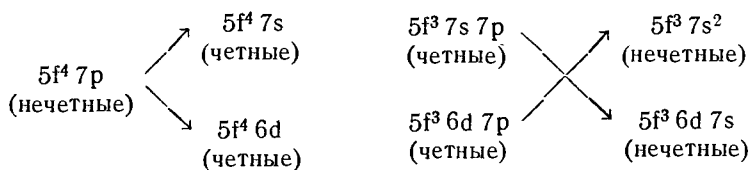
низкие четные уровни: $6d 7s^2, 6d^3;$
 высокие нечетные уровни: $7s^2 7p, 6d 7s 7p, 6d^2 7p.$

Наиболее интенсивные линии Th II возникают при переходах: $6d^2(^3F) 7p^4(DFG)^\circ \rightarrow 6d^2(^3F) 7s^4F$. Связь близка к $[j, j]$ -связи.

Спектр нейтрального тория (Th I) остается мало изученным. Установлено лишь нормальное состояние $6d^2 7s^2 ^3F$, которое, как видно, не содержит f-электронов.

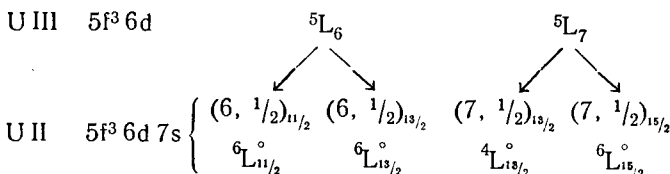
Уран ($Z = 92$). В спектре урана сфотографировано и промерено большое число линий, отнесенных по характеру их возбуждения UI и U II [66]. Н. П. Пенкин и С. Э. Фриш, а также Л. Барей наблюдали с помощью высокотемпературной вакуумной печи спектры испускания и поглощения UI [104, 105]. Линии UI не наблюдаются в области спектра короче 2900 \AA , откуда можно заключить, что потенциал ионизации UI примерно равен $4v$.

В спектре U II систематизировано около 750 линий, которые охватываются двумя системами переходов [$1^{16}-1^{18}$].



Нормальным термом U II является $5f^3 7s^2 4I_{9/2}^\circ$. Лишь на 289 см^{-1} выше него лежит терм $5f^3 6d 7s 6L_{11/2}^\circ$. Глубокие нечетные термы соответствуют также электронной конфигурации $5f^3 6d^2$. Наблюденно лишь очень небольшое число термов из числа возможных для той или другой конфигурации, даже из числа термов, которые должны соответствовать данному мультиплету. Так, из квартетного $5f^3 7s^2 4I^\circ$ -терма установлено из четырех возможных лишь два: $4I_{9/2}^\circ$ и $4I_{11/2}^\circ$; первый из них является нормальным, а второй лежит на 4421 см^{-1} выше него. Из шести $6L^\circ$ - и четырех $4L^\circ$ -термов, соответствующих конфигурации $5f^3 6d 7s$, установлено лишь три секстетных терма $6L_{11/2}^\circ$, $6L_{13/2}^\circ$ и $6L_{15/2}^\circ$ и один квартетный $4L_{15/2}^\circ$ и т. д. Тип связи сильно отличается от $[L, S]$ -связи и приближается к $[j, j]$ -типу, так что принятое обозначение термов большими латинскими буквами имеет лишь условный смысл. Ниже приведена схема возникновения четырех указанных $6L_{11/2}^\circ$, $6L_{13/2}^\circ$, $6L_{15/2}^\circ$ и $4L_{15/2}^\circ$ -термов из состоя-

ний $5L_6^\circ$ и $5L_7^\circ$ иона U III в результате прибавления к электронной конфигурации $5f^3 6d$ одного $7s$ -электрона:



Здесь термы обозначены с помощью символа $(J', j)_J$ и обычного серийного символа. Как видно, при сложении моментов J' и j получаются

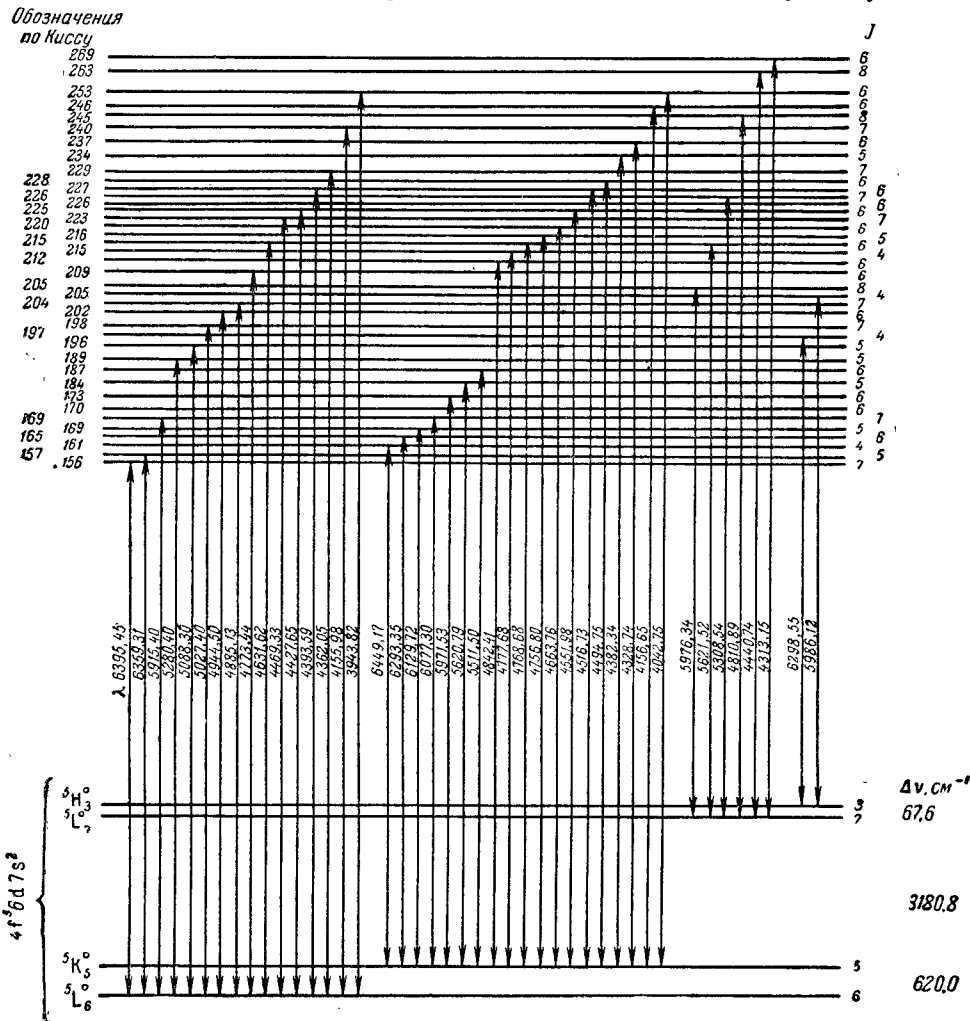


Рис. 164. Схема переходов, соответствующая линиям поглощения урана, U I.

четыре различных состояния с $J = 11/2, 13/2, 13/2$ и $15/2$, которым и могут быть приведены в соответствие термы $6L_{11/2}^\circ, 6L_{13/2}^\circ, 4L_{13/2}^\circ$ и $6L_{15/2}^\circ$. Тип связи,

близкий к $[j, j]$ -связи, проверен по типу зеемановского расщепления линий (§ 67).

В спектре U I Киссом [109] найдено 18 глубоких нечетных термов:

$$5f^3 6d 7s^2 \quad {}^5L_6^\circ, {}^5L_7^\circ, {}^5K_5^\circ, {}^5K_6^\circ, {}^5I_4^\circ, {}^5H_3^\circ, {}^5H_4^\circ;$$

$$5f^3 6d^2 7s \quad {}^7M_6^\circ, {}^7M_7^\circ, {}^7K_5^\circ, {}^7K_6^\circ.$$

Характер их установлен по эффекту Зеемана, причем тип связи опять надо считать более близким к $[j, j]$ -типу. Высокие четные термы относятся к электронным конфигурациям $5f^3 6d 7s 7p$, $5f^3 7s^2 7p$ и $5f^3 6d^2 7p$. У линий, наблюдаемых Н. П. Пенкиным и С. Э. Фришем в поглощении, нижними являются термы, соответствующие конфигурации $5f^3 6d 7s^2$, главным образом, термы ${}^5L_6^\circ$ и ${}^5K_5^\circ$ (рис. 164). Все линии, наблюдаемые в поглощении, наблюдаются и в испускании при тепловом возбуждении при $T \approx 3000^\circ\text{C}$.

В спектре U I можно ожидать вторую группу переходов между высокими нечетными и низкими четными термами:

$$\begin{array}{ll} 5f^4 7s 7p \rightarrow 5f^4 7s^2 & 5f^4 6d 7p \rightarrow 5f^4 6d 7s \\ \text{(нечетные)} \quad \text{(четные)} & \text{(нечетные)} \quad \text{(четные)} \end{array}$$

Сравнение спектров Th II с Ce II и U II с Nd II показывает, что у актиноидов f -электроны связаны слабее, чем у соответствующих им лантанидов; так, для Ce II основными электронными конфигурациями являются $4f 6s^2$, $4f 5d 6s$, $4f 5d^2$, в то время как у Th II — $6d 7s^2$, $6d^2 7s$, $6d^3$; также у Nd II основные конфигурации $4f^4 6s$ и $4f^4 5d$, а у U II — $5f^3 7s^2$, $5f^3 6d 7s$ и $5f^3 6d^2$.

Спектры трансураниевых элементов пока остаются изученными слабо. Измерены длины волн большого числа линий у Pu и Am [110–116]. На многих линиях наблюдается изотопический сдвиг (см. § 95). Линии частично сопоставлены нейтральным атомом и ионом в определенных состояниях ионизации. Также частично разобраны спектры Am II и Am I [76, 77]. Нормальным термом Am II является $5f^7 7s {}^9S_4^\circ$; на 2598 см^{-1} выше него лежит септетный ${}^7S_3^\circ$. Установлены переходы на них с более высоких термов, соответствующих конфигурации $5f^7 6d$. Нормальным термом Am I является $5f^7 7s^2 {}^8S_{7/2}^\circ$; найдены возбужденные термы $5f^7 7s 8s {}^{10}S_{9/2}^\circ$, ${}^8S_{7/2}^\circ$ и ${}^6S_{5/2}^\circ$ и термы, соответствующие электронным конфигурациям $5f^7 7s 6d$, $5f^7 7s 7d$ и $5f^7 7s 7p$. Ионизационный потенциал равен 6,0 в. Спектры Am II и Am I аналогичны спектрам Eu II и Eu I.

§ 59. Общие закономерности в спектрах в связи с положением элементов в периодической системе

Сравнение спектров элементов можно производить двумя способами: либо сравнивая их у нейтральных атомов, либо у атомов и сходных с ними ионов. В первом случае элементы можно объединять в группы по признаку их принадлежности к одному столбцу или к одному периоду таблицы Менделеева. Во втором случае сравнивают атомы и ионы, образующие изоэлектронные ряды и, следовательно, занимающие в таблице Менделеева места по порядку их зарядовых номеров Z . Сравнение спектров по всем этим признакам нами уже проводилось в предыдущих параграфах; здесь мы лишь обобщим отмеченные закономерности, иллюстрируя их материалом, относящимся ко всем периодам и столбцам периодической системы Менделеева.

Сравнение спектров изоэлектронных рядов основывается на следующих двух положениях.

1. Величины спектральных термов T могут быть представлены в виде:

$$T = \frac{R}{n^2} (Z - a)^2, \quad (1)$$

где поправка a приблизительно постоянна.

2. Ширина спектральных мультиплетов $\Delta\nu$ удовлетворяет соотношению

$$\Delta\nu \approx \frac{(Z - a')^4}{n^{*3}}, \quad (2)$$

где поправка a' также приблизительно постоянна. Из сказанного ранее (§ 10) и из соотношения (1) следует, что частоты ν линий, возникающих при переходах между уровнями с одинаковыми главными квантовыми числами n , равны:

$$\nu = \frac{2R}{n^2} (a_2 - a_1) Z - \frac{R}{n^2} (a_2^2 - a_1^2). \quad (3)$$

Так как для изоэлектронного ряда поправки a_1 и a_2 остаются приблизительно постоянными, то частоты ν растут линейно с зарядовым номером Z .

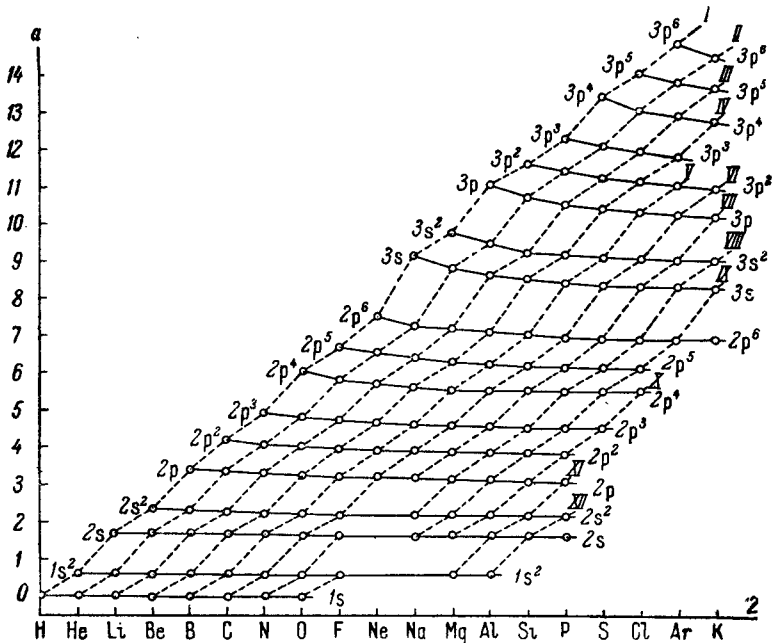


Рис. 165. Поправка a для группы элементов от H ($Z=1$) до K ($Z=19$).

Наконец, напомним, что ионизационные потенциалы V_i атомов и ионов, принадлежащих к одному изоэлектронному ряду, удовлетворяют соотношению (см. § 10):

$$\sqrt{V_i} = \sqrt{\frac{R}{e}} \cdot \frac{1}{n} (Z - a). \quad (4)$$

Эта закономерность была иллюстрирована рис. 29 для значений Z от 3 до 26. На рис. 165 приведены поправки a , вычисленные по формуле (4),

для группы элементов от $Z = 1$ до $Z = 19$. Значения, относящиеся к изоэлектронным рядам, соединены сплошными линиями, а относящиеся к нейтральным атомам и ионам с одинаковыми степенями ионизации — пунктиром. Как видно, постоянно поправку a для изоэлектронных рядов выполняется довольно

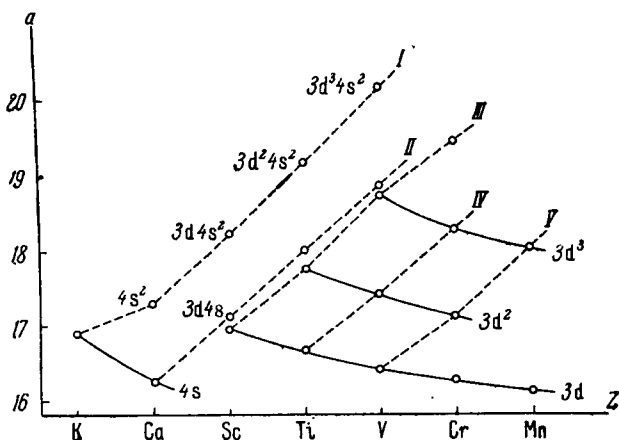


Рис. 166. Поправка a для группы элементов с достраиваемой d -оболочкой.

хорошо. На рис. 166 приведены поправки a , также вычисленные по формуле (4), для группы элементов с достраиваемой d -оболочкой. Здесь, как мы видели в § 53, непрерывное заполнение d -оболочки начинается лишь с двукратно-ионизованных ионов. В соответствии с этим и поправки a можно сравнивать лишь для рядов ионов, начиная с двукратной ионизации. На рис. 166 поправки a для группы таких ионов соединены сплошными линиями. Полный перечень значений ионизационных потенциалов нейтральных атомов и ионов при различных степенях ионизации приведен в табл. III Приложения.

Линейная зависимость частот линий, возникающих при переходах между уровнями с одинаковыми n , от зарядового номера Z была нами показана для ряда случаев (см., например, рис. 25 для изоэлектронного ряда LiI , BeII , BIII , ...). На рис. 167 та же закономерность приведена для переходов между наиболее глубокими P - и S -состояниями для изоэлектронных рядов, начинающихся с LiI , NaI , KI , RbI и CsI .

В случае, когда линии возникают при переходе между уровнями с различными главными квантовыми числами n , для изоэлектронного ряда должна

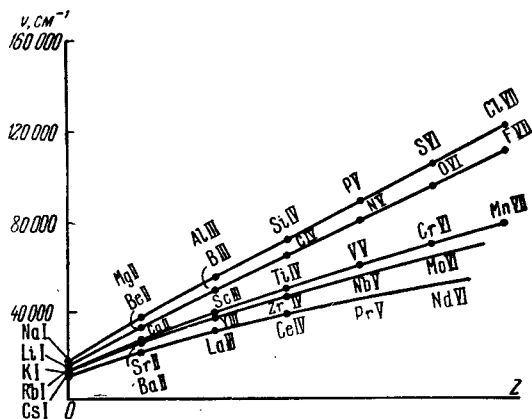


Рис. 167 Зависимость ν от Z для $nP \rightarrow nS$ -переходов для атомов и ионов с одним валентным электроном.

получиться квадратичная зависимость ν от Z . В самом деле, из формулы (1) имеем:

$$\nu = \frac{R(Z - a_1)^2}{n_1^2} - \frac{R(Z - a_2)^2}{n_2^2} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2 + AZ + B, \quad (5)$$

где A и B должны оставаться приблизительно постоянными для линий изоэлектронного ряда, соответствующих данному переходу $n_2 \rightarrow n_1$.

Первый член в формуле (5):

$$R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2 = \nu_B,$$

где ν_B — частота балмеровых линий водородоподобных ионов (H I, He II, Li III, ...), возникающих при переходах $n_2 \rightarrow n_1$. Это позволяет переписать формулу (5) в виде:

$$\nu - \nu_B = AZ + B. \quad (6)$$

Таким образом, разность между частотами аналогичных линий данного изоэлектронного ряда и частотами соответственных линий водородоподобного ряда является линейной функцией от атомного номера Z независимо от того,

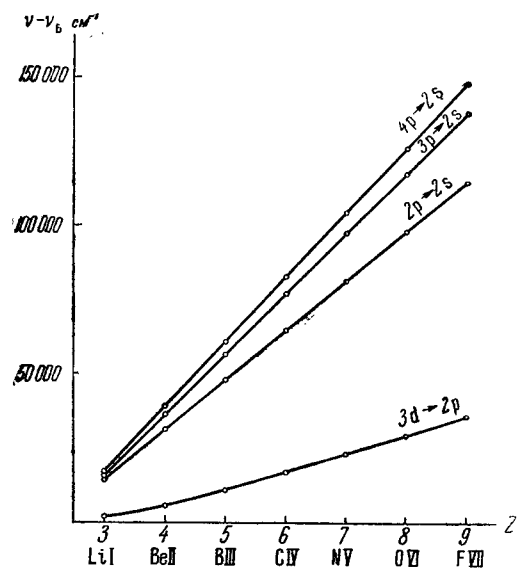


Рис. 168. Зависимость $\nu - \nu_B$ от Z для изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ...

исходит ли переход между уровнями с одинаковыми или разными главными квантовыми числами n . Эта закономерность, являющаяся обобщением соотношения (3), весьма облегчает разбор спектров высоко ионизованных ионов. На рис. 168 приведены зависимости разности частот $\nu - \nu_B$ от Z для линий, возникающих при переходах $2p \rightarrow 2s$, $3p \rightarrow 2s$, $3d \rightarrow 2p$ и $4p \rightarrow 2s$ для изоэлектронного ряда Li I, Be II, B III, ... Как видно, для всех переходов получаются линейные зависимости. Они хорошо выполняются не только для данных изоэлектронных рядов с одним валентным электроном, но и для рядов со сложными электронными оболочками.

Вытекающая из соотношения (1) линейная зависимость \sqrt{T} от зарядового номера Z (закон Мозеля) позволяет весьма наглядно иллюстрировать закономерные сдвиги уровней в изоэлектронных рядах. Такая иллюстрация, предложенная Уайтом [117–119], приведена на рис. 169 для группы уровней изоэлектронных рядов. От обычных графиков Мозеля (см., например, рис. 107) графики Уайта отличаются тем, что возрастающие значения \sqrt{T} откладываются не в положительном, а в отрицательном направлении оси абсцисс. При этом получается привычное более низкое расположение глубоких энергетических уровней.

Закономерное изменение ширины мультиплетов в изоэлектронных рядах с увеличением зарядового номера Z (см. формулу (2)) показано на рис. 170.

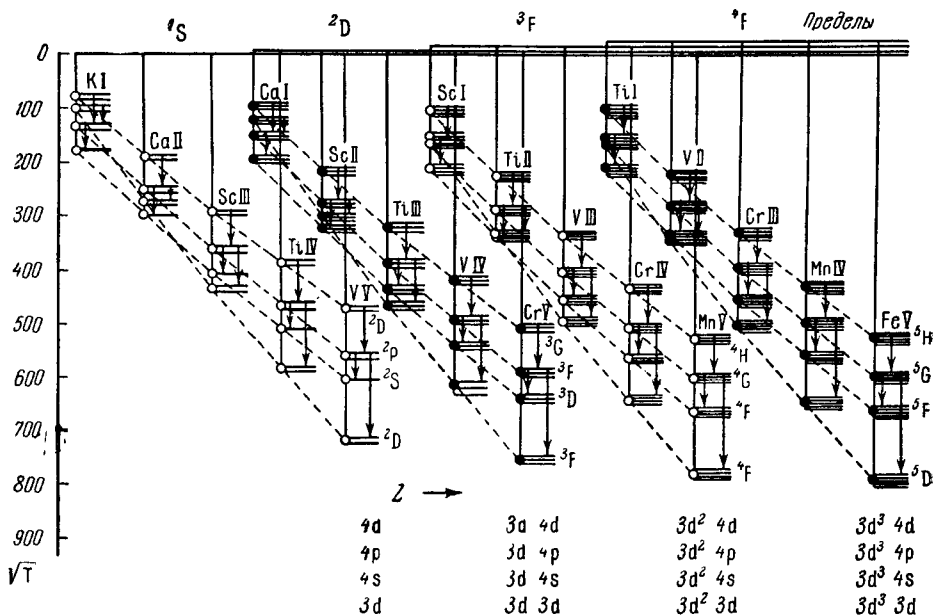


Рис. 169. Относительное расположение основных уровней для KI, Ca I, Sc I, Ti I и сходных с ними ионов.

Сравнение спектров нейтральных атомов или ионов, принадлежащих к одному столбцу таблицы Менделеева, было дано в § 50—55. В тех же параграфах рассматривалось изменение спектров атомов по мере продвижения вдоль периодов таблицы Менделеева. Рассмотрение пунктирных линий на рис. 165 показывает, как меняется поправка a по мере заполнения электронной оболочки в трех первых периодах менделеевской таблицы. Начало заполнения каждой новой оболочки ($2s$, $2p$, $3s$, $3p$) проявляется в значительном изменении поправки a (см., например, переход от Ne I к Na I). При заполнении же каждой данной оболочки (например, $2p$ или $3p$) это изменение при переходе от элемента к элементу меньше.

Закономерное изменение характера спектра наблюдается и при заполнении d -оболочек. Это наглядно иллюстрируется рис. 171 и 172, где приведены частоты линий, соответствующих переходам между аналогичными уровнями атомов и ионов, относящихся к 4-му и 5-му периодам таблицы

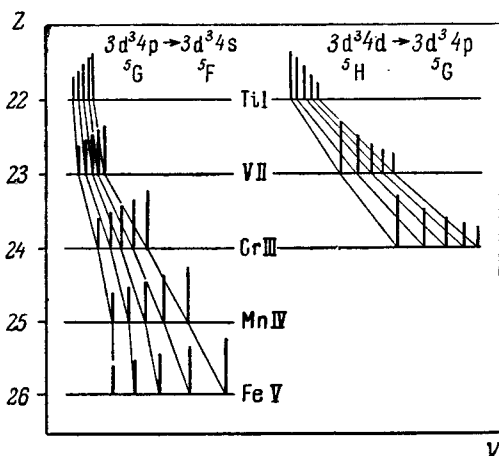


Рис. 170. Изменение ширины мультиплетных расщеплений для изоэлектронного ряда Ti I, V II, Cr III, ...

Менделеева, в которых соответственно происходит заполнение 3d- и 4d-оболочек. Частоты линий атомов и ионов, образующих изоэлектронные ряды,

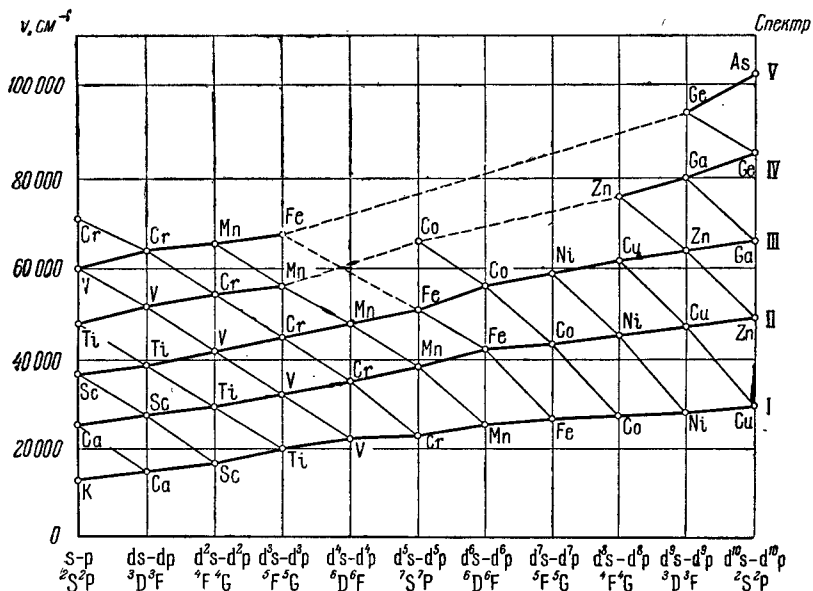


Рис. 171. Частоты линий элементов с достраивающейся 3d-оболочкой.

расположены по одной вертикали, например, на рис. 171 на крайней левой вертикальной линии расположены точки, соответствующие частотам $\nu = 4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$ изоэлектронного ряда от KI до CrVI. Частоты спек-

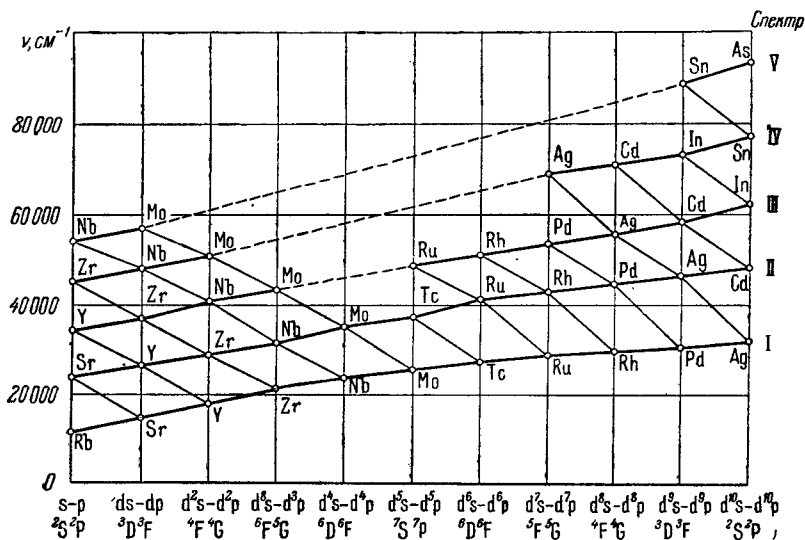


Рис. 172. Частоты линий элементов с достраивающейся 4d-оболочкой.

тральных линий, принадлежащих последующему ряду нейтральных атомов (например, KI, CaI, ScI, ...) или ионов с одинаковыми степенями ионизации (например, CaII, ScII, TiII, ...) объединены сплошными жирными линиями.

Так же построен рис. 172. Оба рисунка наглядно показывают закономерное изменение частот спектральных линий по мере заполнения d -оболочек.

Из табл. 58, где элементы расположены по периодам системы Менделеева (причем у химического знака каждого элемента указан символ его нормального терма), ясно видно изменение четности и нечетности термов при продвижении вдоль каждой строки и сходство термов атомов, стоящих в одинаковых столбцах периодической системы.

§ 60. Рентгеновы спектры

Как отмечалось в предисловии, разбор рентгеновых спектров не входит в задачу настоящей книги. Тем не менее ниже дается краткое изложение основных свойств рентгеновых спектров, так как их близкая связь с оптическими спектрами помогла установить характер расположения электронов в электронных оболочках атомов. Общая схема распределения электронов в атомах впервые в общих чертах была указана Бором именно на основании рентгеноскопического материала, собранного в то время преимущественно Костером.

В § 10 мы указывали, что рентгеновы спектры возникают, когда с какой-либо внутренней оболочки атома внешним воздействием вырывается один из электронов и его место замещается другим более внешним электроном. Общая векторная схема позволяет непосредственно найти, сколько различных энергетических состояний возникает при вырывании одного из электронов замкнутой оболочки. Замкнутая оболочка характеризуется равенством нулю результирующих моментов \mathcal{P}_L , \mathcal{P}_S , \mathcal{P}_J . Если из нее удалить один из электронов, то оставшаяся электронная конфигурация будет характеризоваться моментами, которые по своим численным значениям совпадают с моментами P_L , P_S , P_J удаленного электрона; только в этом случае до удаления электрона все результирующие моменты могли равняться нулю. Так как схема уровней, относящихся к одному электрону, соответствует дублетным термам, то, следовательно, схема рентгеновых уровней должна соответствовать схеме оптических дублетов.

В самом деле, оба электрона одноквантовой оболочки являются $1s$ -электронами, для каждого из которых $s_i = 1/2$, $l_i = 0$, $j_i = 1/2$; какой бы из этих двух электронов ни был удален из оболочки, оставшаяся ее часть будет характеризоваться квантовыми числами $S = 1/2$, $L = 0$, $J = 1/2$ или символом ${}^2S_{1/2}$. Это как раз согласуется с тем, что в рентгенокопии существует лишь один одноквантовый уровень K , причем он соответствует оптическому уровню ${}^2S_{1/2}$.

Двухквантовая оболочка состоит из двух $2s$ -электронов и шести $2p$ -электронов, два из которых имеют $j_i = \frac{1}{2}$, а четыре $j_i = \frac{3}{2}$. Если из двухквантовой оболочки вырывается один из $2s$ -электронов, то возникает состояние ${}^2S_{1/2}$, если вырывается один из электронов $2p_{1/2}$, то — состояние ${}^2P_{1/2}$ ($S = 1/2$, $L = 1$, $J = 1/2$), а если один из электронов $2p_{3/2}$, то — ${}^2P_{3/2}$ ($S = 1/2$, $L = 1$, $J = 3/2$). Следовательно, здесь возможны три различных состояния, что соответствует установленному в рентгенокопии наличию трех L -уровней.

Совершенно аналогично мы приходим к заключению, что при вырывании какого-либо электрона с трехквантовой оболочки возникает одно из пяти состояний: ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$, а при вырывании одного из электронов с четырехквантовой оболочки — одно из семи состояний: ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$, ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$. Все это находится в полном согласии с уста-

новленными в рентгеноскопии фактами, что M -уровни тяжелых элементов имеют пять значений, а N -уровни — семь. Сопоставление символов спектроскопических и рентгеновых термов дано в схеме 40.

Схема 40

Сопоставление рентгеновых и оптических термов

Квантовые числа	n	1		2		3			4								
	L	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3						
J	$1/2$	$1/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$							
Термы	рентгеновые	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}
	оптические	$2S_{1/2}$	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$2D_{3/2}$	$2D_{5/2}$	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$2D_{3/2}$	$2D_{5/2}$	$2F_{5/2}$	$2F_{7/2}$

Следует, однако, отметить, что смысл оптических и рентгеновых спектральных термов различен. В оптической спектроскопии, например, символом $ns^2S_{1/2}$ обозначаются определенное состояние атома и соответствующая ему энергия, причем последняя для нормального состояния имеет наименьшее алгебраическое значение или самый глубокий уровень. Значение энергии,

соответствующее удалению электрона за пределы атома (предел, к которому стремятся термы), условно полагается равным нулю. В рентгеноскопии же символ K означает состояние атома, из которого удален один из $1s$ -электронов, в то время как все остальные находятся на своих прежних местах. Также символ L_{II} означает состояние атома, из которого удален один из электронов $2p_{1/2}$ и т. д.

Таким образом, рентгеновые уровни имеют тот же смысл, что пределы, относящиеся к различным состояниям иона, на схемах оптических уровней. Отсюда вытекает, что K -уровень следует изображать самым верхним уровнем, L — более глубоким и т. д., так что схемы рентгеновых уровней имеют вид перевернутых схем оптических уровней (рис. 173). Однако поскольку для разбора спектров имеет значение лишь относительное расположение уровней, рентгеновым схемам можно придавать тот же вид, что и оптическим, а именно K -состоянию сопоставлять наиболее глубокий уровень и т. д.

Дозволенные переходы определяются теми же правилами отбора, что и в оптической спектроскопии:

$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{кроме } J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0).$$

Рис. 173. Схема рентгеновых термов.

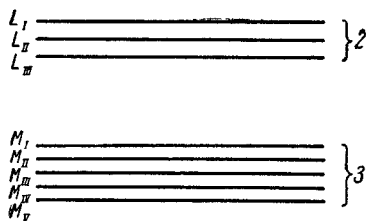


Схема уровней совместно с правилами отбора позволяет разобраться в строении рентгеновых спектров, которое для всех элементов оказывается сходным, так как все элементы имеют сходные внутренние электронные оболочки. По мере возрастания зарядового номера Z спектры лишь закономерно смещаются в область все более и более коротких длин волн.

Усложнение рентгеновых спектров тяжелых элементов, по сравнению с легкими, обуславливается лишь появлением более высоких уровней. Так, M -уровни ($n=3$) появляются впервые у натрия и достигают своего завер-

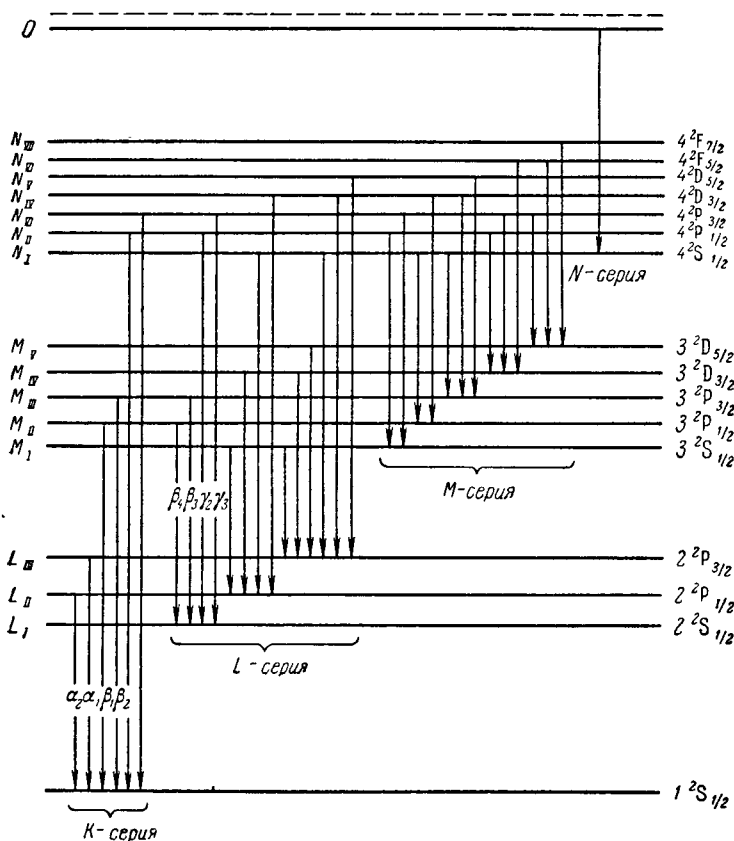


Рис. 174. Схема переходов, соответствующих возникновению рентгеновых линий.

шения у аргона; N -уровни ($n=4$) начинаются с калия и достигают полного завершения лишь у редких земель (заполнение $4f$ -оболочки) и т. д.

Как было указано в § 10, серия линий, возникающих при переходах на K -уровень, называется K -серией, при переходах на L -уровни — L -серией и т. д. При этом в рентгеноскопии принято обозначать отдельные линии греческими буквами $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. В дальнейшем появились также индексы: так, например, линия, возникающая при переходе $L_{II} \rightarrow K$ (в спектроскопических обозначениях $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$), обозначается символом $K_{\alpha 2}$. Общая схема возникновения рентгеновых линий представлена на рис. 174, где в соответствии с принятым в оптике порядком обозначения уровней K -уровень изображен наиболее глубоким.

Энергия рентгеновых уровней в первом приближении представляется формулой:

$$W = -\frac{RhcZ_{eff}^2}{n^2}, \quad (1)$$

где Z_{eff} полагается равным

$$Z_{eff} = (Z - a).$$

В § 10 указывалось также, что для K - и L -термов значения поправки экранирования a остаются приблизительно постоянными, и значения $\sqrt{\nu/R}$

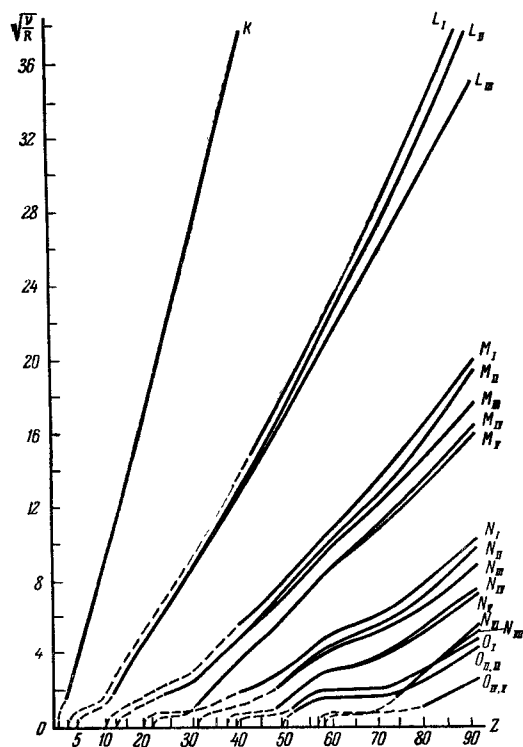


Рис. 175. Зависимость $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ от Z для рентгеновых уровней в области $Z = 5-90$.

ной функцией от Z вида $AZ + B$. Если бы рентгеновые термы строго следовали закону Мозеля, то эта разность представлялась бы прямой. Однако из рис. 177 видно, что для L -уровней она дает резкие изломы при $Z = 19$ (K), $Z = 21$ (Sc) и $Z = 29$ (Cu), что непосредственно указывает на начало заполнения четырехквантовой оболочки и на начало и конец заполнения электронами уровней $3d$. Такие же резкие изломы при $Z = 29$ получаются для M -уровней. K -уровни (рис. 178) дают хотя и менее резкие, но все же вполне ясно выраженные изломы при $Z = 19$, 21 и 29.

Разность энергий уровней $L_{II} - L_{III}$, $M_{II} - M_{III}$ и т. д. имеет совершенно то же происхождение, что и разности между оптическими уровнями

ростут линейно с атомным номером (см. рис. 28). При этом для K -уровней $a \approx 1$, а для L -уровней $a \approx 8$.

Более точные наблюдения указывают на некоторые отступления от простой линейной зависимости, что объясняется влиянием внешних электронов. Эти отступления, весьма незначительные для K - и L -термов, становятся более заметными при переходе к более внешним оболочкам M , N , O . Линии, изображающие на графиках Мозеля зависимость $\sqrt{\nu/R}$ от Z , дают в определенных местах характерные изломы (рис. 175 и 176), имеющие непосредственную связь с существованием достаивающихся оболочек. Так, изломы, заметные для M - и явно выраженные для N -уровней около атомного номера $Z = 58$, указывают на начало заполнения оболочки $4f$.

Изломы могут быть замечены и на K - и L -уровнях. Графически они выявляются значительно резче, если вдоль оси ординат отложить не сами значения $\sqrt{\nu/R}$, а разности между $\sqrt{\nu/R}$ и соответствующим образом подобранной линей-

$2P_{1/2} - 2P_{3/2}$, $2D_{3/2} - 2D_{5/2}$ и т. д., и следовательно, выражается той же формулой (3) § 30:

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 (Z - a')^4}{n^3 l (l + 1)}. \quad (2)$$

Таким образом, для данной пары уровней величина $\Delta\nu$ растет пропорционально четвертой степени эффективного заряда.

При больших атомных номерах Z , когда величина a' становится малой по сравнению с Z , можно положить, что разность $\Delta\nu$ пропорциональна Z^4 .

$\sqrt{\Delta\nu}$ пропорционален Z^2 . Это соотношение, давно установленное в области рентгенооскопии, носит название *закона регулярных дублетов*. На графиках Мозеля он проявляется в том, что прямые, соответствующие, например, уровням L_{II} и L_{III} , идут под некоторым углом друг к другу, так что разности между ними увеличиваются с возрастанием зарядового номера.

Что касается разностей $L_I - L_{II}$, $M_I - M_{II}$, $M_{III} - M_{IV}$, $N_I - N_{II}$, $N_{III} - N_{IV}$, $N_V - N_{VI}$ и т. д., то они аналогичны разностям оптических термов $2S_{1/2} - 2P_{1/2}$, $2P_{3/2} - 2D_{3/2}$ и т. д., которые могут быть представлены формулой:

$$\Delta\nu = \frac{R(Z - a_1)^2}{n^2} - \frac{R(Z - a_2)^2}{n^2},$$

откуда следует, что в этих последних случаях величина $\Delta\nu$ является линейной функцией от зарядовых номеров Z . Извлекая корни квадратные из $\frac{R}{n^2}(Z - a_1)^2$ и $\frac{R}{n^2}(Z - a_2)^2$ и составляя их разности, получим:

$$\sqrt{\nu_1} - \sqrt{\nu_2} = \frac{\sqrt{R}}{n} (a_2 - a_1),$$

т. е. приходим к другой формулировке указанной закономерности, а именно, что разность корней квадратных из рентгеновых термов L_I , L_{II} , (или M_I , M_{II} и т. д.), не зависит от зарядового номера Z ; на графиках Мозеля это сказывается, например, в том, что линии, соответствующие термам L_I и L_{II} , идут параллельно друг другу. Эта закономерность, хорошо выполняемая в области рентгеновых спектров, носит название *закона иррегулярных дублетов, или дублетов экранирования*, так как величина a как бы указывает на степень экранирования поля ядра остальными электронами.

Сходство между рентгеновыми регулярными и иррегулярными дублетами и оптическими дублетами и разностями оптических термов $2S$ и $2P$, $2P$ и $2D$ и т. д. было впервые установлено экспериментальным путем Миллиkenом

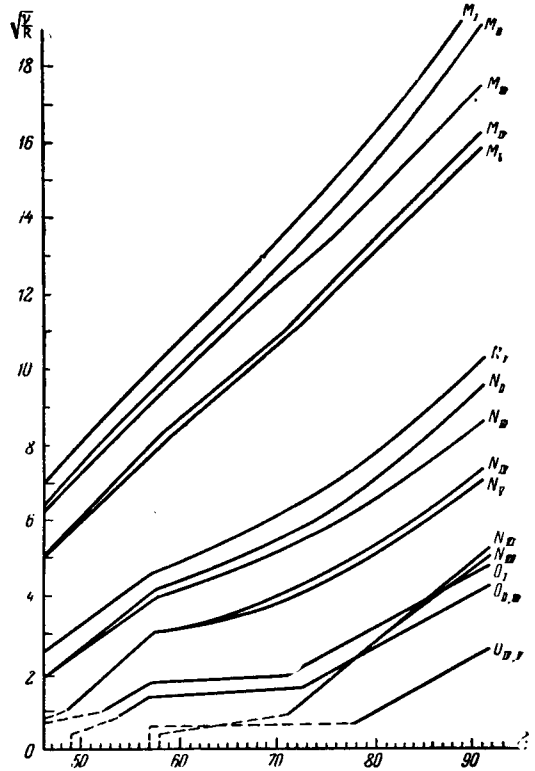


Рис. 176. Зависимость $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ от Z для рентгеновых уровней в области $Z = 50-90$.

и Боуэном. Однако этот экспериментальный факт казался совершенно непонятным с точки зрения первоначальной теории Бора и Зоммерфельда. Лишь общая спектральная систематика, базирующаяся на гипотезе об электронном спине, выяснила общность физических причин, обуславливающих возникновение оптических и рентгеновых дублетов, и тем самым устранила всякого рода затруднения.

Разбираемая схема рентгеновых уровней предполагает, что электрон вырывается из замкнутой электронной оболочки и что влияние других оболочек мало. В действительности, известен случай, где сказывается роль более глубокой незамкнутой оболочки; это — группа редких земель (элементов от $Z = 58$ до $Z = 71$) с достраиваемой оболочкой $4f$. Уровни N_{VI} и N_{VII} , возникающие в этом случае при вырывании одного электрона из незамкнутой оболочки $4f$, теряют сходство с дублетными уровнями оптических

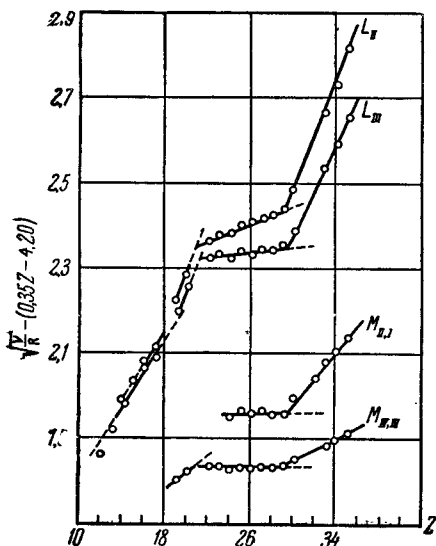


Рис. 177. Излом на кривых для L - и M -уровней.

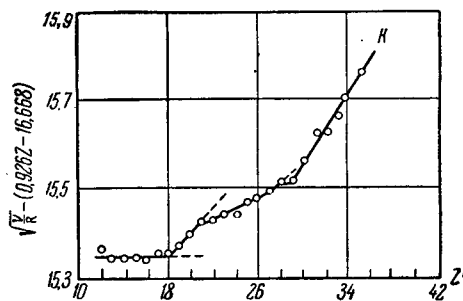


Рис. 178. Излом на кривых K -уровней.

спектров. Соответствующие этому осложнения в структуре рентгеновых спектров редких земель были обнаружены Костером, Дрювстейном и Вандер-Тюком [120, 121].

Наряду с рентгеновыми линиями, охватываемыми разобранной схемой уровней, иногда наблюдаются еще лишние линии, получившие название „недиаграммных“ линий, или спутников. Вентцель, предположивший, что эти линии появляются при одновременном вырывании из атома двух электронов [80], назвал их поэтому „искровыми“. Однако не все недиаграммные линии могут быть объяснены как искровые. В большинстве случаев вырывание из атома двух электронов должно происходить как единый акт, так как последовательное вырывание из одного и того же атома двух электронов, один за другим, мало вероятно. Но для одновременного вырывания двух электронов с какого-либо уровня необходима энергия примерно в два раза большая, чем для вырывания с того же уровня одного электрона. Поэтому искровые линии должны появляться при более высоких возбуждающих потенциалах, чем обычные линии. Наблюдения же показывают, что недиаграммные линии могут появляться и при потенциалах возбуждения, превышающих не более чем на 2% потенциалы возбуждения обычных линий. По Ричмайеру [122], недиаграммные линии испускаются в результате одновременного перехода двух электронов, причем один переход происходит между внутренними уровнями, а другой — между внешними. С этой

точки зрения недиаграммные линии должны встречаться как спутники (сателлиты) обычных линий рентгенова спектра.

Валасек [123] предположил, что некоторые коротковолновые сателлиты, длины волн которых короче края поглощения, возникают при переходе электронов с оптических уровней атома на один из его внутренних уровней. Так как у свободного атома нормально валентный электрон находится на самом глубоком уровне, то по гипотезе Валасека требуется предварительное возбуждение валентного электрона. С этой точки зрения сателлиты носят „полуоптический“ характер.

Для объяснения механизма возбуждения искровых рентгеновых линий привлекается к рассмотрению и так называемое явление *Оже*. Однако мы не будем останавливаться на этом вопросе, изложение которого можно найти в монографиях, специально посвященных рентгеновым лучам [124].

При разборе рентгеновых спектров следует иметь в виду, что рентгеново излучение наблюдается, как правило, не от свободных атомов, а от твердых тел. Это обстоятельство проявляется, главным образом, в области так называемых мягких рентгеновых лучей, т. е. лучей с большой длиной волны, испускаемых легкими элементами. Применение в рентгеноскопии вакуум-спектрографов с дифракционными решетками с косым углом падения позволило в этой области продвинуться до сотен ангстрем, т. е. до области оптических спектров. Мы видели, что спектры ионов, сходных с водородом, наблюдаемы вплоть до O_{VIII} . Резонансные линии этих ионов в известном смысле аналогичны K -линиям рентгеновых спектров, так как возникают при переходе между двух- и одноквантовыми уровнями. Однако они определенным образом отличаются от действительных рентгеновых K -линий. В самом деле, механизм возникновения рентгеновых K -линий следует представлять себе следующим образом: из атома данного элемента, входящего в состав твердого антикатада, ударом внешнего электрона вырывается один из одноквантовых электронов, в то время как остальные электроны остаются на своих местах. При замещении этого электрона одним из внешних испускается K -линия. Таким образом, не только двухквантовая оболочка оказывается

Т а б л и ц а 76

Сравнение частот оптических переходов с частотами K -линий

Z	Элементы	$\lambda, \text{Å}$		K -линия, Å
		$1s^2S - 2p^2P$	$1s^2^1S - 1s 2p^1P$	
4	Be	75,94	100,25	115,7
5	B	48,48	60,31	67,71
6	C	33,74	40,28	44,54

заполненной несколькими электронами, но и на одноквантовой оболочке имеется второй электрон. Отсюда K -линии легких элементов можно также сравнивать с резонансными линиями ионов, сходных с гелием. В табл. 76, соответственно в 3-м и 4-м столбцах, приведены значения длин волн резонансных линий ионов, сходных с водородом ($Be IV$, $B V$, $C VI$) и с гелием ($Be III$, $B IV$, $C V$), а в последнем столбце — линий тех же элементов по измерениям Зедермана [125].

Характерной особенностью рентгеновых K -линий легких элементов является не только сдвиг в сторону больших длин волн по сравнению с аналогичными оптическими линиями, но и их чрезвычайная размытость. Она объясняется тем, что двухквантовая оболочка этих элементов является наиболее внешней и, следовательно, при вхождении атома в состав твердого тела возмущается тем внутренним полем, которое существует внутри кристалла. По квантовой теории кристаллических решеток каждый резкий в сво-

бодном атоме энергетический уровень заменяется непрерывной полосой дозволённых состояний.

Зигбан и Магнуссон, исследовавшие линию K_α углерода, испускающуюся графитом, алмазом, а также различными соединениями углерода (карбиды и карбонаты), установили, что эта линия распадается на ряд близких линий [126].

Тот факт, что рентгеновы лучи излучаются обычно не свободными атомами, а твердыми телами сказывается и в появлении тех или других рентгеновых линий при возрастании зарядового номера Z . Например, 2р-электроны у свободных атомов впервые появляются в нормальном состоянии у бора ($Z=5$). Отсюда и линия K_α должна была бы впервые наблюдаться у данного элемента. На самом деле в рентгеновых спектрах твердых тел линия K_α наблюдается у бериллия ($Z=4$) и даже у лития ($Z=3$), что объясняется ролью химических связей в твердом теле. В результате этих связей внешние электроны атомов возбуждаются и могут с возбужденных уровней переходить на освободившееся место в K -оболочке. Таким образом, K -линии у подобных элементов носят, как и коротковолновые сателлиты, полупрозрачный характер.

§ 61. Рентгеновы и оптические спектры поглощения

Природа рентгеновых и оптических спектров испускания, как мы видели, достаточно сходна. Возникновение же рентгеновых и оптических спектров поглощения имеет существенные различия. Атомный оптический спектр поглощения возникает при переходах наиболее внешнего (валентного) электрона с нормального на возбужденные уровни. Например, при прохождении пучка света через одноатомные пары натрия поглощается свет тех частот, которые вызывают переходы с нормального уровня натрия $3s^2S_{1/2}$ на возбужденные уровни n^2P_J . Таким образом, здесь линии поглощения совпадают с линиями

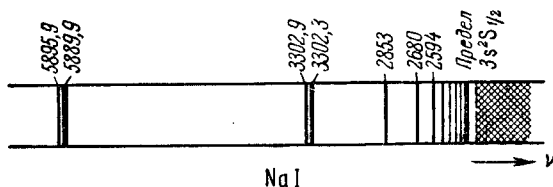


Рис. 179. Оптический спектр поглощения одноатомных паров натрия, Na I.

испускания главной серии натрия. Они образуют характерный ряд линий, сбегающихся к пределу серии, положение которого определяется численным значением термина $3s^2S_{1/2}$. Свет частоты большей, чем частота, соответствующая пределу серии, вызовет вырывание электрона за пределы атома, т. е. процесс фотоионизации. Так как скорости электрона вне атома могут иметь любое значение, то процессу фотоионизации отвечает сплошная область поглощения, лежащая за пределом серии (заштрихованная область на рис. 179). Интенсивность сплошного спектра спадает по мере удаления от предела серии. Аналогичные характерные обстоятельства сказываются и в спектрах поглощения других атомов.

Иначе обстоит дело в случае рентгеновых лучей. Испускание рентгеновых линий, как было указано в предыдущем параграфе, происходит следующим образом: место, освободившееся на одной из внутренних оболочек атома, заполняется электроном, переходящим с одной из соседних оболочек; освобождающаяся при этом энергия испускается в виде рентгенова фотона. Например, линия K_α испускается при переходе одного из электронов двухквантовой оболочки на освободившееся в результате ионизации атома место на одноквантовой оболочке. Отсюда ясно, что линия K_α вообще не

может выступать как линия поглощения, так как в нормальном атоме все места на одноквантовой, двухквантовой и других внутренних оболочках (при достаточно большом Z) заняты. То же справедливо по отношению к любой другой линии рентгенова спектра. Рентгеновское излучение вырывает электрон с какой-либо оболочки за пределы атома, т. е. производит процесс ионизации. Поэтому рентгенов спектр поглощения должен быть аналогичен сплошному поглощению в оптической области, лежащему за пределом серии. Опыт подтверждает этот вывод.

Рентгеновы спектры поглощения представляют собой ряд полос с резкими краями со стороны больших длин волн (малых частот) и размытых в сторону малых длин волн (больших частот). На рис. 180 схематически представлен ход относительного коэффициента поглощения ρ рентгеновых лучей в тяжелом элементе. Длинноволновый резкий край каждой полосы поглощения соответствует той минимальной энергии, которая необходима для вырывания электрона с данной внутренней оболочки атома. Очевидно, полос будет столько, сколько имеется рентгеновых уровней в атоме. Так, вырыванию электрона с одноквантовой оболочки соответствует одна K -полоса, так как нужна одна и та же энергия для вырывания любого из двух одноквантовых электронов $1s$. Три различных, сравнительно близко расположенных друг к другу L -полосы соответствуют вырыванию одного из электронов с двухквантовой оболочки. Из этих трех полос (L_I , L_{II} , L_{III}) полоса L_I соответствует вырыванию электрона $2s$, полоса L_{II} — электрона $2p_{1/2}$ и полоса L_{III} — электрона $2p_{3/2}$. Аналогично пять M -полос соответствуют вырыванию одного из трехквантовых электронов и т. д.

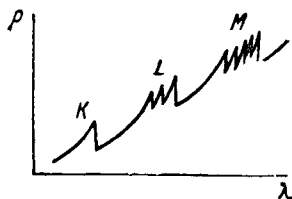


Рис. 180. Рентгенов спектр поглощения в тяжелых элементах.

Каждая из полос должна еще обладать, как это впервые отметил Коссель, тонкой структурой. В самом деле, рассмотрим поглощение рентгеновых лучей свободным атомом. Электрон, вырываемый из какой-либо внутренней оболочки, не должен обязательно выбрасываться за пределы атома, но может быть переведен с внутренней оболочки на один из внешних оптических уровней. Энергии этих внешних уровней образуют ряд сбегающихся термов, и, таким образом, длинноволновый край рентгеновой полосы поглощения должен представлять собой серию тесно расположенных сбегающихся линий поглощения, за пределом которых только начинается действительное сплошное поглощение. Эта группа линий образует тонкую структуру полосы.

Кроме того, эти линии должны быть размытыми, так как атом, у которого не хватает одного электрона на одной из внутренних оболочек и имеется лишний электрон на одном из оптических уровней, обладает малой продолжительностью жизни: путем процесса автоионизации он распадается вскоре на ион и свободный электрон.

Указанная тонкая структура полосы может наблюдаться лишь при поглощении рентгеновых лучей в газах или парах, где возможно наличие неискаженных внешних уровней. И действительно, Костер и Ван-дер-Тюк [127] наблюдали такую структуру рентгеновой полосы поглощения в газообразном аргоне. На рис. 181 приведена структура K -полосы поглощения Ag , где ясно видны два максимума, соответствующие переходам $1s \rightarrow 4p$ и $1s \rightarrow 5p$. В случае молекулярных соединений на строении края полосы сказывается связь атомов в молекуле. Теория структуры края полос рентгенова погло-

щения была в последнее время подробно разработана Э. Е. Вайнштейном и К. И. Нарбуттом [128, 129].

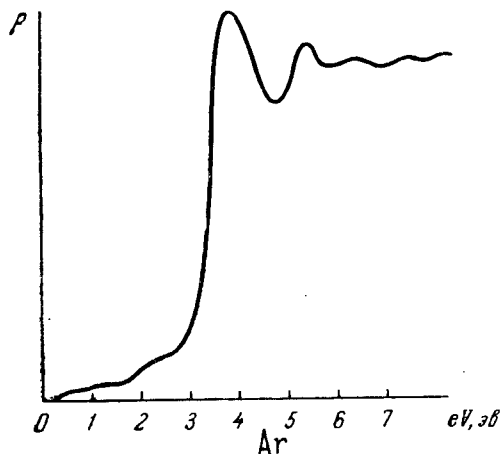
В твердом теле оптические уровни не осуществляются. Но и здесь выброшенный с одной из внутренних оболочек атома электрон может попасть в различные энергетически дозволённые зоны кристалла, что также поведет к тонкой структуре края полосы поглощения.

Тип спектров поглощения, промежуточный между рентгеновыми и оптическими, можно получить в результате перевода одного из электронов с оболочки, ближайшей после валентной, на внешние оптические уровни. Эти спектры поглощения лежат, вообще говоря, в крайней ультрафиолетовой части за пределом серий нейтрального атома. Они были впервые наблюдаемы Бейтлером [130].

Рассмотрим для примера атом ртути, два валентных электрона которого нормально располагаются в $6s$ -состояниях. Наиболее внешнюю группу пятиквантовых электронов составляют электроны $5d$; в атоме ртути их десять, и, таким образом, группа $5d$ замкнута. Обычный оптический спектр ртути (ср. рис. 43) возникает при переходе одного из электронов $6s$ на более высокие орбиты, причем остальные электроны остаются на своих местах. Символически переходы, соответствующие обычным линиям поглощения ртути, могут быть представлены в виде $5d^{10} 6s^2 \rightarrow 5d^{10} 6s n x$, где буква x соответствует одному из символов s, p, d . Переходы регулируются правилами отбора. Спектр, возникающий при этом, Бейтлер предложил обозначать символом I^a . Наряду с этим, возможно представить переход одного из электронов $5d$ на более высокий уровень, т. е. возникновение спектра поглощения, соответствующего переходам $5d^{10} 6s^2 \rightarrow 5d^9 6s^2 n x$ и т. д. Спектр, возникающий при такого рода переходах, Бейтлер предложил обозначать I^b . Схема термов, соответствующая конфигурации $5d^9 6s^2 n x$ и другим аналогичным конфигурациям, вообще говоря, должна быть сложной, так как в ее состав входит незамкнутая группа электронов; термы судят стремиться к различным пределам. Можно ожидать, кроме того, что в случае относительно высоко возбужденных термов сложение моментов будет удовлетворять не $[L, S]$ -, а $[j, j]$ -схеме.

Рис. 181. Рентгенова полоса поглощения аргона, $Ar I$.

Термы спектра I^b , как правило, лежат за пределом серии обычных термов нейтрального атома, а потому им соответствует малая продолжительность жизни из-за явления автоионизации. Это, в свою очередь, ведет к размытости линий поглощения, лежащих за пределом серии. Размытость тем больше, чем ближе к пределу серии лежит линия. Степень размытости определяется еще и характером термина системы I^b . Как было указано в § 31, симметричные состояния могут комбинировать только с симметричными и антисимметричные только с антисимметричными. Сплошная область энергетических состояний системы ион—электрон обладает тем же характером симметрии, что и ряд термов, за пределом которых лежит данная сплошная область. В случае ртути



термы $5d^9 6s^2 npP^\circ$ и $5d^9 6s^2 npD^\circ$ — нечетные, т. е. им соответствуют решения антисимметричные. Сплошная область, лежащая за пределом термов $1^a 5d^{10} 6snpP^\circ$, тоже антисимметричная, и, таким образом, распад атома ртути из состояния $1^b 5d^9 6s^2 npP^\circ$ на ион Hg^+ в состоянии $5d^{10} 6s$ и электрон, т. е. процесс автоионизации, разрешен. Благодаря этому, линии поглощения $5d^{10} 6s^2 1S_0 \rightarrow 5d^9 6s^2 npP^\circ$ размыты. Сплошная же область, лежащая за пределом термов $1^a 5d^{10} 6sndD$, симметрична, и распад атома ртути из состояния $1^b 5d^9 6s^2 npD^\circ$ на ион и электрон в первом приближении не разрешено. Оно будет осуществляться только в силу наличия возмущений. Отсюда линии поглощения $5d^{10} 6s^2 1S_0 \rightarrow 5d^9 6snpD^\circ$ более резки.

Значение термов, относящихся к состоянию 1^b , может быть оценено либо путем рассмотрения процесса последовательного возбуждения двух электронов, либо сравнением состояния 1^b данного атома с обычным состоянием 1^a атома с зарядовым номером Z на единицу выше. Например, энергию состояния $Hg 1^b 5d^9 6s^2 np$ можно оценить, прибавляя к иону ртути Hg^+ в состоянии $5d^9 6s^2$ электрон np . Энергия иона ртути Hg^+ в состоянии $5d^9 6s^2$ известна из спектра $Hg II$; энергия прибавления электрона np к иону Hg^+ в состоянии $5d^9 6s^2$ близка к энергии прибавления электрона np к иону Hg^+ в состоянии $5d^{10} 6s$, которая известна из величины терма $Hg I 5d^{10} 6snpP^\circ$. Этот метод оценки энергии состояний 1^b дает хорошие результаты при больших n . С другой стороны, энергию атома ртути в состоянии $1^b 5d^9 6s^2 np$ можно считать близкой к энергии атома таллия в состоянии $Tl 1^a 5d^{10} 6s^2 np$, так как три наиболее внешних электрона $Hg 1^b$ и $Tl 1^a$ образуют одинаковую конфигурацию $6s^2 np$.

Кроме состояний $1^b 5d^9 6s^2 np$, в спектре ртути Бейтлер наблюдал еще состояние $1^b 5d^9 6s^2 nf$. Наблюдаемые серии новых термов стремятся к двум различным пределам, отвечающим двум различным состояниям иона Hg^+ $5d^9 6s^2 2D_{5/2}$ и $2D_{3/2}$. Термы состояний 1^b обычно хорошо укладываются в серийные формулы типа Ридберга. В табл. 77 приведены длины волн и частоты линий поглощения $Hg 1^b 5d^{10} 6s^2 1S_0 \rightarrow 5d^9 6s^2 np 1P_1^\circ$, величина термов $5d^9 6s^2 np 1P_1^\circ$, отсчитанная от границы $Hg^+ 5d^9 6s^2 2D_{5/2}$, и величина эффективных квантовых чисел n^* , соответствующая этим термам $1P_1^\circ$.

Таблица 77

Спектр Бейтлера $Hg 1^b 5d^{10} 6s^2 1S_0 \rightarrow 5d^9 6s^2 np 1P_1^\circ$

n	6	7	8	9	10	11	12	$5d^9 6s^2 2D_{5/2}$
$\lambda, \text{Å}$	1301,00	944,45	890,69	869,30	858,38	852,12	848,07	
$\nu, \text{см}^{-1}$	76864	105881	112272	115035	116498	117355	117915	119692
$n^1 P_1^\circ$	42828	13811	7420	4657	3194	2337	1177	
n^*	1,60	2,819	3,846	4,854	5,862	6,852	7,852	

Как легко заключить из табл. 77, для высоких термов квантовый дефект $\Delta = n - n^*$ сохраняет почти постоянное значение, откуда следует, что эти термы хорошо охватываются простой формулой Ридберга. Кроме ртути, Бейтлер исследовал далекие ультрафиолетовые спектры поглощения щелочных металлов Cs и Rb, а также Tl и инертных газов Ag, Kr и Xe.

У цезия Бейтлер обнаружил в поглощении в области $\lambda 1010 - 640 \text{ \AA}$ шесть серий, отвечающих переходам $5p^6 6s^2 S_{1/2} \rightarrow 5p^5 6s ns$, и одиннадцать серий, отвечающих переходам $5p^6 6s^2 S_{1/2} \rightarrow 5p^5 6s nd$. Эти серии сбегаются к различным пределам, соответствующим состояниям иона $Cs^+ 5p^5 6s^3 P$ и $1P$. Термы 1^b цезия частично сильно возмущены.

У рубидия наблюдаются линии поглощения в области $\lambda 800 - 600 \text{ \AA}$, соответствующие переходам $4p^6 5s^2 S_{1/2} \rightarrow 4p^5 5s ns$ и $4p^5 5s nd$.

У таллия, наряду с линиями поглощения, лежащими в области $\lambda 2211 - 1400 \text{ \AA}$, которые отвечают переходам $6s^2 6p^2 P_{1/2} \rightarrow 6s 6p^2 P$, $4P$ и $2D$, наблюдаются также линии поглощения, лежащие в области

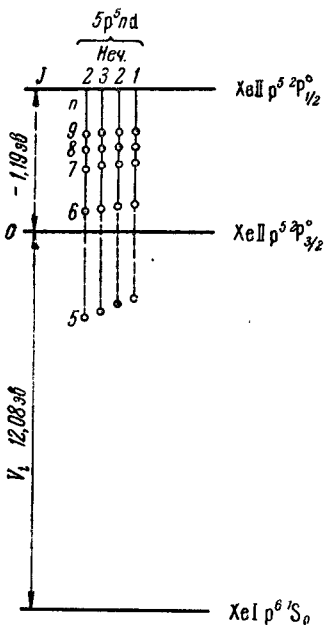
$\lambda 900 - 600 \text{ \AA}$. Эти линии соответствуют переходам $5d^{10} 6s^2 6p \rightarrow 5d^9 6s^2 6pnp$ и $5d^9 6s^2 6pnl$. Так как у нормального атома таллия валентным является электрон $6p$, то группа $6s^2$ может для него уже считаться внутренней, а следовательно, группа $5d^{10}$ является еще более глубокой. Поэтому состояния атома таллия, соответствующие возбуждению одного из электронов $5d$, Бейтлер обозначает символом $1I^c$. Интересно сравнить состояние TlI^c с рентгеновыми уровнями O_{IV} и O_V . Зигбан и Магнуссон [131] наблюдали в области весьма мягких рентгеновых лучей переходы в атоме таллия с рентгеновых термов N_{VI} и N_{VII} на термы O_{IV} и O_V . Отсюда они смогли получить значения рентгеновых термов O_{IV} и O_V таллия, которые оказались равными:

$$O_{IV} \dots 88890 \text{ см}^{-1},$$

$$O_V \dots 71330 \text{ см}^{-1}.$$

Значение терма O_{IV} дает работу вырывания одного из электронов $5d$ при условии, что оставшиеся девять $5d$ -электронов ведут к состоянию $5d^9 2D_{3/2}$. Аналогично значение терма O_V дает работу вырывания одного из $5d$ -электронов при условии, что атом остается в состоянии $5d^9 2D_{3/2}$. В твердом таллии, к которому относились опыты Зигбана и Магнуссона, электрон фактически переводился из оболочки $5d$ в состояние, соответствующее состоянию свободного электрона внутри кристаллической решетки таллия. Бейтлер, наблюдая состояния TlI^c , смог определить работу выбрасывания в бесконечность одного из электронов $5d$ в свободном атоме таллия. Эта работа (выраженная в см^{-1}) оказалась лежащей в пределах $155700 - 188400 \text{ см}^{-1}$, что много больше работы выбрасывания электрона из той же оболочки во внутрь кристалла.

Рис. 182. Положение уровней у Xe I, Xe II.



У инертных газов, как мы видели (§ 52), термы стремятся к двум разным пределам, которые отвечают двум возможным состояниям ионов этих элементов: $p^5 2P_{1/2}$ и $p^5 2P_{3/2}$. У ксенона состояние $p^5 2P_{3/2}$ лежит на $1,19 \text{ эВ}$

выше состояния $p^5 2p^{\circ}_{3/2}$ (см. рис. 135). Ряд термов, соответствующих состояниям $p^5 ns$, $p^5 np$ и $p^5 nd$, лежат у ксенона и у других инертных газов также выше границы $p^5 2p^{\circ}_{3/2}$, т. е. в области, лежащей за пределом образования нормального иона. По Бейтлеру, у XeI хорошо выражена в поглощении серия $5p^6 1S_0 \rightarrow 5p^5 nd$; поскольку термы, соответствующие конфигурации $5p^5 nd$, начиная с $n=6$, лежат выше предела $p^5 2p^{\circ}_{3/2}$, эта серия, по Бейтлеру, должна быть отнесена к спектру XeI^b (см. рис. 182 и табл. 78).

Таблица 78

Спектр Бейтлера XeI^b $5p^6 1S_0 \rightarrow 5p^5 ({}^2P^{\circ}_{1/2}) nd$

n	6	7	8	9	10	11	12	$5p^5 2P^{\circ}_{1/2}$
$\lambda, \text{Å}$	995,84	996,94	952,12	943,71	938,60	935,11	932,70	
$\nu, \text{см}^{-1}$	100418	103419	105029	105965	106542	106939	107216	108375
$5p^5 nd$	7957	4956	3346	2410	1833	1436	1159	
n^*	3,714	4,706	5,727	6,748	7,737	8,742	9,731	

Постоянство квантового дефекта $\Delta = n - n^* \approx 2,3$ для всего ряда термов свидетельствует о том, что их численные значения хорошо могут быть охвачены серийной формулой Ридберга.

Опыты Бейтлера указывают на многообразие спектров, которые могут быть получены, если наряду с самыми внешними возбуждаются также электроны, относящиеся к следующим оболочкам.

ЛИТЕРАТУРА

- Hund F., *Linienpektren und periodisches System der Elemente*, Berlin, 1927.
- Рождественский Д. С., Периодический закон Менделеева на основе анализа спектров, Труды юбилейного Менделеевского съезда, 1936.
- Селинов И. П., Периодическая система Д. И. Менделеева и некоторые вопросы атомной физики, УФН, **44**, 511, 1951.
- Meggors F., *J. Optic. Soc. Am.*, **36**, 431, 1946; **41**, 143, 1951.
- Grottrian W., *Graphische Darstellung der Spektren*, Bd. und II, Berlin, 1928.
- Bacher R. F. and Goudsmit S., *Atomic Energy States*, N. Y., 1932.
- Moore Ch. E., *Atomic Energy Levels*, Nat. Bur. Stand., Washington, vol. I, 1949; vol. II, 1952; vol. III, 1958.
- Moore Ch. E., *A Multiplet Table of Astrophysical Interest*, Nat. Bur. Stand., Revised Edition, Washington, 1959.
- Moore Ch. E., *An Ultraviolet Multiplet Table*, Nat. Bur. Stand., Washington, Section 1, 1950; Section 2, 1952.
- Меррил П., Линии химических элементов в астрономических спектрах, Физматгиз, 1959.
- Клечковский В. М., ДАН СССР, **80**, 603, 1951; ЖЭТФ, **23**, 115, 1953; Опт. и спектр., **2**, **3**, 1957; ДАН СССР, **95**, 1173, 1954; **135**, 655, 1960.

12. Иваненко Д. Д. и Ларин С., ДАН СССР, **88**, 45, 1953.
13. Edlen B., Nova Acta, Uppsala, **9**, № 6, 87, 1934; Zs. f. Phys., **93**, 726, 1935.
14. Whitelaw N. G. and Mack J. E., Phys. Rev., **47**, 677, 1935.
15. Paschen F. und Kruger G., Ann. d. Phys., **7**, 1, 1930.
16. Edlén B., Nova Acta, Uppsala, **9**, № 6, 104, 1934.
17. Shenstone A. G., Phys. Rev., **72**, 411, 1947.
18. Bowen I. S., Astrophys. J., **67**, 1, 1928.
19. Bowen I. S., Forbidden Lines. Rev. Modern Phys., **8**, 55, 1936.
20. Bowen I. S., Astrophys. J., **121**, 306, 1955.
21. Борисоглебский Л. А., Запрещенные линии в атомных спектрах, УФН, **66**, 603, 1958.
22. Mrozowski S., Forbidden Lines in the Laboratory, Rev. Mod. Phys., **16**, 153, 1944.
23. Ingram S. B., Phys. Rev., **34**, 421, 1929.
24. Ekefors E., Zs. f. Phys., **63**, 437, 1930.
25. Верный Е. А., Зайдель А. Н. и Швებельблит К. Г., ДАН СССР, **104**, 710, 1955.
26. Laporte O. and Inglis D. R., Phys. Rev., **35**, 1337, 1930.
27. Condon E. U. and Shortley G. H., Phys. Rev., **35**, 1342, 1930.
28. Shortley G. H. and Fried B., Phys. Rev., **54**, 749, 1938.
29. Кондон Е. и Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
30. Paschen F., Ann. d. Phys., **63**, 217, 1920.
31. Grotrian W., Zs. f. Phys., **32**, 111, 1922.
32. Рождественский Д. С., Труды ГОИ, **3**, в. 18, 1924.
33. Russell H. N., and Meggers W. F., Sci Papers Bur. Stand., **22**, № 558 331, 1927.
34. Meggers W. F. and Russell H. N., Bur. Stand. J. Res., **2**, 761, 1929.
35. Russell H. N. and Meggers W. F., Bur. Stand. J. Res., **9**, 625, 1932.
36. Harrison G. R., Rosen N. and McNally J. R., J. Optic. Soc. Am., **35**, 658, 1945.
37. White H. E., Phys. Rev., **33**, 672, 1929.
38. Russell H. N., Astrophys. J., **66**, 347, 1927; Mt. Wilson Contr., № 345, 1927.
39. Kiess C. C., Bur. Stand. J. Res., **1**, 77, 1928; J. Res. Nat. Bur. Stand., **20**, 35, 1938.
40. Meggers W. F., and Kiess C. C., Bur. Stand. J. Res., **9**, 310, 1932.
41. Moore C. E., Phys. Rev., **55**, 710, 1939.
42. Meggers W. F. and Russell H. N., J. Res. Nat. Bur. Stand., **17**, 125, 1936.
43. Russell H. N., Astrophys. J., **66**, 240, 1927; Mt. Wilson Contr., № 342, 1927.
44. Duffendack O. S. and Black J. G., Phys. Rev., **34**, 42, 1929.
45. Curtis C. W., Phys. Rev., **53**, 474, 1938; J. Optic. Soc. Am., **42**, 300, 1952.
46. Sommer L. A., Zs. f. Phys., **39**, 711, 1926.
47. Beals C. S., Proc. Roy. Soc., A **111**, 168, 1926.
48. Shenstone A. G., Phys. Rev., **28**, 1926; Phil. Trans. Roy. Soc., A **241**, № 832, 297, 1948.
49. Shenstone A. G. and Blair H. A., Phil. Mag., **8**, 765, 1929.
50. Russell H. N., Phys. Rev., **36**, 1590, 1930.
51. Гротриан В., Метод анализа сложных спектров, в частности спектра железа, УФН, **5**, 186, 1925.
52. Walters F. M., J. Optic. Soc. Am., **8**, 245, 1924.
53. Laporte O., Zs. f. Phys., **39**, 123, 1926.
54. Russell H. N., Astrophys. J., **66**, 184, 233, 1927.
55. Catalán M. A., Ann. de la Soc. Esp. de Fisica, **28**, 1239, 1930.
56. Burns K. and Walters F. M., Public. of Allegheny Observ., **8**, 39, 1931.
57. Russell H. N., Moore C. E. and Week's D. W., Trans. Am. Phil. Soc., **34**, pt. 2, 111, 1944.
58. Catalán M. A. and Antunes M. T., Ann. de la Soc. Esp. de Fisica, **34**, 103; 207, 1936.
59. Russell H. N., King R. B. and Moore C. E., Phys. Rev., **58**, 407, 1940.
60. Racah G., Phys. Rev., **61**, 573, 1942.
61. Antunes M. P., Phys. Rev., **62**, 362, 1942.
62. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель. Гостехиздат, 1953.
63. Meggers W. F., J. Optic. Soc. Am., **31**, 157, 1941; Science, **105**, 514, 1947.
64. Meggers W. F., Atomic Spectra of Rare Earth Elements, Rev. Mod. Phys., **14**, 96, 1942.
65. King A., Astrophys. J., **65**, 86, 1927; **68**, 194, 1928; **72**, 221, 1930; **74**, 328, 1931; **78**, 9, 1933; **82**, 140, 1935; **89**, 377, 1939; **94**, 226, 1941; **97**, 323, 1943; **98**, 33, 1943.

67. Mergerс У. Ф., Опт. и спектр., **6**, 430, 1959; J. Optic. Soc. Am., **50**, 405, 1960.
68. Мур Ш. Е., Опт. и спектр., **6**, 433, 1959; J. Optic. Soc. Am., **50**, 407, 1960.
69. Seaborg G., Electronic Structure of the Heaviest Elements, Transuranium Elements, 1492, 1949.
70. Meggers W. F., Bur. Stand. J. Res., **9**, 239, 1932.
71. Harrison G., Rosen N. and McNally J., J. Optic. Soc. Am., **35**, 658, 1945.
72. Russell H. and Meggers W., Bur. Stand. J. Res., **9**, 625, 1932.
73. Meggers W. F. and Scribner B., J. Bur. Stand. Res., **5**, 73, 1930; **19**, 31, 1937.
74. Klinkenberg P. F. A., Physica, **21**, 53, 1955.
75. Long R., Canada J. Res., A **13**, 1, 1935; **14**, 127, 1936.
76. Thorne R. P., Spectrochim. Acta, **8**, 71, 1956.
77. Fred M. and Tomkins F. S., J. Optic. Soc. Am., **47**, 12, 1957.
78. Albertson W. and Harrison G., Phys. Rev., **52**, 1209, 1937; **53**, 940, 1938; **55**, 1119, 1939.
79. Harrison G., Albertson W. and Hosford N., J. Optic. Soc. Am., **13**, 439, 1941.
80. Wentzel G., Ann. d. Phys., **66**, 437, 1921; Zs. f. Phys., **31**, 445, 1925.
81. Белянин В. Б., Опт. и спектр., **5**, 236, 1958.
82. Albertson W., Harrison G. and McNally J., Phys. Rev., **61**, 167, 1942.
83. Schuurmans P., Physica, **11**, 419, 1946.
84. Meggers W. F., Spectrochim. Acta, **4**, 317, 1951.
85. Meggers W. F., Scribner B. and Bozman W., J. Optic. Soc. Am., **40**, 268, 1950; Bur. Stand. J. Res., **46**, 85, 1951.
86. Albertson W., Astrophys. J., **84**, 26, 1936.
87. King A. and Albertson W., Phys. Rev., **49**, 209, 1936.
88. Albertson W., Phys. Rev., **47**, 370, 1935; **52**, 644, 1937.
89. Albertson W., Phys. Rev., **45**, 499, 1934.
90. Russell H., Albertson W. and Davis D., Phys. Rev., **60**, 641, 1941.
91. Russell H. and King A., Phys. Rev., **46**, 1023, 1934; Astrophys. J., **90**, 155, 1939.
92. Albertson W., Bruynes H. and Hanau R., Phys. Rev., **57**, 292, 1940.
93. Russell H., Astrophys. J., **96**, 11, 1942; J. Optic. Soc. Am., **40**, 556, 1950.
94. Lub W. A., J. de Phys. et le Radium, **8**, 366, 1937.
95. Meggers W. F., Spectrochim. Acta, **10**, 195, 1957.
96. Fred M., Astrophys. J., **87**, 176, 1938.
97. De Bruin L., Klinkenberg P. und Schuurmans P., Zs. f. Phys., **118**, 58, 1941; **121**, 667, 1943; **122**, 23, 1944.
98. McNally J., Harrison G. and Park H., J. Optic. Soc. Am., **32**, 334, 1942.
99. McNally J., J. Optic. Soc. Am., **35**, 390, 1945.
100. Lang R., Phys. Rev., **56**, 272, 1939; **71**, 907, 1947.
101. Klinkenberg P., Physica, **16**, 618, 1950; J. Optic. Soc. Am., **49**, 512, 1959.
102. Zalubas R., Nat. Bur. Stand. Monograph., **17**, Washington, 1960.
103. Racañ G., Physica, **16**, 651, 1950.
104. Фриш С. Э. и Пенкин Н. П., Опт. и спектр., **3**, 473, 1957.
105. Bovey L., Spectrochim. Acta, **12**, 359, 1959.
106. Van den Bosch J. and van den Berg G., Physica, **15**, 329, 1949.
107. Van den Bosch, Physica, **15**, 503, 1949; Phys. Rev., **80**, 100, 1951.
108. McNally J., Phys. Rev., **77**, 417, 1950.
109. Kiess C., Humpfreys C. and Loun D., J. Optic. Soc. Am., **36**, 357, 1946.
110. Tomkins F. and Fred M., J. Optic. Soc. Am., **39**, 357, 1949.
111. Bovey L., Spectrochim. Acta, **10**, 383, 1958.
112. Van den Berg M. and Klinkenberg P., Physica, **20**, 461, 1954.
113. Conway J., J. Optic. Soc. Am., **44**, 276, 1954.
114. McNally J. R. and Griffin P. M., J. Optic. Soc. Am., **49**, 162, 1959.
115. Стриганов А. Р. и Коростылева Л. А., Опт. и спектр., **1**, 957, 1956.
116. Conway J. G. and McLoughlin R. D., J. Optic. Soc. Am., **46**, 91, 1956.
117. Gibbs R. C., and White H. E., Phys. Rev., **29**, 426, 1927; **29**, 655, 1927.
118. White H. E., Phys. Rev., **33**, 672, 1929; **33**, 914, 1929.
119. White H. E., Introduction to Atomic Spectra, N. Y., 1934.
120. Coster D. und Druyvesteyn M. I., Zs. f. Phys., **40**, 765, 1927.

121. Van der Tuuk I. H., Zs. f. Phys., **44**, 737, 1927.
 122. Richtmyer F. K., Phil. Mag., **6**, 64, 1928; J. Franklin Inst., **208**, 325, 1929.
 123. Valasek J., Phys. Rev., **52**, 250, 1937; **53**, 274, 1938.
 124. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей, Гостехиздат, М., 1953.
 125. Söderman, Zs. f. Phys., **65**, 656, 1930. Phys. Rev. **36**, 1414, 1930.
 126. Siegbahn M. und Magnusson T., Zs. f. Phys., **96**, 1, 1935.
 127. Coster D. und van der Tuuk I. H., Zs. f. Phys., **37**, 367, 1926.
 128. Вайнштейн Э. Е. и Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, серия хим. наук, № 1, 71, 1945; № 4, 344, 1950.
 129. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновы спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. Изд. АН СССР, 1950.
 130. Beutler H., Zs. f. Phys., **86**, 495, 1933; **88**, 25, 1934; **91**, 131, 143, 1934; **93**, 177, 1935.
 131. Beutler H. und Demster W., Zs. f. Phys., **91**, 202, 218, 1934.
-

ГЛАВА V

ВЛИЯНИЕ НА АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ ВНЕШНИХ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

§ 62. Простой эффект Зеемана

Как было указано в § 7 гл 1, Лоренц на основании классической электронной теории предсказал открытое затем Зееманом расщепление спектральных линий в магнитном поле. К тем же результатам, что и классическая электронная теория, приводит и теория Бора. В том же параграфе было рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на орбитальное движение электрона в атоме и показано, что спектральная линия, возникающая при переходе электрона между двумя стационарными орбитами, расщепляется при воздействии внешнего магнитного поля H на три поляризованные определенным образом компоненты. Средняя компонента совпадает по частоте с первоначальной линией, а две других симметрично сдвинуты относительно нее на величину

$$\Delta\nu_0 = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H \quad (1)$$

или в волновых числах на

$$\Delta\nu_0 = \frac{1}{4\pi c^2} \left(\frac{e}{m_0} \right) H = 4,6689 \cdot 10^{-5} H_{(9)} \text{ см}^{-1}, \quad (2)$$

или, наконец, в длинах волн на

$$\Delta\lambda_0 = \frac{1}{4\pi c^2} \left(\frac{e}{m_0} \right) \lambda^2 H. \quad (3)$$

Такое расщепление линий на три компоненты носит название *нормального эффекта Зеемана*.

Это явление может быть достаточно просто объяснено, учитывая, что по полумодельным представлениям электрон, находящийся в атоме в состоянии, характеризуемом квантовым числом l , создает орбитальный магнитный момент

$$\mu_l = \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right) p_l = \frac{\mu_0}{\hbar} p_l, \quad (4)$$

где $\mu_0 = \frac{\hbar}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right)$ — магнетон Бора. Во внешнем магнитном поле наличие этого орбитального момента ведет к появлению добавочной энергии

$$\Delta W = \mu_l H \cos(\mu_l, \mathbf{H})$$

или, по (4),

$$\Delta W = \frac{\mu_0}{\hbar} H p_l \cos(\mathbf{p}_l, \mathbf{H}) = \frac{\mu_0}{\hbar} H p_l \cos \theta; \quad (5)$$

здесь p_{IH} представляет собой проекцию орбитального момента p_l на направление внешнего магнитного поля \mathbf{H} . По сказанному в § 24,

$$p_{IH} = m\hbar, \quad (6)$$

где квантовое число m принимает значения $m = l, l-1, \dots, -l$. Таким образом, для возможных значений добавочной энергии ΔW , по (5) и (6), получается:

$$\Delta W = m\mu_0 H. \quad (7)$$

Как видно, величина расщепления уровня не зависит от квантовых чисел n и l . Для изменения частоты линии $\Delta\nu_0$ на основании формулы (7) находим:

$$\Delta\nu_0 = \frac{\Delta W_1}{h} - \frac{\Delta W_2}{h} = \Delta m \frac{\mu_0}{h} H.$$

Подставляя сюда вместо μ_0 его значение $\frac{\hbar}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right)$, получим

$$\Delta\nu_0 = \Delta m \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H.$$

По правилу отбора, обоснование которого было дано в § 8, квантовое число m может меняться только на ± 1 или оставаться неизменным, при этом:

если $\Delta m = 0$, возникает π -компонента;

если $\Delta m = \pm 1$, возникает σ -компонента.

Напомним (§ 7), что в π -компонентах электрический вектор световой волны совершает линейные колебания, параллельные направлению вектора магнитной напряженности \mathbf{H} , а в σ -компонентах — круговые колебания в плоскости, перпендикулярной направлению \mathbf{H} . Таким образом, получается результат, в точности совпадающий с тем, к которому пришел Лоренц и который на основе теории Бора несколько иным путем был нами уже получен в § 7.

Этот же результат следует и из уравнения Шредингера. Для водородного атома без учета спинового момента электрона уравнение Шредингера имеет вид (§ 18):

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (W - U)\psi = 0.$$

При наличии внешнего магнитного поля, характеризуемого векторным потенциалом \mathbf{A} , уравнение Шредингера при пренебрежении релятивистскими членами, содержащими A^2 , записывается следующим образом [1-4]:

$$\Delta\psi + \frac{2ie}{\hbar c} (\mathbf{A} \cdot \text{grad } \psi) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (W - U)\psi = 0. \quad (8)$$

Считая магнитное поле однородным и направленным по оси Oz , имеем: $H_x = H_y = 0$, $H_z = H$. Тогда составляющие векторного потенциала A_x , A_y , A_z равны:

$$A_x = -\frac{1}{2} Hy, \quad A_y = \frac{1}{2} Hx, \quad A_z = 0,$$

и уравнение Шредингера (8) может быть переписано в виде

$$\Delta\psi + \frac{ieH}{\hbar c} \left(x \frac{\partial\psi}{\partial y} - y \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (W - U)\psi = 0$$

или, введя сферическую систему координат с осью Oz ,

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[(W - U)\psi + ik\omega \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right] = 0, \quad (9)$$

где

$$\omega = \frac{eH}{4\pi m_0 c}. \quad (10)$$

Легко показать, что решение уравнения (9) совпадает с решением уравнения Шредингера при отсутствии магнитного поля:

$$\psi = R_{nl}(r) \theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi},$$

если W положить равным

$$W = W_0 + m\hbar\omega, \quad (11)$$

где W_0 — энергия атома водорода при отсутствии магнитного поля, а m — квантовое число, принимающее значения $m = l, l-1, \dots, -l$. Подставляя в (11) значение ω по (10), найдем для возможных значений энергии атома водорода во внешнем магнитном поле:

$$W = W_0 + m \frac{\hbar}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H = W_0 + m\mu_0 H. \quad (12)$$

Отсюда для изменения энергии ΔW находим величину $m\mu_0 H$, совпадающую с полученной по формуле (7) при полумодельном рассмотрении задачи.

Существенно отметить, что и полумодельное представление, и теория Шредингера приводят к нормальному зеемановскому расщеплению спектральных линий в магнитном поле при пренебрежении спиновым моментом электрона. Первоначальные наблюдения Зеемана, казалось, подтвердили выводы Лоренца для желтых линий натрия, представляющих собой компоненты дублета ${}^2S_{1/2}{}^2P_{1/2}$ и ${}^2S_{1/2}{}^2P_{3/2}$, для которых, как теперь известно, спиновыми моментами пренебречь нельзя. Однако дело в том, что в работе Зеемана линии натрия представлялись расщепленными на три компоненты из-за недостаточной разрешающей силы измерительной установки. В действительности, они, как и большинство других спектральных линий, расщепляются на большее чем три число компонент; это явление получило название *сложного (или аномального) эффекта Зеемана*. Впоследствии было установлено, что расщепление на три компоненты, находящиеся на расстоянии друг от друга, определяемом формулой (1), обнаруживают лишь одиночники, т. е. линии, возникающие при переходах между уровнями, для которых спиновые моменты скомпенсированы. Что касается водорода, то, как известно, спиновые взаимодействия ведут у него лишь к тонкому строению его линий. Наблюдения, которые будут рассмотрены ниже, показывают, что для линий водорода в слабых магнитных полях зеемановское расщепление не соответствует простому типу расщепления, когда оно одного порядка с тонкой структурой. Только в сильных полях, когда спиновые взаимодействия становятся пренебрежимо малыми, расщепление водородных линий практически совпадает с простым зеемановским расщеплением. Таким образом, теория эффекта Зеемана, не учитывающая спинового момента электрона, оправдывается в тех случаях, когда спиновые моменты электронов скомпенсированы или когда их действие пренебрежимо мало.

§ 63. Сложный эффект Зеемана в слабых полях

Весьма существенным фактом является то, что сложный эффект Зеемана подчиняется двум следующим эмпирическим законам: *закону Рунге* и *закону Престона* [5, 6].

Закон Рунге утверждает, что для случая сложного эффекта Зеемана расстояния $\Delta\nu$ между компонентами являются рациональными дробями от нормального расщепления $\Delta\nu_0$, отнесенного к тому же магнитному полю:

$$\Delta\nu = \frac{q}{r} \Delta\nu_0. \quad (1)$$

Целые числа q и r носят название *рунговских числителя и знаменателя*. Очевидно, для данного типа разложения, для всех компонент может быть подобран общий рунговский знаменатель r . Отступления от закона Рунге всегда связаны либо с узостью мультиплетной структуры по отношению к величине магнитного расщепления линий, либо с отступлениями от нормальной связи между моментами атома.

Закон Престона утверждает, что линии, имеющие один и тот же сериальный символ, дают одинаковый тип магнитного расщепления независимо от значения главных квантовых чисел n . По закону Престона, например, все составляющие главных или 2-х побочных серий дублетов, обозначенные символом $2S_{1/2}2P_{1/2}$, имеют один и тот же тип расщепления независимо от значения главных квантовых чисел и от того, у какого элемента они встречаются. То же относится ко второй составляющей этих дублетов $2S_{1/2}2P_{3/2}$ и т. д. Отступления от закона Престона снова связаны либо с узостью мультиплетной структуры по отношению к величине магнитного расщепления, либо с отступлениями от $[L, S]$ -связи между моментами.

Поскольку для каждой линии, не принадлежащей к системе одиночных, принципиально можно подобрать столь сильное внешнее поле, что магнитное расщепление станет одного порядка с шириной мультиплетной структуры, постольку для каждой линии может быть нарушен закон Рунге, а вместе с тем и закон Престона. Под слабым магнитным полем подразумевается поле, вызывающее магнитное расщепление узкое по сравнению с мультиплетной структурой. Законы Рунге и Престона имеют место в слабых полях для мультиплетов, для которых выполняется $[L, S]$ -связь.

Сложный эффект Зеемана удается объяснить, вводя в рассмотрение спин электрона. Теория может быть построена на основании уравнения Шредингера или более непосредственно с помощью теории Дирака [1-7]. Разберем ее, привлекая полумодельные представления, аналогичные тем, которыми мы пользовались в § 39, рассматривая общую векторную схему для атомов.

Добавочная энергия ΔW , возникающая при наличии внешнего магнитного поля H , определяется выражением:

$$\Delta W = \mu H \cos(\mu, \mathbf{H}). \quad (2)$$

Полный магнитный момент атома μ складывается из суммарного орбитального магнитного момента μ_L и из суммарного магнитного момента электронов μ_S :

$$\mu = \mu_L + \mu_S. \quad (3)$$

Численные значения магнитных моментов μ_L и μ_S определим следующим образом. Для орбитального движения отношение магнитного момента μ_L к механическому моменту \mathcal{P}_L , по сказанному в § 6, равно:

$$\frac{\mu_L}{\mathcal{P}_L} = \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right).$$

Для собственных моментов электронов μ_S и \mathcal{P}_S это соотношение вдвое больше (§ 11):

$$\frac{\mu_S}{\mathcal{P}_S} = \frac{1}{c} \left(\frac{e}{m_0} \right).$$

Вводя в приведенные выражения величину магнетона Бора $\mu_0 = \frac{h}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right)$, получим:

$$\mu_L = \frac{1}{h} \mathcal{P}_L \mu_0; \quad (4)$$

$$\mu_S = \frac{1}{h} 2\mathcal{P}_S \mu_0. \quad (5)$$

Отношение магнитного момента к механическому носит название *гиромагнитного отношения*. Тогда, в соответствии с формулами (4) и (5), имеем:

$$\frac{\mu_L}{\mathcal{P}_L} = \frac{\mu_0}{h}; \quad \frac{\mu_S}{\mathcal{P}_S} = 2 \frac{\mu_0}{h}.$$

Обычно отношение μ/\mathcal{P} полагается равным g (μ_0/h); тогда

$$\frac{\mu_L}{\mathcal{P}_L} = g_L, \quad \frac{\mu_S}{\mathcal{P}_S} = g_S,$$

где $g_L = 1$ и $g_S = 2$. Как отмечалось в § 11 и будет также более подробно указано в § 97, в действительности g_S несколько больше 2. Однако это отличие очень незначительно, и здесь мы будем считать $g_S = 2$.

Благодаря наличию множителя 2 в выражении для μ_S полный магнитный момент атома μ , определяемый равенством (3), не совпадает по направлению с направлением полного механического момента атома \mathcal{P}_J , определяемого равенством *)

$$\mathcal{P}_J = \mathcal{P}_L + \mathcal{P}_S.$$

С модельной точки зрения полный магнитный момент μ прецессирует вокруг направления момента \mathcal{P}_J (рис. 183). В слабом внешнем магнитном поле эту прецессию можно считать быстрой по сравнению с прецессией, вызываемой внешним магнитным полем вокруг направления H . Тогда в равенстве (2) значение μ должно быть заменено его средним значением по времени. Для того чтобы найти это среднее значение $\bar{\mu}$, разложим μ на две

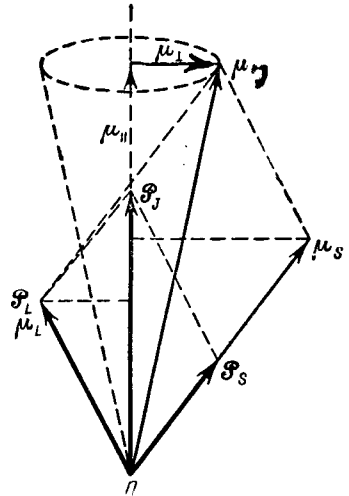


Рис. 183. Прецессия моментов при [L, S]-связи в слабом магнитном поле.

*) Ввиду отрицательного знака заряда электрона e векторы механического и магнитного моментов \mathcal{P}_L , μ_L и \mathcal{P}_S , μ_S направлены в противоположные стороны. Но так как важно лишь направление прямой, вдоль которой направлен каждый из моментов, то мы не будем учитывать знак e .

составляющих: μ_{\parallel} , параллельную \mathcal{P}_J , и μ_{\perp} , перпендикулярную к \mathcal{P}_J . В среднем по времени $\mu_{\perp} = 0$ и, следовательно, среднее по времени от полного момента $\bar{\mu}$ совпадает со значением его составляющей μ_{\parallel} вдоль направления \mathcal{P}_J . Поэтому выражение (2) для добавочной энергии ΔW при слабом внешнем магнитном поле можно переписать в виде:

$$\Delta W = \mu_{\parallel} H \cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}). \quad (6)$$

Значение же μ_{\parallel} на основании формул (3), (4) и (5) выражается следующим образом:

$$\mu_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \mu_0 \mathcal{P}_L \cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_J) + \frac{1}{\hbar} \mu_0 2\mathcal{P}_S \cos(\mathcal{P}_S, \mathcal{P}_J). \quad (7)$$

Что касается значений $\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_J)$ и $\cos(\mathcal{P}_S, \mathcal{P}_J)$, то из схемы сложения моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S в результирующий момент \mathcal{P}_J (см. рис. 183) имеем:

$$\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_J) = \frac{\mathcal{P}_L^2 + \mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_S^2}{2\mathcal{P}_L \mathcal{P}_J}; \quad \cos(\mathcal{P}_S, \mathcal{P}_J) = \frac{\mathcal{P}_S^2 + \mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_L^2}{2\mathcal{P}_S \mathcal{P}_J}.$$

Подставляя эти значения косинусов в (7), получим

$$\mu_{\parallel} = \frac{\mu_0 \mathcal{P}_J}{\hbar} \left(1 + \frac{\mathcal{P}_J^2 + \mathcal{P}_S^2 - \mathcal{P}_L^2}{2\mathcal{P}_J^2} \right)$$

или, принимая во внимание, что $\mathcal{P}_J^2 = J(J+1)\hbar^2$, $\mathcal{P}_S^2 = S(S+1)\hbar^2$, $\mathcal{P}_L^2 = L(L+1)\hbar^2$, найдем:

$$\mu_{\parallel} = \frac{\mu_0 \mathcal{P}_J}{\hbar} \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) = g \mathcal{P}_J \frac{\mu_0}{\hbar}. \quad (7a)$$

Множитель

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (8)$$

впервые введенный в рассмотрение Ланде, носит название *множителя Ланде*.

Пользуясь (6) и (7a) и имея в виду, что

$$\cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}) = \frac{\mathcal{P}_J H}{\mathcal{P}_J} = \frac{M_J \hbar}{\mathcal{P}_J},$$

находим:

$$\Delta W = M_J \mu_0 \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) H. \quad (9)$$

или

$$\Delta W = M_J g \mu_0 H. \quad (9a)$$

Квантовое число M_J принимает значения $J, J-1, \dots, -J$, т. е. всего $2J+1$ различных значений.

Сравнивая формулу (9a) с формулой (7) § 62, дающей добавочную энергию при отсутствии спина, заметим следующее: влияние спина сказывается в том, что величина магнитного расщепления, при данной напряженности внешнего магнитного поля H , определяется теперь не просто численным значением магнетона Бора μ_0 , но численным значением произведения $g\mu_0$, где g зависит от квантовых чисел L, S, J . От значения главного квантового числа n расщепление по-прежнему не зависит. Число подуровней, на которое расщепляется во внешнем магнитном поле каждый данный энергетический

уровень атома, из-за наличия спинового момента также меняется: теперь оно равно $2J + 1$.

Величина расщепления линии

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_1}{h} - \frac{\Delta W_2}{h} = (M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2) \frac{\mu_0}{h} H \quad (10)$$

или, принимая во внимание, что $\frac{\mu_0}{h} = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right)$:

$$\Delta\nu = (M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2) \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H. \quad (10a)$$

По отношению к квантовому числу M_J сохраняется то же правило отбора, которое имело место по отношению к квантовому числу m :

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } \Delta M_J = 0 \quad \text{возникает } \pi\text{-компонента,} \\ \text{при } \Delta M_J = \pm 1 \quad \text{возникает } \sigma\text{-компонента.} \end{array} \right\} \quad (11)$$

Переходы, при которых $|\Delta M_J| > 1$, не осуществляются.

Так как $(M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2)$ есть рациональная дробь, а $\frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H = \Delta\nu_0$ — величина нормального расщепления, то формула (9) непосредственно ведет к правилу Рунге: наблюдаемые расстояния между компонентами являются рациональными дробями от нормального расщепления $\Delta\nu_0$. Также оправдывается правило Престона: величины M_J и g определяются значениями тех же квантовых чисел L, S, J , которые характеризуют спектральные термы, и не зависят от значения главных квантовых чисел n .

Формулы (10) и (11) позволяют составить удобные схемы для определения типа расщепления линий по значениям множителя Ланде g . Прежде всего, так как величина нормального расщепления в данном магнитном поле для всех линий одна и та же, то расщепление линий можно характеризовать лишь значениями рунговских дробей, равных величине $(M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2)$, или, другими словами, измерять расщепление линий в единицах $\Delta\nu_0$.

Для определения величины $(M_{J_1}g_1 - M_{J_2}g_2)$ поступим так: предположим, мы хотим определить расщепление линии с сериальным символом ${}^2S_{1/2}{}^2P_{3/2}$ („фиолетовая“ составляющая дублетов главной серии или „красная“ составляющая дублетов 2-й побочной серии щелочных металлов). Выписываем по приведенной ниже схеме в первой строке все возможные значения M_J ; под ними подписываем расщепления обоих термов, выраженные в единицах $\mu_0 H/h$, т. е. величины $M_J g$. В рассматриваемом случае для терма ${}^2S_{1/2}$ имеем $g = 2$ и, следовательно, $M_J g = +\frac{1}{2} \cdot 2 = 1$ и $-\frac{1}{2} \cdot 2 = -1$; для терма ${}^2P_{3/2}$ множитель Ланде $g = \frac{4}{3}$ и, следовательно, $M_J g = \frac{6}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{6}{3}$. Согласно правилу отбора, можно составлять разности только тех $M_J g$, для которых $\Delta M_J = 0, \pm 1$, т. е. разности только тех величин, которые в приводимой ниже схеме соединены вертикальными и косыми стрелками; первые из них дадут положение π -компонент, вторые — σ -компонент:

$$\begin{array}{cccc}
 & & {}^2S_{1/2}{}^2P_{3/2} & & \\
 M_J & +\frac{3}{2} & +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\
 M_J g \left\{ \begin{array}{l} {}^2S_{1/2} \\ {}^2P_{3/2} \end{array} \right. & & \begin{array}{c} +1 \\ \hline \downarrow \\ +\frac{2}{3} \end{array} & \begin{array}{c} -1 \\ \hline \downarrow \\ -\frac{2}{3} \end{array} & \\
 & & \begin{array}{c} \swarrow \epsilon \\ \downarrow \epsilon \\ \downarrow \epsilon \end{array} & \begin{array}{c} \swarrow \epsilon \\ \downarrow \epsilon \\ \downarrow \epsilon \end{array} & \\
 & & +\frac{6}{3} & +\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & -\frac{6}{3}
 \end{array}$$

Как видно из схемы:

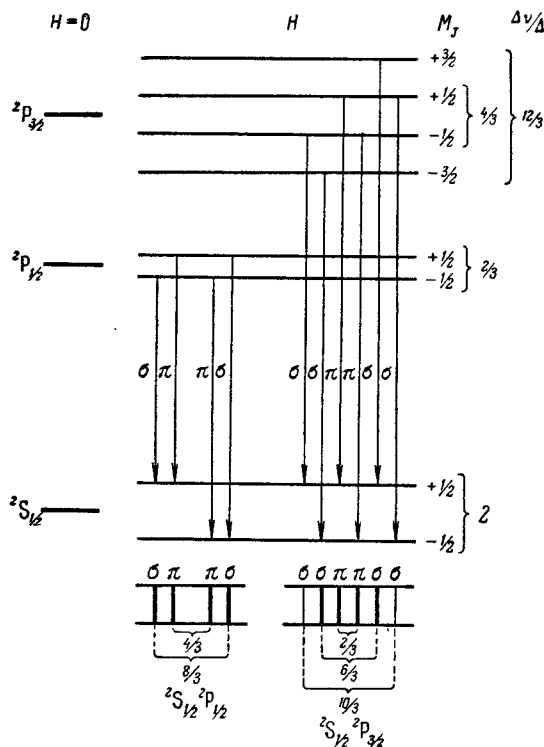
$$\text{для } \pi\text{-компонент: } \Delta\nu = \pm \frac{1}{3} \Delta\nu_0,$$

$$\text{для } \sigma\text{-компонент: } \Delta\nu = \pm \frac{3}{3} \Delta\nu_0 \text{ и } \pm \frac{5}{3} \Delta\nu_0.$$

Этот результат принято для сокращения обозначать символом:

$$\frac{(1) 35}{3},$$

где над чертой выписаны значения рунговских числителей отдельных компонент, а под чертой — значение их общего рунговского знаменателя, причем значения, относящиеся к π -компонентам, поставлены в скобки. Для второй составляющей дублетов ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$ получаем:



$$M_J \begin{cases} {}^2S_{1/2} & +1 & -1 \\ {}^2P_{1/2} & +\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \end{cases} \begin{matrix} +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{matrix}$$

откуда тип расщепления линий:

$$\frac{(2) 4}{3}.$$

Таким образом, одна из составляющих главной или 2-й побочной серии дублетов расщепляется на четыре, а другая — на шесть компонент.

Расщепление уровней и возникновение отдельных компонент для этих линий показано на рис. 184. На снимке VIII приведены фотографии расщепления D-линий натрия $\lambda 5890$ и 5896 \AA .

Рис. 184. Магнитное расщепление дублета ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}, {}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$

Совершенно аналогичным образом находится расщепление других линий. Так, для составляющей ${}^3P_2 {}^3D_3$ 1-й побочной серии триплетов имеем схему:

$$M_J \begin{cases} {}^3P_2 & +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\ {}^3D_3 & +\frac{12}{3} & +\frac{8}{3} & +\frac{4}{3} & 0 & -\frac{4}{3} & -\frac{8}{3} & -\frac{12}{3} \end{cases}$$

откуда тип расщепления линии:

$$\frac{(0) (1) (2) 6 7 8 9 10}{6},$$

т. е. линии расщепляются в магнитном поле на пять π -компонент и на десять σ -компонент.

В дополнение к правилу отбора (10) следует отметить, что переход $M_{J_1} = 0 \rightarrow M_{J_2} = 0$ не осуществляется, если сама линия возникает в результате перехода $\Delta J = 0$. Так, составляющая ${}^3P_2 {}^3D_2$ 1-й побочной серии дублетов дает следующий тип расщепления:

$$\begin{array}{c}
 {}^3P_2 {}^3D_2 \\
 \begin{array}{ccccc}
 M_J & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \\
 \left. \begin{array}{l} {}^3P_2 \\ {}^3D_2 \end{array} \right\} M_{Jg} & \begin{array}{c} +\frac{6}{2} \\ \downarrow \\ +\frac{14}{6} \end{array} & \begin{array}{c} +\frac{3}{2} \\ \downarrow \\ +\frac{7}{6} \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \downarrow \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} -\frac{3}{2} \\ \downarrow \\ -\frac{7}{6} \end{array} & \begin{array}{c} -\frac{6}{2} \\ \downarrow \\ -\frac{14}{6} \end{array} \\
 & \swarrow \times \searrow & \swarrow \times \searrow & \swarrow \times \searrow & \swarrow \times \searrow & \swarrow \times \searrow \\
 & & & & &
 \end{array}
 \end{array}$$

откуда тип расщепления линии:

$$\frac{(2) (4) 5 7 9 11}{6},$$

где центральная π -компонента отсутствует.

В табл. 79 приведены значения множителей g Ланде для термов разной мультиплетности вплоть до дектетов. Значения g в виде рациональных и десятичных дробей, выписанные по порядку их возрастания, приведены в табл. VII Приложения. По данным этой таблицы можно отметить следующее.

1. Для всех одиночных термов $g = 1$, что соответствует их нормальному типу расщепления.

2. Для S-термов всех мультиплетностей (кроме одиночников) $g = 2$.

3. При $L \gg S$ значение g стремится к единице.

В самом деле, формулу (8) можно переписать:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J(J+1)}. \quad (8a)$$

При $L \gg S$ $J \approx L$ и второй член формулы (8a) превращается в $-1/2$. Таким образом, при большом орбитальном моменте, когда роль электронных спинов становится малой, магнитное расщепление, как и следовало ожидать, стремится к нормальному.

4. Для нечетных мультиплетов в табл. 79 выделяется та строка, для которой $L = S$; здесь для всех термов $g = 3/2$, что непосредственно вытекает из формулы (8a). Если одновременно и $J = 0$, то второй член в (8a) становится неопределенностью вида $0/0$; вместе с тем становится неопределенным и значение g , что отмечено в таблице. Однако эта неопределенность не имеет особого значения, так как физический смысл следует приписывать не множителю g , а магнитному моменту μ , который в данном случае ($J = 0$) равен нулю.

5. Наконец, значения g подчиняются следующему правилу: среднее значение \bar{g} , т. е. сумма всех g , деленная на их число, для ряда термов с данными L и S (т. е. для каждой из горизонтальных строк табл. 79) равна 1 или 2 в зависимости от соотношения $L \geq S$ или $L < S$.

Таблица 79

Множители Ланде g для нормальной связи

Терм	$J \backslash L$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Одиночки, $S=0$														
1S	0	%												
1P	1		1											
1D	2			1										
1F	3				1									
1G	4					1								
1H	5						1							
1I	6							1						
1K	7								1					
1L	8									1				
Триплеты, $S=1$														
3S	0		2											
3P	1	%	$3/2$	$3/2$										
3D	2		$1/2$	$7/6$	$4/6$									
3F	3			$2/3$	$13/12$	$5/4$								
3G	4				$3/4$	$21/20$	$6/5$							
3H	5					$4/5$	$31/30$	$7/6$						
3I	6						$5/6$	$43/42$	$8/7$					
3K	7							$6/7$	$57/56$	$9/8$				
3L	8								$7/8$	$73/72$	$10/9$			

Таблица 79 (продолжение)

Терм	$\frac{J}{L}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Квинтетты, $S=2$														
5S	0			2										
5P	1	0/0	$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{8}{2}$								
5D	2		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{6}$							
5F	3		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{19}{15}$	$\frac{4}{3}$						
5G	4		$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{11}{10}$	$\frac{17}{14}$						
5H	5				$\frac{1}{2}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{45}{42}$	$\frac{9}{7}$					
5I	6						$\frac{2}{3}$	$\frac{19}{21}$	$\frac{33}{28}$	$\frac{5}{4}$				
5K	7							$\frac{51}{56}$	$\frac{59}{56}$	$\frac{83}{72}$	$\frac{11}{9}$			
5L	8							$\frac{5}{7}$	$\frac{25}{56}$	$\frac{25}{24}$	$\frac{17}{15}$	$\frac{6}{5}$		
Септетты, $S=3$														
7S	0				2									
7P	1		$\frac{7}{3}$	2	$\frac{23}{12}$	$\frac{7}{4}$								
7D	2		2	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{33}{20}$	$\frac{8}{5}$	$\frac{3}{2}$						
7F	3		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{13}{10}$	$\frac{41}{30}$	$\frac{59}{42}$	$\frac{10}{7}$					
7G	4		$\frac{5}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{9}{7}$	$\frac{75}{56}$	$\frac{11}{8}$				
7H	5		0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{9}{4}$	1	$\frac{8}{7}$	$\frac{69}{56}$	$\frac{31}{24}$	$\frac{4}{3}$			
7I	6				$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{23}{30}$	$\frac{41}{42}$	$\frac{31}{28}$	$\frac{43}{36}$	$\frac{113}{90}$	$\frac{13}{10}$		
7K	7						$\frac{1}{2}$	$\frac{11}{14}$	$\frac{27}{28}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{7}{6}$			
7L	8												$\frac{14}{11}$	

Таблица 79 (продолжение)

Терм	J L	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$
Квартеры, $S = 3/2$														
$4S$	0													
$4P$	1	$8/3$	2	$6/5$										
$4D$	2	0	$26/15$	$18/35$	$10/7$									
$4F$	3		$6/5$	$48/35$	$26/21$	$4/3$								
$4G$	4		$2/5$	$36/35$	$62/63$	$116/99$	$14/11$							
$4H$	5			$4/7$	$2/3$	$32/33$	$162/143$	$16/13$						
$4I$	6					$8/11$	$138/143$	$216/195$	$6/3$					
$4K$	7						$10/13$	$188/195$	$278/255$	$20/17$				
$4L$	8							$4/5$	$246/255$	$348/323$	$22/19$			
Секстеты, $S = 5/2$														
$6S$	0			2										
$6P$	1		$12/5$	$66/35$	$12/7$									
$6D$	2	$10/3$	$28/15$	$58/35$	$100/63$	$14/9$								
$6F$	3	$-2/3$	$16/15$	$46/35$	$88/63$	$142/99$	$16/11$							
$6G$	4		0	$6/7$	$8/7$	$14/11$	$192/143$	$18/13$						
$6H$	5			$2/7$	$52/63$	$106/99$	$172/143$	$50/39$	$4/3$					
$6I$	6				$4/9$	$82/99$	$149/143$	$226/195$	$316/255$	$22/17$				
$6K$	7					$6/11$	$120/143$	$66/65$	$96/65$	$390/323$	$24/19$			
$6L$	8						$8/13$	$166/195$	$256/255$	$358/323$	$472/399$	$26/21$		

Терм	J L	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$
Оклеты. $S = 7/2$														
$8S$	0				2									
$8P$	1			$16/9$	$122/68$	$16/9$								
$8D$	2		$14/5$	$72/35$	$38/21$	$56/88$	$18/11$							
$8F$	3	4	2	$12/7$	$3^+ / 21$	$52/88$	$222/148$	$20/18$						
$8G$	4	$-4/3$	$14/15$	$44/85$	$86/63$	$140/99$	$206/148$	$284/195$	$22/15$					
$8H$	5		$-2/5$	$24/85$	$22/21$	$40/33$	$186/143$	$264/195$	$354/255$	$24/17$				
$8I$	6			0	$2/8$	$82/83$	$162/143$	$15/18$	$22/17$	$482/828$	$25/19$			
$8K$	7				$2/9$	$68/99$	$134/148$	$212/195$	$302/255$	$404/828$	$518/399$	$4/8$		
$8L$	8					$4/11$	$102/143$	$12/13$	$18/17$	$372/323$	$162/183$	$204/161$	$30/23$	
Деклеты. $S = 9/2$														
$10S$	0					2								
$10P$	1				$20/9$	$184/99$	$20/11$							
$10D$	2			$18/7$	$44/21$	$62/33$	$252/143$	$22/13$						
$10F$	3		$16/5$	$78/35$	$40/21$	$58/33$	$240/143$	$106/65$	$8/5$					
$10G$	4	$14/8$	$32/15$	$62/35$	$104/68$	$158/99$	$224/143$	$302/195$	$892/255$	$26/17$				
$10H$	5	-2	$4/5$	$9/5$	$28/21$	$46/83$	$204/148$	$94/65$	$124/85$	$474/328$	$28/19$			
$10I$	6		$-4/5$	$18/85$	$20/21$	$88/38$	$180/148$	$86/65$	$116/88$	$450/328$	$188/138$	$10/7$		
$10K$	7		$-2/7$		$32/68$	$86/99$	$152/143$	$46/89$	$64/61$	$432/828$	$586/899$	$662/488$	$32/23$	
$10L$	8				0	$6/11$	$120/143$	$66/85$	$96/85$	$890/823$	$168/183$	$30/23$	$788/575$	$34/25$

Действительно, число термов с данными L и S равно $J_{\max} - J_{\min} + 1$ и по (8а):

$$\bar{g} = \frac{1}{J_{\max} - J_{\min} + 1} \sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} \left[\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J(J+1)} \right];$$

так как L и S остаются постоянными, то:

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J_{\max} - J_{\min} + 1} \sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{1}{J(J+1)}.$$

Сумма

$$\sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{1}{J(J+1)} = \sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{1}{J} - \sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} \frac{1}{J+1} = \frac{1}{J_{\min}} - \frac{1}{J_{\max} + 1},$$

следовательно,

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J_{\min}(J_{\max} + 1)};$$

учитывая, что

$$J_{\max} = S + L; \quad J_{\min} = |S - L|,$$

получим

$$\bar{g} = \frac{3}{2} \mp \frac{1}{2},$$

причем знак „—“ относится к случаю $L \geq S$ и знак „+“ к случаю $L < S$.

Типы расщепления основных комбинаций одиночников, дублетов и триплетов даны на рис. 185, на котором π -компоненты представлены черточ-

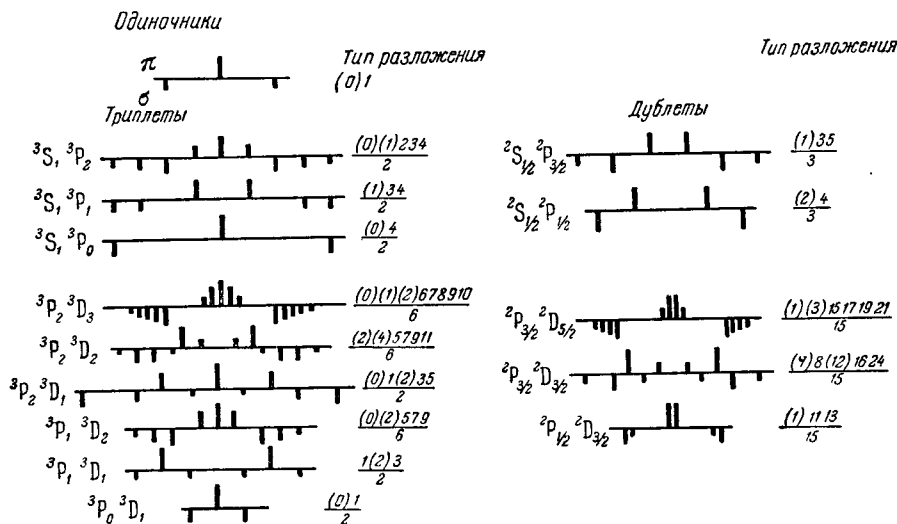


Рис. 185. Типы магнитных расщеплений одиночников, дублетов и триплетов.

ками, проведенными кверху, а σ -компоненты — черточками, проведенными книзу. Длина черточек показывает интенсивность линий.

Очевидно, схема стр. 337 позволяет найти тип магнитного расщепления любых интеркомбинационных линий. На рис. 186 приведены типы расщеплений интеркомбинаций, встречающиеся в спектре ртути и других щелочноземельных элементов.

Как правило, четные мультиплеты (дублеты, квартеты и т. д.) характеризуются типом расщепления, у которого нет средней компоненты. У нечетных мультиплетов (триплеты, квинтеты и т. д.) присутствует средняя компонента, кроме тех случаев, когда оба терма имеют одинаковые J (например, линия ${}^3S_1 {}^3P_1$).

Относительные интенсивности отдельных компонент зеемановского расщепления подчиняются следующим качественным правилам.

1. Интенсивности компонент, расположенных симметрично относительно середины, одинаковы.

2. Для линий, возникающих при переходе $\Delta J = \pm 1$, интенсивнее те π -компоненты, которые отвечают вертикальным стрелкам в центре схемы указанного типа (стр. 337), и интенсивнее те σ -компоненты, которые соответ-

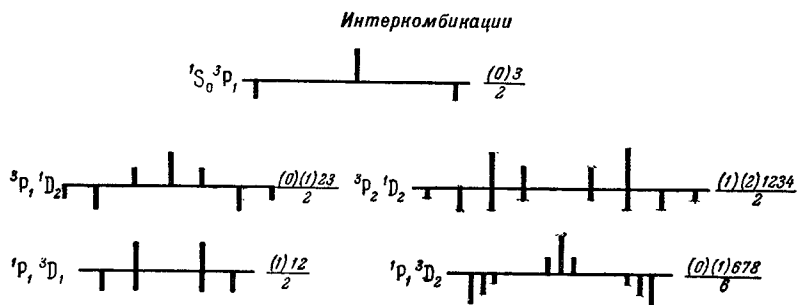


Рис. 186. Типы магнитных расщеплений интеркомбинаций между одиночными и триплетными термами.

ствуют косым стрелкам по краям этой схемы. Так, в разобранным случае линии ${}^3P_2 {}^3D_3$ из π -компонент более интенсивны (0) и $\pm 1/6$, а из σ -компонент — $\pm 6/6$ и $\pm 7/6$.

3. Для линий, возникающих при переходе $\Delta J = 0$, наоборот, интенсивнее те π -компоненты, которые отвечают вертикальным стрелкам по краям данной схемы, и те σ -компоненты, которые отвечают косым стрелкам в ее центре. Центральная π -компонента при этом, как сказано, отсутствует. Примером может служить линия ${}^3P_2 {}^3D_2$, где из π -компонент более интенсивна $\pm 4/6$, и из σ -компонент — $\pm 7/6$ и $\pm 9/6$.

4. Сумма интенсивностей всех π -компонент равна сумме интенсивностей всех σ -компонент. Абсолютная интенсивность σ -компонент при наблюдении вдоль поля вдвое больше интенсивности при наблюдении поперек поля; π -компоненты при наблюдении вдоль поля отсутствуют.

Точные формулы интенсивностей, которые могут быть получены на основании квантовой механики, имеют следующий вид:

Переход	$J \rightarrow J-1$	$J \rightarrow J$
При поперечном наблюдении		
$M_J \rightarrow M_J - 1$	$\frac{1}{4} (J + M_J)(J + M_J - 1)$	$\frac{1}{4} (J + M_J)(J - M_J + 1)$
$M_J \rightarrow M_J$	$(J + M_J)(J - M_J)$	M_J^2
$M_J \rightarrow M_J + 1$	$\frac{1}{4} (J - M_J)(J - M_J - 1)$	$\frac{1}{4} (J - M_J)(J + M_J + 1)$

Продолжение

Переход	$J \rightarrow J-1$	$J \rightarrow J$
При продольном наблюдении		
$M_J \rightarrow M_J - 1$	$\frac{1}{2} (J + M_J)(J + M_J - 1)$	$\frac{1}{2} (J + 1)(J - M_J + 1)$
$M_J \rightarrow M_J$	0	0
$M_J \rightarrow M_J + 1$	$\frac{1}{2} (J - M_J)(J - M_J - 1)$	$\frac{1}{2} (J - M_J)(J + M_J + 1)$

В заключение настоящего параграфа остановимся на вопросе о том, насколько точно экспериментально выполняются формулы, определяющие магнитное расщепление термов в слабых полях. Проверка может проводиться следующим образом: измеряют в абсолютной мере расстояние между зеемановскими компонентами $\Delta\nu$ (см^{-1}) и напряженность магнитного поля H (э) и отсюда находят по формуле (10а) § 63 отношение заряда электрона к его массе e/m_0 . Проведенные неоднократно измерения [8, 9] дали хорошее совпадение величины отношения e/m_0 , найденной по зеемановскому расщеплению спектральных линий, с ее значениями, определенными другими методами. Это служило доказательством правильности физических предпосылок теории Зеемана, в том числе и вытекающей из них формулы Ланде для множителя g . Отступления могут быть вызваны, во-первых, тем, что для данного атома не выполняется $[L, S]$ -связь, наличие которой предполагается при выводе формулы Ланде (влияние типа связи на эффект Зеемана мы рассмотрим в следующем параграфе). Во-вторых, они могут быть вызваны аномалией в самом гиромагнитном отношении для электрона (см. § 97).

§ 64. Эффект Зеемана на линиях с различными типами связи

Расщепление термов в магнитном поле, рассмотренное в предыдущем параграфе, относится к случаю нормальной $[L, S]$ -связи между моментами. При отступлениях от $[L, S]$ -связи наблюдается и изменение в типе магнитного расщепления.

Рассмотрим предельный случай $[j, j]$ -связи. Остановимся на примере двух электронов. При выполнении $[j, j]$ -связи для каждого из электронов его орбитальный и спиновый моменты \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} складываются в результирующий момент \mathbf{p}_{j_i} , а моменты \mathbf{p}_{j_1} и \mathbf{p}_{j_2} — в полный механический момент \mathcal{P}_J . При наличии слабого внешнего магнитного поля каждый из моментов \mathbf{p}_{j_i} продолжает прецессировать вокруг направления момента \mathcal{P}_J и только этот последний прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} (рис. 187).

Благодаря прецессии орбитального и спинового моментов \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} вокруг направления их результирующего момента \mathbf{p}_{j_i} для каждого из электронов в среднем по времени отлична от нуля лишь составляющая магнитного момента вдоль направления \mathbf{p}_{j_i} :

$$\mathbf{p}_{j_i \parallel} = \frac{1}{\hbar} \mu_0 p_{l_i} \cos(\mathbf{p}_{l_i}, \mathbf{p}_{j_i}) + \frac{1}{\hbar} \mu_0 2p_{s_i} \cos(\mathbf{p}_{s_i}, \mathbf{p}_{j_i}). \quad (1)$$

Очевидно, эту составляющую можно положить равной

$$\mu_{j_{i\parallel}} = g_i(j_i) \mu_0 \frac{p_{j_{i\parallel}}}{\hbar}, \quad (2)$$

где $g_i(j_i)$ будет совпадать со множителем Ланде g для дублетного термина, для которого $L = l_i$, $S = s_i$ и $J = j_i$.

Так как вектор \mathbf{p}_{j_i} прецессирует вокруг направления полного механического момента \mathcal{P}_J , то для полного магнитного момента μ в среднем по времени отлична от нуля лишь его составляющая μ_{\parallel} вдоль направления \mathcal{P}_J , равная

$$\mu_{\parallel} = \sum_{i=1,2} \mu_{j_{i\parallel}} \cos(\mathbf{p}_{j_i}, \mathcal{P}_J). \quad (3)$$

Множитель Ланде g для рассматриваемого случая снова может быть определен соотношением:

$$\mu_{\parallel} = g(J) \mu_0 \frac{\mathcal{P}_J}{\hbar}, \quad (4)$$

откуда по (2) и (3) получаем:

$$g(J) = \sum_{i=1,2} g_i(j_i) \frac{p_{j_{i\parallel}}}{\mathcal{P}_J} \cos(\mathbf{p}_{j_i}, \mathcal{P}_J). \quad (5)$$

Для $\cos(\mathbf{p}_{j_i}, \mathcal{P}_J)$ из схемы сложения векторов \mathbf{p}_{j_1} , \mathbf{p}_{j_2} в результирующий вектор \mathcal{P}_J , имеем:

$$\cos(\mathbf{p}_{j_1}, \mathcal{P}_J) = \frac{\mathcal{P}_J^2 + p_{j_1}^2 - p_{j_2}^2}{2p_{j_1}\mathcal{P}_J};$$

$$\cos(\mathbf{p}_{j_2}, \mathcal{P}_J) = \frac{\mathcal{P}_J^2 + p_{j_2}^2 - p_{j_1}^2}{2p_{j_2}\mathcal{P}_J}.$$

Рис. 187. Прецессия моментов при $[j, j]$ -связи в слабом магнитном поле.

Подставляя эти значения косинусов в (5), найдем:

$$g(J) = g_1(j_1) \frac{\mathcal{P}_J^2 + p_{j_1}^2 - p_{j_2}^2}{2\mathcal{P}_J^2} + g_2(j_2) \frac{\mathcal{P}_J^2 + p_{j_2}^2 - p_{j_1}^2}{2\mathcal{P}_J^2}.$$

Наконец, подставляя вместо \mathcal{P}_J^2 , $p_{j_1}^2$, $p_{j_2}^2$ их значения через квантовые числа: $\mathcal{P}_J^2 = \hbar^2 J(J+1)$; $p_{j_1}^2 = \hbar^2 j_1(j_1+1)$; $p_{j_2}^2 = \hbar^2 j_2(j_2+1)$, получим выражение для множителя Ланде $g(J)$:

$$g(J) = g_1(j_1) \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2(j_2) \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}. \quad (6)$$

Величины $g_1(j_1)$ и $g_2(j_2)$, как сказано, совпадают с множителями Ланде для соответственных дублетных состояний. В табл. 80 приведены значения g для ряда конфигураций.

Формула, аналогичная формуле (6), пригодна и для случая, когда электронную конфигурацию можно рассматривать как возникающую в результате прибавления одного электрона к квантовому числом j к исходной конфигурации, характеризуемой квантовым числом J' . Такую схему

Таблица 80

Множители Ланде g для $[j, j]$ -связи

Электронная конфигурация	Тип связи $[j_1, j_2]$	g при J , равном						
		1	2	3	4	5	6	7
ss	$(1/2, 1/2)$	2						
ps	$(1/2, 1/2)$ $(3/2, 1/2)$	$4/3$ $7/6$	$3/2$					
ds	$(3/2, 1/2)$ $(5/2, 1/2)$	$1/2$	$11/10$ $16/5$	$4/3$				
fs	$(5/2, 1/2)$ $(7/2, 1/2)$		$2/3$	$22/21$ $29/28$	$5/4$			
pp	$(1/2, 1/2)$ $(3/2, 1/2)$ $(3/2, 3/2)$	$2/3$ $3/2$ $4/3$	$7/6$ $4/3$	$4/3$				
dp	$(3/2, 1/2)$ $(3/2, 3/2)$ $(5/2, 1/2)$ $(5/2, 3/2)$	$5/6$ $16/15$ $11/10$	$23/30$ $16/15$ $109/90$	$16/15$ $10/9$ $223/180$	$5/4$			
fp	$(2/2, 1/2)$ $(5/2, 3/2)$ $(7/2, 1/2)$ $(7/2, 3/2)$	$1/2$	$8/9$ $113/126$ $22/21$	$52/63$ $251/252$ $101/84$ $6/7$	$29/28$ $13/12$ $124/105$	$6/5$		
dd	$(3/2, 3/2)$ $(5/2, 3/2)$ $(5/2, 5/2)$	$4/5$ $3/2$ $6/5$	$4/5$ $7/6$ $6/5$	$4/5$ $13/12$ $6/5$	$21/20$ $6/5$	$6/5$		
fd	$(5/2, 3/2)$ $(5/2, 5/2)$ $(7/2, 3/2)$ $(7/2, 5/2)$	$9/10$ $36/35$ $15/14$	$179/210$ $86/35$ $46/35$ $239/210$	$353/420$ $36/35$ $8/7$ $97/84$	$117/140$ $36/35$ $188/175$ $813/700$	$36/35$ $26/25$ $1223/1050$	$7/6$	
ff	$(5/2, 5/2)$ $(5/2, 7/2)$ $(7/2, 7/2)$	$6/7$ $3/2$ $8/7$	$6/7$ $7/6$ $8/7$	$6/7$ $13/2$ $8/7$	$6/7$ $21/20$ $8/7$	$6/7$ $31/30$ $8/7$	$43/42$ $8/7$	$8/7$

сложения моментов можно обозначить как $[J', j]$ -схему. Для нее величина $g(J)$ определится формулой:

$$g(J) = g(J') \frac{J(J+1) + J'(J'+1) - j(j+1)}{2J(J+1)} + g(j) \frac{J(J+1) + j(j+1) - J'(J'+1)}{2J(J+1)}. \quad (7)$$

Связь типа $[j, j]$, как мы указывали, в чистом виде встречается лишь для высоких членов серий. Часто встречается промежуточный тип связи, для которого значения g отличаются от значений, соответствующих $[L, S]$ - и $[j, j]$ -связям. Тогда для каждого частного случая надо провести приближенный расчет. Расстояния между компонентами при этом не являются рациональными дробями от нормального расщепления (нарушается правило Рунге). В качестве общего правила может быть высказано следующее: при отступлении от резель-саундерсовской схемы моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S теряют физический смысл; моменты \mathbf{p}_j приобретают смысл лишь в предельном случае большой энергии взаимодействия между каждой парой моментов \mathbf{p}_{i_1} и \mathbf{p}_{s_1} .

Из суммарных моментов для любого промежуточного случая имеет физический смысл лишь полный результирующий момент \mathcal{P}_J , сохраняющий неизменное значение. Ему может быть сопоставлена сумма величин g для всех термов (отвечающих данной электронной конфигурации) с одним и тем же значением J . Эта сумма сохраняет также для любой связи постоянное значение:

$$\sum g = \text{const.}$$

Разберем в качестве примера конфигурацию из двух электронов sp , которой при нормальной связи между моментами отвечают четыре терма 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1P_1 ; по табл. 78 этим термам соответствуют значения $g = 0/0$, $3/2$, $3/2$, 1 .

Таким образом, мы имеем здесь два терма 3P_0 и 3P_2 с различными J и два терма 3P_1 и 1P_1 с одинаковым J . Для двух первых сумма сводится к одному члену, для двух вторых — к сумме двух членов (табл. 81).

Таблица 81

Множители Ланде g для sp -конфигурации

Состояние			Значение g		Σg	
$[L, S]$	$[j, j]$	J	$[L, S]$ -связь	$[j, j]$ -связь	$[L, S]$ -связь	$[j, j]$ -связь
3P_0	$[1/2, 1/2]_0$	0	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$0/0$
1P_1	$[1/2, 1/2]_1$	1	1	$7/6$	} $5/2$	$5/2$
3P_1	$[1/2, 3/2]_1$	1	$3/2$	$4/3$		
3P_2	$[1/2, 3/2]_2$	2	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$

По указанному правилу термы 3P_0 и 3P_2 должны сохранять свои значения g для любого промежуточного типа связи; для термов же 1P_1 и 3P_1 значения g будут меняться, но так, что их сумма сохранит постоянное значение $5/2$. Действительно, как видно из табл. 81, сумма Σg для обоих состояний с $J=1$ при $[j, j]$ -связи равна $5/2$, так же как она равна $5/2$ для $[L, S]$ -связи.

Под этот случай может быть подведена электронная конфигурация $2p^5 3s$ неона, так как конфигурация из пяти p -электронов характеризуется теми же квантовыми числами, что и один p -электрон (см. § 40). Изучение эффекта Зеемана Баком и рядом других авторов [10, 11] на линиях неона показало, что сумма g остается постоянной и для того промежуточного случая, который фактически осуществляется в неоне.

Таблица 82

Множители Ланде g для неона

Электронная конфигурация	Терм	J	$[L, S]$ -связь	$[j, j]$ -связь	Наблюдено
$2p^5 3s$	3P_0	0	$^0/0$	$^0/0$	$^0/0$
	1P_1 3P_1	1 1	1 $3/2$ } $5/2$	$4/3$ $7/6$ } $5/2$	$1,034$ $1,464$ } $2,498$
	3P_2	2	$3/2$	$3/2$	1,503
$2p^5 3p$	1S_0 3P_0	0 0	$^0/0$ $^0/0$	$^0/0$ $^0/0$	$^0/0$ $^0/0$
	3S_1 1P_1 3P_1 3D_1	1 1 1 1	2 1 $3/2$ $1/2$ } 5	$3/2$ $4/3$ $3/2$ $2/3$ } 5	$1,340$ $0,699$ $0,999$ $1,984$ } $5,022$
	3P_2 3D_2 1D_2	2 2 2	$3/2$ $7/6$ 1 } $11/3$	$4/3$ $7/6$ $7/6$ } $11/3$	$1,301$ $1,229$ $1,137$ } $3,667$
	3D_3	3	$4/3$	$4/3$	1,329

Как видно из табл. 82, значения g удовлетворяют в пределах погрешности наблюдений правилу сумм. Серийные символы, приведенные во втором столбце, имеют смысл лишь для случая $[L, S]$ -связи.

Значение множителя Ланде g для того или иного промежуточного типа связи может быть вычислено по приближенным методам квантовой механики. В табл. 83 сопоставлены вычисленные и наблюдаемые значения g для ряда термов инертных газов [12–16].

Как видно, совпадение между вычисленными и наблюдаемыми значениями g вполне удовлетворительное.

Способ интерес представляет эффект Зеемана на квадрупольных линиях, которые спонтанно излучаются с нарушением правил отбора (например, линии $^2S^2D$ щелочных металлов, см. § 73). Теорию эффекта Зеемана на этих линиях с точки зрения квантовой механики развил Рубинович [17]. В соответствии с этой теорией расщепление термов остается обычным, и дело сводится к изменению правил отбора для магнитного квантового числа M_J , а также правил поляризации и интенсивности компонент.

По Рубиновичу, при наблюдении вдоль линий сил внешнего магнитного поля расщепление совпадает с расщеплением для обычных линий. При наблюдении же перпендикулярно к линиям сил π -компоненты, соответствующие переходам $\Delta M_J = 0$, отсутствуют. Зато наблюдаются как переходы $\Delta M_J = \pm 1$, так и переходы $\Delta M_J = \pm 2$; первым соответствуют π -компоненты, вторым σ -компоненты. Компоненты, отвечающие переходам $\Delta M_J = 0$, обнаруживаются лишь при наблюдении под углом к линиям сил поля и являются π -компонентами.

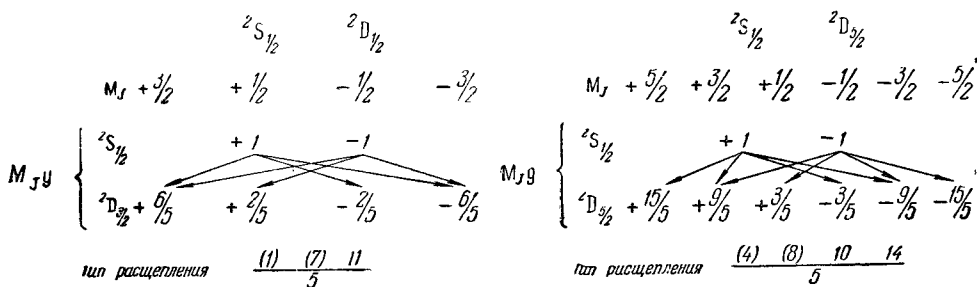
Серге, а затем Серге и Баккер [18, 19] исследовали эффект Зеемана на линиях калия $4s^2S_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$, $\lambda 4641,77 \text{ \AA}$ и $4s^2S_{1/2} - 3d^2D_{5/2}$, $\lambda 4642,27 \text{ \AA}$;

Таблица 83

Множители Ланде g для инертных газов

Электронная конфигурация	Терм		$[L, S]$ - связь	Ne I	Ar I	Kr I	Xe I	$[J, J']$ - связь
$np^5(n+1)s$	1P_1	наблюдено вычислено	1,000	1,034 1,036	1,10 1,101	1,26 1,257	1,281	1,333
	3P_1	наблюдено вычислено	1,500	1,464 1,464	1,24 1,399	1,18 1,243	1,18 1,219	1,166
$np^5(n+1)p$	1P_1	наблюдено вычислено	1,000	0,999 1,105	1,379 1,363	1,425 1,461	1,494	1,500
	3P_1	наблюдено вычислено	1,500	1,340 1,339	0,819 0,887	0,631 0,653	0,639	0,666
	3D_1	наблюдено вычислено	0,500	0,669 0,561	0,840 0,774	1,028 1,002	1,02 1,029	1,333
	3S_1	наблюдено вычислено	2,000	1,984 1,993	1,976	1,891 1,884	1,838	1,500
	3P_2	наблюдено вычислено	1,500	1,301 1,415	1,248 1,280	1,163 1,179	1,183 1,176	1,166
	3D_2	наблюдено вычислено	1,166	1,229 1,106	1,121 1,116	1,116 1,123	1,113 1,098	1,166
	1D_2	наблюдено вычислено	1,000	1,137 1,146	1,302 1,271	1,400 1,365	1,402 1,391	1,333

обе эти линии нарушают правило отбора для L , а вторая и для J . Они появляются не только в испускании, но и в поглощении и, таким образом, должны рассматриваться как квадрупольные линии, а не вызванные какими-либо возмущающими полями. Согласно теории Рубиновича, эти линии при наблюдении в направлении, перпендикулярном к линиям сил поля, обнаруживают следующие типы расщепления:



в то время как при обычных правилах отбора и поляризации они давали бы типы расщепления $\frac{1(3)7}{5}$, $\frac{(2)48}{5}$. При косом наблюдении линия $^2S_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$,

по Рубиновичу, должна давать тип расщепления $\frac{1(3)711}{5}$, а линия ${}^2S_{1/2} {}^2D_{5/2} - \frac{(2)481014}{5}$. Все эти следствия теории полностью подтвердились

экспериментальными данными. Фрерикс и Кемпбелл [20] подтвердили также по типу магнитного расщепления квадрупольный характер зеленой линии $OI 2p {}^1S_0 - 2p {}^1D_2$, $\lambda 5577 \text{ \AA}$, которая характерна для северного сияния.

Как будет указано в следующей главе, „запрещенные“ линии могут не носить характера квадрупольных, но излучаться благодаря наличию внешних возмущающих полей. Такие линии должны отличаться по своему типу магнитного расщепления от действительных квадрупольных линий. Так, Серге и Баккером [21] было показано, что линия $Hg I 6p {}^3P_2 - 7p {}^3P_2$, $\lambda 3680 \text{ \AA}$ не является квадрупольной, но излучается благодаря электрическому полю соседних ионов.

§ 65. Эффект Зеемана в сильных полях. Квадратичный эффект Зеемана

Разобранные нами в предыдущем параграфе закономерности относятся к случаю слабого поля, т. е. такого поля, которое вызывает расщепление линий, малое по сравнению с шириной мультиплетной структуры. С точки зрения модели это означает, что внешнее магнитное поле заметным образом не нарушает связи между моментами, а частота ларморовской прецессии мала по сравнению с частотой прецессии отдельных моментов атома относительно результирующего момента.

Как только величина магнитного расщепления становится одного порядка с шириной мультиплетной структуры, наблюдаются „аномалии“ — отдельные компоненты смещаются на величины, не удовлетворяющие закону Рунге, и обнаруживают сильное изменение интенсивностей. В 1912 г. Пашен и Бак, изучая весьма тесный кислородный триплет, лежащий у $\lambda 3947 \text{ \AA}$, обнаружили, что в очень сильном поле от всей группы остаются только три линии, лежащие на расстояниях друг от друга, соответствующих „нормальному“ лоренцовскому расщеплению в данном поле. Таким образом, в очень сильном поле, когда магнитное расщепление много шире первоначальной мультиплетной структуры, она пропадает, и весь мультиплет ведет себя так, как если бы на его месте была одиночная линия. Это явление, подтвержденное затем на других узких мультиплетах, получило название *эффекта Пашена — Бака*. Теоретически оно может быть легко истолковано как предельный случай, когда внешнее поле разрывает связь между моментами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S и они описывают ларморову прецессию независимо друг от друга. Тогда смещение уровней следует отсчитывать от центра тяжести первоначальной мультиплетной структуры. Если через $\Delta W(H)$ мы обозначим смещение уровня под влиянием внешнего магнитного поля, то его положение относительно центра тяжести можно представить в виде:

$$\Delta W = \Delta W' + \Delta W(H), \quad (1)$$

где член $\Delta W'$, по сказанному в § 13 и 41, равен

$$\Delta W' = \frac{\zeta(L, S)}{\hbar^2} \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S). \quad (2)$$

Что касается члена $\Delta W(H)$, то так как связь между моментами \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S

разорвана и они независимо прецессируют вокруг направления магнитного поля \mathbf{H} (рис. 188), он может быть записан следующим образом:

$$\Delta W(H) = \frac{\mu_0}{\hbar} \mathcal{P}_L H \cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) + 2 \frac{\mu_0}{\hbar} \mathcal{P}_S H \cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}). \quad (3)$$

Из-за независимой прецессии моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S относительно \mathbf{H} угол между ними все время меняется, и поэтому в выражении (2) для $\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S)$ нужно брать его среднее значение по времени. Легко видеть, что оно равно

$$\overline{\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S)} = \cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) \cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}).$$

Тогда, подставляя $\Delta W'$ и $\Delta W(H)$ по (2) и (3) в выражение (1), получим:

$$\Delta W = \frac{\zeta(L, S)}{\hbar^2} \mathcal{P}_L \mathcal{P}_S \cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) \cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}) + \frac{\mu_0}{\hbar} \mathcal{P}_L H \cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) + 2 \frac{\mu_0}{\hbar} \mathcal{P}_S H \cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}). \quad (4)$$

В силу правил пространственного квантования при наличии внешнего магнитного поля H :

$$\cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) = \frac{\mathcal{P}_{LH}}{\mathcal{P}_L} = \frac{M_L \hbar}{\mathcal{P}_L};$$

$$\cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}) = \frac{\mathcal{P}_{SH}}{\mathcal{P}_S} = \frac{M_S \hbar}{\mathcal{P}_S},$$

где

$$M_L = L, L-1, \dots, -L;$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S.$$

Подставляя эти значения в формулу (4), получим:

$$\Delta W = \zeta(L, S) M_L M_S + M_L \mu_0 H + 2 M_S \mu_0 H. \quad (5)$$

Рис. 188. Прецессия моментов в сильном поле.

В квантовой механике показывается, что возможны только такие переходы между уровнями, которые удовлетворяют правилам отбора:

$$\Delta M_L = \begin{cases} 0 & (\pi\text{-компоненты}), \\ \pm 1 & (\sigma\text{-компоненты}), \end{cases} \quad (6)$$

$$\Delta M_S = 0.$$

Как видно, относительно M_L выполнены обычное правило отбора и обычные правила поляризации: при $\Delta M_L = 0$ возникает π -компонента, при $\Delta M_L = \pm 1$ — σ -компоненты. Что же касается M_S , то возможны переходы лишь между подуровнями с одинаковыми M_S . Отсюда следует, что при переходе между подуровнями $J_2, M_{L_2}, M_{S_2} \rightarrow J_1, M_{L_1}, M_{S_1}$ должно быть выполнено условие $M_{S_2} = M_{S_1}$, в результате чего по (5) возникают компоненты, смещенные относительно центра тяжести первоначального мультиплетта на величину $\Delta\nu$, определяемую равенством:

$$\Delta\nu = \Delta M_L \frac{\mu_0}{\hbar} H + \frac{M_{L_2} \zeta(L_2, S_2) - M_{L_1} \zeta(L_1, S_1)}{\hbar} M_{S_1}. \quad (7)$$

Так как $\frac{\mu_0}{h} H$ равно величине нормального лоренцова расщепления, то первый член в формуле (7) дает нормальное расщепление на три компоненты, второй ведет к тому, что каждая из компонент оказывается расщепленной на $2S + 1$ эквидистантных компонент (кроме случая, когда $M_L \zeta(L_2, S_2) - M_L \zeta(L_1, S_1) = 0$), находящихся на расстоянии друг от друга, не зависящем от напряженности внешнего магнитного поля H . Расстояние между этими компонентами одного порядка с шириной первоначальной мультиплетной структуры и, следовательно, узко по сравнению с расстоянием между π - и σ -компонентами. Этим объясняется, почему такое тонкое, не зависящее от поля H расщепление, оставалось в первоначальных наблюдениях Пашена и Бака незамеченным и вся картина в сильном поле принималась за вполне нормальный лоренцовский триплет.

Вопрос о переходе от слабого к сильному полю будет подробно рассмотрен в следующем параграфе, сейчас отметим только, что в силу закона адиабатической инвариантности выполняется соотношение: $M = M_L + M_S$ (сильное поле) $= M_J$ (слабое поле). Это соотношение позволяет сопоставить магнитные подуровни в сильных и слабых полях.

Рассмотрим частный случай расщепления дублетных термов ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2, 3/2}$. В слабом поле терм ${}^2S_{1/2}$ расщепляется на два подуровня с $M_J = \pm 1/2$, терм ${}^2P_{1/2}$ — тоже на два подуровня с $M_J = \pm 1/2$, а терм ${}^2P_{3/2}$ — на три подуровня с $M_J = \pm 1/2, \pm 3/2$ (рис. 189, H слабое). В соответствии с этим, линия ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$ расщепляется на четыре, а линия ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$ — на шесть компонент (рис. 190, H слабое).

Для определения расщепления термов в сильном магнитном поле воспользуемся формулой (5). Для уровня ${}^2S_{1/2}$ имеем: $M_L = 0, M_S = \pm 1/2$, откуда следует, что в сильном магнитном поле этот уровень расщепляется на два подуровня, сдвинутых относительно его первоначального положения на величину нормального лоренцовского расщепления (см. рис. 189, H сильное). Что касается уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, то в сильном магнитном поле вместо них возникает ряд подуровней, положение которых по отношению к их центру тяжести определяется формулой (5). Положение этого центра тяжести отмечено на рис. 189 пунктиром. Теперь M_L может принимать значения $M_L = 0, \pm 1$, а $M_S = \pm 1/2$. Возможных комбинаций этих двух квантовых чисел будет шесть:

M_L	M_S	$M = M_L + M_S$
0	+ 1/2	+ 1/2
0	- 1/2	- 1/2
+ 1	+ 1/2	+ 3/2
+ 1	- 1/2	+ 1/2
- 1	+ 1/2	- 1/2
- 1	- 1/2	- 3/2

Комбинациям $M_L = 0, M_S = \pm 1/2$ соответствуют два подуровня, смещенных относительно центра тяжести первоначальных уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ на величину нормального лоренцовского расщепления. При $M_L = +1, M_S = +1/2$ возникает подуровень, смещенный на $\frac{1}{2} \zeta + 2\mu_0 H$ и при $M_L = -1, M_S = -1/2$ — смещенный на $\frac{1}{2} \zeta - 2\mu_0 H$. При $M_L = +1, M_S = -1/2$ и $M_L = -1, M_S = +1/2$

возникнут совпадающие подуровни, смещенные на величину $-\frac{1}{2}\zeta$ относительно центра тяжести уровней ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$. Таким образом, появится пять различных подуровней (см. рис. 189, *H* сильное), возникающих в результате расще-

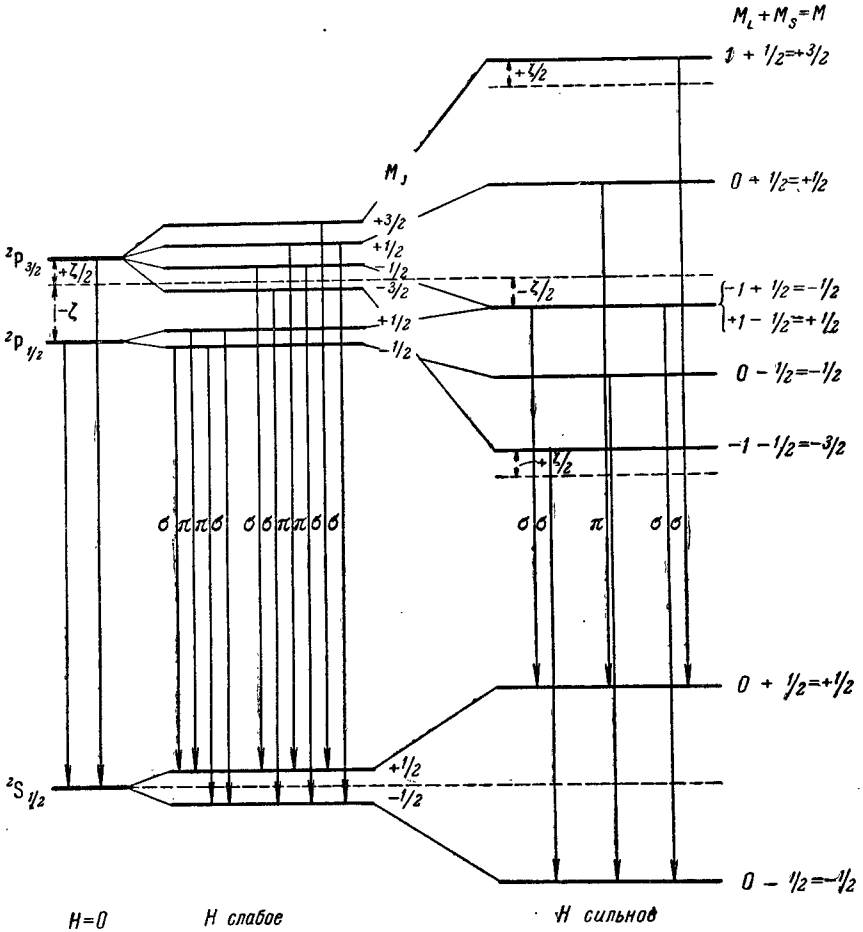


Рис. 189. Расщепление ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$ - и ${}^2P_{3/2}$ -уровней в слабом и сильном магнитных полях.

пления в сильном поле ${}^2P_{1/2}$ - и ${}^2P_{3/2}$ -уровней. Между этими пятью подуровнями и подуровнями ${}^2S_{1/2}$ -терма будут осуществляться переходы, удовлетворяющие правилам отбора (6). Обозначая каждый из подуровней символом (M_L, M_S) , получим следующую схему переходов:

$$\begin{array}{l}
 (0, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\
 (0, -1/2) \rightarrow (0, -1/2)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} (0, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\ (0, -1/2) \rightarrow (0, -1/2) \end{array}} \right\} \pi\text{-компоненты}$$

$$\begin{array}{l}
 (+1, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\
 (+1, -1/2) \rightarrow (0, -1/2) \\
 (-1, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\
 (-1, -1/2) \rightarrow (0, -1/2)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} (+1, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\ (+1, -1/2) \rightarrow (0, -1/2) \\ (-1, +1/2) \rightarrow (0, +1/2) \\ (-1, -1/2) \rightarrow (0, -1/2) \end{array}} \right\} \sigma\text{-компоненты}$$

Эти переходы отмечены в правой части рис. 189 вертикальными стрелками. Два первых перехода ведут к возникновению двух совпадающих π -компонент, расположенных в центре тяжести первоначального дублета ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$, ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$. Остальные четыре перехода ведут к возникновению σ -компонент, смещенных относительно центра тяжести на величины $\Delta\nu = +\Delta\nu_0 \pm \frac{\zeta}{2h}$ и $\Delta\nu = -\Delta\nu_0 \mp \frac{\zeta}{2h}$, где $\Delta\nu_0$ — величина нормального лоренцовского расщепления (см. рис. 190).

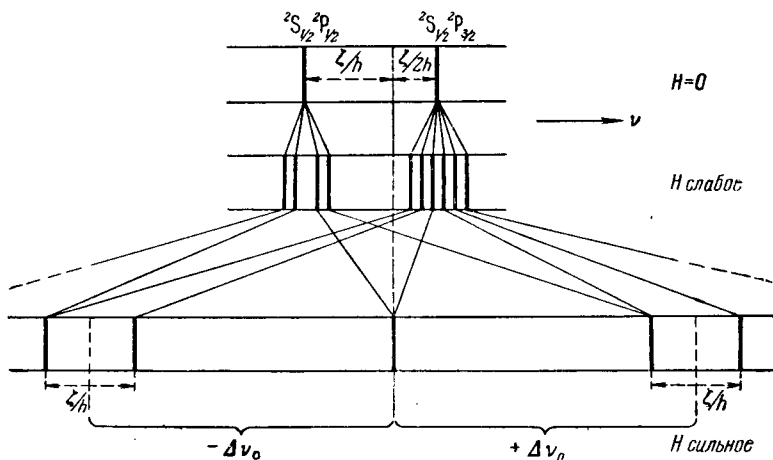


Рис. 190. Расщепление линий ${}^2S_{1/2} P_{1/2}$ и ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$ в слабом и сильном магнитных полях.

Как видно, каждая пара σ -компонент расположена около места, соответствующего нормальному расщеплению. Расстояние между компонентами в каждой паре равно $\frac{\zeta}{h}$; так как ширина первоначального дублета равна $\frac{3}{2} \cdot \frac{\zeta}{h}$, то это расстояние равно $\frac{2}{3}$ от первоначальной ширины дублета и не зависит от напряженности магнитного поля H . Тот же результат можно непосредственно получить из формулы (7).

Как было сказано, наличие более тонкого, не зависящего от H расщепления σ -компонент, первоначально оставалось незамеченным. Позже Жакино и Грин и Лоринг [22–24] установили, что в сильном поле дублетная линия лития ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2, 3/2}$, $\lambda 6708 \text{ \AA}$ дает среднюю простую π -компоненту и две боковых σ -компоненты; каждая из последних расщеплена на две составляющих, расстояние между которыми равно $\frac{2}{3}$ от ширины первоначального дублета.

Формулы (5), (6) и (7) позволяют рассмотреть и другие частные случаи эффекта Пашена — Бака. На рис. 191 и 192 соответственно приведены расщепления в слабых и сильных полях триплетных термов.

Исторически особую роль сыграло изучение эффекта Пашена — Бака на водородных линиях. Как мы указывали в § 5, первоначальная теория Зоммерфельда объясняла тонкую структуру линий водорода исключительно зависимостью массы электрона от скорости. В таком случае не должен был бы обнаруживаться эффект Пашена — Бака; каждая из компонент тонкой структуры должна была бы расщепляться самостоятельно. После появления гипотезы об электронном спине тонкая структура линий водорода объяснялась, как возникающая в результате дублетного расщепления отдельных уровней водорода. Тогда на тонких компонентах линий водорода (и сходных с ним

ионов) должен обнаруживаться эффект Пашена — Бака. Непосредственные наблюдения [25, 26] подтвердили существование такого эффекта и тем самым сыграли значительную роль в успехах гипотезы об электронном спине и в развитии всей спектральной систематики.

В заключение настоящего параграфа рассмотрим еще одно явление, вызываемое сильным полем. Во всех первоначальных теориях эффекта Зеемана диамагнитными членами пренебрегали. Эти члены пропорциональны H^2 и,

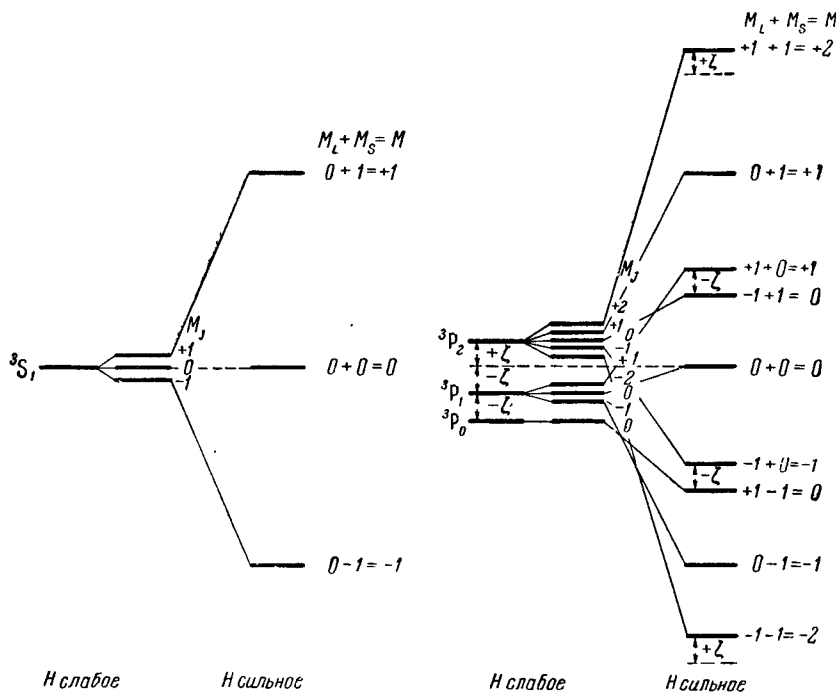


Рис. 191. Расщепление триплетных уровней $3S_1$ и $3P_J$ в слабом и сильном магнитных полях.

следовательно, ведут к *квадратичному эффекту*. Предполагалось, что этот квадратичный эффект во всех наблюдаемых случаях слишком мал и поэтому незаметен.

В 1925 г. П. Л. Капица и Г. У. Б. Скиннер [27], пользуясь созданной П. Л. Капицей установкой для получения кратковременных очень сильных магнитных полей, наблюдали эффект Зеемана в полях до 130 000 э. Они обнаружили, что в полях, превышающих 70 000 э, компоненты линии $Zn\ I, \lambda 4680\text{\AA}$ смещаются не пропорционально напряженности магнитного поля, а значительно сильнее. Однако впоследствии П. Л. Капица, П. Г. Стрелков и Э. Я. Лаурман [28] выяснили, что этот вывод был ошибочным и что в действительности отступления от линейности в расщеплении для линий, у которых не имеет места эффект Пашена—Бака (одиночки или составляющие широких мультиплетов), не заметны в полях до 320 000 э.

Теория [29, 30] приводит к выводу, что для атома с одним валентным электроном должен существовать следующий квадратичный сдвиг уровней:

$$\Delta W_Q = \frac{\hbar^4 n^{*4}}{8c^2 m^3 e^2} (1 + m_l) H^2, \quad (8)$$

где n^* — эффективное главное квантовое число. Если перейти к шкале частот, то этот сдвиг будет:

$$\Delta\nu_Q = 4,98 \cdot 10^{-15} n^{*4} (1 + m_l^2) H^2 \text{ см}^{-1}. \quad (9)$$

Как видно из формул (8) и (9), квадратичный (диамагнитный) эффект чрезвычайно быстро возрастает с ростом n^* . Таким образом, его можно наблюдать на высоких членах серий, даже не прибегая к очень сильным полям. Впервые квадратичный сдвиг зеемановских компонент наблюдался Сегре на высоких

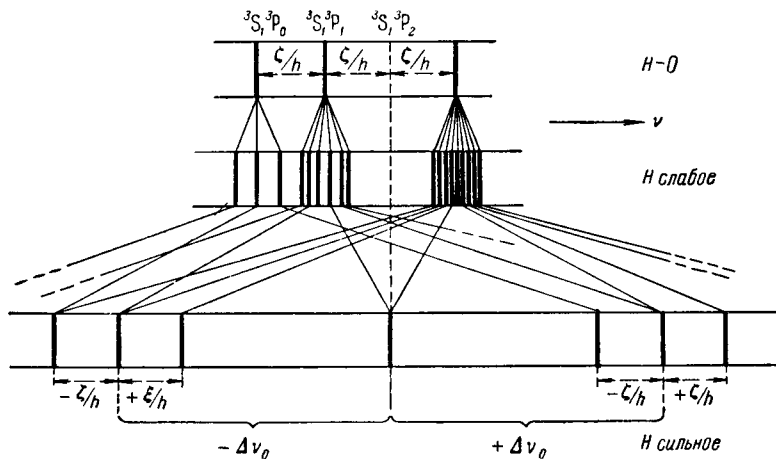


Рис. 192. Расщепление триплета ${}^3S_1 {}^3P_0$, ${}^3S_1 {}^3P_1$ и ${}^3S_1 {}^3P_2$ в слабом и сильном магнитных полях.

членах главной серии натрия, а затем Дженкинсом и Сегре на линиях Na и K и Гартингом и Клинкаенбергом на линиях Na, K, Rb и Cs [31–33].

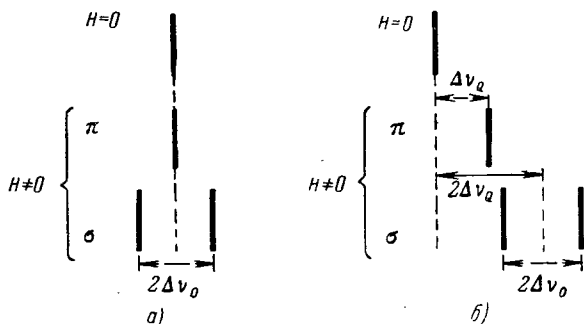


Рис. 193. Линейный (а) и квадратичный (б) эффект Зеемана.

Для высоких членов главной серии натрия $3s^2 S_{1/2} - n^2 p^2 P_{1/2, 3/2}$ дублетное расщепление $\Delta^2 P_{1/2, 3/2}$ очень мало, и даже в не очень сильных полях полностью наблюдается эффект Пашена — Бака. В соответствии с этим, в магнитном поле, при отсутствии квадратичного эффекта, линия должна выглядеть нормальным лоренцовским триплетом (рис. 193а). При наличии квадратичного эффекта, в соответствии с формулой (9), средняя π -компонента, для которой $m_l = 0$, должна сдвинуться в сторону больших частот на величину

$$\Delta\nu_Q = 4,98 \cdot 10^{-15} n^{*4} H^2 \text{ см}^{-1},$$

а обе σ -компоненты ($m_l = \pm 1$) — в ту же сторону, но на величину, вдвое большую:

$$\Delta\nu'_Q = 2 \cdot 4,98 \cdot 10^{-15} n^{*4} H^2 \text{ см}^{-1}.$$

Расстояние между σ -компонентами будет соответствовать нормальному лоренцовскому расщеплению. На рис. 193б представлен результат такого сдвига для линии натрия $3s^2S_{1/2} - 27p^2P_{1/2, 3/2}$ в поле $H = 27\,000$ э. Благодаря вдвое большему сдвигу σ -компонент вся картина совсем перестает походить на нормальный лоренцовский триплет.

Для возможности наблюдать высокие члены серии Дженкинс и Серге использовали спектр поглощения. Чтобы линии не были расширены, надо было ограничиваться относительно небольшими упругостями поглощающих паров, поэтому приходилось работать с длинной (свыше 1 м) трубкой, наполняемой парами натрия; авторы воспользовались магнитом от циклотрона с диаметром полюсов 152 см. Напряженность поля $H = 27\,000$ э. Для 10-го члена главной серии натрия сдвиг еще не наблюдался, и картина магнитного расщепления совпадала с изображенной на рис. 193а. Начиная с 12-го члена, сдвиг становился заметным, и картина вполне соответствовала теоретической. На высоких членах ($n > 20$) сдвиг был несколько больше рассчитанного по формуле (9), и линии обнаруживали несимметричное расширение с большим расширением в сторону меньших частот. Этот эффект был объяснен как результат возмущений, в результате которых возникают запрещенные переходы $S \rightarrow F$, $S \rightarrow H$ и т. д.

Гартинг и Клинкаберг исследовали квадратичный эффект также на высоких членах главных серий Cs и Rb. Их результаты находятся в очень хорошем согласии с теорией. Только у цезия наблюдаются слабые лишние компоненты, соответствующие переходам $\Delta m_s = \pm 1$; однако это объясняется тем, что для цезия еще не полностью наступило явление Пашена — Бака.

§ 66. Переход от слабых к сильным полям

Впервые задача о переходе от слабого к сильному полю и, следовательно, магнитное расщепление в средних полях было рассмотрено Фохтом еще на основе классической электронной теории. Позже Зоммерфельд показал, что формулы, полученные Фохтом, приближенно остаются в силе для дублетных термов и с точки зрения квантовой механики [2]. Предположим, что мы имеем дублетный терм (например, $2P_{1/2, 3/2}$), расстояние между обоими уровнями которого обозначим через $\Delta\nu_{\text{дубл}}$. Уровни дублетного терма характеризуются соответственно квантовыми числами L , $S = 1/2$ и $J = L \pm 1/2$. Если отсчитывать положение зеемановских подуровней от середины между дублетными уровнями (а не от их центра тяжести, как в § 65), то их положение определяется, по Зоммерфельду, следующей формулой:

$$\Delta\nu = M\Delta\nu_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\nu_0^2 + \frac{2M\Delta\nu_{\text{дубл}}\Delta\nu_0}{L + 1/2} + \Delta\nu_{\text{дубл}}^2}. \quad (1)$$

Здесь через $\Delta\nu_0$, как и прежде, обозначена величина нормального лоренцовского расщепления $\Delta\nu_0 = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_0} \right) H$. Для уровня с $J = L + 1/2$ в формуле (1) перед корнем надо брать знак „+“, а для уровня с $J = L - 1/2$ — знак „—“.

Покажем прежде всего, что формула (1) правильно описывает расщепление уровней в предельных случаях слабого и сильного поля. Для этого пере-

пишем ее, введя обозначение: $\frac{\Delta\nu_{\text{дубл}}}{\Delta\nu_0} = \nu$; тогда

$$\Delta\nu = \left(M \pm 1/2 \sqrt{1 + \frac{2M\nu}{L+1/2} + \nu^2} \right) \Delta\nu_0. \quad (2)$$

Для слабого поля $\Delta\nu_0 \ll \Delta\nu_{\text{дубл}}$, т. е. $\nu \gg 1$ и приближенно

$$\sqrt{1 + \frac{2M\nu}{L+1/2} + \nu^2} \approx \nu + \frac{M}{L+1/2}.$$

Отсюда по (2) получаем:

$$\Delta\nu = \pm \frac{1}{2} \Delta\nu_{\text{дубл}} + M \left(1 \pm \frac{1}{2L+1} \right) \Delta\nu_0. \quad (3)$$

Если положение зеемановских подуровней отсчитывать от каждого из дублетных уровней в отдельности, а не от их середины, то формула (3) примет вид:

$$\Delta\nu = M \left(1 \pm \frac{1}{2L+1} \right) \Delta\nu_0. \quad (3a)$$

но $1 \pm \frac{1}{2L+1}$ совпадает со значениями множителя Ланде g (формула (8) § 63) для дублетных термов с $J=L+1/2$ и $J=L-1/2$. Таким образом, формула (2) верно отражает тип магнитного расщепления дублетных термов в слабых полях.

В сильном поле $\Delta\nu_0 \gg \Delta\nu_{\text{дубл}}$, т. е. ν очень мало, и приближенно из формулы (2) имеем:

$$\Delta\nu = (M \pm 1/2) \Delta\nu_0. \quad (3б)$$

Так как для дублетных термов M есть число полуцелое, то $(M \pm 1/2)$ есть число целое, и формула (3б) дает подуровни, расположенные друг от друга на расстояниях, равных нормальному лоренцовскому расщеплению $\Delta\nu_0$. Разница с действительно наблюдаемым в сильном поле расщеплением заключается лишь в том, что положение подуровней отсчитывается от середины между первоначальными дублетными уровнями, а не от их центра тяжести и что остается неучтенным сдвиг уровней, определяемый членом $\zeta(L, S) M_L M_S$ в формуле (5) § 65. Но в сильном поле этот сдвиг относительно мал.

Рассмотрим теперь ряд правил, справедливых для любых полей. При отсутствии внешнего магнитного поля сдвиг отдельных уровней мультиплетта определяется относительно их общего центра тяжести формулой (2) § 65. Обозначим величину $\Delta W'$ этого сдвига через Γ , тогда при наличии $[L, S]$ -связи:

$$\Gamma = \frac{\zeta(L, S)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (4)$$

В слабом магнитном поле, когда связь между \mathbf{p}_L и \mathbf{p}_S еще не нарушена, Γ имеет тот же смысл, что и без поля: $\Gamma_{\text{слаб}} = \Gamma$. В сильном поле моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S прецессируют вокруг направления поля независимо друг от друга; тогда, как было сказано в § 65, в среднем по времени:

$$\overline{\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S)} = \cos(\mathcal{P}_L, \mathbf{H}) \cos(\mathcal{P}_S, \mathbf{H}) = \frac{M_L M_S}{\mathcal{P}_L \mathcal{P}_S} \hbar^2$$

и, следовательно,

$$\Gamma_{\text{сильн}} = M_L M_S \zeta(L, S). \quad (5)$$

Как было показано Ланде [34], сумма величин Γ данного термина (т. е. при данных L и S), относящихся к определенному M , не зависит от силы поля:

$$\Gamma_{\text{слаб}} = \sum_{M_S} \Gamma_{\text{сильн}} \quad (\text{при } M = \text{const}).$$

Это следствие может быть иллюстрировано табл. 84 для термина 3D_J , для которого $J=1, 2, 3$, а M принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

Таблица 84

Значения суммарных сдвигов $\sum \Gamma/\zeta$ в слабых и сильных полях
 ${}^3D_J; L=2; S=1$

M	Слабое поле				Сильное поле			
	Γ/ζ при J, равном			$\Sigma \Gamma/\zeta$	Γ/ζ при M_S , равном			$\Sigma \Gamma/\zeta$
	3	2	1		1	0	-1	
+3	2			2	2			2
+2	2	-1		1	1	0		1
+1	2	-1	-3	-2	0	0	-2	-2
0	2	-1	-3	-2	-1	0	-1	-2
-1	2	-1	-3	-2	-2	0	0	-2
-2	2	-1		1		0	1	1
-3	2			2			2	2

В слабом внешнем поле величины Γ определяются выражением (4), в сильном поле — выражением (5). Вычисленные по этим формулам Γ выписаны в табл. 84. Там же приведены значения суммы Γ/ζ , которые для слабых и сильных полей совпадают.

Постоянство суммы Γ/ζ имеет место и для любого промежуточного поля. Далее, может быть показано, что в слабом поле (а следовательно, в пределе и в поле, равном нулю) сумма по всем Γ , относящихся при данной конфигурации к определенному значению J , не зависит от рода связи (см. § 41).

Аналогичный и для теории эффекта Зеемана более важный закон постоянства сумм имеет место для множителей Ланде g , а именно сумма величин g по всем J при данных M и L не зависит от силы поля:

$$\sum_J g = \text{const} \quad (\text{при данных } M \text{ и } L).$$

В общем виде (и для средних полей) этот закон может быть доказан лишь с помощью квантовой механики.

Как было указано в § 64, $\sum_J g$ не зависит и от рода связи между моментами. Если к правилу сумм прибавить вытекающее из квантовой механики утверждение, что уровни с одинаковыми M не пересекаются при переходе от слабого к сильному полю, то может быть решен вопрос, какие уровни слабого поля перешли в данные уровни в сильном поле. Результаты этих сопоставлений уровней с нормальным порядком термов приведены на рис. 189 и 191 и в табл. 85 для одиночников, дублетов и триплетов. В таблице для

Таблица 85

Сопоставление уровней в слабых и сильных полях

$$Mg \rightarrow M_L + 2M_S$$

Одиочники

Терм \ M	+2	+1	0	-1	-2
1S_0			0 → 0		
1P_1		1 → 1	0 → 0	-1 → -1	
1D_2	2 → 2	1 → 1	0 → 0	-1 → -1	-2 → -2

Дублеты

Терм \ M	+ $\frac{5}{2}$	+ $\frac{3}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	- $\frac{3}{2}$	- $\frac{5}{2}$
$^2S_{1/2}$			1 → 1	-1 → -1		
$^2P_{1/2}$		—	$\frac{1}{3} \rightarrow 0$	$-\frac{1}{3} \rightarrow -1$	—	
$^2P_{3/2}$		2 → 2	$\frac{2}{3} \rightarrow 1$	$-\frac{2}{3} \rightarrow 0$	-2 → -2	
$^2D_{3/2}$	—	$\frac{6}{5} \rightarrow 1$	$\frac{2}{5} \rightarrow 0$	$-\frac{2}{5} \rightarrow -1$	$-\frac{6}{5} \rightarrow -2$	—
$^2D_{5/2}$	3 → 3	$\frac{9}{5} \rightarrow 2$	$\frac{3}{5} \rightarrow 1$	$-\frac{3}{5} \rightarrow 0$	$-\frac{9}{5} \rightarrow -1$	-3 → -3

Триплеты

Терм \ M	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
3S_1			2 → 2	0 → 0	-2 → -2	—	—
3P_0		—	—	0 → -1	—	—	—
3P_1		—	$\frac{3}{2} \rightarrow 1$	0 → 0	$-\frac{3}{2} \rightarrow -2$	—	—
3P_2		3 → 3	$\frac{3}{2} \rightarrow 2$	0 → 1	$-\frac{3}{2} \rightarrow -1$	-3 → -3	—
3D_1	—	—	$\frac{1}{2} \rightarrow 0$	0 → -1	$-\frac{1}{2} \rightarrow -2$	—	—
3D_2	—	$\frac{14}{6} \rightarrow 2$	$\frac{7}{6} \rightarrow 1$	0 → 0	$-\frac{7}{6} \rightarrow -1$	$-\frac{14}{6} \rightarrow -3$	—
3D_3	4 → 4	$\frac{8}{3} \rightarrow 3$	$\frac{4}{3} \rightarrow 2$	0 → 1	$-\frac{4}{3} \rightarrow 0$	$-\frac{8}{3} \rightarrow -2$	-4 → -4

каждого терма указаны подуровни, возникающие в слабом поле и характеризующиеся определенными значениями величины Mg , и те подуровни (характеризуемые суммой $M_L + 2M_S$), в которые они переходят в сильном поле.

С точки зрения квантовой механики тип магнитного расщепления в средних полях был рассчитан Дарвином, Гоудстоном и рядом других авторов [35-37], а для промежуточных связей — в серии работ Грина, Лоринга и др. [12, 16, 38-40].

Для дублетных 2S - и 2P -термов положение отдельных подуровней, отсчитанное от центров тяжести, в любых магнитных полях H может быть

представлено формулами:

$$\begin{array}{l}
 {}^2S_{1/2} \left\{ \begin{array}{l} M_J = +\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = +\Delta\nu_0, \\ M_J = -\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = -\Delta\nu_0, \end{array} \right. \\
 {}^2P_{1/2} \left\{ \begin{array}{l} M_J = +\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = +\frac{1}{2} \left(\Delta\nu_0 - \frac{\zeta}{2} - \sqrt{\Delta\nu_0^2 + \zeta\Delta\nu_0 + \frac{9}{4}\zeta^2} \right), \\ M_J = -\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = -\frac{1}{2} \left(\Delta\nu_0 + \frac{\zeta}{2} + \sqrt{\Delta\nu_0^2 - \zeta\Delta\nu_0 + \frac{9}{4}\zeta^2} \right), \end{array} \right. \\
 {}^2P_{3/2} \left\{ \begin{array}{l} M_J = +\frac{3}{2} \quad \Delta\nu = 2\Delta\nu_0 + \frac{\zeta}{2}, \\ M_J = +\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = +\frac{1}{2} \left(\Delta\nu_0 - \frac{\zeta}{2} + \sqrt{\Delta\nu_0^2 + \zeta\Delta\nu_0 + \frac{9}{4}\zeta^2} \right), \\ M_J = -\frac{1}{2} \quad \Delta\nu = -\frac{1}{2} \left(\Delta\nu_0 + \frac{\zeta}{2} - \sqrt{\Delta\nu_0^2 - \zeta\Delta\nu_0 + \frac{9}{4}\zeta^2} \right), \\ M_J = -\frac{3}{2} \quad \Delta\nu = -2\Delta\nu_0 + \frac{\zeta}{2}, \end{array} \right.
 \end{array}$$

где $\Delta\nu_0$ — величина нормального лоренцовского расщепления, а ζ имеет прежний смысл (см. стр. 361). На рис. 194 дано расщепление дублетных термов с возрастанием магнитного поля H . При очень слабом поле уровень ${}^2P_{3/2}$ расщепляется на четыре подуровня, смещения которых относительно первоначального положения уровня равны $\pm \frac{2}{3}\Delta\nu_0$ и $\pm \frac{6}{3}\Delta\nu_0$; уровень ${}^2P_{1/2}$ расщепляется на два подуровня $\pm \frac{1}{3}\Delta\nu_0$. В средних полях смещения подуровней, вообще говоря, перестают расти линейно с напряженностью поля H ; подуровни частью пересекаются и сливаются. В сильном поле, когда магнитное расщепление становится много больше первоначального дублетного расщепления, остается пять подуровней, которые снова смещаются пропорционально полю H (при пренебрежении квадратичным эффектом).

На рис. 195 дано смещение компонент дублетного зеемановского расщепления по расчету К. Дарвина. Здесь $\omega = \frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu_{\text{дубл}}}$, а $\frac{\Delta\nu}{\omega + 1}$ — относительное смещение компонент; нуль расположен в месте, соответствующем центру тяжести дублета. Сплошные линии относятся к π -, пунктирные — к σ -компонентам. Толщина линий соответствует интенсивности компонент.

Начинающийся эффект Пашена — Бака проявляется в том, что сближающиеся компоненты соседних линий как бы отталкиваются друг от друга, а наиболее удаленные смещаются быстрее, чем пропорционально полю. На рис. 196 приведены результаты наблюдений Ван-Гееля [41] для соседних линий $Zn\ I\ {}^3P_0\ {}^3D_2$, $\lambda\ 3281,95\ \text{\AA}$ и ${}^3P_0\ {}^3D_1$, $\lambda\ 3282,28\ \text{\AA}$ (точки на сплошных линиях). Пунктирные линии соответствуют положению компонент, которое имело бы место при отсутствии эффекта Пашена — Бака.

П. Л. Капица, П. Г. Стрелков и Э. Я. Лаурман [28] наблюдали эффект Зеемана на узком дублете $Be\ II\ 2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2, 3/2}$, $\lambda\ 3131,06; 3130,42\ \text{\AA}$ *) в полях до 300 000 э. Результаты их наблюдений для σ -компонент даны на рис. 197. Интенсивность крайних компонент c и d спадает с возраста-

*) В работе П. Л. Капицы и соавторов эти длины волн отнесены к пустоте; тогда они равны, соответственно, 3131,97 и 3131,32 \AA .

нием поля и в поле, равном 300 000 э, не превышает 1/20 от интенсивности других компонент. Компоненты aa' и bb' располагаются вблизи мест, соответствующих нормальному лоренцовскому расщеплению. Как видно, даже в наиболее сильном поле эффект Пашена—Бака еще не наступил полностью: расстояния между компонентами aa' и соответственно bb' не вполне равны друг другу. Крайние компоненты еще не совсем исчезли. Положения компонент хорошо соответствуют вычисленным по формуле (2).

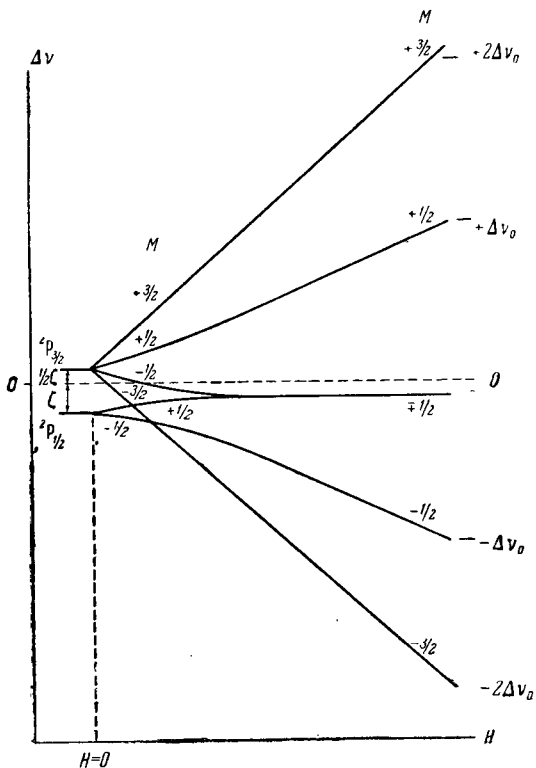


Рис. 194. Расщепление ${}^2P_{1/2}$ - и ${}^2P_{3/2}$ -термов в зависимости от напряженности магнитного поля.

Хотя интенсивности не были измерены точно и оценивались только приблизительно, однако в пределах такой оценки они тоже совпадают с вычисленными значениями.

Если две спектральные линии не связаны между собой сериально, а лишь случайно расположены близко друг от друга, то они расщепляются в магнитном поле независимо и не обнаруживают эффекта Пашена—Бака.

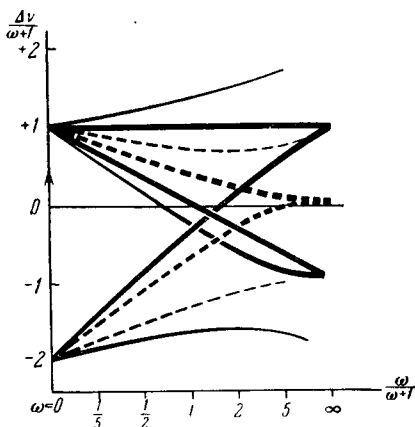


Рис. 195. Смещение компонент дублета ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2, 3/2}$ с возрастанием магнитного поля.

Как мы отмечали, при переходе от слабого к сильному полю каждый уровень сохраняет в силу закона адиабатической инвариантности присущее ему значение M . Благодаря этому может оказаться, что в сильном поле один уровень представляет собой несколько слившихся уровней, характеризуемых различными значениями M . Так, из рис. 195 видно, что при эффекте Пашена—Бака на термах ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ в средний уровень в сильном поле одновременно переходят подуровень $-2/3 \Delta\nu_0$ термина ${}^2P_{3/2}$ и подуровень $+1/3 \Delta\nu_0$ термина ${}^2P_{1/2}$; у первого из них $M = -1/2$, у второго — $M = +1/2$.

То обстоятельство, что в сильном поле уровни характеризуются несколькими значениями M , сказывается на типе расщеплений и поляризации линии и может быть экспериментально обнаружено при так называемом *частичном эффекте Пашена—Бака*. Как мы видели, у легких щелочных металлов дублетное расщепление термов 2D_J очень мало по абсолютному

значению, в то время как расщепление термов 2P_J еще значительно. Таким образом, одно и то же внешнее магнитное поле может оказаться „слабым“ по отношению к термам 2P_J и „сильным“ по отношению к термам 2D_J . При таком поле термы 2P_J дают расщепление согласно формуле (9)

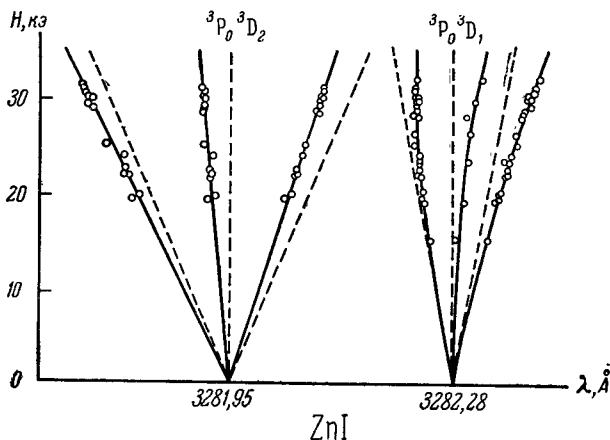


Рис. 196. Начинаящийся эффект Пашена—Бака на линиях Zn I 3P_0 3D_2 , λ 3281,95 Å и 3P_0 3D_1 , λ 3282,28 Å.

§ 63, в то время как термы 2D_J испытывают уже полностью магнитное превращение; в результате возникает своеобразный тип расщепления линий, который был исследован на линиях Na I $2p$ ${}^2P_{1/2}$ — $3d$ 2D , λ 5682,7 Å.

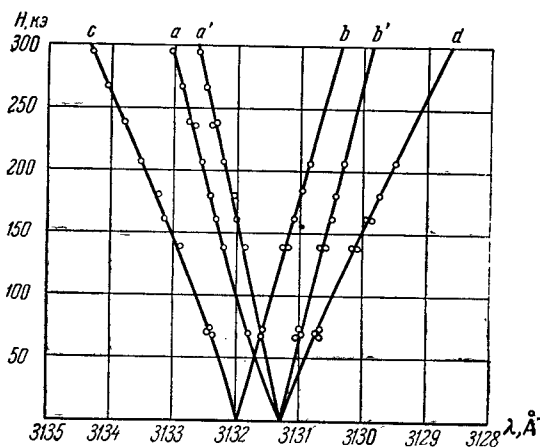


Рис. 197. Эффект Пашена—Бака на дублете Be II $2^2S_{1/2}$ — $2^2P_{1/2}$, λ 3131,06; 3130,42 Å.

$2p$ ${}^2P_{3/2}$ — $3d$ 2D , λ 5688,4 Å одновременно и независимо друг от друга С. Э. Фришем и Е. Баком. Бак, кроме того, наблюдал аналогичное явление на триплете Mg I 3P_J 3D , λ 3838; 3832; 3829 Å [42, 43].

Тип расщепления этих линий легко определить, воспользовавшись данными табл. 85. Расщепления дублетных линий ${}^2P_{1/2}$ 2D и ${}^2P_{3/2}$ 2D определены

на следующих схемах, аналогичных схемам § 63, только здесь 2D -термам соответствуют две строчки, относящиеся к уровням, возникшим в результате магнитного превращения обоих термов ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$:

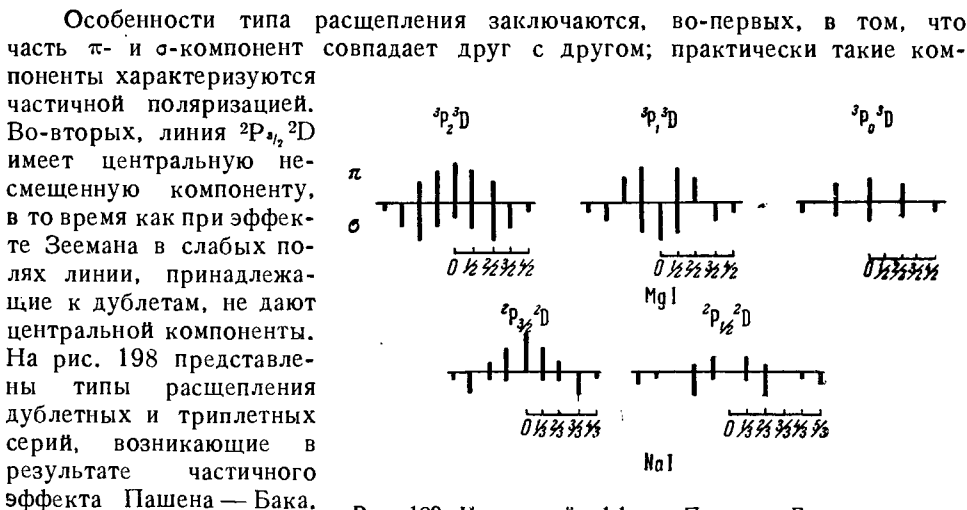
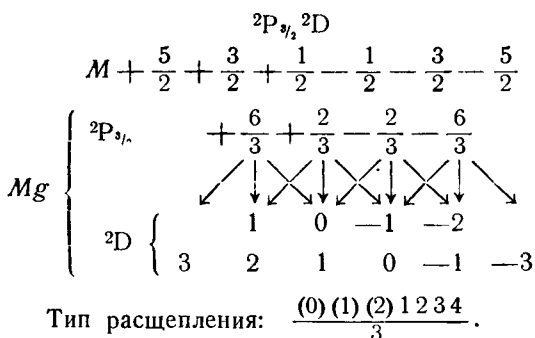
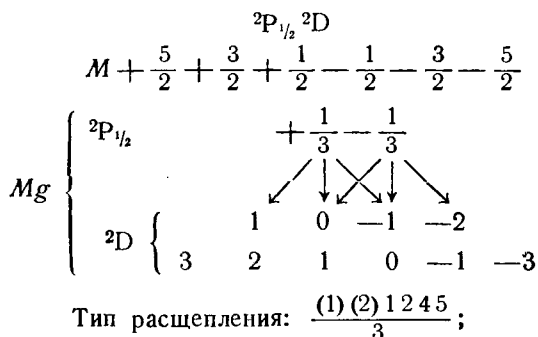


Рис. 198. Частичный эффект Пашена—Бака на линиях ${}^2P_J {}^2D$ и ${}^3P_J {}^3D$ для MgI и NaI.

увеличении поля раздвигаются пропорционально ему и, следовательно, представляют собою составляющие некоторой новой линии, расщепленной полем. Середина разложения приблизительно соответствует месту, где должна находиться запрещенная линия ${}^2P_{1/2} {}^2D_{5/2}$. Тип расщепления этой линии можно определить по теоретической схеме, а по значению ее первоначальной длины волны, известной из серийной схемы, вычисляется положение компонент для данного поля. Полученные таким образом длины волн совпадают с наблюдаемыми.

Запрещенная линия дублетов ${}^2P_{1/2} {}^2D_{5/2}$ должна давать расщепления:

$$M + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} - \frac{5}{2}$$

$$Mg \left\{ \begin{array}{c} {}^2P_{1/2} \quad + \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \downarrow \quad \swarrow \\ {}^2D_{5/2} + \frac{15}{5} + \frac{9}{5} + \frac{3}{5} - \frac{3}{5} - \frac{9}{5} - \frac{15}{5} \end{array} \right.$$

Тип расщепления: $\frac{(4) 14 \ 22}{15}$.

Пашен и Бак [44] наблюдали дублет алюминия $3p {}^2P_J - 3d {}^2D_J$, λ 3092,710; 3092,836; 3082,152 Å; запрещенная линия $3p {}^2P_{1/2} - 3d {}^2D_{5/2}$ лежит у λ 3082,026 Å. В табл. 86 сопоставлены длины волн новых компонент, появившихся в поле около 20 000 э, и вычисленные по приведенной схеме для компонент запрещенной линии $2p {}^2P_{1/2} - 3d {}^2D_{5/2}$.

Таблица 86

Зеемановские компоненты линий
Al I $3p {}^2P_{1/2} - 3d {}^2D_{5/2}$

Компонента	λ , Å	
	наблюдено	вычислено
σ	3082,148	$+\frac{22}{15} \approx 3082,169$
σ	—	$+\frac{14}{15} \approx 3082,117$
π	3082,029	$+\frac{4}{15} \approx 3082,052$
π	3082,000	$-\frac{4}{15} \approx 3082,000$
σ	3081,912	$-\frac{14}{15} \approx 3081,935$
σ	3081,861	$-\frac{22}{15} \approx 3081,883$

Линия $+\frac{14}{15}$ не могла быть промерена, так как она перекрывалась яркой составляющей одной из других линий. Наблюдаемые числа почти совпадают с теоретическими, только вся группа смещена на 0,022 Å в сторону коротких волн. При возрастании поля группа продолжает смещаться в сторону коротких длин волн. Это смещение объясняется начинающимся явлением Пашена—Бака. Такой же результат был получен для дублета Ca II $4p {}^2P_J - 4d {}^2D_J$ и

триплета Zn I $4s4p {}^3P_J - 4s4d {}^3D_J$, где в поле появляются все три запрещенные линии. Появление запрещенных комбинаций наблюдается лишь в достаточно сильных полях, т. е. таких, которые дают расщепление $\Delta\nu$, сравнимое с первоначальным расщеплением термов $\Delta\nu_{\text{мульти}}$. Для триплетов Ca II появление запрещенных линий наблюдается при $\Delta\nu/\Delta\nu_{\text{мульти}} \approx 0,1$.

Теоретически вопрос о появлении запрещенных комбинаций и об их интенсивностях разбирался Ван-Геелем и Цваном [45, 46].

§ 67. Анализ спектров по типу магнитного расщепления линий

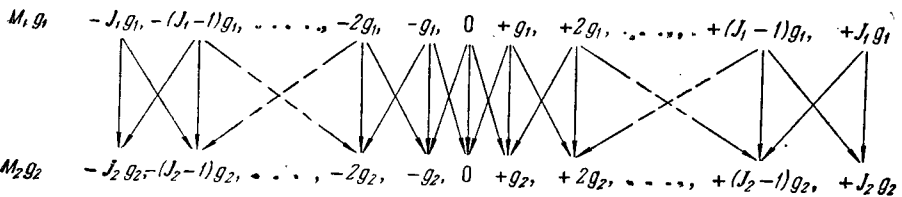
Ранее (например, в § 16) мы указывали, что сериальная принадлежность спектральных линий в значительной мере выясняется на основании типа их магнитного расщепления. Действительно, множитель Ланде g определяется совокупностью квантовых чисел L, S, J ; число подуровней, на которое расщепляется в магнитном поле каждый данный уровень, зависит от квантового числа J . Таким образом, тип магнитного расщепления линии однозначно определяется совокупностью квантовых чисел L_1, S_1, J_1 и L_2, S_2, J_2 , характеризующих ее начальный и конечный уровни. Обратно, по типу магнитного расщепления линии можно, вообще говоря, найти значения квантовых чисел L_1, S_1, J_1 и L_2, S_2, J_2 , а следовательно, выяснить природу соответствующих им термов.

Имеются таблицы типов зеемановского расщепления линий различной мультиплетности [47]. Однако их практическое использование в случае анализа сложных спектров затруднительно. Поэтому часто приходится непосредственно по наблюдаемому типу расщепления линии искать расщепление ее термов. Зная расщепление термов, т. е. соответствующие им J и g , можно по табл. 79 для множителей Ланде g найти квантовые числа L, S, J , характеризующие термы.

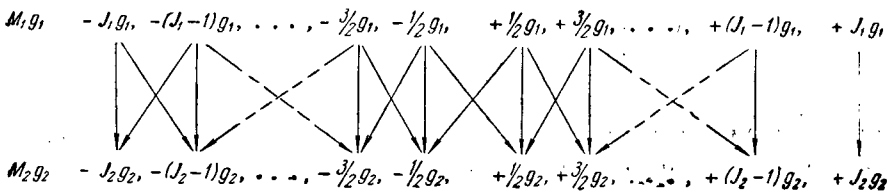
Будем считать, что все компоненты, на которые расщепилась в магнитном поле данная линия, разрешены. Кроме того, ограничимся пока случаями слабых полей, когда расщепление симметрично (по положению компонент и по их интенсивности) относительно первоначального положения нерасщепленной линии. Тогда необходимо из экспериментальных данных определить число компонент, состояние их поляризации и расстояния между компонентами, выраженные в виде дробной части (обычно в виде десятичной дроби) от нормального зеемановского расщепления. Кроме того, важно отметить, хотя бы качественно, распределение интенсивностей в группах π - и σ -компонент. По этим данным можно найти значения квантовых чисел J и множителя Ланде g для обоих термов, соответствующих изучаемой линии.

Для облегчения перехода от расщепления линии к расщеплению термов Бак разделил типы расщепления линий на несколько характерных групп [8]. Для рассмотрения этих групп выпишем сперва в общем виде схемы определения расщепления линий по расщеплению термов, которые были приведены в § 63 для отдельных частных случаев. Схемы выпишем отдельно для случаев целых J (триплеты, квинтеты и т. д.) и полуцелых J (дублеты, квартеты и т. д.):

Целые J



Полуцелые J



Бак выделяет следующие характерные типы расщепления.

Тип I. Переход $J \rightarrow J-1$; $g_J < g_{J-1}$. Как легко видеть из приведенных схем, в этом случае число π -компонент равно $2J-1$, число σ -компонент равно $2(2J-1)$. Из правил интенсивностей, приведенных в конце § 63, следует, что для этого типа расщепления в группе π -компонент наиболее интенсивны центральные компоненты. Если оба множителя Ланде g_1 и g_2

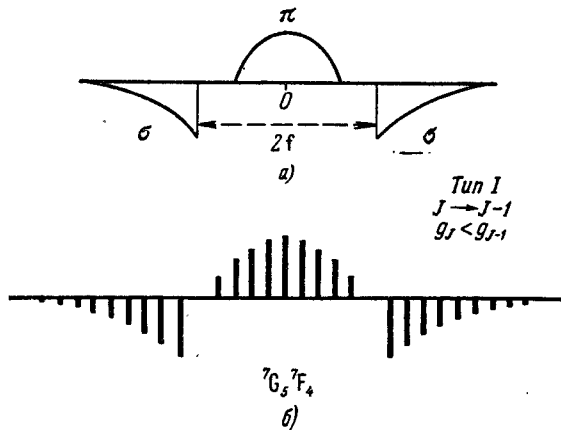


Рис. 199. Тип расщепления I: а) схематическое распределение интенсивностей; б) расщепление линии ${}^7G_5 {}^7F_4$.

мало отличаются друг от друга, то σ -компоненты распадаются на две группы, расположенные по бокам π -компонент, симметрично относительно них. Наиболее интенсивны σ -компоненты, лежащие ближе к центру; к краям расщепления монотонно спадает. Получается характерное распределение интенсивностей компонент, схематически представленное на рис. 199а. Рис. 199б иллюстрирует тип I на примере линии ${}^7G_5 {}^7F_4$; здесь $J_1=5$, $g_1=1,367$; $J_2=4$, $g_2=1,500$.

При возрастании разности $|g_1 - g_2|$ интервалы между компонентами в каждой группе

увеличиваются, группы π - и σ -компонент частично перекрываются. При больших значениях разности $|g_1 - g_2|$ тип расщепления теряет свой характерный вид.

Обозначим расстояние между соседними компонентами через e . Как видно из приведенных схем, оно равно:

$$e = g_{J-1} - g_J. \quad (1)$$

Расстояние между наиболее интенсивными σ -компонентами обозначим через $2f$ (см. рис. 199). По правилам интенсивностей для данного типа расщепления наиболее интенсивные σ -компоненты возникают при переходах между уровнями, характеризруемыми максимальными значениями $|M_J|_{\max} = J$. Следовательно, положение наиболее интенсивных σ -компонент относительно середины будет определяться соответственно величинами:

$$\pm [Jg_J - (J-1)g_{J-1}],$$

откуда находим, что

$$2f = 2[Jg_J - (J-1)g_{J-1}]. \quad (2)$$

Из полученных двух уравнений (1) и (2) имеем:

$$\left. \begin{aligned} g_J &= f + (J-1)e, \\ g_{J-1} &= f + Je. \end{aligned} \right\}$$

Таким образом, по числу компонент находятся J и $J-1$ и по расстояниям между компонентами множителя Ланде g_J и g_{J-1} .

Тип II. Переход $J \rightarrow J-1$; $g_J > g_{J-1}$. Число π -компонент снова равно $2J-1$, число σ -компонент равно $2(2J-1)$. Из π -компонент наиболее интенсивны опять центральные компоненты; из σ -компонент в данном случае наиболее интенсивны самые внешние компоненты. При малом значении разности $|g_J - g_{J-1}|$, по сравнению со значениями самих множителей Ланде g_J и g_{J-1} , получается характерная картина расщепления, схематически изображенная на рис. 200, а и на рис. 200, б для случая линии ${}^7F_6 {}^7G_5$ с $J=6$, $g_J=1,500$; $J-1=5$, $g_{J-1}=1,367$. Снова при увеличении разности $|g_J - g_{J-1}|$ компоненты разных групп перекрываются, и расщепление теряет характерный вид.

Как легко видеть, для типа II множители Ланде g_J и g_{J-1} находятся по формулам:

$$\left. \begin{aligned} g_J &= f - (J-1)e, \\ g_{J-1} &= f - Je. \end{aligned} \right\} (4)$$

Тип III. Переход $J \rightarrow J$. Для этого типа по правилам интенсивностей в группе π -компонент центральные компоненты наименее интенсивны. В каждой из групп σ -компонент наиболее интенсивны средние компоненты;

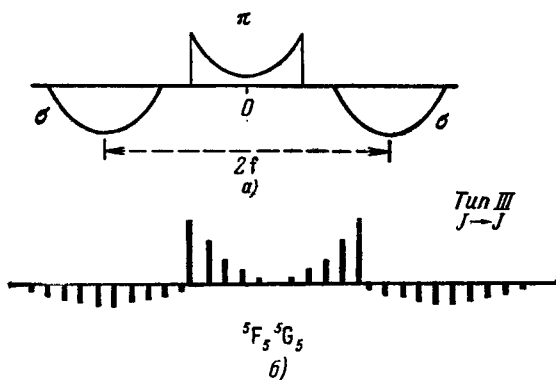


Рис. 201. Тип расщепления III: а) схематическое распределение интенсивностей; б) расщепление линии ${}^5F_5 {}^5G_5$.

в каждой из σ -групп имеется по одной средней компоненте, являющейся наиболее интенсивной. Их положения соответственно определяются переходами $M_{J_1} = \pm 1/2 \rightarrow M_{J_2} = \mp 1/2$; отсюда получаем, что эти компоненты сдвинуты относительно центра картины соответственно на величины $\pm \frac{1}{2}(g_{J_1} + g_{J_2})$.

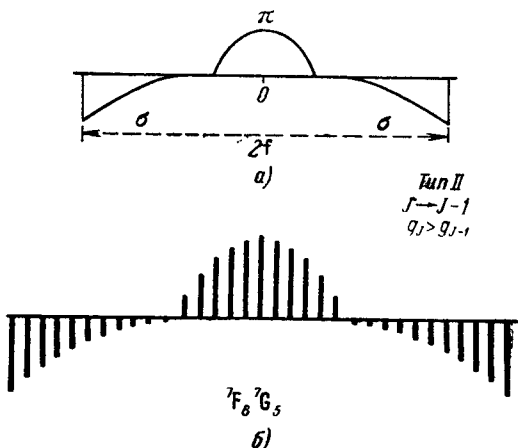


Рис. 200. Тип расщепления II: а) схематическое распределение интенсивностей; б) расщепление линии ${}^7F_6 {}^7G_5$.

откуда получаем тип расщепления: $\frac{4(6)}{3}$. Таким образом, линия расщепляется в магнитном поле на две π -компоненты, лежащие на расстоянии $\pm 2\Delta\nu_0$ от центра, и две σ -компоненты, расстояние которых от центра равно $\pm \frac{4}{3}\Delta\nu_0$.

В качестве примера анализа спектра по типу магнитного расщепления его линий рассмотрим спектр железа. В спектре железа имеется группа ярких линий, расположенных в области 5507—5270 Å. Выберем из них три линии, для которых экспериментально установлен следующий тип зеемановского расщепления:

$\lambda, \text{Å}$	Компоненты	
	π	σ
5371,49	0; $\pm 0,25$; $\pm 0,50$	$\pm 0,75$; $\pm 1,00$; $\pm 1,25$; $\pm 1,50$; $\pm 1,75$
5446,92	0; $\pm 0,50$; $\pm 1,00$	$\pm 0,50$; $\pm 1,00$; $\pm 1,50$; $\pm 2,00$
5269,54	0; $\pm 0,10$; $\pm 0,20$; $\pm 0,30$; $\pm 0,40$	$\pm 1,00$; $\pm 1,10$; $\pm 1,20$; $\pm 1,30$; $\pm 1,40$; $\pm 1,50$; $\pm 1,60$; $\pm 1,70$; $\pm 1,80$

Расщепления выражены в долях нормального зеемановского расщепления; наиболее интенсивные компоненты набраны жирным шрифтом.

Из этих данных видно, что для линии $\lambda 5371,49 \text{ Å}$ мы имеем I тип расщепления (см. рис. 200). По числу π -компонент, равному 5, определяем из равенства $2J - 1 = 5$, что $J = 3$. Таким образом, имеем, что линия $\lambda 5371,49 \text{ Å}$ возникает при переходе между двумя термами, для одного из которых $J_1 = 3$ и для другого $J_2 = 2$. Расстояние между соседними компонентами $e = 0,25$; расстояние между наиболее яркими σ -компонентами $2f = 1,50$. По этим данным и по формулам (5) получаем:

$$g_{J_1} = f + (J_1 - 1)e = 0,75 + 2 \cdot 0,25 = 1,25,$$

$$g_{J_2} = f + J_2 e = 0,75 + 3 \cdot 0,25 = 1,50.$$

Из данных табл. VII Приложения мы видим, что единственный терм с $J = 3$, которому соответствует $g = 1,25 = \frac{5}{4}$, есть терм 5F_3 . По данным той же таблицы значениям $J = 2$, $g = 1,50 = \frac{3}{2}$ соответствуют четыре возможных терма: 3P_2 , 5D_2 , 7F_2 и 9G_2 . Поскольку в спектре Fe I можно ожидать наличия и квинтетных и септетных термов, выбор неоднозначен. Рассматриваемая линия может быть как комбинацией термов ${}^5F_3 {}^5D_2$, так и ${}^5F_3 {}^7F_2$ (нонетный терм для Fe I невозможен). Если учесть тот факт, что выбранная нами группа линий принадлежит к числу ярких линий железа, то скорее следует остановиться на комбинации термов ${}^5F_3 {}^5D_2$, так как переходам между термами разной мультиплетности, как правило, соответствуют более слабые линии. Однако, не делая пока окончательного выбора, рассмотрим остальные линии.

Для линии $\lambda 5446,92 \text{ Å}$ имеем III тип расщепления (см. рис. 201). По числу π -компонент, равному 5, находим: $2J + 1 = 5$, откуда $J = 2$. Следовательно, линия возникает при переходе между двумя термами с одинаковыми $J = 2$. Значение $e = 0,50$. Так как в каждой из групп σ -компонент имеется

по две средних компоненты одинаковой интенсивности, то расстояние $2f$ надо брать между серединами этих компонент. Тогда получаем:

$$2f = \frac{1,00 + 1,50}{2} + \frac{1,00 + 1,50}{2} = 2,50;$$

$$g_1 = f + \frac{e}{2} = 1,25 + 0,25 = 1,50;$$

$$g_2 = f - \frac{e}{2} = 1,25 - 0,25 = 1,00.$$

Таким образом, линия $\lambda 5446,92 \text{ \AA}$ возникает при переходе между двумя термами с одинаковыми $J=2$, $g_1=1,50$ и $g_2=1,00$. Для терма с $J=2$ и $g_1=1,50=3/2$ снова имеем по табл. VII две возможности: 5D_2 и 7F_2 . Для терма с $J=2$ и $g_2=1,00$, по данным той же таблицы, имеется одна возможность — терм 5F_2 . Таким образом, наиболее вероятной комбинацией является комбинация ${}^5F_2 {}^5D_2$.

Для линии $\lambda 5269,54 \text{ \AA}$ снова имеем I тип расщепления. Поступая как выше, находим, что эта линия возникает при переходе между термами, для которых $J_1=5$, $g_1=1,40=7/5$, $J_2=4$ и $g_2=1,50=3/2$. По данным табл. VII однозначно определяем, что первым из этих термов является 5F_5 (поскольку в спектре Fe I нетнетных термов быть не может). Для второго терма имеются две возможности: 5D_4 и 7F_4 . Снова наиболее вероятной надо считать комбинацию ${}^5F_5 {}^5D_4$.

Окончательно анализ зеемановских типов расщепления показывает, что рассматриваемые три линии являются составляющими либо мультиплета ${}^5F {}^5D$, либо ${}^5F {}^7F$. Производя далее анализ по постоянным разностям частот (см. § 16), легко прийти к выводу, что в данном случае имеет место первая из этих возможностей и что линии являются составляющими мультиплета ${}^5F {}^5D$, представленного ранее на рис. 149.

В сложных спектрах не всегда удастся разрешить полностью все зеемановские компоненты. Это обусловлено не только тем, что расстояния между ними могут составлять небольшие доли нормального расщепления, но и тем, что здесь линии расположены очень тесно, и компоненты разных линий в сильных полях начинают перекрываться. Это обстоятельство особенно сказывается в спектрах редких земель и в спектрах элементов группы урана. В таких случаях некоторые выводы можно сделать и из неполноты разрешенных картин по характерному ходу интенсивностей в группах π - и σ -компонент [49].

Рассмотрим еще случай, когда близко расположены линии, принадлежащие одному мультиплету. Тогда в результате начинающегося эффекта Пашена—Бака расположение компонент перестает быть симметричным, и расстояния между ними не являются больше рациональными дробями от нормального расщепления. Примером может служить исследованный Баком узкий дублет меди $\text{Cu I } {}^2P_{3/2} {}^2D_{5/2}$, $\lambda 5218,20 \text{ \AA}$ и ${}^2P_{3/2} {}^2D_{3/2}$, $\lambda 5220,08 \text{ \AA}$. В слабом поле составляющие этого дублета должны давать симметричные расщепления следующих типов: $\frac{(1) (3) 15 17 19 21}{15}$ и $\frac{(4) 8 (12) 16 24}{15}$. На рис. 202, где приведено наблюдаемое расположение компонент обеих линий в поле $37 \cdot 10^3 \text{ э}$, видна несимметрия. расщепления сжаты с тех концов, которые направлены друг к другу и растянуты с противоположных концов. Расстояние между компонентами линии $\lambda 5218,20 \text{ \AA}$ должно было бы составлять $e = \frac{2}{15} \approx 0,133$ от нормального расщепления. Измерения дают для расстояний между крайними

σ -компонентами этой линии соответственно значения $e_{\sigma} = 0,067$ и $e'_{\sigma} = 0,179$, т. е. одно из них заметно меньше, а другое заметно больше ожидаемого. Если же взять средние из всех расстояний между компонентами, то получается $\bar{e} = 0,132$. Эта величина очень хорошо совпадает с той, которая должна была бы иметь место при отсутствии явления Пашена — Бака. Такой же результат получается и в других случаях начинающегося явления Пашена — Бака. Поэтому при наличии узких мультиплетов для определения g всегда следует пользоваться средними значениями \bar{e} .

Расстояния между компонентами перестают быть рациональными дробями от величины нормальной расщепления и при отступлении связи между моментами от нормальной $[L, S]$ -связи. В этих случаях определенные экспериментально значения g не совпадут ни с одним из значений, приведенных

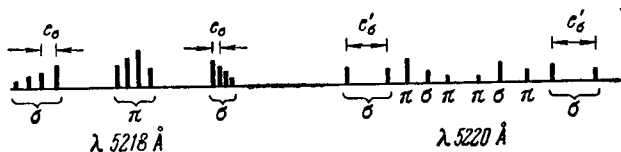


Рис. 202. Зеемановское расщепление линий $\lambda 5218,20 \text{ \AA}$ и $\lambda 5220,08 \text{ \AA}$ Cu I в поле $37 \cdot 10^3$ э.

в табл. 79. Однако и здесь наблюдение эффекта Зеемана помогает провести анализ спектра, так как позволяет найти значение J и сопоставить наблюдаемые типы расщепления с теми, которые имели бы место при нормальной $[L, S]$ -связи или при $[j, j]$ -связи. Для успешного сопоставления важно как можно более точно экспериментально установить тип магнитного расщепления линий. В случае сложных спектров этого можно достигнуть лишь в достаточно сильных магнитных полях. С этой целью Гаррисоном и его сотрудниками был построен магнит, позволяющий получать в длительном режиме до 100 000 э. В таких полях изучались типы магнитного расщепления в спектрах Fe, Rh, Ru, W, редких земель, тория и т. д. [50–52].

§ 68. Эффект Штарка на линиях водорода

Расщепление спектральных линий в электрическом поле было открыто Штарком в 1913 г. До сих пор оно изучено слабее, чем эффект Зеемана ввиду экспериментальных трудностей, встречающихся при попытках создать интенсивное электрическое поле в пространстве, заполненном светящимся газом.

До появления квантовой теории Бора эффект Штарка вообще оставался необъясненным. Классическая электронная теория приводит к выводу, что спектральные линии могут во внешнем электрическом поле лишь смещаться, но не расщепляться.

С точки зрения теории Бора, орбита электрона испытывает под влиянием внешнего поля возмущение. Теория в первую очередь распространяется на водород и водородоподобные ионы. Атом, состоящий из ядра и одного электрона, вращающегося вокруг него по эллиптической орбите, в среднем по времени аналогичен диполю. Если внешнее поле напряженности E направлено по оси Oz , то потенциальная энергия электрона в этом поле в каждый данный момент равна

$$eEz,$$

а в среднем по времени

$$\overline{\Delta W} = eE\bar{z}. \quad (1)$$

По теории возмущений это среднее по времени значение дает изменение полной энергии атома под влиянием внешнего электрического поля. Для эллиптической орбиты, не лежащей в плоскости, перпендикулярной к направлению поля E , величина \bar{z} отлична от нуля и равна

$$\bar{z} = \frac{3}{2} a \epsilon \cos \varphi, \quad (2)$$

где a — большая полуось орбиты с данным главным квантовым числом n , ϵ — ее эксцентриситет, φ — угол между направлением большой оси и направлением поля. Величина \bar{z} определяет расстояние „электрического центра тяжести“ A системы от ядра; очевидно, A лежит на большой оси орбиты (рис. 203). Возмущение орбиты носит такой характер, что в первом приближении большая полуось a остается неизменной и лишь центр тяжести A производит в плоскости, перпендикулярной к направлению поля, гармоническое эллиптическое колебание с частотой

$$\omega_E = \frac{3}{2} \cdot \frac{Ee}{nh} a. \quad (3)$$

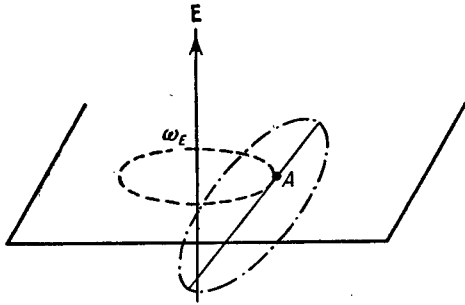


Рис. 203. Колебания центра тяжести эллиптической орбиты во внешнем электрическом поле.

По Бору, если добавочное возмущение носит чисто периодический характер, то энергия возмущения является целым кратным от $\omega \hbar$, где ω — частота этого возмущения. Таким образом, в данном случае имеем:

$$\overline{\Delta W} = k \omega_E \hbar, \quad (4)$$

где k — некоторое новое квантовое число. Сравнивая это выражение с формулами (1), (2) и (3), имеем

$$\overline{\Delta W} = eE \frac{3}{2} a \epsilon \cos \varphi = \frac{3}{2} eE \frac{a}{n} k \quad (5)$$

или, подставляя сюда вместо a его значение по формуле (16) § 5

$$a = \frac{\hbar^2 n^2}{m_0 e^2 Z},$$

находим

$$\overline{\Delta W} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{m_0 e Z} E n k, \quad (5a)$$

где Ze — заряд ядра, m_0 — масса электрона. Как видно, в рассматриваемом приближении $\Delta W \sim E$, т. е. эффект Штарка носит линейный характер. Для $\epsilon \cos \varphi$ из (5), (1) и (2) получаем

$$\epsilon \cos \varphi = \frac{k}{n}. \quad (6)$$

Таким образом, выражение $\epsilon \cos \varphi$ сохраняет во время движения постоянное значение. Так как $|\epsilon \cos \varphi| \leq 1$, то $|k| \leq n$. При $\epsilon = 1$ с точки зрения модели мы имеем орбиту в виде прямой, проходящей через ядро; эта орбита должна быть отброшена из числа возможных, откуда окончательно

$$|k| < n. \quad (7)$$

Тот же результат получается и из теории Шредингера [1-4].

К выражению потенциальной энергии $-\frac{Ze^2}{r}$, входящему в уравнение Шредингера для атома водорода (формула (1) § 20), при наличии внешнего однородного поля надо добавить член eEz . Тогда уравнение Шредингера принимает вид:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = \frac{2m_0 e}{\hbar^2} z E \psi. \quad (8)$$

Задача решается в параболических координатах ξ , η , φ , связанных с координатами x , y , z соотношениями:

$$\xi = r + x, \quad \eta = r - x, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{z}{y}.$$

Начало координат ($x = y = z = 0$) является общим фокусом парабол, а ось Ox — общей осью параболоидов $\xi = \text{const}$, $\eta = \text{const}$. Угол φ отсчитывается вокруг оси Ox .

Для невозмущенной задачи ($E = 0$) собственные значения энергии равны

$$W = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}, \quad (9)$$

а волновая функция

$$\psi = f_\xi f_\eta e^{im\varphi}, \quad (10)$$

где f_ξ и f_η удовлетворяют уравнению

$$\frac{d^2 f}{ds^2} + \frac{1}{s} \cdot \frac{df}{ds} + \left(A + \frac{2B}{s} + \frac{C}{s^2} \right) f = 0, \quad (11)$$

если в нем соответственно положить $s = \xi$ или $s = \eta$. Величины A , B и C имеют следующие значения:

$$A = \frac{m_0 W}{2\hbar^2}, \quad B = \frac{1}{4} \left(\frac{Z}{a_0} \pm \beta \right), \quad C = -\frac{m^2}{4},$$

где $a_0 = \hbar^2/m_0 e^2$ и β — „параметр разделения“, определяемый таким образом, чтобы решение носило регулярный характер. При наличии внешнего электрического поля решение для волновой функции ψ сохраняет вид, даваемый формулой (10); уравнение же (11) записывается следующим образом:

$$\frac{d^2 f}{ds^2} + \frac{1}{s} \cdot \frac{df}{ds} + \left(A + \frac{2B}{s} + \frac{C}{s^2} \right) f = \lambda s f, \quad (12)$$

где

$$\lambda = \pm \frac{m_0}{\hbar^2} eE.$$

Пользуясь методами теории возмущений, можно с помощью уравнения (12) найти поправочные члены к выражению энергии (9). В первом приближении при сохранении лишь линейных относительно E членов вместо формулы (9) получается:

$$W = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \frac{3\hbar^2 E}{2m_0 e Z} (n_\xi - n_\eta) n, \quad (13)$$

где n_ξ и n_η — целочисленные квантовые числа, удовлетворяющие условию $n_\xi + n_\eta + m + 1 = n$. Так как $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, то $|n_\xi - n_\eta| < n$. Таким образом, поправочный член в формуле (13) совпадает с выражением для дополнительной энергии (5а).

Во втором приближении получается следующий добавочный член, квадратичный относительно E :

$$\Delta W' = -\frac{\hbar^6 E^2}{16m_0^3 e^6 Z^4} n^4 [17n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9m^2 + 19]. \quad (14)$$

Этот член, кроме квантовых чисел n , n_ξ и n_η , содержит еще квантовое число m .

В еще более высоком приближении получается член, зависящий от E^3 :

$$\Delta W''' = + \frac{3\hbar^{10} E^3}{32m_0^5 e^{11} Z^7} n^7 [23n^2 - (n_\xi - n_\eta)^2 + 11m^2 + 39]. \quad (15)$$

Ограничимся пока рассмотрением *линейного эффекта Штарка*, выражаемого формулой (5а). По этой формуле получаем для изменения частот линий во внешнем электрическом поле:

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (\Delta W_1 - \Delta W_2) = \frac{3\hbar}{4\pi m_0 e Z} E (n_1 k_1 - n_2 k_2). \quad (16)$$

Если измерять напряжение поля E в $kв/см$ и подставить в формулу (16) вместо e , m_0 и \hbar их числовые значения, то для смещения линий получается:

$$\Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \frac{0,0642}{Z} E (n_1 k_1 - n_2 k_2). \quad (16a)$$

При переходах между подуровнями, возникающими во внешнем электрическом поле, имеют место следующие правила отбора и поляризации:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } \Delta(n+k) = \text{четному числу возникает } \pi\text{-компонента,} \\ \text{при } \Delta(n+k) = \text{нечетному числу возникает } \sigma\text{-компонента,} \end{array} \right\} \quad (A)$$

где под π -компонентой, как и в случае эффекта Зеемана, подразумевается компонента с колебаниями, происходящими вдоль направления внешнего поля E , а под σ — круговые колебания в плоскости, перпендикулярной к полю. Поскольку, однако, при эффекте Штарка компоненты с круговыми колебаниями, совершающимися вправо и влево, совпадают между собой, постольку не может наблюдаться круговая поляризация. Лишь при наблюдении в направлении, перпендикулярном к полю, σ -компоненты выступают как прямолинейно-поляризованные.

Указанные правила отбора и поляризации выводятся с помощью квантовой механики, но могут быть также более элементарно обоснованы с точки зрения принципа соответствия (§ 8). Разложение возмущенного движения на гармонические компоненты выражается формулой:

$$x = \sum_{\tau, \kappa} C_x \cos 2\pi [\tau(\tau\omega + \kappa\omega_E) + \delta_x], \quad (17)$$

где ω — частота основного движения по невозмущенной орбите, а ω_E — частота возмущения по (3). Суммирование распространено на все целые числа τ и κ . Частоты линий водородного атома при отсутствии возмущения выражаются формулой Бальмера:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

При возмущающем действии внешнего электрического поля, согласно формуле (16), они равны:

$$\nu + \Delta\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) + \frac{3\hbar E}{4\pi m_0 e} (n_1 k_1 - n_2 k_2).$$

При больших n и k и малых разностях $(n_1 - n_2)$ и $(k_1 - k_2)$ последняя формула приближенно переписется в виде:

$$\nu + \Delta\nu = (n_1 - n_2) \omega + (k_1 - k_2) \omega_E. \quad (18)$$

Отсюда, сравнивая формулы (17) и (18), мы должны сопоставлять разность $\Delta n = n_1 - n_2$ порядковому числу τ , а разность $\Delta k = k_1 - k_2$ — порядковому числу κ . Но по формуле (17) всякая гармоническая компонента, для которой $\tau + \kappa$ есть четное число, соответствует прямолинейному колебанию, параллельному направлению электрического поля. Всякая же компонента, для которой $\tau + \kappa$ — число нечетное, соответствует круговому (в общем случае эллиптическому) колебанию, перпендикулярному полю.

Формула (16) совместно с правилом отбора и поляризации (А) позволяет разобрать типы расщепления в электрическом поле линий водорода и сходных с ним ионов. Выражение $n_1 k_1 - n_2 k_2$, представляя собою разность двух целых чисел, является целым числом, откуда по (16) расстояния компонент от положения первоначальной линии являются целыми кратными от наименьшего расстояния:

$$\Delta \nu_0 = \frac{\omega E}{n} = \frac{3\hbar E}{4\pi m_0 e Z},$$

т. е. для эффекта Штарка имеет место закон, в известном смысле аналогичный закону Престона для эффекта Зеемана. Расщепление в рассматриваемом приближении также растет линейно с внешним полем, но в отличие от эффекта Зеемана общая величина расщепления и число компонент зависят от главных квантовых чисел.

По формуле (5а) расстояние между крайними подуровнями равно:

$$\delta(\Delta W) = \frac{3\hbar^2 E}{m_0 e Z} n(n-1),$$

откуда видно, что общее расщепление термов растет приблизительно пропорционально n^2 . Для высоких термов расщепление настолько велико, что практически можно сравнительно легко осуществить электрическое поле, при котором расщепления соседних термов перекрываются.

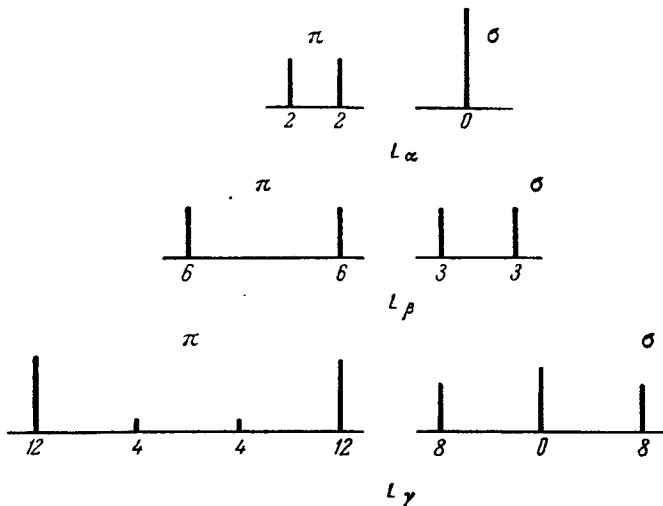


Рис. 204. Расщепление во внешнем электрическом поле линий лаймановской серии водорода L_α , L_β , L_γ .

По формулам (5а) и (7) уровень с данным n расщепляется во внешнем электрическом поле на $2n - 1$ эквидистантных подуровней, расстояние между которыми пропорционально n . Наиболее простой тип расщепления, очевидно,

дают линии лаймановской серии водорода, нижний уровень которых, характеризуемый главным квантовым числом $n=1$, остается во внешнем электрическом поле нерасщепленным. Из линий лаймановской серии наименьшее число компонент дает головная линия L_α

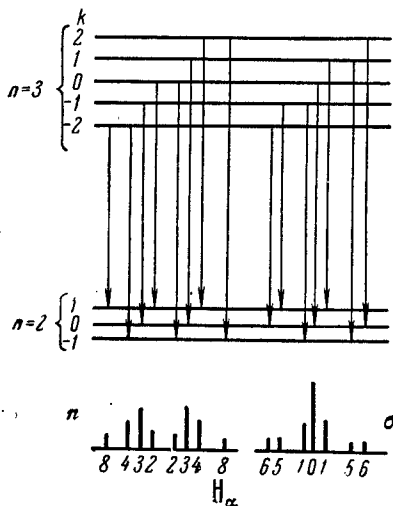


Рис. 205. Расщепление во внешнем электрическом поле линии водорода H_α .

Интенсивности отдельных компонент вычисляются с помощью квантовой механики. На рис. 206 приведены теоретические типы расщеплений линий водорода H_α , H_β , H_γ и H_δ .

Результаты экспериментальных наблюдений находятся в хорошем соответствии с теорией. Измерения произведены как на линиях H_I , так и $He II$ [54-58].

Благодаря *квадратичному эффекту Штарка* все термы смещаются в сторону меньших энергий. Так как $n_\xi - n_\eta < n - m$, то величина, стоящая в квадратных скобках в формуле (14), больше $8n^2$, откуда получается, что смещение термов превосходит величину $\frac{\hbar^2 E^2}{2m_0^3 \sigma^6 Z^4} n^6$.

Таким образом, сдвиг термов чрезвычайно быстро возрастает с увеличением главного квантового числа n . В результате этого для каждой линии верхний терм ее сильнее смещен в сторону меньших энергий, чем нижний, и, следовательно, сама линия оказывается смещенной в красную сторону спектра. По абсолютному значению смещение это невелико. Для компоненты 4(π) линии H_α (см. рис. 206) в поле $\approx 400\,000$ в/см оно приблизительно равно 1 см $^{-1}$, в то время как расстояние между крайними компонентами этой линии равно 200 см $^{-1}$. Для H_γ в том же поле компонента 18(π) смещена приблизительно на 22 см $^{-1}$.

($\lambda = 1215,68 \text{ \AA}$), а затем при продвижении вдоль серии будут встречаться все более сложные и более широкие типы расщеплений. На рис. 204 представлены типы расщеплений линий L_α , L_β и L_γ . Для L_β центральная π -компонента выпадает. Экспериментально эффект Штарка на линиях лаймановской серии был изучен с помощью вакуум-спектрографа рядом авторов [53]. Наблюдаемое число компонент и их положение полностью согласуется с теоретическими данными.

Расщепление линий бальмеровской серии сложнее. На рис. 205 представлено расщепление двух- и трехквантового уровней водорода и возникающее благодаря этому расщепление линии H_α . Возникновение тех же компонент может быть получено с помощью схемы 41.

Точно так же определяются типы расщепления для прочих линий водорода.

Схема 41

Расщепление линии H_α в электрическом поле

$$n_1 = 3 \rightarrow n_2 = 2$$

π -компоненты		σ -компоненты	
$k_1 \rightarrow k_2$	$n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$	$k_1 \rightarrow k_2$	$n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$
$2 \rightarrow -1$	8	$2 \rightarrow 0$	6
$2 \rightarrow +1$	4	$1 \rightarrow -1$	5
$1 \rightarrow 0$	3	$1 \rightarrow +1$	1
$0 \rightarrow -1$	2	$0 \rightarrow 0$	0

Смещение ее в полях до 10^6 в/см, вычисленное в первом, втором и третьем приближениях, приведено на рис. 207. Точки соответствуют экспериментальным данным.

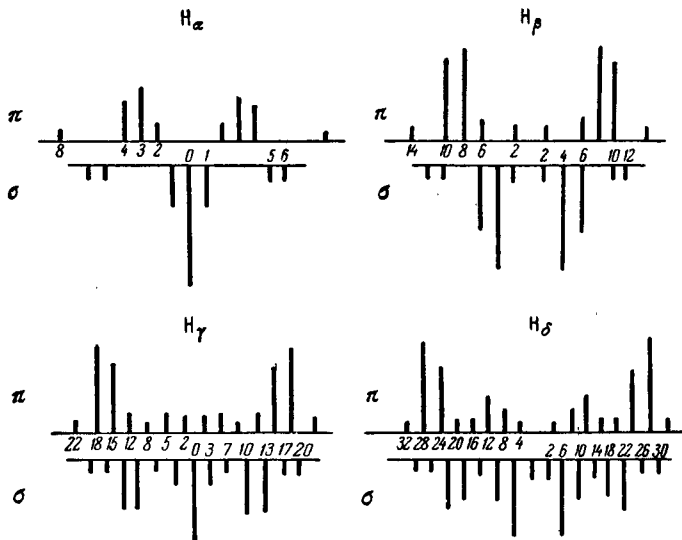


Рис. 206. Типы расщепления линий водорода H_α , H_β , H_γ и H_δ .

Квадратичный эффект Штарка на линиях бальмеровской серии водорода был впервые изучен Рауш фон Троубенбергом, а затем рядом других авторов [59].

До сих пор мы не учитывали тонкой структуры водородных уровней. В полях порядка $100\ 000$ в/см и выше штарковское расщепление линий больше ширины тонкой структуры, и последняя практически не играет заметной роли. Такие поля могут быть названы сильными. Приведенные выше результаты относились к сильным полям.

Под слабым полем мы будем подразумевать такое поле, при котором штарковское расщепление мало по сравнению с шириной тонкой структуры. Теория показывает [60-64], что в этом случае каждый уровень, соответствующий тонкой структуре водородных термов, расщепляется на $2j + 1$ эквидистантных подуровней, которые отвечают значениям квантового числа $m = -j, -j + 1, \dots, +j$. Расстояния между этими подуровнями равны:

$$\delta W = \frac{3}{4} \cdot \frac{nE}{15590} \cdot \frac{\sqrt{n^2 - (j + 1/2)^2}}{j(j + 1)} \text{ см}^{-1}, \quad (19)$$

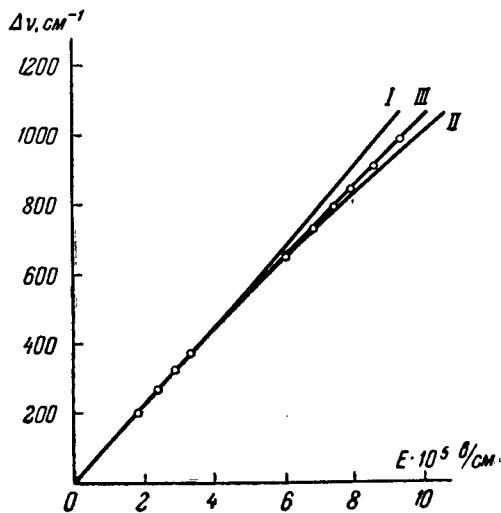


Рис. 207. Смещение компоненты 18 (π) линии H_γ в сильном поле.

Точки соответствуют экспериментальным данным.

если E измерено в $кв/см$. Из формулы (19) видно, что при $j = n - 1/2$ расщепление $\delta W = 0$. Таким образом, подуровень с $j = n - 1/2$ (максимально возможное значение j при данном n) не расщепляется. Рассмотрим двухквантовый уровень водорода ($n = 2$). Его тонкая структура заключается, как известно, в том (§ 27), что он состоит из трех уровней ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$.

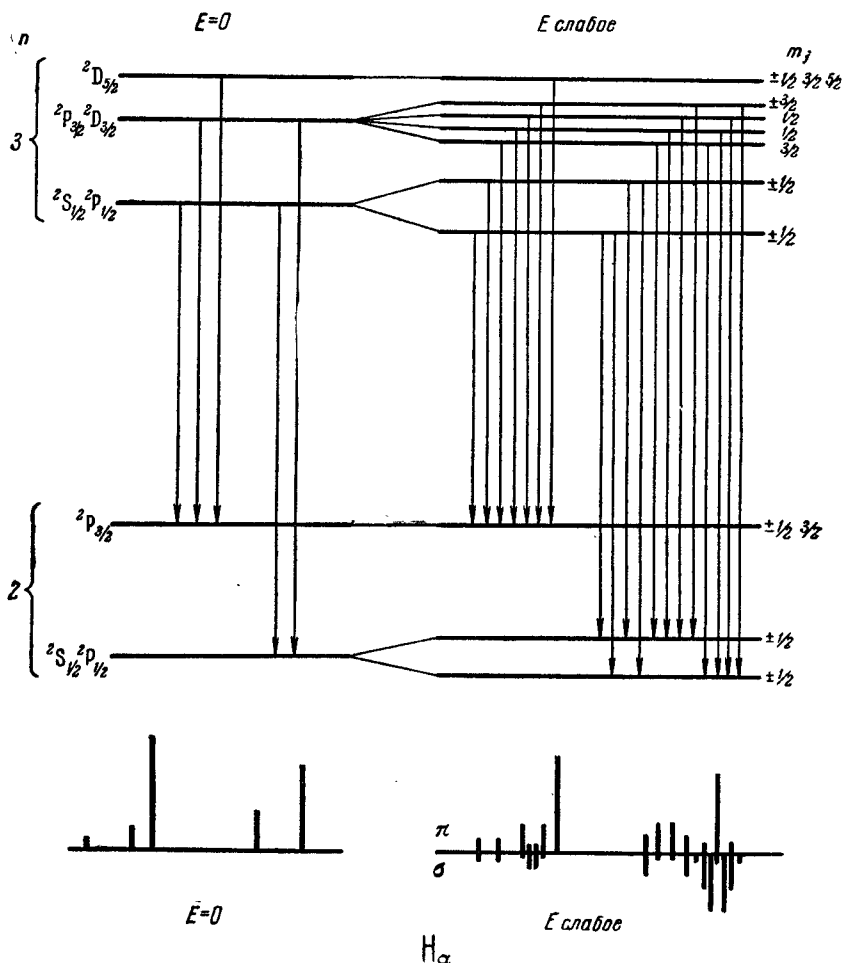


Рис. 208. Расщепление во внешнем электрическом поле тонких компонент линии H_{α} .

два первых из которых сливаются.*) По сказанному, в слабом электрическом поле расщепление уровня ${}^2P_{3/2}$ равно нулю. Сливающиеся же уровни ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ расщепляются на два подуровня, отстоящих друг от друга на расстоянии $\frac{2\sqrt{3}E}{15\,590} \text{ см}^{-1}$. Аналогично может быть разобрано расщепление в слабом электрическом поле других уровней водорода. На рис. 208 приведена тонкая структура уровней водорода $n = 2$ и $n = 3$ без поля и их расщепление в слабом поле, а также возникающие компоненты линии H_{α} .

*) Мы не учитываем лэмбовского сдвига (§ 27).

В сильном поле учет тонкой структуры ведет к тому, что к выражению (5а) добавляется член $am_l m_s$, так что расщепление уровня, характеризующегося главным квантовым числом n , оказывается равным:

$$\Delta W = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{m_0 e Z} E n k + \zeta m_l m_s.$$

Здесь m_l принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)$, а m_s — значения $\pm 1/2$. Без учета тонкой структуры мы имели, что двухквантовый уровень водорода расщепляется в электрическом поле на три подуровня. Оказывается, что в сильном поле средний подуровень расщепляется еще на два тонких подуровня, расстояние между которыми, равное ζ , не зависит от напряженности внешнего электрического поля (рис. 209).

В заключение настоящего параграфа укажем на явление ионизации внешним электрическим полем. Достаточно сильное электрическое поле может вырвать электрон за пределы атома, т. е. ионизовать его. Классический расчет приводит к выводу, что такое вырывание должно иметь место при напряженности поля E , равной:

$$E = \frac{W^2}{4Z}.$$

Для атома водорода в состоянии с $n=5$ это дает напряженность поля $E \approx 500\,000$ в/см. С квантовой точки зрения это значение несколько меньше, так как возможно „просачивание“ электрона сквозь потенциальный барьер, отделяющий область стационарных состояний электрона вблизи ядра от области свободного движения электрона. Такое „просачивание“ уменьшает время жизни энергетического состояния атома, что должно вести к ослаблению и одновременно размытию (см. § 83) соответствующей спектральной линии. Эксперимент [65, 66] показывает, что, действительно, в сильных электрических полях при больших n некоторые из компонент штарковского расщепления размываются и одновременно делаются более слабыми.

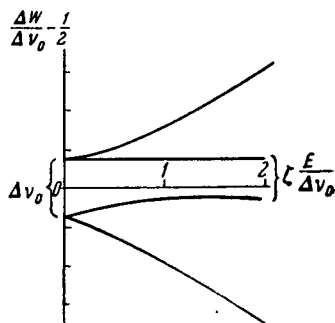


Рис. 209. Расщепление двухквантового уровня водорода в слабом и сильном полях.

§ 69. Эффект Штарка на линиях неводородных атомов

Линейный эффект Штарка, характерный для водорода (в не слишком сильных полях), пропадает в тех случаях, когда уровни не вырождены по отношению к квантовому числу l . Поэтому у неводородных атомов в слабых внешних электрических полях линейный эффект, как правило, отсутствует, и наблюдается лишь квадратичный эффект Штарка.

Квадратичный эффект ведет к смещению энергетического уровня атома W_i на величину ΔW_i , которая вычисляется из уравнения Шредингера и во втором приближении теории возмущений оказывается равной:

$$\Delta W_i = \sum_k \frac{|H_{ik}|^2}{W_i - W_k}.$$

Здесь W_k — энергия возмущающего уровня, а H_{ik} — матричный элемент энергии возмущения, исчезающий, когда один из уровней описывается симметричной, а другой — антисимметричной функцией, т. е. когда уровни

относятся к различным системам термов. Кроме того, H_{ik} пропадает и в тех случаях, когда проекции на направление внешнего поля моментов количеств движения, соответствующих обоим уровням, различны. Таким образом, $H_{ik} \neq 0$ только в случае, если $k_{zi} = k_{zk} = m$. Практически для уровня, характеризуемого квантовыми числами n, l , надо учитывать возмущение лишь со стороны двух уровней, характеризуемых квантовыми числами $n, l+1$ и $n, l-1$.

Вычисления были произведены Унзольдом [67] для системы из двух электронов (гелий и сходные с ним ионы). Приближенно, при использовании для каждого из электронов собственных функций, соответствующих уравнению Шредингера для атома водорода, получается:

$$\Delta W_{n,l,m} = E^2 \frac{9n^2}{4(Z-1)^2(2l+1)} \left\{ \frac{[n^2 - (l+1)^2][(l+1)^2 - m^2]}{(2l+3)(W_{n,l} - W_{n,l+1})} + \frac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{(2l-1)(W_{n,l} - W_{n,l-1})} \right\}. \quad (1)$$

Из формулы (1) видно, что $\Delta W_{n,l,m}$ зависит от E и m квадратично. Так как $m = l, l-1, \dots, -l$, то уровень, характеризуемый квантовыми числами n, l , расщепляется во внешнем электрическом поле на $l+1$ подуровней. Каждый из этих подуровней смещается пропорционально E^2 . Знак смещения зависит от знака разностей $(W_{n,l} - W_{n,l+1})$ и $(W_{n,l} - W_{n,l-1})$. При обычном порядке термов $W_{n,l+1} > W_{n,l} > W_{n,l-1}$ и $|W_{n,l} - W_{n,l+1}| < < |W_{n,l} - W_{n,l-1}|$, откуда получается, что смещение уровней происходит в сторону уменьшения энергии*). По численному значению смещение наибольшее при $m=0$ и наименьшее при $m=l$.

Если для гелия и сходных с ним ионов представить энергию уровней $W_{n,l}$ с помощью ридберговской формулы

$$W_{n,l} = -\frac{Rhc(Z-1)^2}{(n-\Delta_l)^2},$$

то по формуле (1) приближенно получим для сдвига подуровня, у которого $m=0$:

$$\Delta W_{n,l,0} = -\frac{9E^2n^5}{32Rhc(Z-1)^4} \left[\frac{4(l+1)^2}{4(l+1)^2-1} \cdot \frac{n^2 - (l+1)^2}{\Delta_l - \Delta_{l+1}} - \frac{4l^2}{4l^2-1} \cdot \frac{n^2 - l^2}{\Delta_{l-1} - \Delta_l} \right]. \quad (2)$$

Для высоких термов $n \gg l$ и приближенно

$$\Delta W_{n,l,0} = -\frac{9E^2n^7}{32Rhc(Z-1)^4} \left[\frac{4(l+1)^2}{4(l+1)^2-1} \cdot \frac{1}{\Delta_l - \Delta_{l+1}} - \frac{4l^2}{4l^2-1} \cdot \frac{1}{\Delta_{l-1} - \Delta_l} \right].$$

Из последней формулы видно, что $\Delta W_{n,l,0} \sim n^7$; таким образом, для высоких членов сдвиг чрезвычайно быстро возрастает с увеличением квантового числа n . Например, для He I в поле 10 000 в/см терм $1s 2s {}^3S$ смещается всего на $0,0002 \text{ см}^{-1}$, а терм $1s 6d {}^1D$ — на 60 см^{-1} . Смещение линий практически определяется смещением их верхнего уровня, так как смещение нижнего уровня относительно мало. При нормальном порядке термов сдвиг линий происходит в красную сторону.

.....*) Для He I термы $1s np {}^1P$ лежат выше термов $1s nd {}^1D$.

Расщепление и смещение линий гелия во внешнем электрическом поле было подробно изучено рядом авторов. При этом наблюдается также появление запрещенных линий под влиянием внешнего электрического поля.

Еще в первых работах Штарка было обнаружено, что под влиянием внешнего электрического поля нарушаются правила отбора для квантового числа L . Появляются запрещенные линии, для которых $\Delta L = 0$ и $\Delta L = 2, 3, \dots$. Так, в спектре гелия были обнаружены запрещенные серии одиночников:

$$\begin{aligned} 1s^2\ ^1S - 1s\ ns\ ^1S, & \quad 1s\ 2p\ ^1P - 1s\ np\ ^1P; \\ 1s^2\ ^1S - 1s\ nd\ ^1D, & \quad 1s\ 2p\ ^1P - 1s\ nf\ ^1F. \end{aligned}$$

По наблюдениям В. М. Чулановского, Фостера и других авторов [68, 69], компоненты „запрещенных“ линий играют большую роль в типах расщеплений линий первых побочных серий. Рассмотрим линии He I $1s\ 2p\ ^1D_2 - 1s\ nd\ ^1D_2$. Во внешнем электрическом поле из-за нарушения правила отбора для квантового числа L возникнут „запрещенные“ линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ nf\ ^1F_3$, $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ ng\ ^1G_4$, $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ nh\ ^1H_5$ и т. д. Так как все термы $1s\ nd\ ^1D_2$, $1s\ nf\ ^1F_3$, $1s\ ng\ ^1G_4$ и т. д. при одном и том же главном квантовом числе n мало отличаются друг от друга и от соответствующего водородного терма R/n^2 , то все „запрещенные“ линии появятся весьма близко от линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ nd\ ^1D_2$ и могут быть ошибочно приняты за ее компоненты. Число этих появляющихся в электрическом поле линий, в силу неравенства $L \leq n - 1$, будет зависеть от значения n . Около линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4d\ ^1D_2$ может появиться только линия $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4f\ ^1F_3$; около линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 5d\ ^1D_2$ — линия $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 5f\ ^1F_3$ и $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 5g\ ^1G_4$ и т. д. Это иллюстрируется рис. 210, где по оси ординат отложена напряженность поля, а по оси абсцисс — расстояние компонент от первоначального положения линии. Рисунок относится к линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4d\ ^1D_2$, которая расщепляется во внешнем электрическом поле на две π - и три σ -компоненты. Кроме того, около нее появляются компоненты „запрещенной“ линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4f\ ^1F_3$ и на несколько большем расстоянии — компоненты „запрещенной“ линии $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4p\ ^1P_1$. Сплошные линии относятся к теоретическому положению компонент, точки — к экспериментальным данным.

Когда смещение терма под влиянием внешнего электрического поля становится таким, что он приближается к соответствующему водородному терму R/n^2 , то квадратичный эффект Штарка сменяется линейным. В еще более сильных полях снова начинают сказываться квадратичные и более

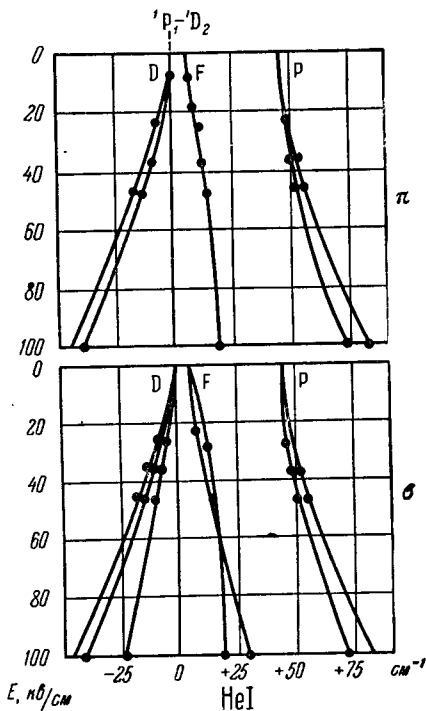


Рис. 210. Влияние внешнего электрического поля на линию гелия, He I, $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4d\ ^1D_2$.

высокие члены аналогично тому, как это имеет место для водорода в сильных полях. В спектре гелия на линии $1s 2p \ ^1P_1 - 1s 6p \ ^1P_1$ эффект квадратичен при 7000 в/см и становится линейным, начиная с $28\,000 \text{ в/см}$. На D-термах, которые ближе к соответствующим водородным термам, переход к линейному эффекту происходит раньше.

Зависимость интенсивности „запрещенных“ линий от поля различна. В не слишком сильных полях она, как правило, квадратична.

Для других атомов наблюдается та же картина, что и для гелия: происходит смещение уровней, пропорциональное квадрату напряженности поля E и зависящее от $|M_J|$. Смещения подуровней, характеризуемых данной парой значений $\pm M_J$, одинаковы. Отсюда следует, что энергетический уровень расщепляется во внешнем электрическом поле на $J+1$ подуровней при целом J и на $J+1/2$ подуровней при полуцелом J . При переходах между подуровнями соблюдаются правила отбора и поляризации: $\Delta M_J = 0, \pm 1$, причем переходам $\Delta M_J = 0$ соответствуют π -компоненты с колебаниями электрического вектора вдоль направления поля; переходам

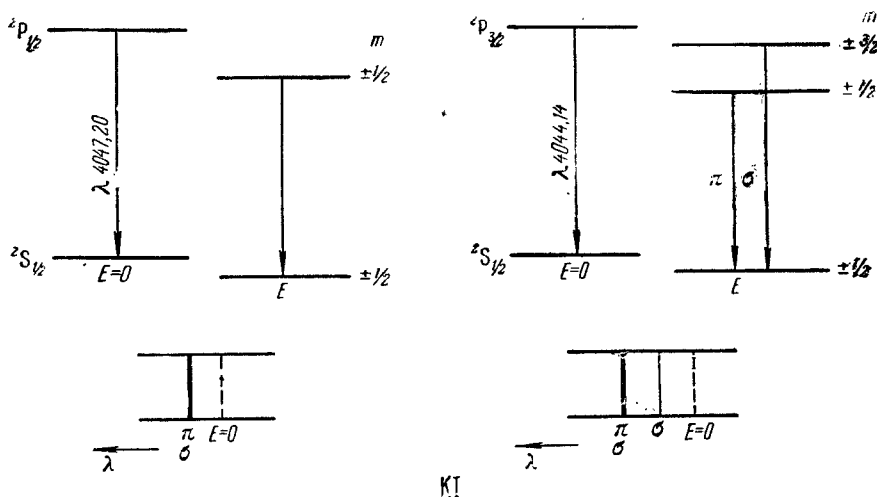


Рис. 211. Расщепление во внешнем электрическом поле линий калия, K I, $\lambda 4047,20$ и $4044,14 \text{ \AA}$.

$\Delta M_J = \pm 1$ соответствуют π -компоненты, которые при наблюдении в направлении, перпендикулярном к внешнему полю, выглядят прямолинейно-поляризованными с колебаниями, перпендикулярными полю. При наблюдении вдоль поля σ -компоненты не поляризованы, так как компоненты с правыми и левыми круговыми колебаниями попарно совпадают.

Эффект Штарка, кроме водорода и гелия, подробно изучен в спектрах щелочных металлов и некоторых других элементов. У щелочных металлов головные линии главных серий обнаруживают лишь квадратичный эффект. Впервые он был наблюден Ладенбургом в поглощении на D-линиях натрия ($3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2, 3/2}$). Несколько позже Гроттриан и Рамзауер [70, 71] наблюдали квадратичный эффект Штарка на составляющих второго и третьего дублетов главной серии калия: $4s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P_{1/2, 3/2}$, $\lambda 4047,20$; $4044,14 \text{ \AA}$ и $4s \ ^2S_{1/2} - 6p \ ^2P_{1/2, 3/2}$, $\lambda 3447,70$; $3446,72 \text{ \AA}$. Схема расщепления первых двух линий представлена на рис. 211. Линия K I $\lambda 4047,20 \text{ \AA}$ остается во внешнем электрическом поле простой и лишь сме-

щается пропорционально E^2 в сторону больших длин волн (внизу на рисунке пунктиром обозначено положение линии при отсутствии поля). Линия $\lambda 4044,14 \text{ \AA}$ расщепляется на одну π - и одну σ -компоненту. Обе эти компоненты также сдвигаются в сторону больших длин волн на величину, пропорциональную E^2 . На рис. 212 приведены экспериментальные данные

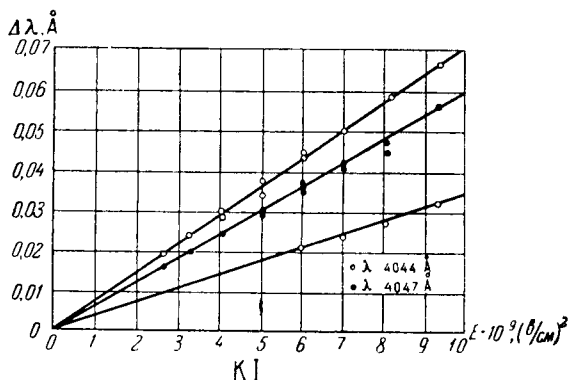


Рис. 212. Квадратичный эффект Штарка на линии калия, $K I$, $\lambda 4047,20$ и $4044,14 \text{ \AA}$.

Гротриана и Рамзауера, которые очень хорошо совпадают с теоретическими. причем вплоть до полей $100\,000 \text{ в/см}$ наблюдается лишь квадратичный эффект.

На рис. 213 приведены результаты наблюдений для одиночных линий магния $3s 3p \ ^1P_1 - 3s 6d \ ^1D_2$, $\lambda 4352,18 \text{ \AA}$; $3s 3p \ ^1P_1 - 3s 5d \ ^1D_2$, $\lambda 4703,33 \text{ \AA}$ и $3s 3p \ ^1P_1 - 3s 4d \ ^1D_2$, $\lambda 5528,75 \text{ \AA}$ вплоть до полей 350 кв/см [72]. Чисто квадратичный эффект наблюдается лишь до полей порядка 250 кв/см ; при более высоких полях смещение линий возрастает медленнее, чем пропорционально квадрату напряженности поля.

Во всех случаях смещение уровней быстро возрастает с увеличением главного квантового числа и смещение линий определяется, главным образом, смещением верхнего уровня. Линии, имеющие одинаковые верхние уровни, практически смещаются во внешнем электрическом поле одинаково. Для уровней, близких к соответствующим водородным уровням, наблюдается линейный эффект. Например, линии диффузных серий щелочных металлов ($3s \ ^2P_{1/2, 3/2} - nd \ ^2D$, натрия и т. д.) дают сильное линейное расщепление во внешнем электрическом поле.

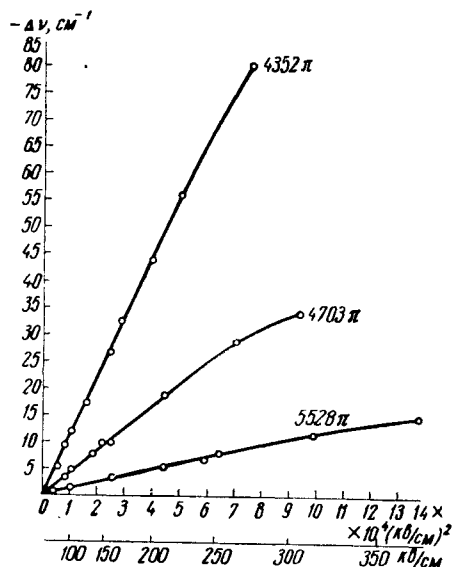


Рис. 213. Квадратичный эффект Штарка на линиях магния, $Mg I$, $3s3p \ ^1P_1 - 3s5d \ ^1D_2$, $\lambda 4352,18$; $4703,33$; $5528,75 \text{ \AA}$

В заключение настоящего параграфа укажем на ряд наблюдений, относящихся к одновременному действию электрического и магнитного полей [19, 73—75]. Опыты проводились как с взаимно-перпендикулярными, так и с параллельными полями. При одновременном действии обоих полей возникают компоненты, соответствующие переходам $|\Delta m| > 1$. В сильных полях наблюдается размытие компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, изд. 3-е, Изд. Высшей школы, 1961.
2. Зоммерфельд А., Строение атома и спектры, т. II, Гостехиздат, 1956.
3. Бете Г., Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935.
4. Бете Г. и Солпитер Э., Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.
5. Back E. and Landé A., Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin, 1925.
6. Back E., Zeemaneffekt, Handbuch der Experimentalphys., Bd. 22, Leipzig, 1929.
7. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, Физматгиз, 1960.
8. Fortrat R., C. R., **155**, 1237, 1912.
9. Babcock H. D., Astrophys. J., **58**, 149, 1923.
10. Back E., Ann. d. Phys., **76**, 317, 1925.
11. Green J. B. and Peoples J. A., Phys. Rev., **54**, 602, 1938; **56**, 54, 1939.
12. Houston W. V., Phys. Rev., **33**, 297, 1929.
13. Laporte O. and Inglis D. R., Phys. Rev., **35**, 1337, 1930.
14. Green J. B. and Fried B., Phys. Rev., **54**, 876, 1938.
15. Green J. B., Bowman D. W. and Hurlburt E. H., Phys. Rev., **58**, 1094, 1940.
16. Green J. B., Phys. Rev., **59**, 69, 1941.
17. Rubinowicz A., Zs. f. Phys., **61**, 338, 1930.
18. Segré E. and Bakker C. I., Zs. f. Phys., **67**, 724, 1931.
19. Jenkins F. A. and Segré E., Phys. Rev., **55**, 545, 1939.
20. Frerichs R. and Campbell I. S., Phys. Rev., **36**, 1460, 1930.
21. Segré E. and Bakker C. I., Nature, Dec., 1931.
22. Jacquinet P., Phys. Rev., **50**, 573, 1936.
23. Jacquinet P. et Croze F., Verhandlungen van prof. P. Zeeman, Hage, 1935.
24. Green J. B. and Loring R. A., Phys. Rev., **49**, 630; 632, 1936.
25. Oldenberg O., Ann. d. Phys., **67**, 253, 1922.
26. Försterling K. and Hansen G., Zs. f. Phys., **18**, 26, 1923.
27. Kapitza P. and Skinner H. W. B., Proc. Roy. Soc., A **109**, 224, 1925.
28. Капица П. Л., Стрелков П. Г. и Лаурман Э. Я., ЖЭТФ, **8**, 276, 1938.
29. Schiff L. I. and Snyder H., Phys. Rev., **55**, 59, 1939.
30. Slater J. C., Phys. Rev., **31**, 333, 1928.
31. Segré E., Nuovo Cimento, **11**, 304, 1934.
32. Jenkins F. A. and Segré E., Phys. Rev., **55**, 52, 1939.
33. Harting D. and Klinkenberg P. F. A., Physica, **14**, 669, 1949.
34. Landé A., Zs. f. Phys., **19**, 112, 1923.
35. Heisenberg W. und Jordan P., Zs. f. Phys., **37**, 263, 1926.
36. Darwin C. G., Proc. Roy. Soc., A **115**, 1, 1927.
37. Darwin K., Proc. Roy. Soc., A **118**, 264, 1928.
38. Mack J. E. and Laporte O., Phys. Rev., **56**, 51, 1939.
39. Green J. B. and Loring R. A., Phys. Rev., **46**, 888, 1934; **50**, 975, 1936.
40. Green J. B. and Eichelberger J. F., Phys. Rev., **56**, 51, 1939.
41. Van Geel W. G., Zs. f. Phys., **51**, 51, 1928.
42. Фриш С. Э., Труды 3-го съезда Российск. ассоц. физ., Нижний Новгород, 1922; Журн. Русск. физ.-хим. об., часть физ., **56**, 525, 1925.
43. Paschen F. and Back E., Ann. d. Phys., **70**, 333, 1923.
44. Paschen F. and Back E., Physica, **1**, 268, 1921.
45. Van Geel W. G., Dissert. Utrecht, 1928; Zs. f. Phys., **51**, 51, 1928.
46. Zwaan A., Zs. f. Phys., **51**, 62, 1928.
47. Kiess C. C. and Meggers W. F., Bur. Stand. Res. J., **1**, 641, 1928.
48. Back E., Ann. d. Phys., **76**, 322, 1925.
49. Герасимов Ф. М., ЖЭТФ, **9**, 1036, 1939.
50. Harrison G. R. and Bitter F., Phys. Rev., **57**, 15, 1940.

51. Harrison G. R. and McNally J. R., Phys. Rev., 58, 703, 1940.
 52. Robertson J. H., Mack J. E. and Harrison G. R., Phys. Rev., 58, 895, 1940.
 53. Frerichs R., Ann. d. Phys., 19, 1, 1934.
 54. Stark J., Berl. Akad. Wiss., 40, 932, 1913; Ann. d. Phys., 43, 965, 1919.
 55. Sjögern K., Zs. f. Phys., 77, 290, 1932.
 56. Steubing W. und Schaedler J. A., Ann. d. Phys., 25, 97, 1936.
 57. Steubing W. und Günther R., Ann. d. Phys., 15, 345, 1955.
 58. Steubing W. und Hengevoß J., Zs. f. Phys., 151, 20, 1958; Ann. d. Phys., 2, 191, 1958.
 59. Rausch von Traubenberg H., Zs. f. Phys., 54, 307, 1929; 56, 254, 1929; 62, 289, 1930; 71, 291, 1931.
 60. Kramers H. A., Zs. f. Phys., 3, 199, 1920.
 61. Schlapp R., Proc. Roy. Soc., A 119, 313, 1928.
 62. Mark H. und Wierl R., Zs. f. Phys., 55, 156, 1929.
 63. Rojancky V., Phys. Rev., 33, 1, 1929.
 64. Lüders G., Ann. d. Phys., 8, 301, 1951.
 65. Lanczos C., Zs. f. Phys., 62, 518, 1930; 68, 204, 1931.
 66. Oppenheimer J. P., Phys. Rev., 31, 66, 1928.
 67. Unsöld A., Ann. d. Phys., 82, 355, 1927.
 68. Чулановский В. М., Труды ГОИ, 3, № 20, 1924; Zs. f. Phys., 16, 300, 1923.
 69. Foster J. S., Phys. Rev., 23, 667, 1924; Proc. Roy. Soc., A 117, 137, 1928.
 70. Ladenburg R., Zs. f. Phys., 28, 51, 1924.
 71. Grotrian W. und Ramsauer G., Zs. f. Phys., 30, 846, 1927.
 73. Steubing W. und Stolpe F., Ann. d. Phys., 30, 1, 1937.
 74. Foster J. S. and Pounder E. R., Proc. Roy. Soc., A 189, 287, 1947.
 75. Steubing W. und Lebowsky F., Zs. f. Phys., 153, 64, 1958; Ann. d. Phys., 4, 260, 1959.
-

ГЛАВА VI

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

§ 70. Излучение и поглощение спектральных линий с классической точки зрения

С точки зрения классической электродинамики колеблющийся электрон (осциллятор) излучает в единицу времени энергию

$$\epsilon = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{c^3} |\ddot{\mathbf{r}}|^2, \quad (1)$$

где $\ddot{\mathbf{r}}$ — ускорение электрона. В общем случае движение электрона можно разложить в ряд Фурье и, следовательно, представить его смещение в виде суммы чисто гармонических членов:

$$r_i = a_i \sin \omega_i t. \quad (2)$$

Тогда средняя по времени мощность излучения, приходящаяся на долю монохроматической линии с циклической частотой ω_i , равна:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{c^3} a_i^2 \overline{\omega_i^4 \sin^2 \omega_i t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{e^2}{c^3} a_i^2 \omega_i^4. \quad (3)$$

Заменяя в формуле (3) циклическую частоту ω_i через частоту $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \omega_i$ и опуская индекс, получим для средней мощности излучения одного осциллятора, приходящейся на монохроматическое излучение ν :

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \nu^4. \quad (4)$$

Мощность излучения единицы объема, содержащей N_ν осцилляторов, испускающих излучение с частотой ν , будет:

$$\mathcal{E} = \bar{\epsilon}_i N_\nu = \frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \nu^4 N_\nu. \quad (5)$$

Таким образом, с классической точки зрения мощность излучения пропорциональна квадрату амплитуды a , четвертой степени частоты ν и числу излучающих осцилляторов N_ν .

Потеря энергии осциллятором вследствие излучения ведет к затуханию его колебаний. Классическая электродинамика (см. § 83) показывает, что энергия электрона ω_i убывает со временем по экспоненциальному закону:

$$\omega_i = \omega_0 e^{-\gamma t},$$

где

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m_0}. \quad (6)$$

Величина γ называется *коэффициентом затухания*, а τ — временем затухания. В результате затухания излучение не может определяться одной единственной частотой ν , но характеризуется набором частот, распределенных в некотором интервале. Другими словами, линия перестает быть строго монохроматической и оказывается расширенной (естественная ширина линий, см. § 83). Однако пока мы не будем принимать во внимание естественного расширения линий, а предположим, что линии расширены лишь за счет беспорядочного теплого движения атомов (осцилляторов) в силу принципа Доплера (§ 84). Тогда по отношению к каждому отдельному осциллятору сохраняются в неизменном виде формулы (1) — (4), расширение же линий определяется тем, что отдельные атомы движутся с разными (по величине и направлению) скоростями по отношению к спектральному прибору, с помощью которого линия наблюдается. В этом случае формула (5) относится к полному (интегральному) излучению, приходящемуся на всю линию в целом.

Число осцилляторов N_ν может не совпадать с полным числом атомов данного сорта N , приходящихся на единицу объема. Например, каждый атом может содержать несколько одинаковых осцилляторов или, наоборот, один осциллятор определенного сорта может в среднем приходиться на несколько атомов. Поэтому мы положим, что

$$N_\nu = f_\nu N. \quad (7)$$

По сказанному, величина f_ν должна была бы называться числом осцилляторов, приходящихся на один атом, но за ней сохранилось старое название — *сила осцилляторов*. Вводя f_ν , перепишем формулу (5) в виде:

$$\mathcal{E} = \frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \nu^4 f_\nu N. \quad (5a)$$

Поглощение света частоты ν характеризуется законом поглощения, по которому энергетический поток $d\Phi = \Phi(\nu) d\nu$, проходя бесконечно тонкий слой вещества dl , убывает на величину

$$d[\Phi(\nu) d\nu] = -\kappa_\nu \Phi(\nu) d\nu dl. \quad (8)$$

Интегрируя выражение (8), получим для потока $\Phi_l(\nu) d\nu$, прошедшего слой вещества конечной толщины l :

$$\Phi_l(\nu) d\nu = \Phi_0(\nu) e^{-\kappa_\nu l} d\nu. \quad (8a)$$

Величина κ_ν называется *коэффициентом поглощения*. По классической электродинамике

$$\kappa_\nu = \frac{\pi e^2}{m_0 c} N(\nu), \quad (9)$$

где $N(\nu)$ — число осцилляторов в единице объема, отнесенное к единичному интервалу частот.

Количество энергии, поглощенной в единицу времени в слое толщиной dl и с площадью поперечного сечения dS_n , очевидно, равно убыли потока $d\Phi$:

$$d\mathcal{E}' = -d\Phi = \kappa_\nu \Phi(\nu) d\nu dl.$$

Поток $\Phi(\nu) d\nu$ связан с объемной плотностью излучения $\rho(\nu) d\nu$ соотношением:

$$\Phi(\nu) d\nu = c\rho(\nu) d\nu dS_n,$$

где c — скорость света, $\rho(\nu)$ — плотность излучения, отнесенная к единичному интервалу частот. Воспользовавшись этим соотношением, получим для энергии, поглощенной в объеме $dl dS_n$:

$$d\mathcal{E}' = c\rho(\nu) \kappa_\nu d\nu dl dS_n. \quad (10)$$

Подставляя сюда вместо κ_ν его значение по (9), перепишем формулу (10):

$$d\mathcal{E}' = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\nu) \rho(\nu) d\nu dl dS_n. \quad (11)$$

Для линии с доплеровским расширением нельзя говорить о каком-либо одном значении коэффициента поглощения κ_ν . Линия в этом случае имеет конечную ширину, и в ее пределах κ_ν меняется, достигая максимального значения в центре линии и спадая к ее краям. В § 84 будет показано, что зависимость κ_ν от частоты ν для линии с доплеровским расширением определяется формулой:

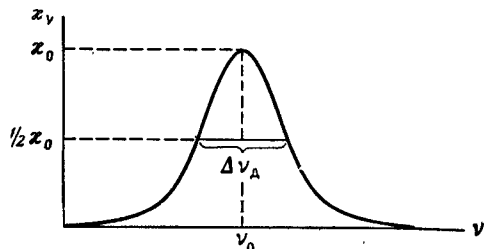


Рис. 214. Доплеровский контур линии.

$$\kappa_\nu = \kappa_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2}. \quad (12)$$

Здесь κ_0 и ν_0 относятся к центру линии (рис. 214), а

$$\beta = \frac{\mu}{2RT}, \quad (13)$$

где μ — атомный вес, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Под шириной линии подразумевается величина $\Delta\nu_D$ при ординате $\kappa_\nu = \frac{1}{2} \kappa_0$; она равна

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{\mu}} \quad (14)$$

или

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}}. \quad (14a)$$

Для линии конечной ширины полное количество энергии, поглощенной за единицу времени в пределах всей ширины линии, не выражается формулой (10); оно, очевидно, может быть представлено в виде:

$$d\mathcal{E}' = c dl dS_n \int_0^\infty \kappa_\nu \rho(\nu) d\nu.$$

Величину $\rho(\nu)$ в пределах ширины линии будем считать постоянной и равной $\rho(\nu_0)$, тогда

$$d\mathcal{E}' = c\rho(\nu_0) dl dS_n \int_0^\infty \kappa_\nu d\nu. \quad (15)$$

С другой стороны, ту же поглощенную энергию можно выразить через $f_\nu N$. Действительно, для линии конечной ширины, вместо формулы (11), получим

$$d\mathcal{E}' = \frac{\pi e^2}{m_0} dl dS_n \int_0^\infty N(\nu) \rho(\nu) d\nu. \quad (16)$$

Здесь $N(\nu) d\nu$ представляет собой число осцилляторов, движущихся с такой скоростью по величине и направлению, что благодаря принципу Допплера они поглощают свет, приходящийся на интервал частот $\nu, \nu + d\nu$ (неподвижный осциллятор поглощает свет частоты $\nu = \nu_0$, соответствующий центру расширенной линии). Плотность излучения $\rho(\nu)$, как и прежде, будем считать постоянной в пределах ширины линии. Поэтому для интеграла, входящего в выражение (16), имеем

$$\int_0^{\infty} N(\nu) \rho(\nu) d\nu = \rho(\nu_0) \int_0^{\infty} N(\nu) d\nu = \rho(\nu_0) N_{\nu},$$

где N_{ν} — полное число осцилляторов с данной частотой ν_0 . Полагая по формуле (7) $N_{\nu} = f_{\nu} N$, получим

$$d\mathcal{E}' = \frac{\pi e^2}{m_0} \rho(\nu_0) f_{\nu} N dl dS_n, \quad (16a)$$

где N — полное число атомов. Сравнивая (16a) и (15), найдем

$$\int_0^{\infty} \kappa_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_{\nu} N. \quad (17)$$

Определим теперь для линии с доплеровским контуром интеграл $\int_0^{\infty} \kappa_{\nu} d\nu$.

По (12) имеем

$$\int_0^{\infty} \kappa_{\nu} d\nu = \kappa_0 \int_0^{\infty} e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2} d\nu.$$

Выполняя интегрирование и пользуясь соотношением (14a), получим

$$\int_0^{\infty} \kappa_{\nu} d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \kappa_0 \Delta\nu_D. \quad (18)$$

Сравнивая формулы (17) и (18), найдем

$$\kappa_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_{\nu} N. \quad (19)$$

Таким образом, значение $f_{\nu} N$ оказывается непосредственно связанным с величиной κ_0 для центра линии. Этим соотношением мы воспользуемся в дальнейшем.

§ 71. Описание излучения и поглощения спектральных линий с помощью вероятностей переходов

Приведенные в предыдущем параграфе рассуждения не соответствуют квантовым представлениям. По первоначальной теории Бора испускание спектральных линий происходит путем отдельных элементарных актов испускания при переходе из одного стационарного состояния в другое; с каждым элементарным актом излучается энергия

$$\varepsilon = h\nu,$$

а общая мощность излучения определяется числом элементарных актов испускания:

$$\mathcal{E} = nh\nu, \quad (1)$$

где n — число элементарных актов испускания в единице объема в единицу времени.

В 1917 г. Эйнштейн впервые связал вопрос об излучении с *вероятностью переходов* [1].

Рассмотрим переход атома между двумя стационарными состояниями с энергиями W_i и W_k (рис. 215). Пусть $W_k > W_i$. По Бору, частота, соответствующая этому переходу, равна $\nu_{ki} = \frac{W_k - W_i}{h}$. Переход $k \rightarrow i$ ведет к испусканию, переход $i \rightarrow k$ — к поглощению света.

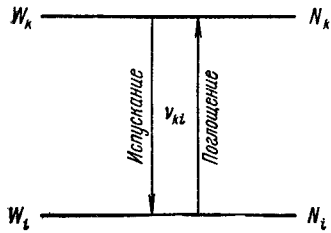


Рис. 215. Испускание и поглощение света при переходе между двумя энергетическими уровнями.

Положим еще, что число атомов в состоянии i равно N_i и в состоянии k равно N_k . По Эйнштейну, излучающие переходы $k \rightarrow i$ существуют двух родов: 1) спонтанные, происходящие без какого-либо воздействия извне; 2) индуцированные, происходящие под влиянием внешнего излучения частоты ν_{ki} . Поглощающие переходы $i \rightarrow k$ осуществляются лишь под влиянием излучения частоты ν_{ki} . При этом число спонтанных, индуцированных и поглощающих переходов в единице объема в единицу времени соответственно равно:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= N_k A_{ki}, \\ n_2 &= N_k B_{ki} \rho(\nu_{ki}), \\ n' &= N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь, как и прежде, $\rho(\nu_{ki})$ — объемная плотность излучения, отнесенная к единичному интервалу частот. Введенные Эйнштейном коэффициенты A_{ki} , B_{ki} и B_{ik} являются атомными константами с определенными значениями для данного перехода в данном атоме. Коэффициент A_{ki} называют *вероятностью перехода*, хотя он отличен от математической вероятности, так как определяет вероятность перехода в единицу времени и в соответствии с этим имеет размерность сек^{-1} .

Спонтанные переходы происходят по закону вероятности. Если число возбужденных атомов N_k убывает со временем лишь за счет спонтанных переходов, то

$$N_{kt} = N_{k0} e^{-\frac{t}{\tau_k}}, \quad (3)$$

где

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_{i=0}^{k-1} A_{ki}}. \quad (4)$$

Суммирование в последней формуле производится по всем энергетическим состояниям, лежащим ниже k -го состояния. Величина τ_k называется *временем жизни k -го состояния*. Очевидно, τ_k равно времени, в течение которого число атомов в состоянии k убывает за счет спонтанных переходов в e раз.

Для резонансной линии:

$$\tau_{10} = \frac{1}{A_{10}}. \quad (4a)$$

Пользуясь выражениями (2) и (1), получим для мощностей (отнесенных к единице объема):

1) спонтанного излучения

$$\mathcal{E}_1 = N_k A_{ki} h\nu_{ki}; \quad (5)$$

2) индуцированного излучения:

$$\mathcal{E}_2 = N_k B_{ki} \rho(\nu_{ki}) h\nu_{ki}; \quad (6)$$

3) поглощения:

$$\mathcal{E}' = N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}) h\nu_{ki}. \quad (7)$$

По (5) и (6) полная мощность излучения единицы объема равна:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = N_k [A_{ki} + B_{ki} \rho(\nu_{ki})] h\nu_{ki}. \quad (8)$$

При *стационарном* процессе для каждой единицы объема полная мощность излучения должна равняться поглощаемой мощности:

$$N_k [A_{ki} + B_{ki} \rho(\nu_{ki})] = N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}). \quad (9)$$

Рассмотрим случай термодинамического равновесия, когда атомы распределены по энергетическим уровням по закону Больцмана, а плотность излучения $\rho(\nu)$ — по закону Планка. Тогда по закону Больцмана:

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} \cdot e^{-\frac{W_k - W_i}{kT}} = \frac{g_k}{g_i} \cdot e^{-\frac{h\nu_{ki}}{kT}} \quad (10)$$

и по закону Планка

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{8\pi h\nu_{ki}^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1}. \quad (11)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а g_k и g_i — *статистические веса* соответственно k -го и i -го уровней. При отсутствии вырождения статистический вес уровня, характеризуемого квантовым числом J , равен $g = 2J + 1$.

Воспользовавшись законом Больцмана (10), перепишем условие стационарности (9) в виде

$$A_{ki} + B_{ki} \rho(\nu_{ki}) = \frac{g_i}{g_k} e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} B_{ik} \rho(\nu_{ki}),$$

откуда

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{A_{ki}}{\frac{g_i}{g_k} B_{ik} e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - B_{ki}}. \quad (12)$$

Так как с беспредельным возрастанием температуры плотность излучения $\rho(\nu_{ki})$ тоже стремится к бесконечности, то при $T \rightarrow \infty$ знаменатель в формуле (12) должен превращаться в нуль. Это возможно лишь при условии,

что $\frac{g_i}{g_k} B_{ik} = B_{ki}$. Отсюда находим следующее соотношение между эйнштейновскими коэффициентами B_{ik} и B_{ki} :

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}. \quad (13)$$

Далее, переписываем формулу (12) в виде:

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{A_{ki}}{B_{ik}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1}.$$

Это выражение должно совпадать с выражением для $\rho(\nu_{ki})$ по формуле Планка (11). Из сравнения обоих выражений получаем:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik}. \quad (14)$$

Формулы (13) и (14) дают соотношения между тремя эйнштейновскими коэффициентами A_{ki} , B_{ik} и B_{ki} . Таким образом, для описания всех трех процессов: спонтанного и индуцированного излучения и поглощения света — достаточно задать один из коэффициентов A_{ki} , B_{ik} и B_{ki} ; два других могут быть тогда вычислены. Обычно за атомную константу принимается вероятность перехода A_{ki} .

Установим теперь связь между классическими и квантовыми величинами, характеризующими процессы испускания и поглощения света. По классической теории (формула (11) § 70) энергия, поглощаемая в единицу времени в объеме $dl dS_n$, равна:

$$d\mathcal{E}' = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\nu) \rho(\nu) dl dS_n d\nu.$$

Ту же энергию $d\mathcal{E}'$ по формуле (7) настоящего параграфа можно представить в виде:

$$d\mathcal{E}' = N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}) h\nu_{ki} dl dS_n.$$

При классическом рассмотрении мы вычисляли энергию $d\mathcal{E}'$, поглощенную в интервале частот ν , $\nu + d\nu$, так как считали энергию непрерывно распределенной по частотам. Число атомов, поглощающих свет в этом интервале частот, равно $N(\nu) d\nu$. При квантовом рассмотрении мы полагали, что атомы испускают монохроматический свет частоты ν_{ik} . В действительности, и при квантовом характере испускания света энергия распределена в некотором интервале частот (естественная ширина линии, см. § 83). Поэтому под ν_{ik} можно подразумевать среднюю частоту, относящуюся к рассматриваемому интервалу ν , $\nu + d\nu$. Так как число атомов, определяющих поглощающие переходы $l \rightarrow k$, равно N_l , то для сравнения обоих выражений для поглощенной энергии — классического и квантового — мы должны считать $N(\nu) d\nu = N_l f_{ik}$. Тогда сравнение этих выражений для $d\mathcal{E}'$ дает:

$$B_{ik} = \frac{\pi e^2}{m_0 h} \cdot \frac{1}{\nu_{ik}} f_{ik}. \quad (15)$$

Заменяя коэффициент B_{ik} через A_{ki} по формуле (14), получим:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{ik}^2}{m_0 c^3} f_{ik}. \quad (16)$$

Если в формуле (16) перейти от частот ν_{ik} к длинам волн λ_{ik} и подставить вместо входящих в эту формулу мировых констант e , m_0 и c их численные значения, то получится

$$A_{ki} = 0,67 \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{1}{\lambda_{ik}^2} f_{ik}. \quad (16a)$$

Здесь длина волны λ_{ik} должна выражаться в сантиметрах. Из полученных соотношений видно, что сила осциллятора f_{ik} однозначно связана с ве-

роятностью перехода A_{ki} . Каждому данному переходу $i \rightarrow k$ в данном атоме может быть сопоставлена определенная сила осциллятора f_{ik} .

Наконец, укажем, что время жизни квантового состояния τ_k должно быть сопоставлено с временем затухания τ , рассматриваемым при классическом описании процесса излучения. Однако сразу отметим существенное различие между квантовым временем жизни τ_k и классическим временем затухания τ . Во-первых, τ по формуле (6) § 70 выражается лишь через мировые константы и частоту линии ν . Следовательно, время затухания соответствует определенной спектральной линии. Время же жизни соответствует квантовому уровню, который может быть исходным для нескольких спектральных линий (переходы на несколько нижележащих уровней). Во-вторых, классическое время жизни для всех линий с близкими частотами ν приблизительно одно и то же, так как по формуле (6) § 70, кроме ν , оно зависит лишь от мировых констант. Время же жизни τ_k , как мы увидим ниже, даже для близких уровней может различаться на несколько порядков. Тем не менее если ограничиться интенсивными дипольными переходами (см. § 76), то τ и τ_k оказываются величинами одного порядка, равными приблизительно 10^{-8} сек. Тогда из соотношений (4а) и (16а) получаем, что для видимой части спектра для дипольных переходов A_{ik} и f_{ik} представляют собой соответственно величины порядка 10^8 и 10^{-1} сек $^{-1}$ (величина f_{ik} безразмерна).

§ 72. Определение вероятностей переходов по излучению и поглощению спектральных линий

Существуют многочисленные экспериментальные методы измерения вероятностей переходов A_{ik} [2]. В настоящем и следующем параграфах, не останавливаясь на описании экспериментальных приемов, мы кратко коснемся тех принципов, на которых базируются основные из этих методов.

Наиболее прямой метод определения вероятности перехода — это измерение времени затухания свечения спектральной линии. Такие измерения были впервые выполнены Вином, наблюдавшим „высвечивание“ линий в канальных лучах. Для резонансной линии ртути ($6s^2^1S_0 - 6s\ 6p\ ^3P_1$, $\lambda 2537 \text{ \AA}$) Вин получил $\tau = 9,8 \cdot 10^{-8}$ сек. Отсюда получается, что вероятность спонтанного перехода $6s\ 6p\ ^3P_1 \rightarrow 6s^2^1S_0$ для ртути равна $A = 1,02 \cdot 10^7$ сек $^{-1}$, а сила осциллятора $f = 0,029$. Позже Вуд и Релей наблюдали затухание флуоресценции в атомном пучке. Для резонансной линии кадмия $5s^2^1S_0 - 5s\ 5p\ ^3P_1$, $\lambda 3261,04 \text{ \AA}$, они получили $\tau = 2,5 \cdot 10^{-6}$ сек. Точность этих измерений невелика.

Современная техника эксперимента с помощью метода „запаздывающих совпадений“ [3, 4] позволяет определять время высвечивания более точно.

Рассмотрим теперь методы, основанные на использовании соотношений, выведенных в § 70 и 71. Очевидно, что вероятность A_{ki} , соответствующая переходу $k \rightarrow i$ (см. рис. 215), может быть определена путем измерения абсолютного значения мощности излучения единицы объема \mathcal{E} , соответствующей линии с частотой ν_{ki} . Из выражения для мощности \mathcal{E}_1 спонтанного излучения, по формуле (5) § 71, имеем

$$A_{ki} N_k = \frac{\mathcal{E}_1}{h\nu_{ki}}. \quad (1)$$

Здесь N_k — число атомов, находящихся в верхнем возбужденном k -м состоянии.

Поскольку при малой плотности излучения $\rho(\nu_{ki})$ мощность индуцированных переходов мала, величина \mathcal{E}_1 практически совпадает с полной мощностью излучения единицы объема \mathcal{E} , которая может быть измерена. Таким образом, по соотношению (1) измеряется произведение величины $A_{ki}N_k$. Для нахождения абсолютного значения A_{ki} надо знать число атомов N_k в единице объема в k -м возбужденном состоянии (концентрацию возбужденных атомов). Эту величину можно вычислить, если светящийся газ (пар) находится в состоянии термодинамического равновесия. Тогда по закону Больцмана:

$$N_k = \frac{g_k}{g_0} N_0 e^{-\frac{W_k - W_0}{kT}}$$

где N_0 — концентрация атомов в нормальном состоянии, а W_k и W_0 — соответственно энергии атома в k -м и в нормальном состояниях. При не очень высокой температуре и при условии, что ближайшие возбужденные уровни лежат значительно выше нормального, N_0 практически совпадает с полным числом атомов N в единице объема. Величина N определяется по давлению и температуре светящегося газа (пара) и его атомному весу. Таким образом, если N_k найдено, то может быть найдено и абсолютное значение вероятности перехода A_{ki} , а следовательно, и силы осциллятора f_{ik} .

Однако надо иметь в виду, что светящийся пар или газ часто не находится в состоянии термодинамического равновесия (например, газ невысокого давления при электрическом разряде). Тогда N_k непосредственно не поддается измерению, и в этих случаях метод лучеиспускания пригоден лишь для определения относительных значений A_{ki} для ряда линий с общим верхним уровнем. По найденным относительным значениям A_{ki} можно вычислить по формуле (16а) § 71 и относительные значения сил осцилляторов f_{ik} для линий с общим верхним уровнем.

Необходимо, однако, отметить еще одну трудность, связанную с методом лучеиспускания. Дело в том, что по измеряемой мощности излучения от протяженного источника света (даже в случае его полной однородности) нельзя непосредственно определить мощность излучения, приходящуюся на единицу его объема, так как в самом источнике, наряду с излучением, происходит и поглощение света (*самопоглощение*, или *реабсорбция*, см. § 75). Необходимо либо использовать в качестве источника настолько тонкий светящийся слой, чтобы самопоглощение в нем было пренебрежимо мало, либо оценивать величину самопоглощения и вводить необходимую поправку к измеряемым мощностям излучения.

От этих недостатков в значительной мере свободны методы, основанные на поглощении света. Пусть поток $\Phi_0(\nu) d\nu$ падает на поглощающий слой паров толщиной l . Тогда в случае слабого поглощения, когда $\chi_l \ll 1$, в соответствии со сказанным в § 70:

$$\Phi_0(\nu) d\nu - \Phi_l(\nu) d\nu = \Phi_0(\nu) \chi_l d\nu$$

или

$$\frac{\Phi_0(\nu) - \Phi_l(\nu)}{\Phi_0(\nu)} d\nu = \chi_l d\nu. \quad (2)$$

Для линии конечной ширины, вместо (2), напишем:

$$\int_0^\infty \frac{\Phi_0(\nu) - \Phi_l(\nu)}{\Phi_0(\nu)} d\nu = l \int_0^\infty \chi_\nu d\nu. \quad (3)$$

Величина, стоящая в выражении (3) слева, обычно называется „полным поглощением“ и обозначается прямой буквой A . *) Очевидно, A может быть измерено, если измерен поток, приходящийся на рассматриваемую спектральную линию, до поглощения и после того, как он поглотился в слое паров толщиной l .

Сравнивая выражение (3) с формулой (17) § 70, которую, переходя к обозначению состояний с помощью индексов, мы переписываем в виде

$$f_{ik}N_i = \frac{m_0c}{\pi e^2} \int_0^\infty \chi_\nu d\nu, \quad (4)$$

получим

$$A = \frac{\pi e^2}{m_0c} l f_{ik}N_i, \quad (5)$$

где N_i — концентрация атомов на нижнем уровне, соответствующем данной спектральной линии с частотой ν_{ki} (см. рис. 215).

Поскольку поглощение A может быть непосредственно измерено, формула (5) позволяет найти значение $f_{ik}N_i$. Необходимо только проверить, чтобы в пределах всей спектральной линии соблюдалось условие: $\chi_\nu l \ll 1$. Такая проверка выполнима для линий, для которых можно определить N_i , что, как сказано, возможно для нормальных уровней или для возбужденных — в случае применимости закона Больцмана. Тогда строится график зависимости A от N_i (график „кривой роста“). При выполнении соотношения (5) кривая роста прямолинейна. И наоборот, можно сказать, что для прямолинейного участка этого графика выполняется соотношение (5), позволяющее найти $f_{ik}N_i$. Определение f_{ik} по кривой роста выполнено в многочисленных работах А. Кинга, Р. Кинга, их сотрудников и ряда других авторов [5–8]. Об отступлениях кривой роста от прямолинейности при больших N_i будет сказано в § 89.

В тех случаях, когда можно экспериментально наблюдать контур линии, значение величины χ_ν можно измерить для достаточного количества точек в пределах ширины линии и графически вычислить интеграл $\int_0^\infty \chi_\nu d\nu$. После

этого произведение $f_{ik}N_i$ находится непосредственно из соотношения (4). В силу того, что для узких линий промер их контура представляет затруднения, Фюхтбауэр, Иоос и Динкелакер [9] расширяли линию ртути $6s^2\ ^1S_0 - 6s\ 6p\ ^3P_1$, $\lambda\ 2537\ \text{Å}$, путем добавления к парам ртути постороннего газа при высоких давлениях (до 50 атм). Однако такой прием связан с ошибкой, вызванной

влиянием постороннего газа на значение интеграла $\int_0^\infty \chi_\nu d\nu$ (возможно также влияние давления на упругость насыщенных паров, т. е. на значение N_i).

В этом отношении более безупречен случай, когда расширение линий вызвано лишь явлением Доплера. Очевидно, доплеровское расширение линий не должно влиять на значение интеграла $\int_0^\infty \chi_\nu d\nu$. Как мы видели, в слу-

чае доплеровского контура интеграл $\int_0^\infty \chi_\nu d\nu$ может быть рассчитан анали-

*) В отличие от курсивной буквы A для вероятности перехода.

тически. Результаты такого расчета приведены в формулах (18) и (19) § 70, воспользовавшись которыми находим:

$$f_{ik}N_i = \frac{mc}{e^2 \sqrt{\pi} \Pi^2} \cdot \frac{\Delta\nu_D}{2} \kappa_0. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что для нахождения $f_{ik}N_i$ в случае доплеровского контура линии достаточно определить значения κ_0 для центра линии ($\nu = \nu_0$) и ширину линии $\Delta\nu_D$. Не останавливаясь на экспериментальных способах определения κ_0 и $\Delta\nu_D$, отметим, что этот метод может с успехом применяться для нахождения $f_{ik}N_i$, если брать пар или газ при достаточно низком давлении, когда контур линии может считаться чисто доплеровским.

Метод поглощения, как и испускания, позволяет определить произведение силы осциллятора f_{ik} (или вероятности перехода A_{ki}) на соответствующую концентрацию атомов N . Разница заключается в том, что в случае поглощения N представляет собой концентрацию атомов на нижнем уровне, соответствующем данной линии, в то время как в случае испускания N есть концентрация атомов на верхнем уровне. Следовательно, и при применении метода поглощения для определения абсолютных значений A_{ki} надо знать концентрации атомов N_i . Если нижний уровень является нормальным, то значение $N_i = N_0$ находится непосредственно по температуре и упругости пара. Однако надо иметь в виду, что для большинства металлов упругость их паров известна недостаточно надежно, поэтому абсолютные значения вероятностей переходов A_{ki} определяются со значительно меньшей точностью, чем из спектральных измерений произведений $A_{ki}N_i$.

Для получения более надежных значений N_i Копферман, Вессель и др. [10-13] наблюдали поглощение линий в атомном пучке. Концентрация атомов в пучке определялась прямым взвешиванием осевшего металла. Таким методом, например, для линии $\text{Fe I } \lambda 3720 \text{ \AA}$ получено $f = 4,3 \cdot 10^{-2} \pm 20\%$.

В тех случаях, когда концентрация атомов N_i остается неизвестной, метод поглощения позволяет найти относительные значения вероятностей переходов A_{ki} для ряда линий с общим нижним уровнем.

На некоторых других приемах определения f_{ik} по поглощению мы остановимся в § 75 и 89.

§ 73. Определение вероятностей переходов по аномальной дисперсии

Перейдем теперь к методу аномальной дисперсии, широко применяемому для определения $f_{ik}N_i$ и дающему наиболее надежные и точные результаты. Как известно из теории дисперсии [14], зависимость коэффициента преломления n паров и газов от частоты ν при пренебрежении индуцированными переходами определяется соотношением:

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \frac{f_{ik}N_i}{\nu_{ik}^2 - \nu^2}. \quad (1)$$

Вблизи отдельной линии поглощения, характеризуемой частотой ν_{ik} , сумма в формуле (1) сводится к одному члену, и тогда получается

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \cdot \frac{f_{ik}N_i}{\nu_{ik}^2 - \nu^2}. \quad (1a)$$

Таким образом, промерив ход дисперсии вблизи линии поглощения, можно найти значение $f_{ik}N_i$.

Д. С. Рождественским был разработан простой, весьма удобный и точный метод измерения по аномальной дисперсии величины $f_{ik}N_i$ [15, 16], названный им „методом крюков“. Метод заключается в том, что в одну из ветвей интерферометра вводится трубка с изучаемыми парами, а в другую — плоскопараллельная пластинка. Тогда возникают характерные изгибы интерференционных полос („крюки“) по обе стороны от линии поглощения (снимок IX). Из теории, развитой Д. С. Рождественским, следует, что значение $f_{ik}N_i$ определяется через расстояние Δ между соседними крюками. В наиболее благоприятных случаях метод позволяет определять значения $f_{ik}N_i$ с ошибкой, не превышающей 1%. Для тех линий, у которых нижним является нормальный уровень, концентрация атомов N_i (в формуле (1а) N_i есть концентрация на ниже уровне), как сказано, практически совпадает с полным числом атомов N в единице объема. *) Для таких линий может быть найдено абсолютное значение f_{ik} . Как и при методе поглощения, значения f_{ik} получаются при этом менее точными, чем значения $f_{ik}N_i$, так как в большинстве случаев упругость насыщающих паров металлов известна недостаточно хорошо.

В первых работах Д. С. Рождественского, выполненных в период 1912—1916 гг., были тщательно измерены силы осцилляторов для линий главных серий щелочных металлов. Затем эти работы продолжались его учениками и сотрудниками [17—20]. Рождественский показал, что значения сил осцилляторов f не зависят ни от давления, ни от температуры исследуемых паров, т. е. что они определяются свойствами самих атомов. Результаты измерений для резонансных дублетов щелочных металлов приведены в табл. 87.

Таблица 87

Силы осцилляторов f_1, f_2 резонансных дублетов щелочных металлов

Элемент	Линия		Абсолютное значение f_1 и f_2	f_1/f_2
	длина волны, Å	серийный символ		
Na	5889,96	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2}$	0,76	$1,98 \pm 0,01$
	5895,93	$3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{1/2}$	0,39	
K	7644,94	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}$	0,69	$1,995 \pm 0,005$
	7699,01	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$	0,34	
Rb	7800,29	$5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{3/2}$	0,80	$2,02 \pm 0,01$
	7947,64	$5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{1/2}$	0,40	
Cs	8521,10	$6s^2S_{1/2} - 6p^2P_{3/2}$	0,80	$2,03 \pm 0,02$
	8943,50	$6s^2S_{1/2} - 6p^2P_{1/2}$	0,40	

Как видно из табл. 87, для головных дублетов всех четырех исследованных щелочных металлов отношение сил осцилляторов, в пределах ошибок наблюдений, равно 2. На это целочисленное отношение сил осцилля-

*) В тех случаях, когда нижний уровень имеет сравнительно узкую мультиплетную структуру или близко от него расположен какой-либо другой уровень, следует принимать во внимание распределение атомов по этим уровням.

торов Рождественский специально обратил внимание, отметив его как „простое соотношение в спектрах щелочных металлов“. Проведенные впоследствии многочисленные измерения показали, что отношения сил осцилляторов для составляющих мультиплетов, как правило, являются целочисленными.

Это иллюстрируется табл. 88 [11,21-26], где отношения сил осцилляторов в пределах ошибок наблюдений равны 2 и 1.

Таблица 88

Отношение сил осцилляторов дублетов Cu I, Ca II, Sr II, Ba II, Al I, Tl I

Атом или ион	Линия		f_1/f_2
	длина волны, Å	серийный символ	
Cu I	3247,6	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}$	$1,98 \pm 0,02$
	3273,9	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$	
Ca II	3933,7	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}$	$1,94 \pm 0,03$
	3968,5	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$	
Sr II	4077,7	$5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{3/2}$	$1,95 \pm 0,02$
	4215,5	$5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{1/2}$	
Ba II	4554,0	$6s^2S_{1/2} - 6p^2P_{3/2}$	$1,99 \pm 0,02$
	4939,1	$6s^2S_{1/2} - 6p^2P_{1/2}$	
Al I	3944,0	$3p^2P_{1/2} - 4s^2S_{1/2}$	$0,99 \pm 0,01$
	3961,5	$3p^2P_{3/2} - 4s^2S_{1/2}$	
Tl I	3775,7	$6p^2P_{1/2} - 7s^2S_{1/2}$	$0,98 \pm 0,01$
	5350,5	$6p^2P_{3/2} - 7s^2S_{1/2}$	

В табл. 89 приведены отношения сил осцилляторов септетов хрома и секстетов марганца по измерениям аномальной дисперсии, выполненным Н. П. Пенкиным, Ю. И. Островским и Г. Ф. Парчевским [27-31].

Как видно из таблицы, отношение сил осцилляторов в пределах ошибок наблюдений равно для Cr I отношению целых чисел 5 : 7 : 9, а для Mn I — 4 : 6 : 8.

Однако есть случаи, когда отношения сил осцилляторов для составляющих мультиплетов явно отступают от целочисленных. Это заметил еще Рождественский, который для второго дублета главной серии рубидия получил отношение сил осцилляторов $f_1/f_2 = 2,58 \pm 0,04$. По измерениям аномальной дисперсии в парах цезия Г. С. Кватер и Т. Г. Мейстер [32] получили для второго дублета главной серии Cs I отношение $f_1/f_2 = 4,285$, а для более высоких дублетов $f_1/f_2 \approx 8$.

Относительные и абсолютные значения сил осцилляторов для большого числа элементов с достраивающейся 3d-оболочкой и элементов 3-й группы периодической системы промерены Н. П. Пенкиным, Ю. И. Островским и др. [27-31].

Особый интерес представляет определение сил осцилляторов для последующих членов одной серии. Такие измерения выполнены для главной серии щелочных металлов А. Н. Филипповым, В. К. Прокофьевым, Г. С. Кватером,

Отношение сил осцилляторов для линий Cr I и Mn I

Элемент	Линия		$f_1 : f_2 : f_3$
	длина волны, Å	серийный символ	
Cr I	4289,7	$a^7S_3 - z^7P_2^o$	4,95 : 6,86 : 9
	4274,8	$a^7S_3 - z^7P_3^o$	
	4254,3	$a^7S_3 - z^7P_4^o$	
Mn I	4034,5	$a^6S_{3/2} - z^6P_{3/2}$	4,00 : 5,94 : 8
	4033,1	$a^6S_{3/2} - z^6P_{5/2}$	
	4030,8	$a^6S_{3/2} - z^6P_{7/2}$	

Т. Г. Мейстер и Г. И. Гольдбергом [17-20, 32, 33]. Результаты этих измерений приведены в табл. 90.

Для головных дублетов f_n и A_n условно положены равными 100. При переходе от первого ко второму дублету значение f_n спадает почти на два порядка. Затем для Na I, K I, Rb I и Cs I спад продолжается монотонно, в то время как для лития вероятность перехода для третьего члена больше, чем для второго. На рис. 216 зависимости вероятностей A_n от главных квантовых чисел n верхних термов представлены графически.

По измерениям Н. П. Пенкина и Л. Н. Шабановой [33а] немонотонный спад вероятностей переходов A_N наблюдается для линий главных серий одиночников $^1S_0 - ^1P_1$, Ca I, Sr I и Ba I (см. рис. 217). У Ca I и Sr I имеется по одному максимуму значений A_N (соответственно у 3-го и 5-го членов серии), а у Ba I — два. На снимке X приведен спектр поглощения паров бария, начиная с 10-го члена до конца серии, а над ним — микрофотометрическая кривая. Из кривой видно, что поглощение в области 18-го и 19-го членов очень мало, а затем снова возрастает. Таким образом, A_N для Ba I имеет еще и третий максимум.

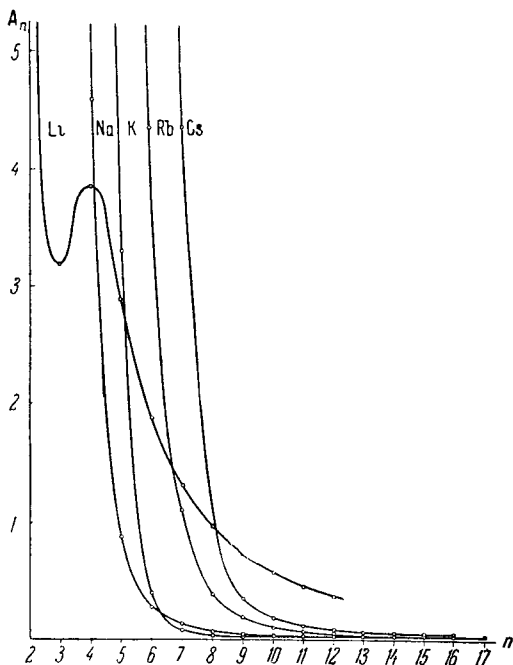


Рис. 216. Зависимость вероятностей переходов A_n от главных квантовых чисел n в главных сериях щелочных металлов.

Из теории (§ 76) следует, что для высоких членов серий вероятности переходов A_n должны убывать обратно пропорционально кубу главных квантовых чисел n . Действительно, по экспериментальным данным (табл. 91)

Таблица 90
Относительные значения сил осцилляторов f_n и вероятностей перехода A_n для главных серий щелочных металлов

Li				Na				K				Rb				Cs			
n	$\lambda, \text{\AA}$	f_n	A_n	n	$\lambda, \text{\AA}$	f_n	A_n	n	$\lambda, \text{\AA}$	f_n	A_n	n	$\lambda, \text{\AA}$	f_n	A_n	n	$\lambda, \text{\AA}$	f_n	A_n
2	6708	100	100	3	5893	100	100	4	7699/65	100	100	5	7947/800	100	100	6	8944/521	100	100
3	3233	0,733	3,18	4	3303	1,44	4,59	5	4048/44	0,897	3,30	6	4216/202	1,33	4,46	7	4593/55	1,34	4,35
4	2741	0,637	3,85	5	2853	0,211	0,897	6	3447	0,0879	0,446	7	3592/87	0,244	1,10	8	3888/70	0,259	1,09
5	2563	0,419	2,90	6	2680	0,0648	0,312	7	3217	0,0210	0,122	8	3350	0,106	0,580	9	3614	0,0724	0,352
6	2475	0,256	1,89	7	2594	0,0262	0,135	8	3102	0,00788	0,0493	9	3229	0,0604	0,352	10	3478	0,0394	0,207
7	2426	0,170	1,31	8	2544	0,0138	0,0735	9	3305	0,00382	0,0250	10	3158	0,0225	0,135	11	3399	0,0215	0,118
8	2395	0,122	0,963	9	2512	0,00832	0,0456	10	2902	0,00215	0,0151	11	3112	0,0131	0,0627	12	3348	0,0133	0,0679
9	2374	0,0902	0,726	10	2491	0,00550	0,0308					12	3082	0,00930	0,0456	13	3313	0,00837	0,0436
10	2359	0,0693	0,566	11	2476	0,00393	0,0224					13	3060	0,00856	0,0425	14	3289	0,00727	0,0385
11	2348	0,0542	0,446	12	2464	0,00291	0,0166					14	3044	0,00771	0,0388	15	3271	0,0059	0,0315
12	2340	0,0437	0,362	13	2456	0,00223	0,0129					15	3032	0,00633	0,0320	16	3257	0,0053	0,029
13	2334	0,0355	0,296	14	2449	0,00178	0,0103					16	3023	0,00525	0,0268	17	3246	0,0045	0,024
				15	2444	0,00144	0,00841					17	3015	0,00441	0,0226				
				16	2440	0,00119	0,00695					18	3009	0,00371	0,0190				

Таблица 91

Значения $A_n n^3$
для главных серий Na I и Cs I

Номер дублета	$A_n n^3 \cdot 10^{-7}$	
	Na I	Cs I
7	—	7,9
8	—	6,5
9	29,8	7,1
10	28,7	7,2
11	28,3	7,9
12	28,3	8,1
13	28,4	—
14	28,4	—

Таблица 92

Отношение сил f_1/f_2
осцилляторов одиночных
и интеркомбинационных линий

Элемент	Z	f_1/f_2
Mg	12	470 000
Ca	20	33 000
Zn	30	7 200
Sr	38	1 660
Cd	48	680
Ba	56	146
Hg	80	40

получается, что для натрия произведение $A_n n^3$, начиная с 9-го члена, остается приблизительно постоянным. Несколько хуже это постоянство выполняется для высоких членов цезия. При наличии указанных добавочных максимумов (Ba I и др.) закон $\sim 1/n^3$ нарушается или выполняется лишь для очень высоких членов серий.

Результаты сравнения сил осцилляторов головных линий главных серий одиночников $^1S_0 - ^1P_1$ и интеркомбинационных линий $^1S_0 - ^3P_1$ щелочноземельных элементов [34, 35] приведены в табл. 92.

Из таблицы видно, что для элементов с малым атомным номером вероятность переходов для интеркомбинационных линий на 3—6 порядков меньше вероятности переходов для головных линий одиночников. С увеличением атомного номера вероятность интеркомбинационных переходов возрастает.

В. К. Прокофьев [36] определил также для щелочных металлов вероятность переходов $D \rightarrow S$, запрещенных правилом отбора для квантового числа L . Для Cs I

для перехода $5d^2D_J \rightarrow 6s^2S_{1/2}$ получено значение $A = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$. Это показывает, что запрет такого перехода не является строгим.

В табл. 93 приведены значения сил осцилляторов, измеренные Н. П. Пенкиным и Л. Н. Шабановой [33a] в спектрах кальция, стронция и бария для линий, возникающих при переходе двух электронов. Как видно из таблицы, значения f малы, но с увеличением атомного веса элемента заметно возрастают.

$A_n n^3$, начиная с 9-го члена, остается хуже это постоянство выполняется

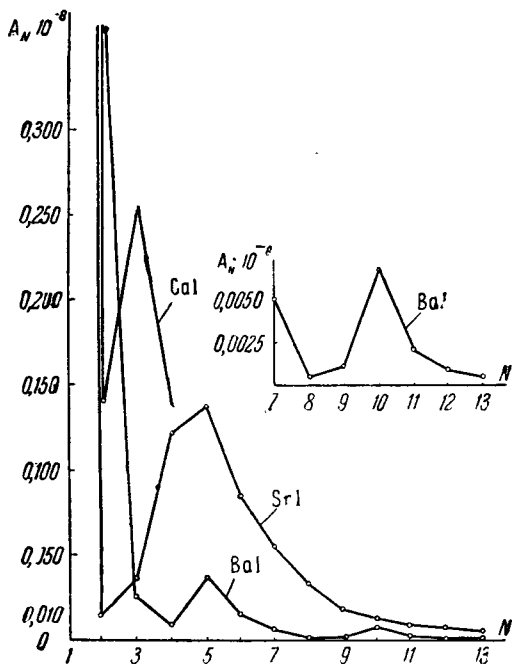


Рис. 217. Зависимость вероятностей переходов A_N в главных сериях Ca I, Sr I и Ba I от номера члена серии N .

Т а б л и ц а 93

Абсолютные значения сил осцилляторов f линий Ca I, Sr I и Ba I, возникающих при одновременном переходе двух электронов

Элемент	Ca I	Sr I	Ba I
λ , Å	2617,66	2756,75	4132,43
Серийный символ	$4s^2 1S_0 - 3d 4p 3D_1^\circ$	$5s^2 1S_0 - 4d 5p 3D_1^\circ$	$6s^2 1S_0 - 5d 6p 3D_1^\circ$
$f \cdot 10^5$	4,3	37	870

В заключение настоящего параграфа рассмотрим еще выполнимость так называемого правила сумм Томаса—Куна. По этому правилу (см. § 76) сумма сил осцилляторов f_{ik} для переходов с данного уровня l на все более высокие уровни k (включая континуум за границей серии) в случае одного валентного электрона равна единице:

$$\sum_k f_{ik} = 1. \quad (2)$$

Это соотношение проверялось В. К. Прокофьевым, А. Н. Филипповым и др. [17–20, 32, 33] для натрия, рубидия и цезия. При этом оказалось, что $\sum_k f_{ik}$ для главной серии этих элементов больше единицы. Для натрия сумма сил осцилляторов двух составляющих головного дублета главной серии (D-линий) равна $f_1 + f_2 = 0,76 + 0,39 = 1,15$, т. е. уже больше единицы. Если сюда добавить значения сил осцилляторов двенадцати промеренных дублетов натрия и оценить долю, вносимую остальными членами по закону $f_{ik} \sim \frac{1}{n^3}$, то получится $\sum_k f_{ik} = 1,17$. Для рубидия и цезия соответственно получается 1,23 и 1,21.

Причины отступления от правила сумм Томаса—Куна рассмотрены В. А. Фоком [37–39].

Таблица сил осцилляторов для различных элементов приведена в Приложении (табл. VIII).

§ 74. Интенсивность спектральных линий

Переходя к вопросу об интенсивностях спектральных линий, прежде всего необходимо уточнить самый термин „интенсивность линии“, так как под ним часто понимают различные величины [40].

Под интенсивностью линии I мы будем подразумевать величину, пропорциональную мощности излучения \mathcal{E} единицы объема, считая, что явления самопоглощения и диффузии излучения в пределах излучающего объема отсутствуют. На роль этих эффектов будет указано ниже. При этом для линии конечной ширины мы будем рассматривать интегральную мощность излучения, приходящуюся на всю ширину линии. Тогда, пренебрегая индуцированными переходами, по формуле (5) § 71 получим

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности для простоты полагаем равным единице.

Рассмотрим случай двух спектральных линий с общим верхним уровнем, возникающих при переходах $k \rightarrow l$ и $k \rightarrow l$ (рис. 218). Отношение интенсивностей этих двух линий I_{ki} и I_{kl} , по формуле (1), равно:

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{A_{ki}}{A_{kl}} \cdot \frac{\nu_{kl}}{\nu_{ki}}. \quad (2)$$

Таким образом, отношение интенсивностей определяется лишь отношением атомных постоянных (вероятностей переходов) и частот линий.

Заменяя отношение A_{ki}/A_{kl} через отношение сил осцилляторов f_{ik}/f_{il} или эйнштейновских коэффициентов B_{ik}/B_{il} по формулам (16) и (14) § 71, перепишем отношение (2) в виде:

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l} \cdot \frac{f_{ik}}{f_{il}} \left(\frac{\nu_{kl}}{\nu_{ki}}\right)^3, \quad (2a)$$

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l} \cdot \frac{B_{ik}}{B_{il}} \left(\frac{\nu_{kl}}{\nu_{ki}}\right)^4. \quad (26)$$

Здесь g_i и g_l — статистические веса соответственно l -го и l -го уровней. При использовании коэффициентов B_{ik} и B_{il} отношение интенсивностей пропорционально отношению частоты в четвертой степени, что соответствует выводу из классической электродинамики, по которой мощность излучения осциллятора пропорциональна ν^4 (формула (4) § 70).

В качестве примера возьмем серийный дублет резкой серии $n^2P_{1/2, 3/2} - n's^2S_{1/2}$. Он имеет простой верхний уровень $2^2S_{1/2}$ и двойной нижний уровень $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ (рис. 219). Для узкого дублета $\nu_{kl}/\nu_{ki} \approx 1$ и тогда по формуле (2a):

$$\frac{I(2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})}{I(2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})} \approx \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_1}{f_2}. \quad (3)$$

По измерениям аномальной дисперсии (см. табл. 87) для таких дублетов $f_1/f_2 \approx 1$, откуда, принимая во внимание, что $g = 2J + 1$, получим

$$\frac{I(2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})}{I(2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})} \approx \frac{g_1}{g_2} = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, для узкого дублета $2^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$ интенсивности его составляющих относятся как статистические веса дублетного уровня.

В случае широкого дублета надо принимать во внимание зависимость от частоты ν в соответствии с формулой (2a). Например, для дублета TII $2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$, $\lambda 3775,7 \text{ \AA}$; $2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$, $\lambda 5350,5 \text{ \AA}$, для которого по измерениям аномальной дисперсии также $f_1/f_2 \approx 1$, получим:

$$\frac{I \text{ TII}(2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})}{I \text{ TII}(2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_1}{f_2} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^3 = \frac{2}{4} \left(\frac{26477}{18684}\right)^3 \approx 1,4.$$

Как видно, для таллия компонента $2^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$ не в два раза слабее компоненты $2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$, как это имеет место для узкого дублета, а в 1,4 раза интенсивнее ее. Дублет таллия $2^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$ очень широк; одна его компонента лежит в ультрафиолетовой области спектра, другая — в зеленой. Поэтому для него множитель $(\nu_1/\nu_2)^3$ сильно отличается от единицы и отношение интенсивностей

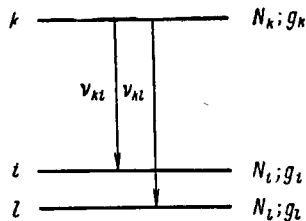


Рис. 218. Схема уровней для двух спектральных линий с общим верхним уровнем.

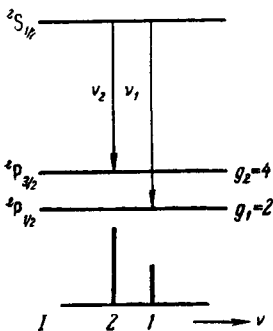


Рис. 219. Схема уровней дублета резкой серии $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}; 2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$.

компонент не совпадает с отношением статистических весов дублетного термина. Однако в большинстве случаев мы имеем дело с относительно узкими дублетами, для которых с достаточной степенью приближения можно считать $(\nu_1/\nu_2)^3 \approx 1$.

Из сравнения формул (3) и (2) найдем, что для узких дублетов вероятности спонтанных переходов ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ и ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ относятся как $A_1/A_2 = g_1/g_2 = 1/2$.

Теперь рассмотрим случай двух серийных линий с общим нижним уровнем, возникающих при переходах $k \rightarrow l$ и $l \rightarrow i$ (рис. 220). Отношение интенсивностей этих двух линий I_{kl} и I_{li} , по формуле (1), равно:

$$\frac{I_{kl}}{I_{li}} = \frac{N_k}{N_l} \cdot \frac{A_{kl}}{A_{li}} \cdot \frac{\nu_{kl}}{\nu_{li}} \quad (4)$$

или

$$\frac{I_{kl}}{I_{li}} = \frac{N_k}{N_l} \cdot \frac{g_l}{g_k} \cdot \frac{f_{lk}}{f_{li}} \left(\frac{\nu_{kl}}{\nu_{li}} \right)^3. \quad (4a)$$

Рис. 220. Схема уровней для двух спектральных линий с общим нижним уровнем.

Как видно, в этом случае отношение интенсивностей определяется не только отношением вероятностей переходов (или сил осцилляторов) и частот линий, но и отношением концентраций атомов на верхних уровнях N_k/N_l . Так как, в зависимости от условий возбуждения, заселенность верхних уровней может оказаться различной, то и отношение N_k/N_l может принимать различные значения. Следовательно, в этом случае никаких общих выводов об отношении интенсивностей линий сделать нельзя. Например, возможно путем оптического возбуждения заселить один из двух уровней k или l ; тогда в спектре флуоресценции обнаружится лишь одна из двух линий ν_{kl} или ν_{li} , другая же будет отсутствовать (такой опыт был осуществлен Вудом с желтым дублетом натрия).

В частном случае равновесного заселения уровней k и l по закону Больцмана:

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{W_k - W_l}{kT}}$$

и формула (4a) принимает вид:

$$\frac{I_{kl}}{I_{li}} = \frac{f_{lk}}{f_{li}} \left(\frac{\nu_{kl}}{\nu_{li}} \right)^3 e^{-\frac{W_k - W_l}{kT}}. \quad (5)$$

Возьмем теперь серийный дублет главной серии $ns {}^2S_{1/2} - n'p {}^2P_{1/2, 3/2}$, (рис. 221). Если этот дублет узок, то приближенно $(\nu_{kl}/\nu_{li})^3 \approx 1$, $e^{-\frac{W_k - W_l}{kT}} \approx 1$, и по формуле (5) получаем:

$$\frac{I({}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2})}{I({}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2})} = \frac{f_1}{f_2}. \quad (5a)$$

По данным табл. 87 и 88, для дублетов главной серии $f_1/f_2 \approx 2/1$, откуда следует, что

$$\frac{I({}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2})}{I({}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2})} = \frac{2}{1}.$$

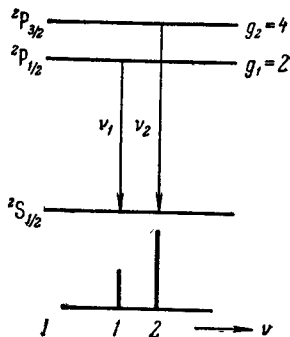


Рис. 221. Схема уровней дублета главной серии ${}^2P_{1/2} {}^2S_{1/2}; {}^2P_{3/2} {}^2S_{1/2}$.

Но отношение $2/1$ равно отношению статистических весов верхних уровней $g_2/g_1 = 2/1$. Таким образом, и в этом случае отношение интенсивностей составляющих дублета равно отношению статистических весов дублетного (в данном случае верхнего) уровня. Однако между двумя рассмотренными случаями — дублетов с общим верхним и общим нижним уровнями — имеется существенное различие. Для дублета с общим верхним уровнем пропорциональность отношения интенсивностей составляющих отношению статистических весов определялась лишь законами внутриатомных процессов и, следовательно, не зависела от условий возбуждения. Для дублета же с общим нижним уровнем отношение интенсивностей его составляющих зависит от условий возбуждения. Оно равно отношению статистических весов g_2/g_1 лишь при равновесном распределении атомов по уровням, т. е. при равновесном тепловом возбуждении.

Для отношения вероятностей переходов ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ получаем: $A_2/A_1 = g_1/g_2 \cdot f_2/f_1 = 1$, т. е. вероятности переходов с обоих верхних уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ на общий нижний уровень ${}^2S_{1/2}$ одинаковы (для узкого дублета).

Вывод о пропорциональности интенсивностей составляющих узкого серийного дублета статистическим весам расщепленного уровня был обобщен Доргело и Бюргером [41, 42] на случай перехода между простым и расщепленным уровнями, относящимися к любой мультиплетности. При этом, если расщепленным является верхний уровень, правило оправдывается лишь при выполнимости закона Больцмана (при статистическом равновесии). Указанное обобщение подтверждается измерениями интенсивностей составляющих главных и вторых побочных серий SP и PS. Как мы указывали (§ 39), линии главной и 2-й побочной серий для всех мультиплетностей, начиная с трех, образуют группы по три линии, которые отличаются друг от друга интервалами и относительными интенсивностями. Теперь мы можем вычислить эти интенсивности. Для P-терма ($L=1$), характеризующего суммарным спиновым квантовым числом S , квантовое число J принимает три следующих значения: $J_1 = S + 1$; $J_2 = S$; $J_3 = S - 1$. Соответственно интенсивности трех составляющих мультиплетности PS должны относиться как: $I_1 : I_2 : I_3 = g_1 : g_2 : g_3 = (2J_1 + 1) : (2J_2 + 1) : (2J_3 + 1) = (2S + 3) : (2S + 1) : (2S - 1)$. В табл. 94 сопоставлены относительные интенсивности для всех PS-мультиплетов, начиная с триплетов и кончая дектетами.

Таблица 94

Относительные интенсивности составляющих PS-мультиплетов

Мультиплетность	J	$I_1 : I_2 : I_3$	
		в целочисленных значениях	в % к наиболее яркой компоненте
Триплеты	2, 1; 0	5 : 3 : 1	100 : 60 : 20
Квартеты	$5/2$; $3/2$; $1/2$	6 : 4 : 2	100 : 66,7 : 33,3
Квинтеты	3; 2; 1	7 : 5 : 3	100 : 71,4 : 43
Секстеты	$7/2$; $5/2$; $3/2$	8 : 6 : 4	100 : 75 : 50
Септеты	4; 3; 2	9 : 7 : 5	100 : 77 : 55
Октеты	$9/2$; $7/2$; $5/2$	10 : 8 : 6	100 : 80 : 60
Нонеты	5; 4; 3	11 : 9 : 7	100 : 82 : 64
Дектеты	$11/2$; $9/2$; $7/2$	12 : 10 : 8	100 : 83 : 67

Орнштейном и его сотрудниками в Утрехте был разработан простой фотометрический способ определения относительных интенсивностей близких линий, с помощью которого теоретические правила были проверены на обширном материале. Так, для составляющих SP секстетов Mn I было получено экспериментально отношение интенсивностей 53 : 77 : 100 при теоретическом отношении 50 : 75 : 100, а для тех же комбинаций октетов Mn I — 61 : 81 : 100 при теоретическом отношении 60 : 80 : 100.

Правила интенсивностей легко обобщить также для случая, когда и начальные и конечные уровни сложные. Разберем случай 1-й побочной серии дублетов: нижние уровни ${}^2P_{1/2, 3/2}$ имеют статистические веса 2 и 4; верхние уровни ${}^2D_{3/2, 5/2}$ — статистические веса 4 и 6 (рис. 222). В силу правил отбора, при переходах между уровнями возникают три линии a , b , c . Если бы уровни ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ слились, то линии a и b совпали бы друг с другом и остались бы две линии c и $(a+b)$, интенсивности которых относились бы как статистические веса нижних уровней:

$$\frac{I(a+b)}{I(c)} = \frac{4}{2}. \quad (6)$$

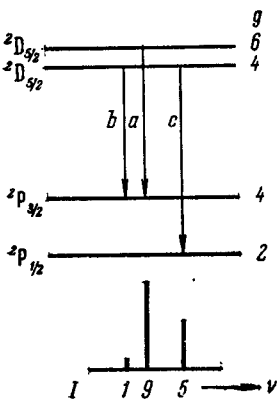
Естественно положить, что интенсивность линии $(a+b)$, возникшей в результате слияния линий a и b , равна сумме их интенсивностей, т. е. что $I(a+b) = I(a) + I(b)$, откуда соотношение (6) переписывается так:

$$\frac{I(a) + I(b)}{I(c)} = \frac{4}{2}. \quad (6a)$$

Точно так же, если бы совпали уровни ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, то слились бы вместе линии b и c , и мы имели бы соотношение:

$$\frac{I(a)}{I(b+c)} = \frac{I(a)}{I(b)+I(c)} = \frac{6}{4}. \quad (7)$$

Рис. 222. Схема уровней 1-й побочной серии дублетов ${}^2D_{3/2, 5/2}$, ${}^2P_{1/2, 3/2}$.



Из (6a) и (7) определяем два отношения $I(a)/I(b)$ и $I(a)/I(c)$, откуда находим, что интенсивности компонент 1-й побочной серии дублетов относятся как:

$$I(a) : I(b) : I(c) = 9 : 1 : 5,$$

что уже приводилось на рис. 73б.

Отсюда вообще, если линии возникают при комбинировании между двумя сложными уровнями, то суммарные интенсивности линий, возникающих при слиянии верхних (или нижних) уровней в один общий, относятся как статистические веса соответствующих нижних (или верхних) уровней. Это правило известно под названием *правила сумм Дорджело — Бюргера*.

В случае 1-й побочной серии триплетов ${}^3P_2 {}^3D_{1,2,3}$, ${}^3P_1 {}^3D_{1,2}$ и ${}^3P_0 {}^3D_1$ (рис. 223) на основании правила сумм получаем:

$$[I(a) + I(b) + I(c)] : [I(d) + I(e)] : I(f) = 5 : 3 : 1,$$

$$[I(a) + I(d) + I(f)] : [I(b) + I(e)] : I(c) = 3 : 5 : 7.$$

Очевидно, этих соотношений недостаточно для определения отношения интенсивностей $I(a) : I(b) : I(c) : I(d) : I(e) : I(f)$. В этом и в более общих случаях мультиплетов относительные интенсивности определяются по форму-

лам (см. § 76), выведенным впервые Кронигом и Гаудсмитом, а также Зоммерфельдом и Гёнлем [43, 44]. По этим формулам относительные интенсивности составляющих данного мультиплета определяются через квантовые числа L, S, J .

Переход $L \rightarrow L$

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J} &= (2J+1) \frac{[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]^2}{J(J+1)}, \\ I_{J,J-1} &= \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{J}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{[(L+S+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{J+1}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Переход $L \rightarrow L-1$

$$\left. \begin{aligned} I_{J,J} &= (2J+1) \frac{[(J+S+1)^2 - L^2][L^2 - (J-S)^2]}{J(J+1)}, \\ I_{J,J-1} &= \frac{[(J+L)^2 - (S+1)^2][(J+L)^2 - S^2]}{J}, \\ I_{J,J+1} &= \frac{[S^2 - (J-L+1)^2][(S+1)^2 - (J-L+1)^2]}{J+1}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) пригодны для случая нормальной $[L,S]$ -связи между моментами для узких мультиплетов при равновесной заселенности верхних уровней.

Для случая 1-й побочной серии триплетов по приведенным формулам получаем отношения интенсивностей:

Термы	3D_3	3D_2	3D_1
3P_2	63	$\frac{45}{4}$	$\frac{3}{4}$
3P_1	—	$\frac{135}{4}$	$\frac{45}{4}$
3P_0	—	—	15

Те же соотношения интенсивностей (в приближенном виде) приведены на рис. 223. Для остальных мультиплетов — от дублетов до дектетов — относительные интенсивности приведены в Приложении (табл. IX).

Результаты, полученные на основании формул (8) и (9), хорошо оправдываются экспериментально для случая нормальной связи между моментами при использовании источников света, в которых распределение атомов по уровням близко к равновесному и вместе с тем явления самопоглощения линий не играют заметной роли. Практически это осуществляется в электрических дугах и искрах при атмосферном давлении для мультиплетов, нижние уровни которых не являются нормальными или расположенными близко к нормальным. В табл. 95 приведены относительные интенсивности для квинтета хрома. Силы осцилляторов измерены Н. П. Пенкиным [46], интенсивности — Фрериксом [45] методом фотографической фотометрии.

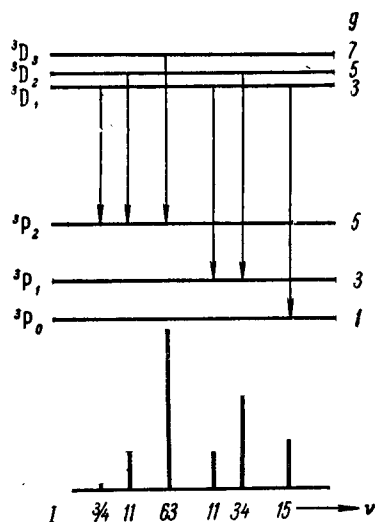


Рис. 223. Схема уровней 1-й побочной серии триплетов ${}^3D_{1, 2, 3}$ ${}^3P_{0, 1, 2}$.

Таблица 95

Относительные интенсивности линий Cr I

Длина волны λ , Å	Серийный символ	Относительные интенсивности I		
		вычислено		наблюдено
		по I	по формулам (8), (9)	
5247,56	$a^5D_0 - z^5P_1^o$	15	11	12,5
5264,20	$a^5D_1 - z^5P_1^o$	29	25	27
5265,73	$a^5D_1 - z^5P_2^o$	12	8,3	8,7
5296,69	$a^5D_2 - z^5P_1^o$	22	19	20
5298,28	$a^5D_2 - z^5P_2^o$	34	32	37
5300,74	$a^5D_2 - z^5P_3^o$	5,7	4	4,6
5345,80	$a^5D_3 - z^5P_2^o$	61	52	52
5348,31	$a^5D_3 - z^5P_3^o$	30	26	25
5409,9	$a^5D_4 - z^5P_3^o$	100	100	100

Как видно, совпадение между вычисленными и измеренными отношениями интенсивностей хорошее.

Отступления от правил интенсивностей, выражаемых формулами (8) и (9), имеют место каждый раз, когда наблюдаются отступления от $[L, S]$ -связи. Например, в спектре Ne I для трех линий $2p^5 3p \ ^3S_1 \rightarrow 2p^5 3s \ ^3P_{0,1,2}$ по измерениям Орнштейна и Бюргера [47] интенсивности относятся как 1 : 20 : 20, в то время как по правилам интенсивностей это отношение должно равняться 1 : 3 : 5. Иногда при значительном отклонении интенсивностей отдельных компонент от вычисляемых по формулам (8) и (9) правило сумм выполняется еще достаточно хорошо. Однако сильные отступления от правил интенсивностей могут наблюдаться и в тех случаях, когда отступлений от простого характера сложения моментов нельзя ожидать. Так, по правилам интенсивностей компоненты главной серии щелочных металлов должны относиться как 2 : 1. Мы уже указывали, что это отношение хорошо выполняется для головных дублетов всех щелочных металлов. Но уже для второго дублета Cs I, λ 4593 и 4555 Å, отношение интенсивностей равно 4 : 1; для более высоких членов серии оно приближается к значению 8 : 1.

§ 75. Влияние самопоглощения на интенсивность спектральных линий

Рассмотрение вторичных процессов в источниках света, ведущих к искажению отношений интенсивностей линий, не входит в задачу настоящей книги. Тем не менее мы рассмотрим роль поглощения в пределах самого источника света, которое носит название *самопоглощения* (реабсорбции). Это явление в той или иной мере всегда имеет место, и пренебрежение им может привести к грубым ошибкам.

Остановимся на простейшем случае излучения от однородно светящегося столба длиной l . Выделим элемент объема $dS dx$, находящийся на расстоянии x от заднего конца столба (рис. 224). Световой поток, приходя-

щийся на интервал частот ν , $\nu + d\nu$, от этого элемента объема внутри телесного угла $d\Omega$ равен:

$$d\Phi_0(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi} d\mathcal{E} dS dx d\Omega, \quad (1)$$

где $d\mathcal{E}$ — мощность излучения единицы объема, приходящаяся на интервал частот ν , $\nu + d\nu$. При прохождении потока $d\Phi_0(\nu) d\nu$ через толщу светящегося столба происходит самопоглощение света. Очевидно, за пределы столба, из-за самопоглощения, выйдет поток

$$d\Phi_{(l-x)}(\nu) d\nu = d\Phi_0(\nu) e^{-x_\nu(l-x)} d\nu. \quad (2)$$

Воспользовавшись соотношением (1), перепишем эту формулу в виде:

$$d\Phi_{(l-x)}(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi} d\mathcal{E} dS d\Omega e^{-x_\nu(l-x)} dx. \quad (3)$$

Общий поток от всего светящегося столба получим, проинтегрировав выражение (3) в пределах от 0 до l :

$$\Delta\Phi(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi} d\mathcal{E} dS d\Omega \int_0^l e^{-x_\nu(l-x)} dx.$$

Выполняя интегрирование, найдем:

$$\Delta\Phi(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d\mathcal{E}}{x_\nu} dS d\Omega (1 - e^{-x_\nu l}). \quad (4)$$

В начале § 74 мы условились подразумевать под интенсивностью спектральной линии I величину, пропорциональную мощности излучения единицы объема $d\mathcal{E}$. Теперь введем еще другое определение интенсивности линии I' , подразумевая под I' величину, пропорциональную потоку $\Delta\Phi(\nu) d\nu$, выходящему за пределы источника света. Воспользовавшись формулой (4), найдем следующее соотношение между I' и I :

$$\frac{I'}{I} \sim \frac{1 - e^{-x_\nu l}}{x_\nu} \quad (5)$$

или, полагая коэффициент пропорциональности равным единице,

$$\frac{I'}{I} = \frac{1 - e^{-x_\nu l}}{x_\nu}. \quad (5a)$$

Поскольку спектральный прибор регистрирует падающий на него поток, то измеряемая прибором интенсивность оказывается пропорциональной I' ; поэтому I' можно назвать „измеряемой интенсивностью“. Тогда по формуле (5a) имеем: при наличии явления самопоглощения измеряемая интенсивность I' отлична от интенсивности I , определяемой через мощность излучения единицы объема источника света.

Рассмотрим предельные случаи формулы (5a).

1. Малая оптическая плотность светящегося столба ($x_\nu l \ll 1$). В этом случае приближенно

$$I' = I, \quad (6)$$

т. е. при слабом поглощении наблюдаемая интенсивность I' растет прямо пропорционально длине светящегося столба l .

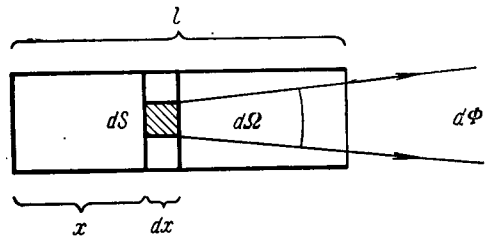


Рис. 224. К расчету потока от однородно светящегося столба.

2. Большая оптическая плотность светящегося столба ($x_\nu l \gg 1$). В этом случае по формуле (5а) приближенно получаем:

$$I' = \frac{I}{x_\nu}, \quad (6a)$$

т. е. наблюдаемая интенсивность I' достигает „предельного“ значения, перестающего возрастать при дальнейшем увеличении длины светящегося столба l (рис. 225).

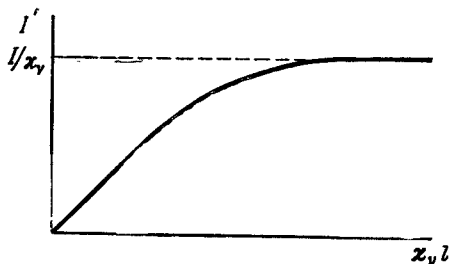


Рис. 225. Зависимость интенсивности линии от оптической плотности $x_\nu l$.

В действительности надо учитывать конечную ширину линии, о чем сказано ниже.

Для отношения интенсивностей двух линий I'_1/I'_2 при малой оптической плотности источника по (6) получаем:

$$\frac{I'_1}{I'_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (7)$$

т. е. наблюдаемые интенсивности I' относятся как интенсивности I , пропорциональные мощности излучения единицы объема $d\mathcal{E}$. Если рассматриваемые линии являются составляющими спектрального мультиплета, то в этом случае отношение их наблюдаемых интенсивностей I'_1/I'_2 подчиняется формулам (8) и (9) § 74.

В случае больших оптических плотностей для отношения I'_1/I'_2 по (6а) находим:

$$\frac{I'_1}{I'_2} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{x_{\nu_2}}{x_{\nu_1}}, \quad (7a)$$

т. е. в этом случае отношение I'_1/I'_2 не совпадает с отношением I_1/I_2 . При приближении к термодинамическому равновесию отношение „предельных“ интенсивностей $(I'_1/I'_2)_{\text{пред}}$ стремится к отношению плотностей излучения $\rho(\nu_1)/\rho(\nu_2)$, удовлетворяющих закону Планка:

$$\left(\frac{I'_1}{I'_2}\right)_{\text{пред}} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^3 \frac{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1}. \quad (8)$$

При близких частотах обеих линий ν_1 и ν_2 „планковское“ отношение близко к единице.

Из сказанного следует, что если при малых оптических плотностях источника света отношение интенсивностей I'_1/I'_2 соответствует формулам интенсивностей (8) и (9) § 74, то при возрастании оптической плотности оно начинает стремиться к равновесному („планковскому“) отношению (рис. 226). Для близких линий отношение их интенсивностей „выравнивается“ и в пределе стремится к единице.

Следует отметить, что указанное выравнивание интенсивностей близких линий имеет место при равновесном распределении атомов по энергетическим уровням (при выполнении закона Больцмана). При неравновесном распределении могут наблюдаться любые отступления от этого правила. Например, более яркая линия может быть настолько ослабленной за счет самопоглощения, что

окажется слабее линии, которая была менее яркой при малых оптических плотностях источника света.

Отсутствие учета самопоглощения вело к многочисленным ошибкам в старых работах. Так, во многих случаях наблюдавшиеся отступления от правил интенсивностей в действительности были обусловлены явлением самопоглощения. В табл. 96 сравнены относительные значения сил осцилляторов для мультиплета марганца $a^6S_{5/2} - y^6P_7^{\circ}$, измеренные Сьюардом [48] по интенсивностям линий и Н. П. Пенкиным с сотрудниками [27] методом аномальной дисперсии, — с вычисленными по правилам интенсивностей. Как видно, значения f , найденные по измерениям аномальной дисперсии, хорошо совпадают с теоретическими. Значения, полученные Сьюардом, ошибочны, хотя он для уменьшения роли самопоглощения пользовался в качестве источника света электрической дугой, горящей при малой силе тока и при пониженном давлении.

До сих пор мы считали излучение строго монохроматичным, однако в действительности спектральные линии имеют конечную ширину. Поэтому под интенсивностью линии следует рассматривать *интегральную интенсивность*, распространенную на всю ширину линии. Ограничимся случаем доплеровского контура линии, причем будем считать, что как линия испускания, так и линия поглощения имеют одинаковый контур. Тогда по формуле (12) § 70 коэффициент поглощения χ_{ν} можно представить в виде:

$$\chi_{\nu} = \chi_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2} \quad (9)$$

Введем величину

$$\omega = \sqrt{\beta} c \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right) = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \quad (10)$$

где $\Delta\nu_D$ — доплеровская ширина линии. Воспользовавшись этим обозначением, перепишем формулу (9) так:

$$\chi_{\nu} = \chi_0 e^{-\omega^2} \quad (11)$$

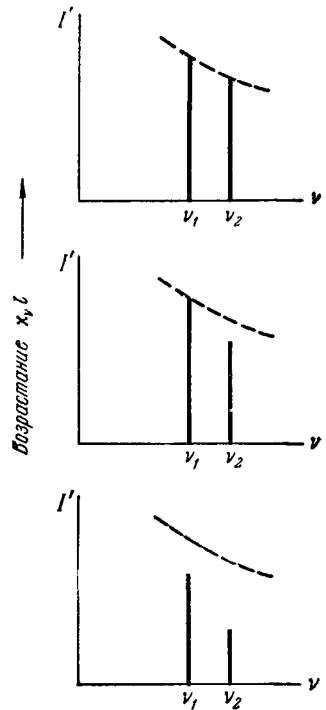


Рис. 226. Выравнивание отношения интенсивностей двух линий с возрастанием оптической плотности источника.

Пунктир — равновесное „планковское“ отношение.

Таблица 96

Относительные значения сил f осцилляторов для мультиплета Mn I

Серийный символ	Длина волны, А	Относительные значения f		
		по Сьюарду	по Пенкину	вычисленные
$a^6S_{5/2} - y^6P_{3/2}^{\circ}$	2801	125	51	50
$a^6S_{5/2} - y^6P_{5/2}^{\circ}$	2798	108	74	75
$a^6S_{5/2} - y^6P_{7/2}^{\circ}$	2795	100	100	100

Точно так же распределение интенсивности в пределах линии испускания представим следующим образом:

$$I(\nu) = I_0 e^{-\omega^2}. \quad (12)$$

На основании формулы (4) для интегральной интенсивности линии I' можем написать:

$$I' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\nu)}{\kappa_\nu} (1 - e^{-\kappa_\nu l}) d\nu.$$

Подставляя сюда вместо $I(\nu)$ и κ_ν их значения по (12) и (11) и заменяя ν через ω по (10), получим

$$I' = \frac{\Delta\nu_D}{2\sqrt{\ln 2}} \cdot \frac{I_0}{\kappa_0} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega. \quad (13)$$

Ладенбург и Леви [49] ввели в рассмотрение функцию

$$S = \frac{1}{\sqrt{\pi} \kappa_0 l} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega = 1 - \frac{\kappa_0 l}{2\sqrt{2}} + \frac{(\kappa_0 l)^2}{3! \sqrt{3}} - \frac{(\kappa_0 l)^3}{4! \sqrt{4}} + \dots \quad (14)$$

Численные значения этой функции для $\kappa_0 l$ от 0 до 10 приведены в табл. XI Приложения, а зависимость S от $\kappa_0 l$ — на рис. 227.

На основании формул (13) и (14) для измеряемой интенсивности I'_i линии, излучаемой источником в виде однородного светящегося столба длиной l , получим

$$I'_i = \frac{\Delta\nu_D \sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} I_0 l S. \quad (15)$$

Отсюда для отношения измеряемых интенсивностей двух линий $(I'_1/I'_2)_l$ найдем (считая их ширину одинаковой):

$$\left(\frac{I'_1}{I'_2} \right)_l = \frac{I_{01}}{I_{02}} \cdot \frac{S_1}{S_2}. \quad (16)$$

В качестве примера рассмотрим дублет главной серии щелочного металла, для кото-

рого $\frac{I_{01}}{I_{02}} = 2$. Пусть источником света служит однородно светящийся столб паров щелочного металла, причем предположим, что $\kappa_{01} l = 2,4$ и $\kappa_{02} l = 1,2$. Этим значениям оптической плотности соответствуют $S_1 = 0,507$ и $S_2 = 0,683$ (см. табл. XI Приложения). Подставляя перечисленные величины в формулу (16), находим:

$$\left(\frac{I'_1}{I'_2} \right)_l = 2 \frac{0,507}{0,683} = 1,48.$$

Таким образом, отношение измеряемых интенсивностей в рассматриваемом примере оказывается равным 1,48, в то время как при отсутствии самопоглощения оно должно было равняться 2.

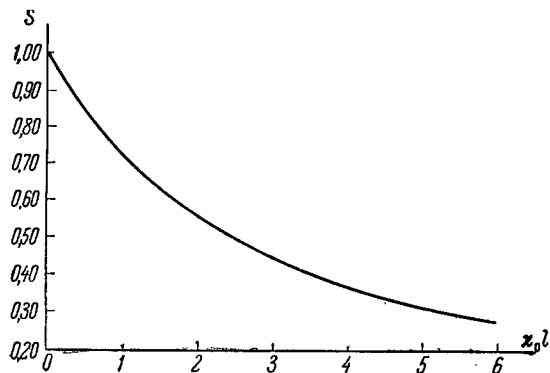


Рис. 227. Зависимость функции S Ладенбурга — Леви от оптической плотности $\kappa_0 l$.

Формулу (15) можно использовать и для определения $\kappa_0 l$ по измерению интенсивности линии при разных длинах светящегося столба. В самом деле, пусть для данной спектральной линии измеряются интенсивности I'_{l_1} и I'_{l_2} для двух длин светящегося столба l_1 и l_2 (при прочих одинаковых условиях). Тогда

$$\frac{I'_{l_1}}{I'_{l_2}} = \frac{l_1}{l_2} \cdot \frac{S_1}{S_2}.$$

Отсюда по измеренному значению I'_{l_1}/I'_{l_2} и известному отношению длин l_1/l_2 находим отношение S_1/S_2 . Зная же S_1/S_2 и $\kappa_0 l_1/\kappa_0 l_2 = l_1/l_2$ по табл. XI Приложения, можно найти абсолютное значение $\kappa_0 l_1$, а следовательно, и κ_0 . По κ_0 , в свою очередь, можно найти для наблюдаемой линии произведение Nf (см. формулу (6) § 72).

Такие измерения Nf для паров цезия были выполнены С. Э. Фришем и И. П. Богдановой [50] и сравнены с измерениями по методу аномальной дисперсии. Оба способа привели к результатам, совпадающим в пределах ошибок наблюдений.

До сих пор, рассматривая явления поглощения света, мы пренебрегали индуцированными переходами. В тех же случаях, когда они учитывались, мы прибавляли мощность индуцированного излучения к мощности спонтанного излучения (формула (8) § 71). Однако можно рассматривать индуцированное излучение совместно с поглощаемым, т. е. рассматривать его как своего рода *отрицательное поглощение*. Такая точка зрения оправдывается тем, что при индуцированном излучении фотон испускается в том же направлении, в котором распространялся поглощенный фотон. Тогда для энергии, поглощенной в единицу времени в объеме $dl dS_n$, мы получим

$$d\mathcal{E}' = (N_i B_{ik} - N_k B_{ki}) \rho(\nu_{ki}) h\nu_{ki} dl dS_n. \quad (17)$$

Процесс поглощения, с другой стороны, можно характеризовать коэффициентом поглощения κ_ν . По формуле (4) § 72:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_{ik} N_i$$

или, если воспользоваться связью между f_{ik} и B_{ik} (см. § 71, формула (15)):

$$\int_0^\infty \kappa_\nu d\nu = \frac{h\nu_{ik}}{c} B_{ik} N_i.$$

При учете индуцированных переходов, в соответствии с формулой (17) это выражение заменится следующим:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu d\nu = \frac{h\nu_{ik}}{c} (B_{ik} N_i - B_{ki} N_k) \quad (18)$$

или, в силу соотношения $B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} B_{ik}$, выражением

$$\int_0^\infty \kappa_\nu d\nu = \frac{h\nu_{ik}}{c} B_{ik} N_i \left(1 - \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} \right). \quad (18a)$$

Из последней формулы видно, что мы имеем обычное („положительное“) поглощение при $\frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} < 1$; в этом случае пучок света, проходя через среду, ослабляется. При $\frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} > 1$ мы получим „отрицательное“ поглощение — пучок света, проходя через среду, возрастет по интенсивности. На это обстоятельство впервые обратил внимание В. А. Фабрикант [51].

При равновесном распределении атомов по энергетическим уровням по закону Больцмана

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{W_k - W_i}{kT}}.$$

Так как $W_k > W_i$, то $e^{-\frac{W_k - W_i}{kT}} < 1$, откуда следует, что при наличии равновесия $\frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} < 1$. Таким образом, при наличии равновесия в поглощающей среде всегда имеет место обычное „положительное“ поглощение.

Отрицательное поглощение возможно лишь при неравновесном распределении атомов по уровням, когда верхние уровни относительно больше заселены, чем это имеет место при наличии термодинамического равновесия. При электрическом разряде в газах низкого давления и при наличии примеси, столкновения с атомами которой разрушают более низкие энергетические состояния или, наоборот, ведут за счет ударов 2-го рода к селективному заселению высоких уровней, возможно такое отступление от равновесия (см. стр. 463). Это позволяет экспериментально наблюдать отрицательное поглощение при свечении газов [51–55].

Как показано в настоящем параграфе, обычное „положительное“ поглощение приводит к тому, что за счет него (или самопоглощения) отношения интенсивностей составляющих мультиплета выравниваются. В случае отрицательного поглощения линия с большим B_{ik} , т. е. более яркая, должна (при прочих равных условиях) относительно больше выиграть в интенсивности, чем более слабая. Таким образом, отношение интенсивностей возрастает.

В заключение укажем, что в случае резонансных линий, для которых нижний уровень является нормальным, процессы, происходящие в объемном источнике, усложняются так называемым „пленением“ излучения. Дело в том, что для резонансных линий, благодаря очень большим значениям κ_0 , всякий фотон, прежде чем он выйдет за пределы источника света, будет поглощен. Однако атом, поглотивший фотон, перейдет в возбужденное состояние и вновь испустит фотон той же частоты, но летящий, вообще говоря, в другом направлении. В результате фотоны до выхода за пределы источника света испытывают многократное поглощение — с последующим испусканием. Теория этого явления была разработана Л. М. Биберманом, Хольстейном и Занстра [56–60].

§ 76. Излучение спектральных линий с точки зрения квантовой механики

Задача об излучении света атомной системой может быть в общем виде решена с помощью квантовой электродинамики. Отсылая читателей для ознакомления с этими вопросами к специальной монографической литературе [61, 62], рассмотрим в настоящем параграфе излучение атома с точки зрения принципа соответствия.

Решение временного уравнения Шредингера, соответствующее собственному значению энергии W_i (§ 18), имеет вид $\psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}$. Общим решением

уравнения будет линейная функция Ψ от таких частных решений:

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t}, \quad (1)$$

где c_i — постоянные множители.

Дипольный момент электрона в атоме $\mathbf{D} = e\mathbf{r}$. С точки зрения квантовой механики можно вычислить его математическое ожидание $\langle D \rangle = e \langle \mathbf{r} \rangle$. Оно выразится через общее решение уравнения Шредингера (1) следующим образом:

$$\langle D \rangle = e \int r \Psi \Psi^* d\tau, \quad (2)$$

где $d\tau$ — элемент объема, а интегрирование распространено на все пространство. Подставляя в (2) вместо Ψ и Ψ^* их значения по (1), получим

$$\langle D \rangle = e \int \left(r \sum_i c_i \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} W_i t} \sum_k c_k^* \psi_k^* e^{\frac{i}{\hbar} W_k t} \right) d\tau$$

или

$$\langle D \rangle = \sum_{ik} c_i c_k^* e^{\frac{i}{\hbar} (W_i - W_k) t} e \int r \psi_i \psi_k^* d\tau.$$

Введем обозначение для матричного элемента дипольного электрического момента

$$r_{ki} = \int r \psi_i \psi_k^* d\tau. \quad (3)$$

Кроме того, примем во внимание, что $\frac{W_i - W_k}{\hbar} = 2\pi \frac{W_i - W_k}{h} = 2\pi \nu_{ki}$, где ν_{ki} представляет собой частоту, которая, по Бору, должна излучаться при переходе атома между состояниями с энергиями W_k и W_i . Тогда выражение для математического ожидания дипольного момента атома примет вид:

$$\langle D \rangle = \sum_{ik} c_i c_k^* e r_{ki} e^{2\pi i \nu_{ki} t} \quad (4)$$

или, если обозначить $e r_{ki} = D_{ki}$:

$$\langle D \rangle = \sum_{ik} c_i c_k^* D_{ki} e^{2\pi i \nu_{ki} t}. \quad (4a)$$

Математическое ожидание какой-либо величины совпадает со средним ее значением при условии, что последнее находится в результате большого числа отдельных измерений. Таким образом, в среднем большому числу атомов соответствует совокупность диполей, значения которых могут быть записаны в виде матрицы:

$$\langle D \rangle = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} e^{2\pi i \nu_{12} t} & \dots & D_{1n} e^{2\pi i \nu_{1n} t} \\ D_{21} e^{2\pi i \nu_{21} t} & D_{22} & \dots & D_{2n} e^{2\pi i \nu_{2n} t} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{k1} e^{2\pi i \nu_{k1} t} & D_{k2} e^{2\pi i \nu_{k2} t} & \dots & D_{kn} e^{2\pi i \nu_{kn} t} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} e^{2\pi i \nu_{n1} t} & D_{n2} e^{2\pi i \nu_{n2} t} & \dots & D_{nn} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Диагональные члены матрицы (5) не зависят от времени и дают средние электрические моменты атома в различных состояниях.

Недиагональные члены представляют собой гармонически колеблющиеся диполи с частотами ν_{ki} и амплитудами, пропорциональными величинам r_{ki} . Каждый диполь определяется волновыми функциями и энергиями двух состояний атома, т. е. соответствует в модели Бора переходу между состояниями k и l .

Если перейти от показательных функций к тригонометрическим, то вместо формулы (4) получим

$$\langle D \rangle = \sum_{ik} |c_l c_k^*| e |r_{ki}| 2 \sin(2\pi\nu_{ki}t + \delta_{ki}).$$

По принципу соответствия диполь, колебания которого располагаются в такой ряд гармонических колебаний, должен излучать свет с частотами ν_{ki} и со средними энергиями излучения (см. § 70):

$$\frac{-}{\epsilon} = \frac{16\pi^4 e^2 (2|r_{ki}|)^2 \nu_{ki}^4}{3c^3} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_{ki}^4}{3c^3} |r_{ki}|^2. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что совокупность атомов излучает набор спектральных линий с частотами, соответствующими частотам, определяемым по теории Бора; интенсивность этих линий пропорциональна $|r_{ki}|^2$, т. е. определяется амплитудами матричных элементов дипольного электрического момента атома (5).

По величине средней энергии излучения атома (6) легко найти вероятность перехода A_{ki} . По Эйнштейну, энергию излучения (6) следует сопоставлять со средней энергией излучения, отнесенной к одному возбужденному атому (см. § 71), т. е. с величиной $A_{ki} h \nu_{ki}$ (при пренебрежении индуцированными переходами). Отсюда для вероятности перехода A_{ki} находим

$$A_{ki} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_{ki}^3}{3c^3 h} |r_{ki}|^2, \quad (7)$$

где r_{ki} выражается формулой (3). Следовательно, вероятность перехода A_{ki} можно рассчитать, если известны собственные функции ψ_k и ψ_l .

Зная вероятность перехода, можно по соотношению (16) § 71 определить и силу осциллятора f_{ik} , для которой (при отсутствии вырождения, т. е. когда $g_i = g_k = 1$) получим

$$f_{ik} = \frac{8\pi^2 m \nu_{ki}}{3h} |r_{ki}|^2. \quad (8)$$

Указанный метод расчета приводит к важному следствию: из него вытекают правила отбора для квантовых чисел m и l . Для вывода этих правил рассмотрим атом водорода, волновые функции для которого известны. По сказанному в § 20, для водорода:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_l^m(\theta) e^{im\varphi}, \quad (9)$$

где $R_{n,l}(r)$ выражается через полиномы Лагерра, а $\Theta_l^m(\theta)$ — через шаровые функции.

Так как мы рассматриваем теперь пространственную задачу, то надо написать выражения для всех трех составляющих электрического момента атома e_x , e_y , и e_z . Однако для удобства будем рассматривать не сами координаты x , y , z , а их комбинации:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \eta &= x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}, \\ \zeta &= z = r \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Тогда вместо r_{ki} надо рассмотреть три величины:

$$\xi_{nlm, n'l'm'} = \int \xi \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau,$$

$$\eta_{nlm, n'l'm'} = \int \eta \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau,$$

$$\zeta_{nlm, n'l'm'} = \int \zeta \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau.$$

Подставим сюда вместо ψ_{nlm} и $\psi_{n'l'm'}^*$ их значения по (9) (принимая во внимание, что функции $R_{n,l}$ и Θ_l^m вещественны), вместо ξ , η и ζ их значения по (10) и вместо $d\tau$ его выражение в сферических координатах: $d\tau = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$. Тогда получим:

$$\left. \begin{aligned} \xi_{nlm, n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi + i\varphi} d\varphi, \\ \eta_{nlm, n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi - i\varphi} d\varphi, \\ \zeta_{nlm, n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr \int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_{l'}^{m'} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi. \end{aligned} \right\} (11)$$

Легко видеть, что интеграл

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi \pm i\varphi} d\varphi = \begin{cases} 2\pi & \text{при } m - m' = \pm 1, \\ 0 & \text{при всех остальных } m - m', \end{cases}$$

а интеграл

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \begin{cases} 2\pi & \text{при } m - m' = 0, \\ 0 & \text{при всех остальных } m - m'. \end{cases}$$

Отсюда сразу вытекает правило отбора для квантового числа m , так как оказывается, что составляющие электрического момента $\xi_{nlm, n'l'm'}$ и $\eta_{nlm, n'l'm'}$, определяемые формулами (11), равны нулю во всех случаях, кроме $m - m' = \mp 1$, а составляющая $\zeta_{nlm, n'l'm'}$ — во всех случаях, кроме $m - m' = 0$. Следовательно, электрический момент атома отличен от нуля лишь при $\Delta m = 0, \pm 1$ и равен нулю при всех прочих значениях Δm ; благодаря этому и в спектре атома могут присутствовать только те линии, которым соответствует изменение квантового числа по правилу: $\Delta m = 0, \pm 1$. Но это как раз и является правилом отбора для квантового числа m , которое выполняется при эффекте Зеемана (в отсутствие внешнего магнитного поля уровни вырождены относительно квантового числа m).

Отсюда же вытекает и правило поляризации, выполняемое при эффекте Зеемана. При $\Delta m = 0$ отлична от нуля лишь составляющая электрического момента вдоль оси Oz , в результате чего излучается свет с линейными колебаниями электрического вектора в направлении, параллельном оси Oz . При $\Delta m = \pm 1$ отличны от нуля величины $x + iy$ и $x - iy$, что соответствует колебаниям по кругу в плоскости xy соответственно по часовой стрелке или против нее.

Чтобы вывести правило отбора для квантового числа l , рассмотрим входящие в выражения (11) интегралы:

$$C_{ll'}^{mm'} = \int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_{l'}^{m'} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

и

$$S_{ll'}^{mm'} = \int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta.$$

Для интеграла $C_{ll'}^{mm'}$ надо рассматривать случай $m = m'$, так как только тогда $\zeta_{nlm, n'l'm'} \neq 0$. Вводя переменную $x = \cos \vartheta$, получаем

$$C_{ll'}^{mm} = \int_{-1}^{+1} \Theta_l^m(x) \Theta_{l'}^m(x) x dx. \quad (12)$$

Для шаровых функций имеет место формула

$$x \Theta_l^m(x) = a_{lm} \Theta_{l+1}^m(x) + b_{lm} \Theta_{l-1}^m(x), \quad (13)$$

где

$$a_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} \quad \text{и} \quad b_{lm} = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

Подставляя значение $x \Theta_l^m(x)$ по (13) в формулу (12) и замечая, что функции Θ_l^m взаимно ортогональны, получим

$$C_{ll'}^{mm} = a_{lm} \delta_{l', l+1} + b_{lm} \delta_{l', l-1},$$

где δ_{kl} — так называемый символ Кронекера, равный 1 при $k = l$ и 0 при $k \neq l$. Отсюда следует, что $C_{ll'}^{mm} \neq 0$ лишь при $l' = l \pm 1$.

Таким же образом переписываем выражение для интеграла $S_{ll'}^{mm'}$, вводя переменную $x = \cos \vartheta$ и имея в виду, что теперь следует рассматривать лишь случаи $m' = m \pm 1$. Получаем:

$$S_{ll'}^{m, m+1} = \int_{-1}^{+1} \Theta_l^m(x) \Theta_{l'}^{m+1}(x) \sqrt{1-x^2} dx.$$

Воспользуемся теперь следующим соотношением для шаровых функций:

$$(1-x)^{1/2} \Theta_l^m(x) = \alpha_{lm} \Theta_{l-1}^{m+1}(x) + \beta_{lm} \Theta_{l+1}^{m+1}(x),$$

где α_{lm} и β_{lm} снова выражаются только через l и m . Тогда находим:

$$S_{ll'}^{m, m+1} = \alpha_{lm} \delta_{l-1, l'} + \beta_{lm} \delta_{l+1, l'}$$

и

$$S_{ll'}^{m, m-1} = \alpha_{l, m-1} \delta_{l, l'-1} + \beta_{l, m-1} \delta_{l, l'+1},$$

откуда следует, что $S_{ll'}^{m, m \pm 1} \neq 0$ лишь при $l' = l \pm 1$. Таким образом, составляющие $\xi_{nlm, n'l'm'}$ и $\eta_{nlm, n'l'm'}$ отличны от нуля только при $l' = l \pm 1$, и, следовательно, в спектре присутствуют лишь линии, удовлетворяющие правилу отбора: $\Delta l = \pm 1$.

Если воспользоваться приведенными соотношениями между шаровыми функциями и условиями ортогональности, то для $\xi_{nlm, n'l'm'}$, $\eta_{nlm, n'l'm'}$

и $\zeta_{nlm, n'l'm'}$ получаются следующие значения, удовлетворяющие правилам отбора:

$$\left. \begin{aligned} \xi_{nlm, n', l+1, m+1} &= \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} R_{nl}^{n', l+1}, \\ \xi_{nlm, n', l-1, m+1} &= \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} R_{nl}^{n', l-1}, \\ \eta_{nlm, n', l+1, m-1} &= \sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} R_{nl}^{n', l+1}, \\ \eta_{nlm, n', l-1, m-1} &= \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} R_{nl}^{n', l-1}, \\ \zeta_{nlm, n', l+1, m} &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} R_{nl}^{n', l+1}, \\ \zeta_{nlm, n', l-1, m} &= \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)}} R_{nl}^{n', l-1}, \end{aligned} \right\} (14)$$

где

$$R_{nl}^{n'l'} = \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr.$$

Этими выражениями мы воспользуемся при выводе *правила сумм Томаса — Куна* для силы f осциллятора. По этому правилу в случае одного валентного электрона сумма всех $f_{nn'}$, соответствующих переходу с определенного уровня n, l на уровни со всеми возможными n' , равна единице. При этом должны учитываться переходы не только на дискретные уровни n', l' , но и в область сплошного спектра, лежащего за пределом серий.

Значения f_{ik} определяются равенством (8). Найдем сперва сумму сил осцилляторов для перехода $n, l \rightarrow n', l'$ для всех возможных m . Тогда имеем:

$$f_{nn'} = \frac{8\pi^2 m_0}{3h} \nu_{ik} \sum_{m'=-l'}^{l'} |r_{nlm, n'l'm'}|^2.$$

Далее, рассмотрим отдельно переходы $n, l \rightarrow n', l+1$ и переходы $n, l \rightarrow n', l-1$. Для первых переходов по формулам (14) получаем:

$$\sum_{m'} |r_{nlm, n', l+1, m'}|^2 = \frac{l+1}{2l+1} |R_{nl}^{n', l+1}|^2.$$

Отсюда для суммы сил осцилляторов $\sum_{n'} f_{nl, n', l+1}$ найдем:

$$\sum_{n'} f_{nl, n', l+1} = \frac{8\pi^2 m_0}{3h} \cdot \frac{l+1}{2l+1} \sum_{n'} \nu_{nl, n', l+1} |R_{nl}^{n', l+1}|^2.$$

Частоту $\nu_{nl, n', l+1}$ можно представить как $\frac{W_{n', l+1} - W_{nl}}{h}$, откуда

$$\sum_{n'} \nu_{nl, n', l+1} |R|^2 = \frac{1}{h} \sum_{n'} (W_{n', l+1} - W_{nl}) |R_{nl}^{n', l+1}|^2.$$

Стоящая справа сумма может быть вычислена *) и оказывается равной $\frac{(2l+3)h}{8\pi^2 m_0}$.

*) См., например, Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, стр. 225.

После этого получаем

$$\sum_{n'} f_{nl, n', l+1} = \frac{1}{3} \cdot \frac{(l+1)(2l+3)}{2l+1}$$

Так же для переходов $n, l \rightarrow n', l-1$ можно найти

$$\sum_{n'} f_{nl, n', l-1} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{2(2l-1)}{2l+1}.$$

Складывая две последних суммы, получим:

$$\sum_{n'} f_{nn'} = 1,$$

что и представляет собой правило сумм Томаса — Куна (см. также § 73).

Точно так же получается, что в случае двух переходов $n, l \rightarrow n', l-1$ и $n, l \rightarrow n', l+1$ вероятности переходов $A_{nl, n', l-1}$ и $A_{nl, n', l+1}$ пропорциональны l и $l+1$. Если оба уровня $n', l-1$ и $n', l+1$ сольются, то сумма вероятностей переходов на них с простого уровня n, l будет пропорциональна $l+l+1=2l+1$, т. е. статистическому весу слившегося уровня. Таким образом, подтверждается правило сумм Доргело — Бюргера, приведенное в § 74.

Для водорода и сходных с ним ионов радиальные функции $R_{nl}(r)$ известны, поэтому для них численные значения A_{ki} и f_{ik} могут быть рассчитаны по формулам (7) и (8) для любого перехода. Так, для переходов $1s \rightarrow np$ (лаймановская серия) получается

$$A_{np \rightarrow 1s} = 8 \cdot 10^9 \frac{2^8 n (n-1)^{2n-2}}{9(n+1)^{2n+2}} \text{ сек}^{-1},$$

а для сил осцилляторов

$$f_{1s \rightarrow np} = \frac{2^8 n^5 (n-1)^{2n-4}}{3(n+1)^{2n+4}}.$$

При больших n вероятности переходов A_{ki} и силы осцилляторов f_{ik} убывают как $1/n^3$ (см. § 73).

Численные значения A_{ki} и f_{ik} для ряда переходов в атоме водорода приведены в табл. 97.

Таблица 97

Вероятности переходов и силы осцилляторов для H I

Переход	1s—2p	1s—3p	1s—4p	1s—5p	1s—6p	2p—3s	2p—4s	2p—5s	2p—6s	2p—3d
$A_{ki} \cdot 10^{-8},$ сек^{-1}	6,25	1,64	0,68	0,34	0,195	0,063	0,025	0,013	0,007	0,64
f_{ik}	0,416	0,079	0,029	0,014	0,0078	0,014	0,0031	0,0012	0,0006	0,68

Как видно, вероятности переходов меняются в широких пределах (ср. § 71).

Вероятности переходов больше в тех случаях, когда n и l изменяются в одинаковом направлении, и меньше, когда изменение n и l происходит в противоположных направлениях. Например, вероятности переходов $4p \rightarrow 3s$ и $4p \rightarrow 3d$ соответственно равны $0,030 \cdot 10^8$ и $0,003 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, т. е. в первом случае в 10 раз больше, чем во втором.

При больших азимутальных квантовых числах вероятность перехода с изменением главного квантового числа на единицу относительно велика. Например, переходу $4f \rightarrow 3d$ соответствует $A_{4f \rightarrow 3d} = 0,137$, что объясняет относительно большую интенсивность головной линии инфракрасной серии Пашена у водорода.

Вероятности переходов получаются из сил осцилляторов умножением на ν^2 , поэтому между далеко отстоящими уровнями они имеют относительно большие значения. Например, вероятности переходов $4p \rightarrow 1s$, $4p \rightarrow 2s$ и $4p \rightarrow 3s$ относятся друг к другу как $23 : 3 : 1$, в то время как силы осцилляторов, соответствующие этим же переходам, относятся как $1 : 3,5 : 16$.

Продолжительность жизни k -го состояния

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_i A_{ki}},$$

где суммирование распространяется по всем уровням, лежащим ниже данного. Наименьшей продолжительностью жизни в атоме водорода обладает состояние $2p$. Высокие уровни имеют большую продолжительность жизни, так как переходы с них на нижележащие уровни мало вероятны. Так, продолжительность жизни уровня $2p$ водорода равна $1,6 \cdot 10^{-9}$ сек, а уровня $6p - 4,1 \cdot 10^{-8}$ сек.

При учете тонкой структуры линий водорода необходимо принимать во внимание расщепление уровней, вызванное спин-орбитальными взаимодействиями. Это ведет к зависимости вероятностей переходов не только от квантовых чисел n и l , но и от квантового числа j . Такие расчеты могут быть выполнены на основании теории Дирака и приводят к значениям относительной интенсивности компонент тонкой структуры, которые были даны в § 27.

Экспериментальная проверка теоретических расчетов вероятностей переходов для водорода затруднительна из-за невозможности полностью разрешить тонкую структуру его линий (§ 27). Тем не менее можно считать, что относительные интенсивности компонент тонкой структуры линий водорода хорошо согласуются с расчетными.

Снек [63] определял интенсивность линий поглощения в возбужденном водороде. Он получил отношение интенсивностей для трех первых линий бальмеровской серии H_α , H_β и H_γ . При этом тонкая структура была отчасти разрешена: каждая из линий расщеплялась на две составляющих—одну длинноволновую и одну коротковолновую. Отношение интенсивностей определялось отдельно для длинноволновых и коротковолновых составляющих линий H_α , H_β , H_γ . Приведем результаты измерений для длинноволновых составляющих:

$$I(H_\alpha) : I(H_\beta) : I(H_\gamma) = 100 : 18,8 : 7,4$$

и для коротковолновых составляющих:

$$I'(H_\alpha) : I'(H_\beta) : I'(H_\gamma) = 100 : 20,2 : 8,5.$$

Теоретически отношения интенсивностей составляющих $2^2P_{3/2} \rightarrow n^2D_{3/2}$ линий H_α , H_β , H_γ (составляющие Ia на рис. 62 и 63) равны:

$$I(H_\alpha) : I(H_\beta) : I(H_\gamma) = 100 : 17,6 : 6,3;$$

те же отношения получаются для составляющих $2^2P_{1/2} - n^2D_{3/2}$ (Ib). Для составляющих $2^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_{1/2}$ (Ic) теоретическое отношение равно:

$$I'(H_\alpha) : I'(H_\beta) : I'(H_\gamma) = 100 : 24 : 9,9.$$

В длинноволновых компонентах, наблюдаемых Снеком, основная доля интенсивности приходится на I_a ; интенсивность коротковолновой компоненты складывается из интенсивностей составляющих I_b и I_c . В этих условиях надо считать совпадение между теоретическими и экспериментальными данными вполне хорошим. Ладенбург и Карст [64] измеряли методом аномальной дисперсии отношение сил осцилляторов f для линий H_α и H_β и тоже получили хорошее совпадение с теоретическими данными.

Отношение интенсивностей линий вдоль бальмеровской серии $I(H_\alpha) : I(H_\beta) : I(H_\gamma) \dots$ в испускании зависит от степени заселенности уровней и, следовательно, будет принимать разные значения в зависимости от способа возбуждения атомов [65]. В случае линий других атомов с нормальной $[L, S]$ -связью задачу можно рассматривать с точки зрения векторной модели, в результате чего получаются формулы интенсивностей, приведенные в § 74.

Расчет вероятности A_{ki} или силы осциллятора f_{ik} для любого перехода в принципе может быть проведен приближенными методами квантовой механики. В случае одного валентного электрона сила осциллятора определяется по формуле (8), где матричный элемент r_{ki} вычисляется по приближенному выражению радиальных собственных функций $R_{nl}(r)$. Первые расчеты вероятностей переходов в спектрах лития и натрия были выполнены еще более 30 лет тому назад Сугиура, В. К. Прокофьевым и Трумпи [66–70]. Бейтс и Дамгаард [71], пользуясь упрощенными приближенными выражениями для радиальных функций, составили таблицы для определения сил осцилляторов f_{ik} по энергиям верхнего и нижнего уровней. Однако получаемые по ним результаты в большинстве случаев сильно расходятся с экспериментальными. Значительно лучше пользоваться для определения радиальных функций методом самосогласованного поля Хартри—Фока (§ 44). При этом, как было показано И. Б. Берсукером [72], необходимо еще учитывать поляризацию остова атома. В табл. 98 приведены значения f_{ik} для нескольких переходов в атоме лития, вычисленные с учетом и без учета поляризации остова (по В. А. Фоку), и сопоставленные с экспериментальными данными.

Таблица 98

Силы осцилляторов f_{ik} для линий Li I

Переход	Значения f_{ik}		
	по методу В. А. Фока	с учетом поляризации остова	экспериментальные
2s — 2p	0,769	0,724	0,724
2s — 3p	0,0037	0,0053	0,0053
2s — 4p	0,0035	0,0048	0,0046

Возмущение состояний может вести к значительным нарушениям правил интенсивностей. Так, по Ферми [73], отношение интенсивностей 1:2 для составляющих дублетов главной серии щелочных металлов получается только в том случае, если пользоваться невозмущенным уравнением Шредингера. Если же учитывать возмущения, то это отношение может сильно измениться. Для второго дублета главной серии Cs I Ферми получал отношение 4,3, что близко к экспериментально найденному отношению 4,07.

Рядом авторов были разработаны полумпирические методы определения собственных радиальных функций. М. И. Петрашень и И. В. Абаренков [74]

подбирают радиальные функции так, чтобы правильно получился ионизационный потенциал атома. При этом движение валентного электрона рассматривается в эффективном поле атомного остова. На рис. 228 приведены результаты расчетов по этому методу вероятностей переходов в побочных сериях Na I [75]. Метод применен также к расчету вероятностей переходов в атомах с двумя валентными электронами. Л. А. Вайнштейном использована для расчета сил осцилляторов электронно-счетная машина [76, 77].

В заключение настоящего параграфа мы еще кратко остановимся на вероятности *квадрупольного и магнитно-дипольного излучения*. В общем случае момент атома может быть разложен в ряд, где первый член соответствует электрическому дипольному моменту, а второй — электрическому квадрупольному и магнитному дипольному моментам. Следующие члены соответствуют моментам еще более высоких переходов. Изменение со временем этих моментов также ведет к излучению света [61, 62, 78]. Однако ввиду малой интенсивности такого излучения оно представляет собой лишь малую долю общего излучения, если происходит одновременно с дипольным. Таким образом, квадрупольное излучение можно обнаружить только тогда, когда дипольное излучение запрещено правилом отбора. Такие случаи возможны, так как при [L, S]-связи квадрупольное излучение подчиняется правилам:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2;$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2,$$

т. е. может существовать и тогда, когда дипольное излучение запрещено. Вероятность квадрупольного перехода в пределах 10^6 — 10^4 раз меньше вероятности сходных дипольных переходов.

Переход ${}^2D^2S$ в щелочных металлах, изученный В. К. Прокофьевым (§ 73) методом аномальной дисперсии, является квадрупольным. Квадрупольный характер излучения ведет к особенностям в магнитном расщеплении линий (эффект Зеемана, § 64).

Если единственно возможным переходом с какого-либо уровня на ниже лежащие является квадрупольный переход, то продолжительность жизни такого уровня будет в пределах 10^6 — 10^4 раз больше продолжительности жизни уровня, с которого осуществлены дипольные переходы. Следовательно, время жизни такого уровня может достигать 10^{-2} — 10^{-4} сек — уровень метастабилен. Квадрупольные переходы с метастабильных уровней ведут к испусканию „запрещенных“ линий, наблюдаемых при свечении небесных туманностей и верхних слоев атмосферы (§ 50).

Магнитно-дипольное излучение происходит при $\Delta n = 0$ и $\Delta m = 0, \pm 1$, т. е. при переходах между компонентами тонкого или сверхтонкого расщепления линий (например, переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$). Возможны и смешанные квадрупольные электрические и дипольные магнитные переходы, например переход ${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1$ в конфигурации p^2 .

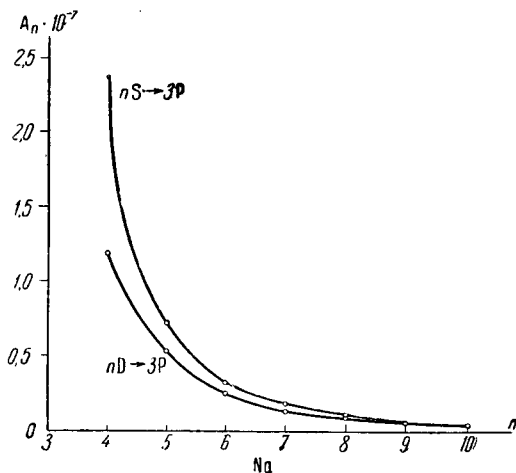


Рис. 228. Вероятности переходов в побочных сериях натрия.

§ 77. Возбуждение спектральных линий

Как указано в предыдущих параграфах (§ 71, 75), интенсивность спектральной линии (без учета явления самопоглощения) выражается формулой:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (1)$$

Из этой формулы видно, что, наряду с вероятностью перехода A_{ki} , интенсивность зависит от концентрации возбужденных атомов N_k . Таким образом, при общем рассмотрении вопроса об интенсивности спектральных линий, существенно рассматривать процессы возбуждения атомов.

Прежде всего остановимся на уже отмеченном нами случае термодинамического равновесия, когда концентрации возбужденных атомов распределены по закону Больцмана, и интенсивность линий I_{ki} равна:

$$I_{ki} = N_0 \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{W_k - W_0}{kT}} A_{ki} h\nu_{ki}, \quad (2)$$

где N_0 — концентрация атомов в нормальном состоянии. Такой случай возбуждения может быть назван *тепловым*.

Необходимо отметить некоторые недоразумения, которые встречались по поводу этого случая возбуждения в более старых литературных источниках, а именно иногда считалось, что термический характер возбуждения специфически связан с возбуждением при столкновениях нейтральных атомов и молекул, совершающих тепловое движение. Наличие в светящемся объеме свободных электронов или других заряженных частиц, как предполагалось, нарушает тепловой характер возбуждения. В действительности он обуславливается лишь наличием термодинамического равновесия независимо от того, при столкновении с какими частицами происходит возбуждение атомов. При этом обычно рассматриваются случаи неполного равновесия, в том смысле, что в источнике света отсутствует равновесие с излучением. Равновесие считается выполненным лишь по отношению к движению частиц всех сортов и их распределению по энергетическим уровням. Другими словами, считается, что частицы всех сортов движутся со скоростями, распределенными по закону Максвелла с одним и тем же значением температуры T , и что они распределены по энергетическим уровням по закону Больцмана с той же температурой T . Тогда, при одновременном отсутствии равновесия с излучением, интенсивность линий, для которых самопоглощение не играет заметной роли, выражается формулой (2). Излучатель, удовлетворяющий формуле (2), называется *больцмановским излучателем*. При возрастании оптической плотности, когда сказывается самопоглощение света, больцмановский излучатель начинает переходить в *планковский излучатель*.*)

При высоких температурах происходит процесс ионизации, в результате чего число нейтральных атомов N_0 убывает. При наличии термодинамического равновесия отношение числа ионов N_{j0} к числу нейтральных атомов N_0 определяется *формулой Саха* [79]:

$$\frac{N_{j0}}{N_0} p_e = 2 \frac{g_{j0}}{g_0} \cdot \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} e^{-\frac{W_{j0} - W_0}{kT}}, \quad (3)$$

*) Иногда под больцмановским излучателем подразумевается излучатель, в котором лишь атомы распределены по энергетическим уровням по формуле Больцмана, в то время как энергия поступательного движения частиц (например, электронов) не находится в равновесии с атомами. Однако такое состояние если и может быть осуществлено, то лишь приближенно, и поэтому мы будем рассматривать равновесие в указанном в тексте виде.

где $p_e = N_e kT$ — парциальное давление электронного газа (N_e — концентрация свободных электронов), W_{j_0} — энергия иона в нормальном состоянии. В результате ионизации число нейтральных атомов убывает, вследствие чего убывает и интенсивность их линий. Таким образом, при термическом возбуждении каждая спектральная линия нейтрального атома сперва возрастает по интенсивности в соответствии с формулой (2), а затем, достигнув максимума, убывает [80]. При очень высоких температурах следует учитывать многократную ионизацию.

Излучателями, близкими к больцмановским, являются, по отношению к слабо поглощаемым линиям, высокотемпературные вакуумные печи („печи Кинга“) и электрические дуги, горящие при давлениях, близких к атмосферному.

Во всех случаях отсутствия термодинамического равновесия в источнике света необходимо подробно рассматривать процессы возбуждения атомов и установления стационарного состояния.

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в состоянии достаточно высокой ионизации, причем будем считать, что число положительно и отрицательно заряженных частиц, приходящихся на единицу объема, равно, так что газ во всех своих частях квазинейтрален. Как известно, газ в таком состоянии называется плазмой. Для того чтобы написать условие стационарности для плазмы, рассмотрим более подробно совокупность процессов, ведущих к заселению и опустошению данного энергетического уровня атома (уровень k , рис. 229).

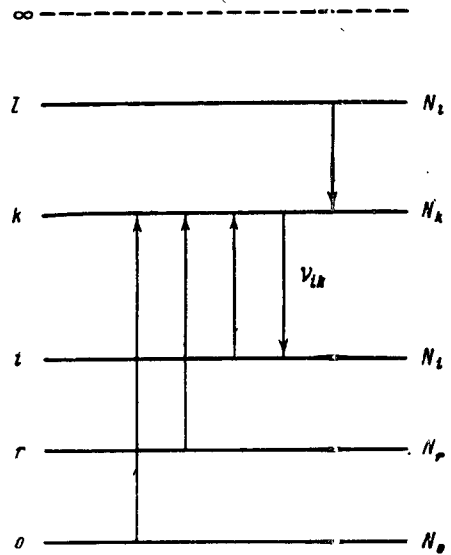


Рис. 229. Схема переходов, ведущих к заселению и опустошению энергетического уровня.

чтобы написать условие стационарности для плазмы, рассмотрим более подробно совокупность процессов, ведущих к заселению и опустошению данного энергетического уровня атома (уровень k , рис. 229).

Процессы, ведущие к заселению уровня

1. Удары первого рода (с электронами, атомами, ионами):
 - а) с атомами в нормальном состоянии (*прямое возбуждение*);
 - б) с атомами в возбужденном состоянии (*ступенчатое возбуждение*).
2. Удары второго рода (с атомами, ионами).
3. Спонтанные и индуцированные переходы с более высоких уровней (*каскадные переходы*).
4. Поглощение фотонов.
5. Рекомбинация ионов.

Процессы, ведущие к опустошению уровня

1. Спонтанное излучение (на все нижележащие уровни).
2. Индуцированное излучение.
3. Удары первого рода, ведущие к переходу на более высокие уровни и к ионизации.
4. Удары второго рода:
 - а) с атомами и ионами;
 - б) с электронами.
5. Опустошающие соударения со стенками сосуда.

Из всех этих процессов пренебрежем опустошающими соударениями со стенками сосуда (это можно сделать, если длина свободного пути частиц мала по сравнению с размерами сосуда, в котором заключен газ). Условие стационарности для k -го уровня, очевидно, имеет вид:

$$\sum_l \Delta N_{lk} = \sum_r \Delta N'_{kr}, \quad (4)$$

где слева стоит сумма всех переходов, ведущих к заселению данного уровня, а справа — сумма всех переходов, ведущих к его опустошению.

К условию стационарности (4) надо добавить условие

$$\sum_{k=0}^{\infty} N_k + N_j = N, \quad (5)$$

означающее, что сумма концентраций атомов во всех возможных состояниях и концентрации ионов должна равняться полному числу атомов данного сорта в единице объема.

Каждый из элементарных актов заселения и опустошения может быть описан соответствующим выражением через вероятности переходов или эффективные сечения. Так, числа спонтанных, индуцированных и поглощающих переходов в единицу времени в единице объема, ведущих к заселению уровня k , выражаются формулами (2) § 71, которые мы теперь перепишем в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Delta N_{lk} (N_l) &= N_l A_{lk}, \\ \Delta N_{lk} [N_l, \rho(v_{lk})] &= N_l B_{lk} \rho(v_{lk}), \\ \Delta N_{ik} [N_i, \rho(v_{ik})] &= N_i B_{ik} \rho(v_{ik}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(индексы уровней соответствуют рис. 229). Аналогично выразятся переходы, ведущие к опустошению уровня k .

Соответственно числа переходов, заселяющих k -й уровень за счет столкновений, могут быть выражены через эффективные сечения.

Уточним понятие эффективного сечения атома по отношению к данному типу столкновений. Для этого сперва введем понятие о полном сечении атома. Предположим, что узкий пучок частиц, движущихся по параллельным траекториям с одинаковыми скоростями, пронизывает газ, в котором имеется N_0 атомов в единице объема. Пусть в начале пути пучка через единицу его поперечного сечения в единицу времени пролетает n_0 частиц. Число столкновений dn , которое частицы испытывают на длине пути пучка dx , можно положить равным

$$dn = N_0 Q_0 n dx. \quad (7)$$

Величина Q_0 называется *полным сечением* атома.

Если считать, что всякая частица, испытывавшая столкновение, убывает из пучка (за счет того, что она отклонилась*), или за счет того, что она потеряла скорость), то получим, что убыль числа частиц в пучке на пути dx равна $dn' = -dn$. Отсюда, воспользовавшись формулой (7) и выполнив

*) Очевидно, в каждом реальном опыте учитывается убыль из-за отклонений лишь тех частиц, которые отклонились на угол φ , не меньший некоторого определенного угла φ_0 . От этого угла φ_0 будет зависеть искомое полное сечение. Для однозначного его определения надо ввести некоторый добавочный критерий. Однако мы не будем на этом останавливаться, отсылая читателя к монографии Л. А. Сена „Столкновения электронов и ионов с атомами газа“ (Гостехиздат, 1948), где этот вопрос рассмотрен достаточно подробно.

интегрирование, получим, что число частиц, продолжающих двигаться в пучке, после того как он прошел толщу газа x , равно:

$$n_x = n_0 e^{-N_0 Q_0 x}. \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что полное сечение атома Q_0 имеет размерность площади и, следовательно, может измеряться в см^2 . Если бы частицы, входящие в состав пучка, и атомы рассматриваемого газа представляли собой твердые шарики соответственно радиусов r_1 и r_2 , то полное сечение Q_0 равнялось бы $\pi(r_1 + r_2)^2$.

Предположим теперь, что столкновения носят отчасти упругий, а отчасти неупругий характер, причем в последнем случае могут происходить различные изменения в атоме (перевод на определенный энергетический уровень, ионизация и т. д.). Пусть вероятность упругого столкновения равна P_φ , а вероятности неупругих столкновений соответственно равны P_{ik} . Тогда

$$Q_0 = P_\varphi Q_0 + \sum_{i,k} P_{ik} Q_0.$$

Величина $Q_{ik} = P_{ik} Q_0$ называется эффективным сечением атома по отношению к данному типу столкновения. Эффективное сечение зависит не только от сорта сталкивающихся частиц, но и от скорости, с которой частицы движутся друг относительно друга.

Опыты показывают (см. § 78), что эффективные сечения, характеризующие неупругие столкновения 1-го рода атомов с нейтральными атомами или ионами, значительны лишь при больших энергиях сталкивающихся частиц; эффективные же сечения атомов по отношению к неупругим столкновениям 1-го рода с электронами принимают заметные значения, начиная с энергий, немногим больше тех, которые необходимы, чтобы вызвать данный процесс (возбуждение, ионизацию). Это ведет к тому, что при свечении газа под влиянием проходящего через него электрического тока или в результате нагревания при низком давлении основную роль играет возбуждение атомов за счет неупругих столкновений с электронами. Поэтому в дальнейшем речь будет идти главным образом о таких столкновениях.

Рассмотрим процесс, сводящийся к тому, что атом в результате столкновения с электронами определенной скорости v переводится из более низкого i -го в более высокое k -е состояние (см. рис. 229).

Если газ достаточно низкого давления пронизывается пучком электронов, то в соответствии с формулой (7) можно положить, что число переходов атомов dN_{ik} с i -го в k -состояние за счет соударений с электронами, скорости которых лежат в данном интервале $(v, v + dv)$, равно:

$$dN_{ik} = N_i Q_{ik}(v) n_e(v) dv, \quad (9)$$

где N_i — число атомов в i -м состоянии в единице объема, $n_e(v) dv$ — число электронов, пересекающих единицу поперечного сечения пучка в единицу времени, скорости которых лежат между $v, v + dv$. При наличии в пучке электронов различных скоростей число переходов с i -го на k -й уровень ΔN_{ik} найдется путем интегрирования выражения (9):

$$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) n_e(v) dv, \quad (10)$$

где v_{ik} — наименьшая скорость электронов в пучке, начиная с которой данный переход $i \rightarrow k$ начинает осуществляться. В формулах (9) и (10)

величины dN_{ik} и ΔN_{ik} означают число переходов в единицу времени в единице объема возбуждаемого газа.

Формулы (9) и (10) соответствуют случаю возбуждения газа за счет пронизывающего его пучка электронов. Это может быть осуществлено лишь в специально поставленном эксперименте. Обычно же возбуждение газа происходит за счет свободных электронов, присутствующих в этом газе и совершающих беспорядочное движение. Тогда число соударений в единице объема газа в единицу времени будет пропорционально скорости электронов v . Поэтому для числа возбуждений с i -го на k -уровень теперь получим:

$$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) N_e(v) v dv, \quad (11)$$

где $N_e(v) dv$ — число электронов в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале $(v, v + dv)$.

Экспериментальные методы определения эффективных сечений и функций возбуждения рассмотрены в § 78.

Рассмотрим роль эффективных сечений при возбуждении спектральных линий в газоразрядной плазме.

Как известно, в газоразрядной плазме скорости электронов могут быть распределены по закону Максвелла, соответствующему температуре T_e , более высокой, чем температура атомарного газа. Эта температура, носящая название *электронной температуры*, может достигать многих десятков тысяч градусов. Возбуждение атомов в такой плазме происходит преимущественно за счет столкновений с электронами. Число возбуждающих ударов, согласно формуле (11), запишем в виде:

$$\Delta N_{ik} = N_i N_e \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) F(v) v dv, \quad (12)$$

где $F(v)$ — максвелловская функция распределения электронов по скоростям.

Условие стационарности (4) при пренебрежении ударами 2-го рода с атомами и ионами, явлениями рекомбинации, а также поглощением фотонов и индуцированными переходами примет вид:

$$\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{r,k}(N_r, N_e) + \sum_{i=k+1}^{\infty} \Delta N_{ik}(N_i) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k) + \sum_{i=k+1}^{\infty} \Delta N'_{ki}(N_k, N_e) + \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k, N_e). \quad (13)$$

Здесь первый член в левой части соответствует заселению k -го уровня за счет возбуждения атома электронными ударами, а второй — за счет спонтанных переходов с более высоких уровней (каскадные переходы). В правой части формулы (13) отдельные члены последовательно соответствуют спонтанным переходам на более низкие уровни, переходам на более высокие уровни за счет электронных ударов и переходам на более низкие уровни за счет ударов 2-го рода с электронами.

Если роль ударов 1-го и 2-го рода с электронами велика по сравнению с ролью спонтанных переходов, то атомы окажутся распределенными по энергетическим уровням по закону Больцмана, соответствующему электронной температуре T_e . Следовательно, число атомов в каком-либо k -м состоянии будет зависеть только от числа атомов в нормальном состоянии N_0 , от ста-

статистических весов g_0 и g_k и от температуры T_e , но не будет зависеть от значений эффективных сечений Q_{lk} . В этих условиях интенсивность линии выражается формулой (2), т. е. определяется лишь температурой T_e , статистическими весами g_0 и g_k , вероятностью перехода A_{ki} и частотой ν_{ki} — случай, когда для мультиплетов выполняются правила интенсивностей, в которые, как известно, не входят значения эффективных сечений.

Наряду с этим рассмотрим случай, когда роль ударов 2-го рода с электронами настолько мала, что ею можно пренебречь. Кроме того, для простоты положим, что возбуждение ударами 1-го рода практически происходит лишь с нормального уровня. Тогда условие стационарности (13) упростится и примет вид:

$$\Delta N_{0k}(N_0, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k). \quad (13a)$$

Здесь $\Delta N_{0k}(N_0, N_e)$ выражается формулой (12), а два других члена соответственно через вероятности переходов A_{lk} и A_{kr} :

$$\Delta N_{lk}(N_l) = N_l A_{lk},$$

$$\Delta N'_{kr}(N_k) = N_k A_{kr}.$$

Воспользовавшись этими значениями, получим из (13a):

$$N_k = \frac{N_0 N_e \int_{\nu_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}}$$

и, следовательно, для интенсивности линии:

$$I_{kl} = \frac{N_0 N_e \int_{\nu_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{kl} h \nu_{kl} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{kl} h \nu_{kl}. \quad (14)$$

Условия, при которых формула (14) применима, могут быть с достаточной степенью приближения осуществлены. Они реализуются в положительном столбе тлеющего разряда в одноатомном газе при малом давлении и малой плотности разрядного тока. Как видно, в этих условиях интенсивность линии определяется суммой двух членов, из которых первый, зависящий от эффективного сечения Q_{0k} , учитывает роль прямых возбуждений электронными ударами, а второй — роль каскадных переходов. Последние, в свою очередь, определяются эффективными сечениями Q_{0l} ($l = k+1, k+2, \dots, \infty$). Таким образом, в рассматриваемом случае интенсивность линий зависит от эффективных сечений, соответствующих переходам с нормального уровня на k -й и на все вышележащие уровни.

Роль каскадных переходов, в зависимости от электронной температуры T_e , а также от значений Q_{0l} и A_{lk} , может быть различной. В ряде случаев она велика. Однако для того чтобы более явно вскрыть роль эффективных

сечений, соответствующих прямому возбуждению, пренебрежем каскадными переходами. Тогда в формуле (14) отпадает последний член, и мы получим

$$I_{ki} = \frac{N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (14a)$$

Рассмотрим для этого случая отношение интенсивностей двух близких линий с разными верхними уровнями и общим нижним уровнем. Положим, что эффективные сечения верхних уровней Q_{0k} и Q_{0l} одинаково зависят от скорости v , так что они различаются лишь по своим значениям в максимуме. Тогда, поскольку v_{0k} и v_{0l} мы считаем мало отличающимися друг от друга,

$$\frac{\int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\int_{v_{0l}}^{\infty} Q_{0l}(v) F(v) v dv} \approx \frac{Q_{0k \max}}{Q_{0l \max}},$$

и для отношения интенсивностей линий получаем

$$\frac{I_{ki}}{I_{li}} = \frac{\nu_{ki}}{\nu_{li}} \cdot \frac{A_{ki}}{A_{li}} \cdot \frac{\sum_{r=0}^{i-1} A_{lr}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} \cdot \frac{Q_{0k \max}}{Q_{0l \max}}. \quad (15)$$

Как видно, теперь отношение интенсивностей двух линий явным образом зависит от значений эффективных сечений в максимуме. Если эти линии представляют собой составляющие спектрального мультиплета, то отношение их интенсивностей не подчиняется правилам интенсивностей.

Случай такого отступления от правил интенсивностей наблюдается для дублетов диффузной серии таллия И. П. Богдановой [81]. Методом фотографической фотометрии измерялось отношение интенсивностей линии T_{II} , $6^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$, $\lambda 3529 \text{ \AA}$ и $6^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2}$, $\lambda 3519 \text{ \AA}$. Измерения производились для положительного столба при разряде в чистых парах таллия и в парах таллия с примесью аргона. Результаты измерений при разных давлениях аргона и с поправкой на реабсорбцию приведены в табл. 99.

Таблица 99

Отношения интенсивностей линий T_{II} (с учетом реабсорбции)

$t = 600^\circ \text{ C}$, $i = 40 \text{ ма}$

$P_{A\Gamma}$, мм рт. ст.	0	0,8	1,8	2,1	3,1	4,2	5,8
$\frac{I_{3519}}{I_{3529}}$	0,45	1,15	1,32	1,54	1,71	1,90	2,00

По правилам интенсивностей отношение I_{3519}/I_{3529} должно равняться 9. Таким образом, при разряде в чистых парах таллия имеется резкое нарушение

правила интенсивностей: линия $\lambda 3519 \text{ \AA}$ приблизительно в два раза слабее линии $\lambda 3529 \text{ \AA}$, вместо того чтобы быть в 9 раз ярче. Это нарушение не связано с какими-либо аномалиями в значениях вероятностей переходов A_{ki} . По измерениям Г. С. Кватера, выполненным методом „крюков“ Д. С. Рождественского, отношения чисел f_{ik} для линий TII, $\lambda 3519$; 3529 \AA , равны 9, что в точности соответствует правилам интенсивностей. Очевидно, чрезмерно малое значение I_{3519}/I_{3529} в табл. 99 объясняется, в соответствии с формулой (15), большим различием эффективных сечений, ведущих к возбуждению уровней $6^2D_{3/2}$ и $6^2D_{5/2}$. Следует считать, что возбуждение этих уровней происходит с нормального уровня $6^2P_{3/2}$ (рис. 230), так как при сравнительно невысокой температуре опыта (600° C) равновесная заселенность уровня $6^2P_{3/2}$ мала. Таким образом, мы получаем, что

$$Q_{\max}(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}) \gg \gg Q_{\max}(6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}).$$

Это обстоятельство понятно с теоретической точки зрения: переход $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ связан с переориентацией направления спинового момента валентного электрона в атоме таллия, в то время как переход $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ с такой переориентацией не связан. Переход же с переориентацией менее вероятен, чем без переориентации (см. § 76). Обратный спонтанный (излучательный) переход $6^2D_{3/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$ вообще запрещен по правилу отбора для квантового числа J.

Аналогичные чрезмерно малые отношения интенсивностей обнаружены для двух других компонент дублетов диффузной серии таллия, а именно для линий $6^2P_{3/2} - 7^2D_{3/2, 5/2}$, $\lambda 2918$; 2921 \AA , и $6^2P_{3/2} - 8^2D_{7/2, 5/2}$, $\lambda 2709$; 2710 \AA .

Отношение интенсивностей I_{3519}/I_{3529} , как следует из табл. 99, возрастает при добавлении аргона: линия $\lambda 3519 \text{ \AA}$ становится ярче линии $\lambda 3529 \text{ \AA}$, хотя отношение их интенсивностей все же остается много меньше 9. Такое же увеличение отношения интенсивностей при добавлении аргона наблюдается и для линий $\lambda 2918$; 2921 \AA и $\lambda 2709$; 2710 \AA .

Прямые измерения, проведенные по методу аномальной дисперсии, показывают, что прибавление аргона не меняет значений чисел f_{ik} . Таким образом, изменение интенсивностей линий при добавлении аргона происходит из-за изменения заселенности уровней $2^2D_{3/2}$ и $2^2D_{5/2}$, которое вызывается либо переходами между уровнями из-за соударений 2-го рода, либо изменением характера их возбуждения. То, что первая из этих причин не играет

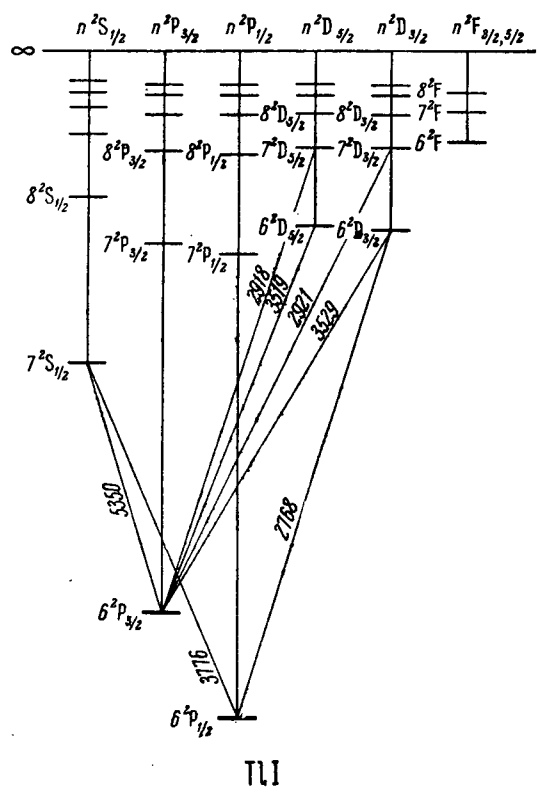


Рис. 230. Схема уровней TII.

существенной роли, было показано с помощью следующего опыта. Чистые пары таллия оптически возбуждались линией TII, $6^2P_{1/2} - 6^2D_{3/2}$, $\lambda 2768 \text{ \AA}$. Тогда в спектре флуоресценции, в соответствии с расположением энергетических уровней в атоме таллия, наблюдались лишь две линии $\lambda 2768$ и $\lambda 3529 \text{ \AA}$. Линия $\lambda 3519 \text{ \AA}$ отсутствовала, но при добавлении аргона появлялась, хотя и очень слабо. Это означало, что переходы $6^2D_{3/2} \rightleftharpoons 6^2D_{5/2}$ происходили, но редко. Следовательно, они не могли вызвать существенного изменения заселенности уровней $6^2D_{3/2}$ и $6^2D_{5/2}$.

Измерения, проведенные методом аномальной дисперсии, показали, что с добавлением аргона (при неизменной температуре) в разряде возрастает заселенность метастабильных уровней $6^2P_{3/2}$ таллия. Одновременно концентрация атомов в нормальном состоянии $6^2P_{1/2}$ убывает. В некоторых случаях число атомов таллия в метастабильном состоянии достигало 60% от общего числа атомов. Такое увеличение заселенности метастабильного уровня $6^2P_{3/2}$ объясняет изменение интенсивностей линий

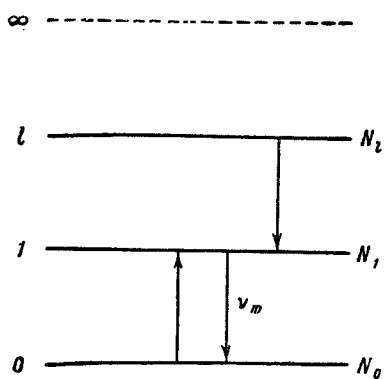


Рис. 231. Схема возникновения резонансной линии.

$\lambda 3529$; 3519 \AA . Теперь возбуждение уровней $6^2D_{3/2}$ и $6^2D_{5/2}$ происходит не только с нормального уровня $6^2P_{1/2}$, но и с метастабильного уровня $6^2P_{3/2}$. Переход же $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2}$ не связан с переориентацией спинового момента валентного электрона, и ему должно соответствовать большое значение эффективного сечения Q_{ik} . В результате уровень $6^2D_{5/2}$ заселяется больше, и интенсивность линии $\lambda 3519 \text{ \AA}$ возрастает, что и наблюдается на опыте.

Рассмотрим теперь случай резонансной линии ν_{10} , возникающей при переходе с первого возбужденного уровня на нормальный (рис. 231).

При излучении резонансной линии в газоразрядной плазме низкого давления электрического тока можно пренебречь всеми процессами, кроме прямых возбуждений и спонтанных переходов. Тогда интенсивность резонансной линии выразится формулой (14), в которой

сумма $\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}$ сведется к одному члену A_{10} ; в результате получится

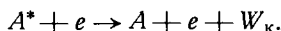
$$I_{10} = N_0 N_e \int_{\nu_{01}}^{\infty} Q_{01}(\nu) F(\nu) \nu d\nu h\nu_{10} + \sum_{l=2}^{\infty} N_l A_{l1} h\nu_{10}. \quad (16)$$

Из формулы (16) следует, что интенсивность линии I_{10} не зависит от вероятности соответствующего ей перехода $1 \rightarrow 0$. Это происходит оттого, что в рассматриваемых условиях разряда число актов испускания линии равно числу актов возбуждения ее исходного уровня. Однако следует иметь в виду, что в действительности на интенсивность резонансных линий сильно влияет явление самопоглощения, на котором мы здесь не останавливаемся.

В заключение настоящего параграфа рассмотрим случай „запрещенных“ линий.

До сих пор мы пренебрегали ролью ударов 2-го рода. Под ударами 2-го рода подразумеваются такие неупругие столкновения между двумя части-

цами, в результате которых одна или обе частицы переходят из одного стационарного состояния в другое без излучения. Например, при столкновении возбужденного атома A^* с электроном атом может безызлучательно перейти в нормальное состояние A , передав соответствующее количество энергии электрону в виде кинетической энергии W_k :



Если скорости свободных электронов распределены по закону Максвелла, то удары 2-го рода с электронами ведут к тому, что распределение атомов по энергетическим уровням стремится к распределению, удовлетворяющему закону Больцмана.

Обозначая число безызлучательных переходов с k -го уровня на нормальный, происходящих под влиянием ударов 2-го рода с электронами, через $\Delta N'_{k0}(N_k, N_e)$, перепишем условие стационарности (13а) в виде:

$$\Delta N_{0k}(N_0, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_r(N_k) + \Delta N'_{k0}(N_k, N_e). \quad (17)$$

Отсюда, принимая во внимание, что $\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_r(N_k) = N_k \sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}$, получим для концентрации атомов в k -м состоянии

$$N_k = \frac{\Delta N_{0k}(N_e) - \Delta N'_{k0}(N_k, N_e)}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}},$$

где через $\Delta N_{0k}(N_e)$ обозначена сумма заселяющих уровень переходов, стоящих в левой части равенства (17). Воспользовавшись этим выражением для N_k , получим для интенсивности линии I_{ki} :

$$I_{ki} = \frac{\Delta N_{0k}(N_e) - \Delta N'_{k0}(N_k, N_e)}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (18)$$

Следовательно, в результате ударов 2-го рода интенсивность линии снижается. Удары 2-го рода ведут к уменьшению времени жизни возбужденного уровня, что, в свою очередь, приводит к уменьшению числа излучающих переходов на нижележащие уровни.

Если уровень k является ближайшим к нормальному, то сумма $\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}$ сводится к одному члену A_{k0} , и условие стационарности (17) принимает вид:

$$\Delta N_{0k}(N_e) = N_k A_{k0} + \Delta N'_{k0}(N_k, N_e), \quad (17a)$$

а выражение для интенсивности линии:

$$I_{k0} = [\Delta N_{0k}(N_e) - \Delta N'_{k0}(N_k, N_e)] h\nu_{k0}. \quad (18a)$$

Рассмотрим переход, для которого вероятность A_{k0} очень мала. Тогда даже при относительно не очень большом числе ударов 2-го рода получится, что $\Delta N'_{k0}(N_k, N_e) \gg N_k A_{k0}$, и, следовательно, как видно из формул (17а) и (18а), интенсивность линии I_{k0} становится чрезвычайно слабой. Это — случай запрещенной линии, соответствующей переходу с метастабильного на нижележащий уровень. Для такого перехода, как было указано в § 73 и 76,

величина A_{k0} хотя и не равна нулю, но на несколько порядков меньше, чем для разрешенных переходов. В обычных источниках света, где соударения 2-го рода происходят достаточно часто, запрещенные линии отсутствуют. В тех источниках, где концентрация атомов и электронов мала (очень разреженный газ), член $\Delta N'_{k0}(N_k, N_e)$ в формуле (17а) становится мал по сравнению с членом $N_k A_{k0}$, и тогда интенсивность линии I_{k0} оказывается равной:

$$I_{k0} \approx N_{0k}(N_e) h\nu_{k0},$$

т. е. определяется только числом актов возбуждения за счет ударов 1-го рода (учитывая каскадные переходы). Относительная интенсивность линии становится большой, что, действительно, наблюдается для запрещенных линий в небесных туманностях (§ 50).

§ 78. Функции возбуждения

Роль каскадных переходов при возбуждении спектральных линий, как мы указывали в предыдущем параграфе, может быть большой. Интенсивность резонансной линии I_{10} , выражаемая формулой (16) § 77, зависит не только от эффективного сечения ее верхнего уровня Q_{01} , но и от эффективных сечений Q_{0l} всех вышележащих уровней. Однако вместо того, чтобы учитывать роль каждого возбужденного уровня, можно заменить в указанной формуле все стоящие слева члены одним членом вида:

$$N_0 N_e \int_{v_{01}}^{\infty} q_{01}(v) F(v) v dv h\nu_{10},$$

в котором функция $q_{01}(v)$ отлична от эффективного сечения каждого из уровней, рассматриваемых в отдельности. Она, так сказать, суммарно учитывает роль всех возбужденных уровней.

Функция $q_{01}(v)$ носит название *эффективного сечения возбуждения спектральной линии*. Первоначально, когда роль каскадных переходов была недостаточно выяснена, полагали, что экспериментально определенное эффективное сечение возбуждения спектральной линии совпадает (вплоть до постоянного множителя) с эффективным сечением уровня, при переходе с которого данная линия испускается.

Часто эффективное сечение $q(v)$ представляют в виде произведения $q(v) = q_{\max} f(v)$, где q_{\max} — значение $q(v)$ в максимуме (в главном максимуме, если их несколько). Функция $f(v)$ носит название *оптической функции возбуждения спектральной линии*.

Рис. 232. Вид оптической функции возбуждения спектральной линии.

В соответствии с экспериментальными данными (см. § 79), оптическая функция возбуждения в большинстве случаев более или менее круто возрастает, начиная с критического значения скорости v_{01} , достигает максимума и более или менее полого спадает.

Обычно оптическую функцию возбуждения рассматривают как функцию не скорости электронов v , а ускоряющего потенциала V (рис. 232), связанного со скоростью v соотношением:

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2},$$

где e и m_0 — заряд и масса электрона. Переходя к ускоряющим потенциалам V , напишем для интенсивности резонансной линии выражение:

$$I_{10} = a N_0 N_e \int_{V_{01}}^{\infty} f(V) F(V) \sqrt{V} dV \cdot h\nu_{10}, \quad (1)$$

где a — постоянный множитель.

Для нерезонансных линий получим аналогичное выражение, в котором должна быть только учтена возможность перехода с данного k -го уровня на все нижележащие уровни:

$$I_{ki} = a \frac{A_{ki}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} N_0 N_e \int_{V_{0k}}^{\infty} f(V) F(V) \sqrt{V} dV \cdot h\nu_{ki}. \quad (1a)$$

Для подсчета интегралов в выражениях (1) или (1a) удобно пользоваться соответственно подобранной алгебраической аппроксимацией для оптической функции возбуждения $f(V)$. Такая простая и удобная аппроксимация была предложена В. А. Фабрикантом [51] в следующем виде:

$$f(V) = \frac{V - V_k}{V_m - V_k} e^{1 - \frac{V - V_k}{V_m - V_k}}, \quad (2)$$

где V_m — потенциал, соответствующий максимуму функции $f(V)$. Пользуясь формулой (2), В. А. Фабрикант вычислил интенсивности резонансных линий натрия и ртути и получил хорошее согласие с экспериментальными данными. Соотношениями (1) и (2) пользовались также В. М. Захарова и Ю. М. Каган для расчета интенсивностей линий побочных серий натрия [82].

Для выяснения общей роли функций возбуждения спектральных линий воспользуемся более простой аппроксимацией, чем (2), а именно, для эффективного сечения возбуждения линии $q(V)$ положим [83]:

$$\begin{aligned} q(V) &= 0 && \text{при } V < V_k, \\ q(V) &= \frac{(q_{\max} - q_{\infty}) V_k}{V} + q_{\infty} && \text{при } V \geq V_k, \end{aligned} \quad (3)$$

где q_{∞} — значение $q(V)$ при $V \rightarrow \infty$. Этими же аппроксимациями можно пользоваться для эффективных сечений уровней.

Как видно, при $q_{\infty} \neq 0$ рассматриваемая функция не стремится асимптотически к нулю при $V \rightarrow \infty$. Это противоречит теоретическому выводу (см. § 82), по которому эффективное сечение уровней при возрастании скорости возбуждаемых электронов стремится к нулю. Однако практически имеет значение лишь ход функций $q(V)$ и $f(V)$ в области не очень больших V , так как в разряде обычно отсутствуют электроны высоких скоростей. В области же значений $V \approx 100 - 200$ в экспериментальные кривые для $f(V)$, как правило, идут параллельно оси абсцисс. Таким образом, рассматриваемый вид функций $q(V)$ охватывает все практически важные случаи, начиная с того, когда функция возбуждения имеет постоянное значение для всех $V \geq V_k$, до случаев, когда $q(V)$ имеет острый максимум (рис. 233). Аппроксимацией (3) не охватывается лишь случай, когда $f(V)$ медленно возрастает, начиная от $V = V_k$. Пользуясь ею, рассчитаем интеграл:

$$\Phi(V) = \int_{V_k}^{\infty} f(V) F(V) \sqrt{V} dV.$$

Положим, что возбуждение линии происходит в плазме, в которой скорости электронов распределены по закону Максвелла, соответствующему температуре T_e . Тогда:

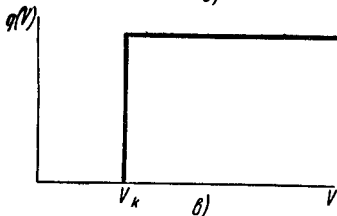
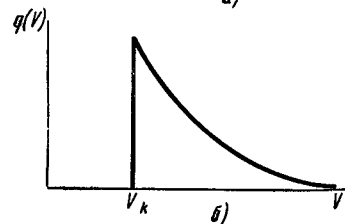
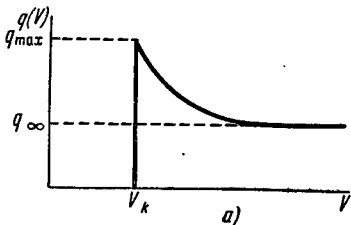


Рис. 233. Вид функции $q(V)$ при: а) произвольных q_{\max} и q_{∞} ; б) $q_{\infty} = 0$; в) $q_{\max} = q_{\infty}$.

$$F(V) dV = \frac{8e^{3/2}}{\sqrt{2\pi} \alpha^3 m_0^{3/2}} \sqrt{V} e^{-\frac{eV}{kT_e}} dV, \quad (4)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT_e}{m_0}},$$

а k — постоянная Больцмана.

Введем еще величину

$$\tau_e = \frac{V_e}{V_k},$$

где V_e связано с электронной температурой T_e соотношением

$$eV_e = \frac{3}{2} kT_e.$$

Очевидно, τ_e имеет смысл электронной температуры, выраженной в долях критического потенциала; значению $V_e = 1\text{в}$ соответствует температура 7780°K .

Пользуясь для $f(V) = \frac{1}{q_{\max}} q(V)$ и $F(V)$

выражениями (3) и (4) и выполняя интегрирование, получим (с точностью до постоянного множителя):

$$\Phi(\tau_e) = \left(\tau_e^{-1/2} + \frac{3}{2} \frac{q_{\infty}}{q_{\max}} \tau_e^{1/2} \right) e^{-\frac{3}{2\tau_e}}. \quad (5)$$

Отсюда получаем, что интенсивность резонансной линии при использовании соотношения (1) оказывается равной:

$$I_{10} = a N_0 N_e q_m \Phi(\tau_e) h\nu_{10}. \quad (6)$$

Вид функции $\Phi(\tau_e)$ для четырех значений q_{∞} приведен на рис. 234а. Только для случая $q_{\infty} = 0$ (см. формулу (3)) она имеет максимум при $\tau = 3$. При $q_{\infty} \neq 0$ и больших τ_e $\Phi(\tau_e) \approx \tau_e^{1/2}$.

Однако при больших значениях τ_e в формуле (1) нельзя считать N_0 постоянным, так как существенную роль начинает играть ионизация атомов (ср. § 77). Однако в обычной газоразрядной плазме при относительно небольших плотностях разрядного тока $V_e \approx V_k$ и, следовательно, величина τ порядка или меньше единицы. Именно такие случаи мы будем рассматривать в дальнейшем. При этом N_0 приблизительно постоянно и в соответствии с формулой (6) зависимость интенсивности линии I_{10} от электронной температуры T_e определяется видом функции $\Phi(\tau_e)$.

При малых τ_e , приближенно:

$$\Phi(\tau_e) \approx \tau_e^{-1/2} e^{-\frac{3}{2\tau_e}},$$

откуда следует, что в этом случае вид функции $\Phi(\tau_e)$ практически не зависит от значения q_{∞}/q_m . Таким образом, при малых τ_e при любом из приведенных на рис. 233 виде функции возбуждения $f(V)$ зависимость интенсивности линии I_{10} от электронной температуры T_e получается практически одной и той же. Следует иметь в виду, что при малых τ_e функция $\Phi(\tau_e)$ быстро

возрастает с увеличением T_e . Например, для потенциала возбуждения $V_k = 7,5$ в, с увеличением T_e от $25\,000^\circ\text{K}$ до $35\,000^\circ\text{K}$ $\Phi(\tau_e)$ меняется от $2,10 \cdot 10^{-2}$ до $1,06 \cdot 10^{-1}$, т. е. почти в 5 раз. Это означает, что при малых τ_e интенсивность линий очень сильно зависит от электронной температуры T_e . Исключения могут быть в тех случаях, когда оптическая функция очень полого возрастает, начиная с критического потенциала

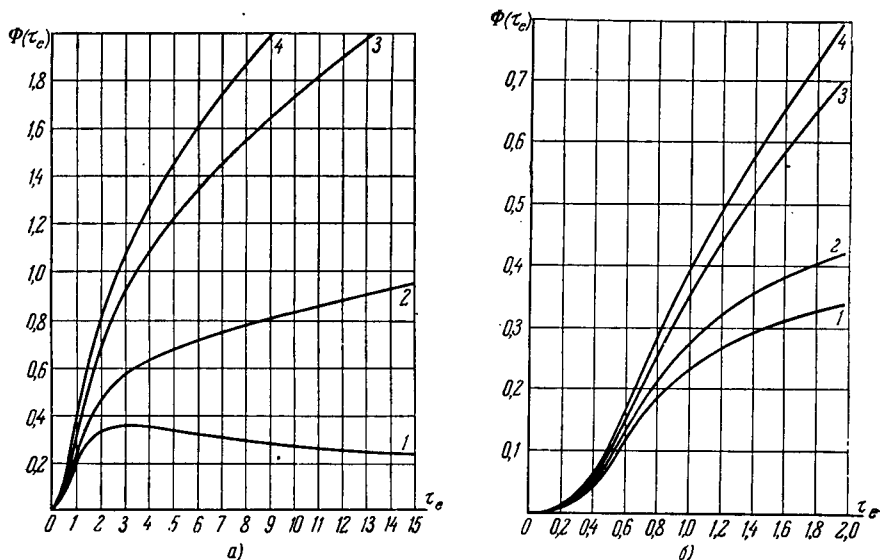


Рис. 234. Вид функции $\Phi(\tau_e)$: а) в интервале τ_e от 0 до 15; б) в интервале τ_e от 0 до 2.

1- $q_\infty=0$; 2- $q_\infty=0,3 q_{\max}$; 3- $q_\infty=0,8 q_{\max}$; 4- $q_\infty=q_{\max}$.

Функция распределения электронов по скоростям (4) имеет максимум при

$$V = \frac{kT_e}{2e} = \frac{1}{3} V_e.$$

Следовательно, в большинстве случаев максимум кривой распределения электронов по скоростям лежит при потенциалах, меньших критического ($V_e \approx V_k$), и возбуждение линии происходит за счет „хвоста“ максвелловской кривой.

По формуле (6) при прямых возбуждениях интенсивность резонансной линии пропорциональна концентрации электронов N_e и зависит от электронной температуры T_e . В газоразрядной плазме в положительном столбе при возрастании плотности разрядного тока i обычно происходит возрастание N_e и спад T_e . При этом концентрация электронов растет либо линейно с разрядным током, либо несколько быстрее. Спад же электронной температуры происходит медленно, так что в определенном интервале плотностей разрядного тока можно приближенно считать ее постоянной. Тогда интенсивность линии должна расти линейно с концентрацией электронов:

$$I_{10} \sim a N_e. \quad (7)$$

Рассмотрим зависимость интенсивности линий от концентрации электронов при наличии ступенчатых возбуждений. При наличии ступенчатых

возбуждений условие стационарности (13) § 77 *) заменится следующим:

$$\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{rk}(N_r, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k), \quad (8)$$

и для интенсивности линии I_{ki} вместо выражения (14) § 77 получим следующее:

$$I_{ki} = \frac{\sum_{r=0}^{k-1} N_r N_e \int_{v_{rk}}^{\infty} Q_{rk}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_k h\nu_{ki} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{kl}}{\sum_{r=0}^{\infty} A_{kr}} A_k h\nu_{ki}. \quad (9)$$

Пренебрежем ролью каскадных переходов и предположим, что возбуждение k -го уровня происходит, кроме нормального, еще только с одного возбужденного уровня (r -го). Тогда получим:

$$I_{ki} \approx N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} f_{0k}(v) F(v) v dv + N_r N_e \int_{v_{rk}}^{\infty} f_{rk}(v) F(v) v dv.$$

Наконец, если воспользоваться теми или иными определенными аппроксимациями для функций возбуждения $f_{0k}(v)$ и $f_{rk}(v)$, то найдем:

$$I_{ki} \approx N_0 N_e q_{0k \max} \Phi_1(\tau_{e1}) + N_r N_e q_{rk \max} \Phi_2(\tau_{e2}). \quad (10)$$

Относительная роль первого и второго членов в выражении (10) зависит от ряда факторов: от относительных значений $q_{0k \max}$ и $q_{rk \max}$, концентрации возбужденных атомов N_r и электронной температуры T_e .

В газоразрядной плазме при небольших давлениях газа и небольших плотностях разрядного тока концентрация электронов N_e , а также концентрация возбужденных атомов N_r растут приблизительно пропорционально плотности тока i . Тогда из формулы (10) следует:

$$I_{ki} \approx ai + bi^2, \quad (10a)$$

т. е. интенсивность линии растет квадратично с увеличением плотности тока. Такую зависимость интенсивности от силы разрядного тока для триплета ртути $6^3P_{012} - 7^3S_1$ наблюдали В. А. Фабрикант, Ф. А. Бугаева и И. П. Цирг [84, 85]. В более чистом виде ступенчатое возбуждение того же триплета ртути наблюдал К. И. Розгачев [86], который возбуждал свечение паров

Рис. 235. Зависимость интенсивности линии Hg I, $\lambda 4358 \text{ \AA}$, от квадрата силы тока.

1 — 6,5 эв; 2 — 6,3 эв; 3 — 5,8 эв.

ртути электронным пучком определенной скорости. Свечение триплета ртути $6^3P_{012} - 7^3S_1$ наблюдалось при ускоряющих потенциалах меньше потенциала возбуждения уровня 7^3S_1 . Интенсивность линий была пропорциональна i^2 (в этих условиях в формуле (10a) первый член выпадает). На рис. 235 при-

*) В остальном мы принимаем те же упрощенные предположения, которые использовались при составлении данного условия стационарности.

ведена зависимость интенсивности линии Hg I от квадрата силы тока для трех различных значений энергии электронов в возбуждающем пучке. Все эти энергии меньше энергии возбуждения уровня 7^3S_1 , равной 7,8 эв. Для эффективного сечения возбуждения $6^3P_{012} \rightarrow 7^3S_1$ К. И. Розгачев нашел величину $Q_{\max} = 3 \cdot 10^{-16}$ см², т. е. сравнительно очень большое ее значение.

Роль ступенчатых процессов наблюдается и при свечении ионных линий. Возбуждение иона может происходить прямым путем, т. е. в результате соударения электрона с нормальным атомом; при этом атом одновременно ионизируется и возбуждается. Кроме того, возбуждение иона может происходить ступенчатым способом: сперва образуется ион в нормальном состоянии, а затем он возбуждается. При наличии и прямого и ступенчатого процесса интенсивность ионной линии выразится соотношением

$$I_{kl} \approx N_0 N_e q_{0k \max} \Phi_1(\tau_{e1}) + N_J N_e q'_{0k \max} \Phi_2(\tau_{e2}), \quad (11)$$

где N_J — концентрация ионов в нормальном состоянии; $q_{0k \max}$ и $q'_{0k \max}$ соответственно — эффективные сечения в максимуме для соударений, ведущих к прямому возбуждению иона и к возбуждению иона, находящегося в нормальном состоянии.

Для квазинейтральной плазмы $N_J = N_e$, в результате чего из формулы (11) получается:

$$I_{kl} \approx \left(\frac{N_e}{N_0}\right) q_{0k \max} \Phi_1(\tau_{e1}) + \left(\frac{N_e}{N_0}\right)^2 q'_{0k \max} \Phi_2(\tau_{e2}). \quad (11a)$$

В зависимости от соотношения между $q_{0k \max}$ и $q'_{0k \max}$ и от условий разряда роль первого и второго членов в формуле (11a) будет различной. В разряде низкого давления, когда электронная температура высока, основную роль должны играть прямые возбуждения, и по формуле (11a) зависимость I_{kl} от концентрации электронов будет близка к линейной. При более высоких давлениях, когда электронная температура ниже, существенное значение приобретает второй член в формуле (11a); тогда зависимость I_{kl} от N_e принимает параболический характер.

Возбуждение ионных линий в разряде в парах ртути при разных условиях исследовали Ю. М. Каган и В. М. Захарова [87]. На рис. 236 представлены полученные ими зависимости. Прямая 1 соответствует давлению ртутных паров $3,0 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., а кривая 2 — давлению $3,0 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Как видно, в первом случае зависимость I от силы разрядного тока носит приблизительно линейный характер, а во втором — параболический.

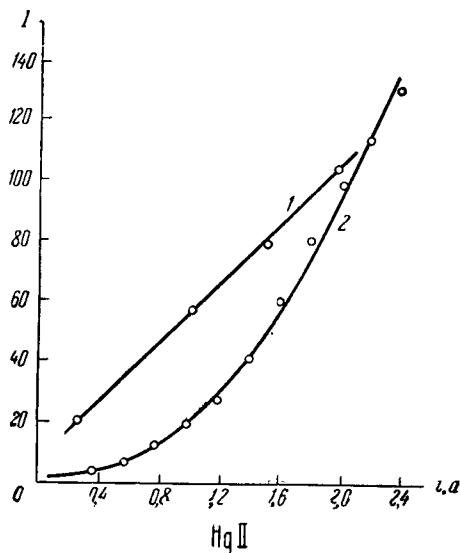


Рис. 236. Зависимость интенсивности ионной линии Hg II, $\lambda_{3983} \text{ \AA}$, от силы тока.
1 — $p = 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., 2 — $p = 3,0 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

§ 79. Экспериментальное определение функций возбуждения и эффективных сечений атомов

Работы по экспериментальному определению эффективных сечений атомов по отношению к неупругим соударениям 1-рода, ведущим к возбуждению, были впервые поставлены свыше 30 лет тому назад Ганле, Шаффернихтом, Ларше и рядом других авторов [88-91]. В их опытах пучок электронов определенной скорости пронизывал одноатомный газ низкого давления, что вызывало свечение газа. Измеряя интенсивность линий I при разных скоростях возбуждающих электронов v получали зависимость $I_{ki}(v)$, т. е. оптическую функцию возбуждения линии.

Результаты измерений оказались следующими: оптическая функция возбуждения в большинстве случаев круто возрастает, начиная от потенциала, соответствующего энергии возбуждения („критического потенциала“), затем достигает более или менее острого максимума, после чего монотонно спадает. Наблюдаются и отступления от этого характерного хода функции: иногда

(например, линии He I, $\lambda 5016$; 3965 \AA) функция возбуждения полого возрастает, начиная от критического потенциала, и дает лишь слабо выраженный максимум при значительно больших скоростях возбуждающих электронов; иногда наблюдается второй, меньший и более плоский максимум (некоторые линии ртути, цинка, кадмия). Для гелия, щелочноземельных элементов, ртути, кадмия и цинка был обнаружен заметно различный ход функций возбуждения для одиночных и триплетных линий: у триплетных линий они имеют

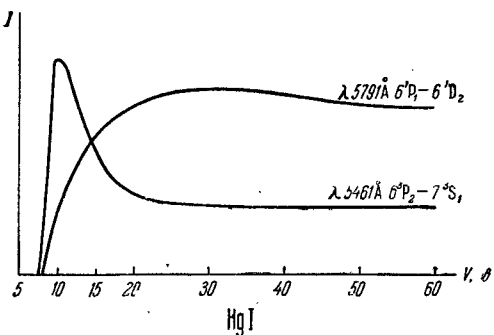


Рис. 237. Оптические функции возбуждения одиночных и триплетных линий ртути по Шаффернихту.

острый максимум, лежащий при энергиях на 2—3 эв выше порога возбуждения; у одиночных линий — более плоский максимум, далеко за критическим потенциалом. На рис. 237 приведены результаты измерений оптических функций возбуждения ряда одиночных и триплетных линий ртути, выполненных в 1930 г. Шаффернихтом. Из рисунка ясно видно различие в ходе функций, относящихся к одиночным и триплетным сериям.

Наличие, как правило, у оптических функций возбуждения одного максимума и их плавный ход объяснялись тем, что в условиях проведенных опытов отсутствовали каскадные переходы. В самом деле, возбуждение какого-либо более высокого уровня ($l > k$) и спонтанный переход с него на k -й уровень должны были бы повести к возрастанию интенсивности линии I_{ki} , для которой k -й уровень является исходным. В результате, на кривой, изображающей оптическую функцию возбуждения линии $f_{ki}(v)$, должен был бы появиться добавочный максимум или, по крайней мере, излом. Из отсутствия таких вторичных максимумов был сделан вывод, что вид оптической функции возбуждения спектральной линии непосредственно воспроизводит вид функций возбуждения энергетического уровня атома, являющегося исходным при излучении данной спектральной линии. Другими словами, считалось, что по измерениям интенсивностей спектральной линии, возбуждаемой пучком электронов, можно непосредственно определить относительные значения

эффективного сечения соударений, ведущих к возбуждению исходного уровня данной линии.

Случай появления двух максимумов некоторые авторы объясняли спонтанными переходами с более высоких уровней (каскадные переходы). Были сделаны попытки разложить кривую, имеющую два максимума, на две кривые, одна из которых учитывала бы возбуждение уровня, являющегося исходным для данной линии, а другая — возбуждение более высоких уровней (например, Бархоп и Месси [92] для линии Hg, $\lambda 2537 \text{ \AA}$). Однако такого рода разложения были, во-первых, неоднозначны, во-вторых, вообще было непонятно, почему каскадные переходы играют роль только при излучении некоторых линий, в то время как при излучении большинства спектральных линий они никак не проявляются.

Все это требовало более строгого анализа условий возбуждения спектральных линий в опытах Ганле, Шаффернихта и других авторов и новых, более точных измерений.

В опытах Ганле и других авторов одноатомный газ низкого давления при невысокой температуре пронизывался электронным пучком, причем число электронов, пролетающих через единицу поперечного сечения в единицу времени, было не очень велико. В таком случае из всех процессов, ведущих к возбуждению k -го уровня, остаются: 1) возбуждения электронным ударом с нормального уровня; 2) каскадные переходы. Из всех процессов, ведущих к опустошению k -го уровня, остаются лишь спонтанные переходы на более низкие уровни. Поэтому интенсивность линии I_{kl} может быть выражена формулой (14) § 77, в которой только под знаком интеграла следует исключить скорость v , а N_e заменить через n_e , где n_e — число электронов, пролетающих через единицу поперечного сечения пучка в единицу времени; $F(v)$ будет тогда функцией распределения по скоростям электронов в пучке. Таким образом, получаем

$$I_{kl} = \frac{N_0 n_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (1)$$

Если пучок состоит из электронов в достаточной мере однородных по скоростям, то $n_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) dv$ заменится на $n_e(v) Q_{0k}(v)$, где $n_e(v)$ —

число электронов (через единицу поперечного сечения в единицу времени) той скорости, которая сообщается в данных условиях электронам в пучке.

Если, кроме того, скорость электронов v выразить, как обычно, через ускоряющий потенциал V , то вместо формулы (1) получим

$$I_{kl}(V) = \frac{N_0 n_e(V) Q_{0k}(V)}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h \nu_{ki}. \quad (2)$$

Из равенства (2) следует, что оптическая функция возбуждения $I_{kl}(V)$ пропорциональна функции возбуждения (эффективному сечению) верхнего уровня $Q_{0k}(V)$ только в случае, если можно пренебречь членом $\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}$.

учитывающим каскадные переходы. Значение же этого члена в рассматриваемых условиях определяется числом актов возбуждения ΔN_{0l} каждого из верхних уровней. Так как при достаточных энергиях возбуждающих электронов V число возбуждений ΔN_{0l} ($l > k$), вообще говоря, одного порядка с числом прямых возбуждений k -го уровня, то пренебрегать каскадными переходами нельзя. Отсюда мы приходим к следующему выводу: принявшееся ранее предположение о том, что вид оптической функции возбуждения спектральной линии непосредственно воспроизводит вид функции возбуждения энергетического уровня атома, являющегося исходным для данной линии, неверно.

Отсутствие вторичных максимумов и изломов у оптических функций возбуждения следует объяснять не отсутствием каскадных переходов, а дефектами экспериментов, которые давали грубые, сглаженные кривые.

В последние годы измерения оптических функций возбуждения были проведены рядом авторов [93-98] улучшенными экспериментальными средствами. Возбуждающие пучки электронов получались гораздо более однородными по скоростям. Интенсивность линий измерялась фотоэлектрическим методом, позволявшим получать значительно большее число точек на кривых, чем в прежних работах методами фотографической фотометрии. Тщательнее соблюдались условия, при которых возбуждение атомов происходит только за счет соударений с электронами и отсутствуют вторичные явления (реабсорбция света, удары 2-го рода и т. д.). Эти работы показали, что оптические функции возбуждения имеют в ряде случаев по несколько тесно расположенных максимумов.

С. Э. Фришем и И. П. Запесочным [93-95] были исследованы 8 линий видимой части спектра ртути; результаты измерений приведены в табл. 100.

Таблица 100

Положение максимумов оптических функций возбуждения линий Hg I

Длина волны λ , Å	Серийный символ	Потенциал возбуждения V , в	Число наблюдаемых максимумов	Положение наблюдаемых максимумов, эв
5461	$6^3P_2-7^3S_1$	7,69	6	8,2; 8,9; 9,6; 10,5; 11,0; 12,4
4358	$6^3P_1-7^3S_1$	7,69	6	Те же
4047	$6^3P_0-7^3S_1$	7,69	6	Те же
4078	$6^1P_1-7^1S_0$	7,90	4 (+1) *)	8,7; 10,0; 11,1; 13,1 (≈ 30)
4916	$6^1P_1-8^1S_0$	9,18	2 (+1)	10,2; 11,1 (≈ 35)
4108	$6^1P_1-9^1S_0$	9,67	2 (+1)	10,4; 11,1 (≈ 35)
5791	$6^1P_1-6^1D_2$	8,80	1 (?)	18
4347	$6^1P_1-7^1D_2$	9,51	1 (?)	20

*) В скобках отмечены плоские максимумы.

Как видно из табл. 100, оптические функции возбуждения ртути: 1) для линий λ 5461; 4358; 4047; 4078; 4916 и 4108 Å имеют по несколько хорошо выраженных максимумов, расположенных при энергиях, немного больших (на 1—4 эв) порога возбуждения; 2) для линий λ 4078; 4916 и 4108 Å кроме максимумов, расположенных в начале кривых, имеют еще

плоский максимум при энергии возбуждающих электронов 30—35 эв (это обстоятельство было уже раньше замечено рядом авторов [86—92]); 3) для линий $\lambda 5791$ и 4347 \AA не имеют заметно выраженных максимумов; 4) для линий $\lambda 5461$; 4358 ; 4047 \AA , имеющих общий уровень 7^3S_1 , вполне совпадают между собой.

При искусственном ухудшении однородности пучка электронов (что достигалось наложением добавочного переменного потенциала V_g) максимумы, расположенные вблизи потенциала возбуждения, сглаживались, и, когда энергии электронов были распределены в интервале шириной около 3,5 эв, они сливались в один. При этом кривые совпадали в пределах ошибок наблюдений с кривыми, полученными ранее для соответствующих линий Шаффернихтом. Аналогичные результаты для спектра ртути были получены Смитом и Ионгериусом [96, 97].

Таким образом, непосредственно было показано, что отсутствие вторичных максимумов на кривых, исследованных в более ранних работах, является следствием недостаточной однородности электронов по скоростям в возбуждающем пучке.

Наличие вторичных максимумов на оптических функциях возбуждения спектральных линий может иметь двоякое происхождение: во-первых, они могут вызываться каскадными переходами, во-вторых, они могут быть присущи и самим функциям возбуждения энергетических уровней. Это затрудняет анализ экспериментальных кривых.

В случае ртути роль каскадных переходов, по-видимому, велика. Так как для каждого уровня известен его потенциал возбуждения и наблюдаемые максимумы достаточно резки, то вблизи потенциала возбуждения можно с достаточной степенью вероятности разложить экспериментальную кривую на кривые, представляющие собой функции возбуждения отдельных энергетических уровней атома ртути. Неоднозначность имеет место лишь при относительно больших энергиях возбуждения, где экспериментальные кривые идут плавно. На рис. 238 приведены наблюдаемые оптические функции возбуждения линий ртути. Оптическая функция возбуждения линии $\lambda 5461 \text{ \AA}$ совпадает с оптическими функциями возбуждения линий $\lambda 4358$ и 4047 \AA . Первый небольшой максимум на экспериментальной кривой при 8,2 в можно приписать возбуждению уровня 7^3S_1 ; три последующих максимума — возбуждению уровней 7^3P_1 , 8^3P_1 и 9^3P_1 , имеющих соответственно потенциалы возбуждения 8,6; 9,4 и 9,8 в. Пятый максимум относится тогда к возбуждению неразрешенной группы уровней n^3P_1 при $n \geq 10$. Размытый максимум около 12,4 в, по всей вероятности, относится к процессу рекомбинации ионов ртути.

Для линий $\lambda 4078$; 4916 и 4108 \AA исходными соответственно являются уровни 7^1S_0 , 8^1S_0 и 9^1S_0 . Линия $\lambda 4078 \text{ \AA}$ имеет три хорошо выраженных максимума, которые относятся к возбуждению уровней 7^1S_0 , 7^1P_1 и неразрешенной группы уровней n^1P_1 при $n \geq 8$. Максимумы, относящиеся к этой группе уровней n^1P_1 , имеются и на кривых, изображающих функции возбуждения для линий $\lambda 4916$ и 4108 \AA . Первые максимумы на них по-видимому относятся соответственно к возбуждению уровней 8^1S_0 и 9^1S_0 . Таким образом, вид кривых для этих трех линий вполне соответствует друг другу. Остаются необъясненными размытый максимум у функции возбуждения линии $\lambda 4078 \text{ \AA}$ вблизи 13 в и плоские максимумы на кривых всех трех

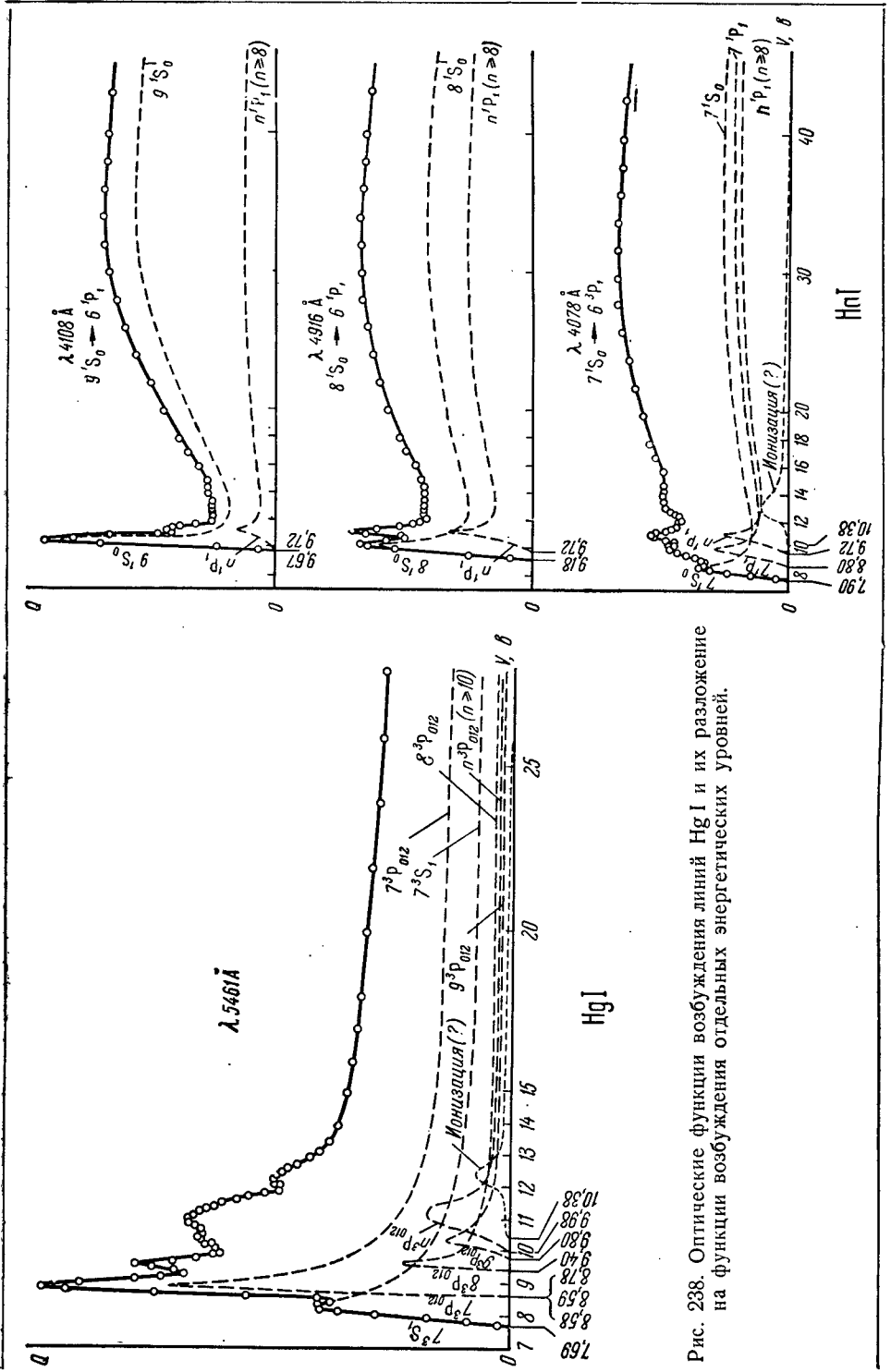


Рис. 238. Оптические функции возбуждения линий HgI и их разложение на функции возбуждения отдельных энергетических уровней.

функций возбуждения в области 30—35 в. Размытый максимум, по всей вероятности, относится к процессу рекомбинации иона ртути; плоские максимумы в области 30—35 в присущи, очевидно, самим функциям возбуждения одиночных уровней, возможно, уровней n^1S_0 .

Отсутствие заметных максимумов у оптических функций возбуждения линий $\lambda 5791$ и 4347 \AA (см. табл. 100) объясняется тем фактом, что выше их исходных уровней расположено значительное число близких друг к другу уровней, с которых возможны каскадные переходы. В условиях описываемых опытов эти уровни оставались неразрешенными.

Из указанного анализа кривых следует, что полученные до сих пор функции возбуждения ртути были обусловлены слиянием кривых, относящихся к возбуждению отдельных энергетических уровней. Истинные функции возбуждения уровней в большинстве случаев, по-видимому, имеют острые максимумы вблизи потенциалов возбуждения. Для ртути не обнаруживается заметной разницы в положении этих максимумов у функций возбуждения триплетных и одиночных уровней. Наличие каскадных переходов может быть проверено непосредственными наблюдениями. Возбуждение уровня 7^3P_1 должно сопровождаться излучением инфракрасного триплета $\lambda 11\ 282; 13\ 673$ и $13\ 950 \text{ \AA}$, возбуждение уровня 8^3P_1 — излучением триплета $\lambda 6907; 7082$ и 7092 \AA .

В работе С. Э. Фриша и И. П. Запесочного [95] были промерены оптические функции возбуждения для триплета $\lambda 6907; 7082$ и 7092 \AA . Значение

функции возбуждения линии $\lambda 6907 \text{ \AA}$ в максимуме было сравнено с положением соответствующего максимума на кривой, изображающей функцию возбуждения линии $\lambda 5461 \text{ \AA}$. В пределах ошибок наблюдения получилось совпадение обоих максимумов. Оптическая функция возбуждения ультрафиолетовой линии ртути $6^1S_0-6^3P_1$, $\lambda 2537 \text{ \AA}$, исследована Ионгернусом, Ван-Эгмондом и Смитом [98]. На полученной ими кривой (рис. 239), кроме основного максимума, хорошо выражен ряд вторичных. Из них 3-й, 4-й и 5-й максимумы с точностью до 0,1 в совпадают с положением максимумов на оптической функции возбуждения линии $\lambda 4358 \text{ \AA}$. Это непосредственно указывает на большую роль каскадных переходов с уровня 7^3S_1 и с более высоких уровней. Два первых максимума лежат ниже потенциала возбуждения уровня 7^3S_1 , а потому должны быть приписаны функциям возбуждения энергетического уровня 6^3P_1 .

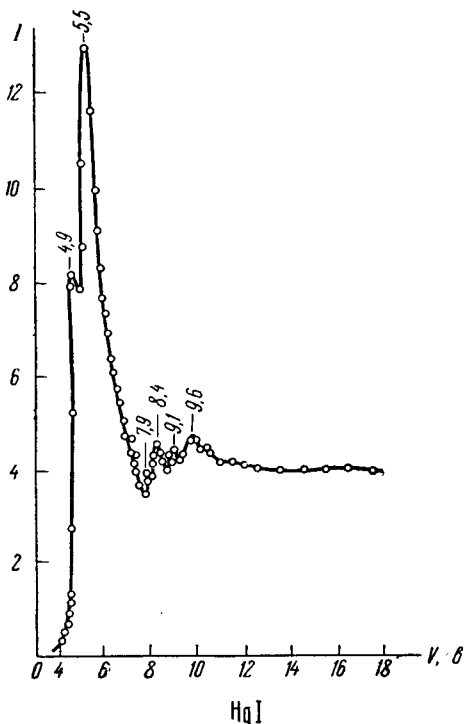


Рис. 239. Оптическая функция возбуждения линии Hg I, $\lambda 2537 \text{ \AA}$.

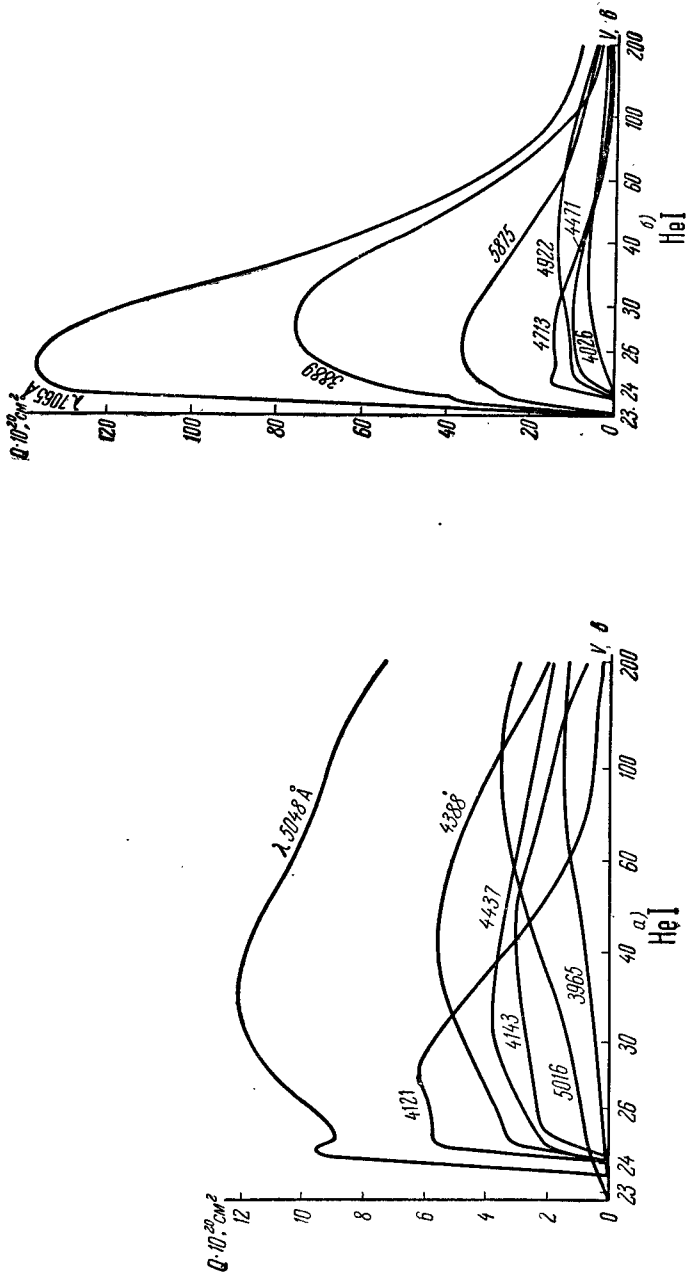


Рис. 240. Оптические функции возбуждения линий He I: а) триплетных, б) одиночных.

Из приведенных результатов видно, что в оптических функциях возбуждения ртути роль каскадных переходов велика. Это вызвано особенностями в расположении энергетических уровней ртути (см. рис. 43 стр. 73). Например, с уровней $7p^3P_J$, $8p^3P_J$ и т. д. единственными (если не считать относительно слабые интеркомбинационные переходы) являются переходы на уровень $7s^3S_1$, который служит исходным при излучении триплета ртути (λ 5461; 4358 и 4047 Å). Поэтому на оптических функциях возбуждения линий этого триплета (см. рис. 238) сильно выражены максимумы, обусловленные каскадными переходами. У других атомов таких „выгодных“ для каскадных переходов условий может и не встретиться, и тогда оптические функции возбуждения спектральной линии и ее верхнего уровня мало отличаются. Кроме того, у большинства атомов возбужденные уровни настолько тесно расположены друг к другу, что экспериментальное разделение их роли в процессе возбуждения линии затруднительно.

По измерениям В. Е. Яхонтовой [⁹⁹⁻¹⁰¹] роль каскадных переходов при возбуждении видимых линий гелия не превышает 25%. Тем не менее и в этом случае функции возбуждения энергетических уровней и соответствующих спектральных линий могут заметно различаться. На рис. 240 приведены оптические функции возбуждения гелия в абсолютной мере, а на рис. 241 — экспериментальные результаты с выделением доли каскадных переходов. На рис. 241, а излом на кривой 1 при 24,3 в целиком обусловлен каскадными переходами. Кривая 2 имеет лишь один пологий максимум, расположенный вблизи 100 в. На рис. 241, б функция имеет острый максимум, расположенный вблизи критического потенциала, и второй, очень плоский, при несколько больших скоростях возбуждающих электронов. Данные эффективных сечений для ряда уровней гелия приведены в табл. 101. Для

Таблица 101

Эффективные сечения уровней He I

Уровень	Критический потенциал $V_{K, \theta}$	Положение главного максимума, θ	$Q \cdot 10^{20}$, см ²
1s 4s 1S_0	23,56	33	24,4
1s 3p 1P_1	22,98	≈ 100	167
1s 4p 1P_1	23,63	≈ 110	54
1s 4d 1D_2	23,62	≈ 40	18
1s 4s 3S_1	23,48	26,5	≈ 30
1s 3p 3P_J	22,90	28	58,5
1s 3d 3D_J	22,96	26	≈ 33

триплетных уровней 3P_J и 3D_J триплетное расщепление не разрешено, так что данные относятся к совокупности уровней.

Определение на основании оптических экспериментов эффективных сечений возбуждения уровней гелия $1s 2p^1P_1$ и $1s 2p^3P_{012}$ затруднительно, так как спектральные линии, для которых эти уровни являются верхними, лежат либо в области короткого ультрафиолета, либо в инфракрасной области. Оптическое определение эффективных сечений возбуждения уровней гелия $1s 2s^1S_0$ и $1s 2s^3S_1$ невозможно, так как они метастабильны. Эффективные

сечения этих уровней можно определить лишь по потерям энергии возбуждающих электронов. Корриген и Энгель [102] на основании анализа экспериментальных и теоретических данных нашли эффективные сечения возбуждения уровней He I: $1s\ 2s\ ^1S_0$, $1s\ 2s\ ^3S_1$, $1s\ 2p\ ^1P_1$ и $1s\ 2p\ ^3P_{012}$ (рис. 242). Данные относятся к небольшому интервалу энергий возбуждения электронов: от 20

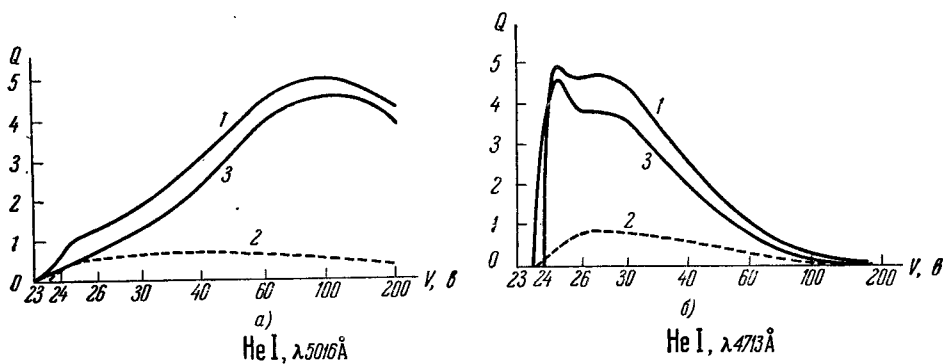


Рис. 241. Экспериментальные оптические функции возбуждения линий He I для $\lambda 5016\text{ \AA}$, $1s\ 2s\ ^1S_0 - 1s\ 3p\ ^1P_1$ (a) и $\lambda 4713\text{ \AA}$, $1s\ 2s\ ^1S_0 - 1s\ 4s\ ^3S_1$ (б).

1 — экспериментальная оптическая функция возбуждения; 2 — сумма каскадных переходов; 3 — эффективное сечение.

до 30 эв. По оси ординат отложены эффективные сечения Q в единицах $10^{-2}\pi a_0^2$, где a_0 — радиус первой борновской орбиты водорода. Как видно, по этим данным эффективные сечения возбуждения одиночных и триплетных уровней гелия существенно различаются: у триплетных уровней они дают хорошо выраженные максимумы, лежащие очень близко к критическому потенциалу, а у одиночных уровней возрастают медленно и монотонно с увеличением энергии возбуждающих электронов.

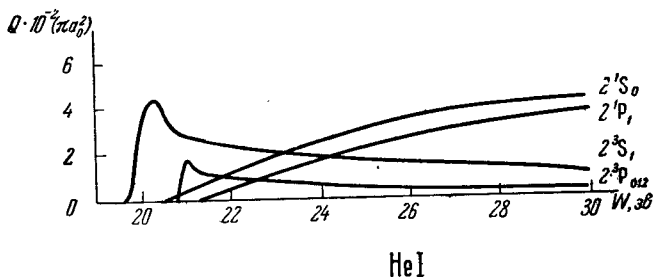


Рис. 242. Эффективные сечения возбуждения уровней He I.

Для сравнения с теоретическими данными наиболее интересно знание эффективных сечений возбуждения атомов водорода. Однако из-за того, что водород обычно двуатомен, соответствующее экспериментальное определение затруднительно. Кроме того, у водорода уровни с разными квантовыми числами l , при одном и том же главном квантовом числе n , расположены очень близко друг к другу (тонкая структура уровней водорода), в результате чего экспериментально отделить их эффективные сечения друг от друга невозможно. В последнее время Фитом и сотрудниками [102a] был выполнен ряд наблюдений соударений электронов разных скоростей с пучком водорода,

в котором молекулы были диссоциированы нагреванием до высокой температуры. Степень диссоциации определялась масс-спектрометрически. Полученные экспериментальные данные для эффективных сечений возбуждения линии водорода $L\alpha$, $\lambda 1215,7\text{ \AA}$, приведены на рис. 243 (кружки). Сплошная кривая дает теоретические значения эффективных сечений перехода $1s \rightarrow 2p$, вычисленные Мессси и Мором. По оценке авторов точность экспериментальных данных порядка $\pm 16\%$. Совпадение экспериментальных и теоретических значений эффективных сечений наблюдается, начиная со значений энергий возбуждающих электронов около 150 эв.

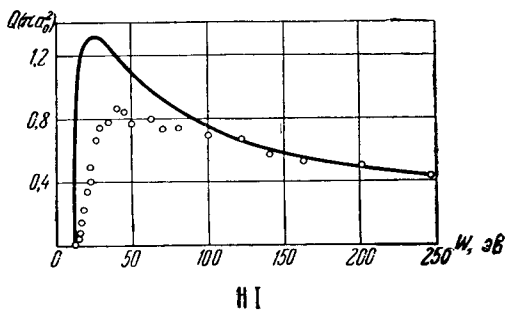


Рис. 243. Эффективное сечение возбуждения $1s \rightarrow 2p$ в атоме водорода.

Сплошная кривая — теоретическая, кружки — экспериментальные данные.

Представляет также интерес сравнение эффективных сечений возбуждения составляющих одного мультиплета. В § 77 мы уже ссылались на опыты И. П. Богдановой, из которых следовало, что для двух даже очень близких дублетов термов $2P_1$, $2D_{3/2}$, и $2D_{5/2}$, эффективные сечения в максимуме сильно различаются. На рис. 244 приведены оптические функции возбуждения обеих составляющих дублета калия по измерениям Л. М. Волковой [103]. Как видно, эффективные сечения возбуждения в максимуме для линии 1 вдвое больше, чем для линии 2. Еще большую разность в эффективных сечениях возбуждения нашла И. П. Богданова для двух составляющих второго дублета главной серии цезия $6s\ 2S_{1/2} - 7p\ 2P_J$, $\lambda 4555,4$ и $4593,3\text{ \AA}$. Для первой из них эффективное сечение почти в 4 раза больше, чем для второй.

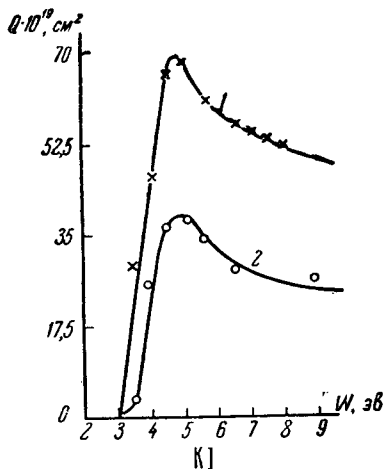


Рис. 244. Оптические функции возбуждения составляющих дублета К I.

Линии: $4\ 2S_{1/2} - 5\ 2P_{3/2}$ (1); $\lambda 4044,14\text{ \AA}$;
 $4\ 2S_{1/2} - 5\ 2P_{1/2}$, $\lambda 4047,20\text{ \AA}$ (2).

Эффективные сечения в максимуме сильно различаются. На рис. 244 приведены оптические функции возбуждения обеих составляющих дублета калия по измерениям Л. М. Волковой [103]. Как видно, эффективные сечения возбуждения в максимуме для линии 1 вдвое больше, чем для линии 2. Еще большую разность в эффективных сечениях возбуждения нашла И. П. Богданова для двух составляющих второго дублета главной серии цезия $6s\ 2S_{1/2} - 7p\ 2P_J$, $\lambda 4555,4$ и $4593,3\text{ \AA}$. Для первой из них эффективное сечение почти в 4 раза больше, чем для второй.

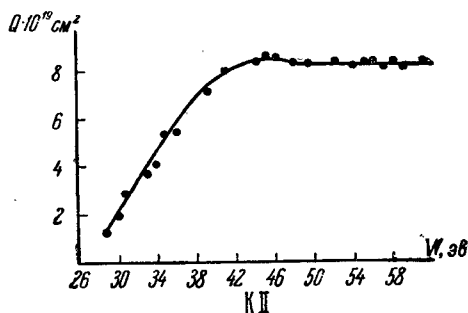


Рис. 245. Оптическая функция возбуждения линии К II, $\lambda 4186\text{ \AA}$.

В случае ионных линий, как уже указывалось в § 78, возможны два типа возбуждения — прямое, когда в единичном акте столкновения электрона с нейтральным атомом возникает возбужденный ион, и ступенчатое, когда ион сперва возникает в нормальном состоянии, а затем возбуждается. В экспери-

ментальных условиях, используемых для определения оптических функций возбуждения, второй из этих процессов не наблюдается из-за малой концентрации ионов. Оптическая же функция возбуждения, соответствующая прямому процессу, может быть наблюдаена. На рис. 245 приведена функция возбуждения линии ионизованного калия; абсолютное значение эффективного сечения для нее при энергии возбуждающих электронов 60 эв равно $9,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

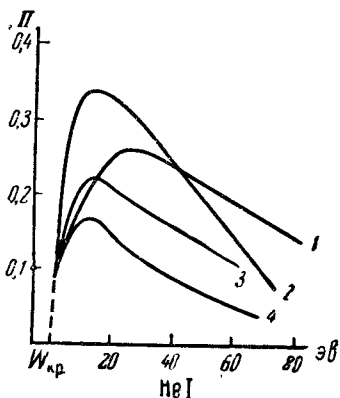


Рис. 246. Зависимость поляризации излучения линии He I от энергии возбуждения электронов.

В заключение настоящего параграфа остановимся на вопросе о поляризации линий, испускаемых при возбуждении направленным пучком электронов. Теория и экспериментальные наблюдения показывают, что свечение, возникающее при возбуждении атомов направленным пучком электронов, частично поляризовано [104–107]. В случае возбуждения атомов гелия поляризация зависит от энергии возбуждения электронов немонотонно, достигая максимума при энергиях на 3–4 эв больше порога возбуждения. Степень поляризации определяется величиной

- Линии: $1s\ 2s\ ^1S_0 - 1s\ 3p\ ^1P_1$, $\lambda 5016 \text{ \AA}$ (1);
 $1s\ 2p\ ^1P_1 - 1s\ 4d\ ^1D_2$, $\lambda 4922 \text{ \AA}$ (2);
 $1s\ 2p\ ^3P_J - 1s\ 4d\ ^3D_J$, $\lambda 4471 \text{ \AA}$ (3);
 $1s\ 2s\ ^3S_1 - 1s\ 3p\ ^3P_J$, $\lambda 3888 \text{ \AA}$ (4).

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} — составляющие интенсивности света, поляризованного соответственно параллельно и перпендикулярно пучку электронов. На рис. 246 приведены измеренные Г. Г. Долговым [107] зависимости поляризации излучения от энергии возбуждающих электронов для ряда линий гелия. Линии, для которых верхним является уровень 1S или 3S , поляризации не обнаруживают.

§ 80. Возбуждение спектральных линий при столкновениях с атомами и ионами

Экспериментальное исследование возбуждения атомов за счет столкновений с ионами или другими нейтральными атомами значительно труднее, чем изучение столкновений с электронами. Все же имеется ряд работ, которые до известной степени освещают этот вопрос [108–110].

Между возбуждением атомов электронами, с одной стороны, и атомами и ионами, с другой, имеется существенное различие.

В первом случае возбуждение начинается с энергий, практически совпадающих с энергией возбуждения (см. § 79). Функция возбуждения, как правило, круто возрастает, начиная с критического потенциала V_R . Во втором случае возбуждение имеет место лишь при энергиях, значительно превышающих энергию возбуждения (при энергиях порядка тысяч электрон-вольт).

Общий вид оптических функций возбуждения при столкновении с электронами и с нейтральными атомами или ионами сходен: в обоих случаях вероятность возбуждения сперва растет с возрастанием кинетической энергии ударяющих частиц, достигает некоторого максимума и затем спадает. Но тот ход, который функция возбуждения при электронном ударе обнаруживает в интервале энергий в несколько десятков электрон-вольт, при соударении

с нейтральными атомами или ионами имеет место при нескольких тысячах электрон-вольт. На рис. 247 приведены кривые, полученные Гайлером для функций возбуждения линий ртути при возбуждении нейтральными атомами водорода. Для сравнения на этом же графике пунктирными линиями даны функции возбуждения тех же линий ртути при электронном ударе (без изображения вторичных максимумов). На оси абсцисс соответственно отложены

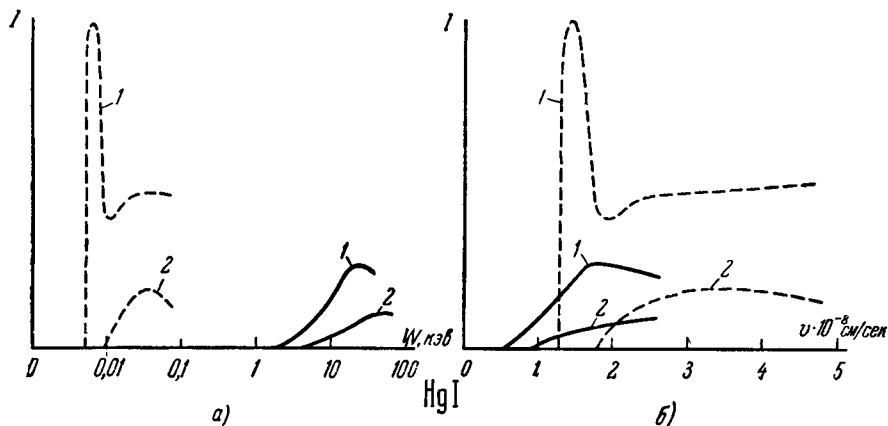


Рис. 247. Оптические функции возбуждения линий Hg I, $\lambda 2537 \text{ \AA}$ (1) и 3131 \AA (2) при столкновениях с нейтральными атомами водорода (сплошные кривые) и с электронами (пунктир).

энергии в *кэв* в логарифмической шкале (а) и скорости в *см/сек* (б). Как видно, заметное возбуждение линий ртути атомами водорода наблюдается лишь при энергии последних в несколько тысяч электрон-вольт. Интересно отметить, что при этом скорости атомов водорода, благодаря их большей массе, все же остаются более низкими, чем скорости электронов, способных возбуждать ртуть.

Наряду с возбуждением при соударениях с атомами легкого изотопа водорода в последние годы [111] проводились опыты по возбуждению атомами тяжелого изотопа водорода — дейтерия (рис. 248).

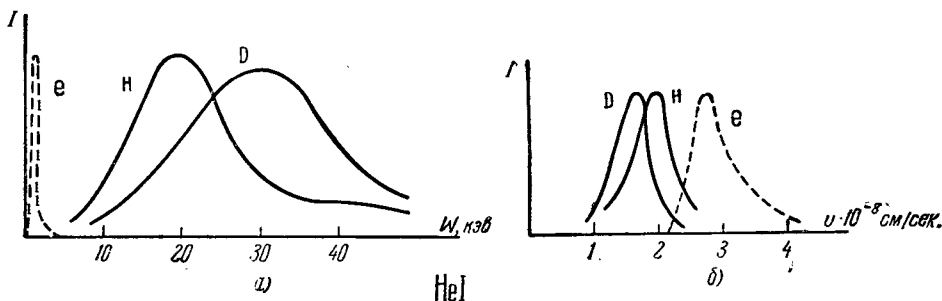


Рис. 248. Оптические функции возбуждения линии He I, $\lambda 259 \text{ \AA}$, при столкновениях с атомами водорода (H), дейтерия (D) и электронами (e), как функции: а) энергии W возбуждающих частиц; б) их скорости v .

Такие опыты интересны тем, что должны выявить зависимость процесса столкновения от массы ударяющей частицы. Как видно из рис. 248, максимумы функций возбуждения He I при столкновениях с атомами H и D лежат при гораздо больших энергиях, чем при столкновениях с электронами: при этом

для дейтерия — при больших энергиях, чем для водорода. Наоборот, при сравнении по скоростям, максимумы достигаются при наиболее низких скоростях, для D, более высоких для H и еще больших скоростях при столкновениях с электронами.

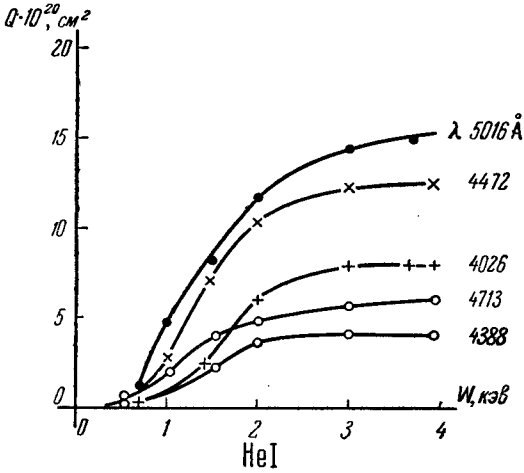


Рис. 249. Эффективные сечения возбуждения при соударении атомов гелия между собой.

зависит от чувствительности применяемой аппаратуры. Таким образом, можно говорить лишь о кажущейся пороговой энергии возбуждения. Все же несомненно, что в случае столкновений между атомами или атомами и ионами она значительно превышает энергию, соответствующую критическому потенциалу.

Из рис. 249 также видно, что имеет место непрерывное возрастание эффективного сечения возбуждения вплоть до энергий ударяющих частиц, превосходящих на несколько тысяч эв пороговые значения.

При взаимном столкновении частиц может возникнуть свечение и тех и других частиц. На рис. 250 приведены эффективные сечения возбуждения (в произвольных единицах) линии гелия $\lambda 5876 \text{ \AA}$ и трех линий ионизованного цезия, изме-

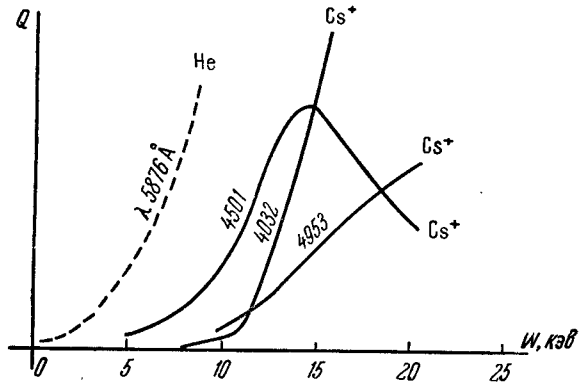
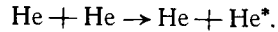


Рис. 250. Эффективные сечения возбуждения линий гелия и ионизованного цезия при столкновениях ионов цезия с нейтральными атомами гелия.

ренные Нейманом при прохождении пучка ионов цезия сквозь гелий, находящийся при низком давлении. Как видно, линия гелия возбуждается значительно раньше линий ионизованного цезия. Эффективное сечение линии Cs II, $\lambda 4501,5 \text{ \AA}$, обнаруживает хорошо выраженный максимум при энергии около 14 кэВ. Эффективные сечения остальных двух линий Cs II, $\lambda 4032$ и 4953 \AA , монотонно возрастают в пределах исследованных энергий.

На рис. 249 приведены значения эффективных сечений при соударении атомов гелия с другими нейтральными атомами гелия. Отмечая возбужденное состояние атома звездочкой, можно записать этот процесс возбуждения в следующем виде:



Как следует из рисунка, заметное возбуждение возникает, начиная с энергий ударяющих частиц около 1000 эв. Очевидно, как в этом, так и в других аналогичных опытах, начало свечения не может быть точно зафиксировано, так как момент фиксации

При столкновении частиц их деление на ударяющую и возбуждаемую частицу носит условный характер. В действительности следует говорить об энергии относительного движения частиц друг по отношению к другу и об их взаимном возбуждении. Лишь по условиям эксперимента, где реализуется пучок быстрых частиц одного сорта, пронизывающих газ или пар, в котором частицы другого сорта совершают тепловое движение, можно разделять *ударяющие частицы и частицы-мишени*.

С теоретической точки зрения вероятность возбуждения при столкновениях между атомами или атомами и ионами очень мала, если величина

$$\alpha = \frac{a |\Delta W|}{h\nu} \gg 1,$$

где $|\Delta W|$ — энергия, соответствующая критическому потенциалу возбуждения V_k , ν — относительная скорость сталкивающихся частиц и a — величина порядка газокINETического радиуса частиц. Очевидно, a/ν может рассматриваться как *время столкновения*. Область максимальных эффективных сечений возбуждения должна лежать где-то вблизи значения $\alpha \approx 1$. В табл. 102 для ряда изучавшихся столкновений [112–114] приведены значения ΔW в эВ и той энергии W_a , при которой $\alpha = 1$.

В табл. 103 приведены кажущиеся пороговые энергии возбуждения при столкновении нейтральных атомов He и Hg с различными ионами [115–118].

При столкновении атома с другим атомом или ионом выполняется правило Вигнера [119]: общий спиновый момент обеих сталкивающихся частиц сохраняется. Если S_1 и S_2 — квантовые числа, характеризующие спиновые моменты первой и второй частиц до столкновения, то общий спиновый момент до столкновения будет характеризоваться квантовым числом S , которое принимает одно из следующих значений:

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|.$$

Пусть S'_1 , S'_2 и S' — те же квантовые числа, характеризующие спиновые моменты частиц после столкновения. Тогда:

$$S' = S'_1 + S'_2, S'_1 + S'_2 - 1, \dots, |S'_1 - S'_2|.$$

По правилу Вигнера S' должно совпадать с одним из значений S . Например, в силу этого правила при столкновении двух частиц, находящихся в одиночном состоянии ($S_1 = S_2 = 0$), возникают лишь такие возбужденные состояния, когда обе частицы окажутся либо в одиночном, либо в триплетном состоянии. В последнем случае общий спиновый момент обеих частиц равен нулю, если спиновые моменты частиц направлены в противоположные стороны ($S' = S'_1 - S'_2 = 0$). Столкновение, в результате которого одна из возбужденных частиц окажется в одиночном, а другая —

Таблица 102

Энергетические характеристики неупругих столкновений

Тип столкновения	ΔW , эВ	W_a , эВ
$H^+ + He \rightarrow H^+ + He^*$	21,1	1 700
$H + He \rightarrow H + He^*$	21,1	1 700
$H + He \rightarrow H^* + He$	10,2	400
$He + He \rightarrow He^* + He$	21,1	10 000
$He^+ + He \rightarrow He^+ + He^*$	21,1	10 000
$He^+ + He \rightarrow He^{+*} + He$	40,8	40 000

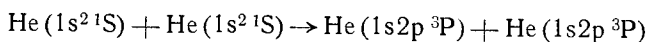
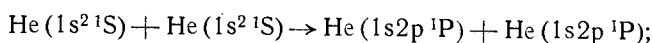
Таблица 103

**Энергетические характеристики столкновений
нейтральных атомов с ионами**

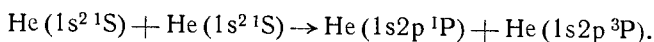
Ударяющие частицы	Энергия вторичной ионизации, эв	Значения кажущейся пороговой энергии, эв *)	
		мишень He I	мишень Hg I
Li ⁺	75,3	$\begin{matrix} \ll 500 \\ \gg 22 \cdot 10^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 500 \\ \gg 9 \cdot 10^3 \end{matrix}$
Na ⁺	47,0	$\begin{matrix} - \\ \gg 2 \cdot 10^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 500 \\ \gg 9 \cdot 10^3 \end{matrix}$
K ⁺	31,7	$\begin{matrix} < 750 \\ \approx 1100 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 500 \\ > 9 \cdot 10^3 \end{matrix}$
Rb ⁺	27,3	$\begin{matrix} - \\ \approx 3000 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 500 \\ \approx 2500 \end{matrix}$
Cs ⁺	23,4	$\begin{matrix} \approx 1000 \\ \approx 7000 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 500 \\ \approx 1400 \end{matrix}$

*) Верхняя цифра соответствует возбуждению атома-мишени, нижняя — ударяющему иону.

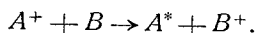
в триплетном состоянии, по правилу Вигнера невозможно: после столкновения общий спиновый момент обеих частиц не может равняться нулю ($S' = S'_1 + S'_2 = S_2 = 1$). Например, при столкновении атомов гелия, находящихся в нормальном состоянии, возможны процессы:



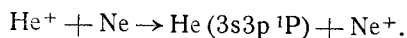
и невозможен процесс:



При столкновении атомов с ионами могут происходить и более сложные явления, чем простое возбуждение [¹²⁰⁻¹²⁴]. Например, одновременно с возбуждением возможна перезарядка, т. е. может иметь место столкновение следующего типа:



Частным случаем этого типа столкновения является столкновение с перезарядкой ионов гелия с нейтральными атомами неона:



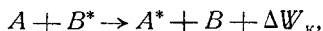
При энергии ионов He⁺, равной 4000 эв, эффективное сечение такого процесса равно $2,8 \cdot 10^{-19}$ см², т. е. сравнительно велико.

Из всего сказанного видно, что практически свечение атомов и ионов в процессе столкновения с другими нейтральными атомами или ионами наблюдается лишь при энергиях столкновений частиц порядка 1000 эв и выше. При более низких энергиях столкновения носят в основном упругий характер. Этим объясняется отмеченное выше обстоятельство, что в обычных источниках света возбуждение происходит практически только за счет соударений с электронами. Соударения с атомами и ионами должны играть роль лишь при условии, когда в силу тех или иных причин в светящемся объеме присутствуют очень быстрые атомы и ионы. При малых же и средних энергиях роль соударений с нейтральными атомами может быть велика, если концентрация атомов на много порядков больше концентрации электронов. Так, по подсчетам А. Д. Сахарова [125], в пламенах, горящих при атмосферном давлении, возбуждение свечения в основном происходит за счет столкновений с атомами.

§ 81. Возбуждение ударами второго рода

При относительно малых энергиях сталкивающихся частиц существенную роль могут играть удары второго рода. При ударах второго рода происходит передача энергии возбуждения от одного атома другому. Недостаток или избыток энергии возбуждения при этом компенсируется соответствующим изменением кинетической энергии поступательного движения атомов.

Схематически удар второго рода может быть записан следующим образом:



где ΔW_k — изменение кинетической энергии сталкивающихся атомов. Если энергия возбуждения W_1 атома A больше энергии возбуждения W_2 атома B , то $\Delta W_k < 0$, т. е. недостаток энергии возбуждения пополняется за счет кинетической энергии атомов — их относительные скорости убывают. Если, наоборот, $W_1 > W_2$, то избыток энергии возбуждения переходит в кинетическую энергию атомов — их относительные скорости возрастают. Вероятность удара второго рода тем больше, чем меньше разность $|W_1 - W_2|$. На рис. 251 приведена теоретическая кривая, дающая вероятность A удара второго рода в зависимости от разности $W_1 - W_2$. По оси абсцисс отложены значения $\Delta\nu = \frac{W_1 - W_2}{hc}$,

выраженные в см^{-1} . Как видно, кривая носит „резонансный“ характер — она круто возрастает при $|\Delta\nu| \rightarrow 0$ и быстро спадает по мере возрастания $|\Delta\nu|$.

Впервые существование ударов второго рода было экспериментально обнаружено при флуоресценции смеси паров ртути и таллия Карио и Франком [126]. Оказалось, что при освещении этой смеси резонансной линией ртути, $\lambda 2537 \text{ \AA}$, в свечении флуоресценции обнаруживаются не только линии ртути, но и таллия. Такого рода флуоресценция получила название *сенсбилизированной флуоресценции*. Процесс заключается в следующем: атомы

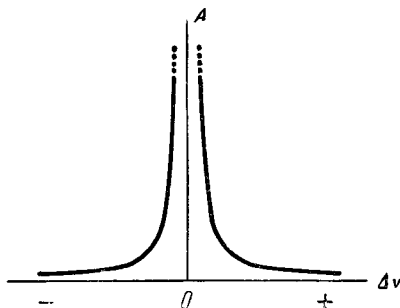


Рис. 251. Зависимость вероятности ударов второго рода от разности энергий возбуждения.

ртути, переведенные в результате поглощения линии $\lambda 2537 \text{ \AA}$ в состояние $6s6p \ ^3P_1$ (с энергией возбуждения 4,9 эв) при столкновении с атомами таллия передают им эту энергию, возвращаясь за счет безызлучательного перехода в нормальное состояние $6s^2 \ ^1S_0$. Энергия возбуждения резонансных линий таллия равна 4,6 эв, так что в этом случае 0,3 эв избыточной энергии переходит в кинетическую энергию атомов. Возникновение быстрых атомов, ввиду перехода части энергии возбуждения в кинетическую, обнаруживается по расширению линий за счет эффекта Допплера (см. § 84).

При сенсibilизированной флуоресценции наблюдаются не только линии, энергия возбуждения которых равна или меньше энергии возбуждения ударяющего атома, но и линии с энергией несколько большей энергии возбуждения. Недостаток ее в этом случае пополняется за счет убывания кинетической энергии сталкивающихся частиц.

При ударах второго рода выполняется формулированное нами выше (стр. 457) правило Вигнера. Например, если возбуждающий атом находится в триплетном состоянии и при ударе второго рода сам переходит в одиночное состояние, то другой атом переходит из одиночного в триплетное состояние. Бейтлер и Эйзеншimmel [127] подтвердили это на свечении смеси криптона с ртутью. Криптон, переходя из метастабильного состояния 3P_2 в нормальное состояние 1S_0 , возбуждал преимущественно триплетные уровни ртути.

Винанс наблюдал сенсibilизированную флуоресценцию на смеси паров ряда элементов [128]. Им было установлено, что при этом выполняется правило отбора, при котором $\Delta J = 0$, где J — сумма квантовых чисел для обеих сталкивающихся частиц: $J = J_A + J_B$.

„Резонансный“ характер передачи энергии при ударах второго рода сказывается в том, что в некоторых случаях при сенсibilизированной флуоресценции появляются со значительной интенсивностью линии, которые при обычных способах возбуждения весьма слабы. Особенно ясно это выступает в опытах Бейтлера и Жозефи [129], которые возбуждали свечение смеси паров ртути и натрия, освещая их светом от ртутной дуги. Наиболее интенсивно возбуждался шестой дублет 2-й побочной серии натрия $\lambda 4424; 4420 \text{ \AA}$. Его потенциал возбуждения в 4,88 в почти точно совпадает с потенциалом возбуждения линии HgI , $\lambda 2537 \text{ \AA}$, равным 4,86 в.

Позже более подробно этот случай был исследован С. Э. Фришем и Э. К. Краулина [130]. Прежде чем приводить результаты данной работы, рассмотрим более подробно условия возбуждения атомов в опытах по сенсibilизированной флуоресценции. Пусть имеется смесь паров ртути и натрия, в которой ртуть возбуждается оптически, а натрий — ударами второго рода с возбужденными атомами ртути. В этих условиях можно считать, что заселение какого-либо уровня натрия происходит за счет двух процессов: а) ударов второго рода с возбужденными атомами ртути; б) каскадных переходов с более высоких уровней. Разрушение того же уровня происходит также за счет двух процессов: а) спонтанного излучения; б) тушащих ударов с нормальными атомами ртути.

Число возбуждающих переходов $\Delta N(A)$ в атомах A , вызванное ударами второго рода между нормальными атомами A и возбужденными атомами B^* , может быть записано следующим образом:

$$\Delta N(A) = N_0(A) N_m(B^*) Q_{0k} v, \quad (1)$$

где $N_0(A)$ — число нормальных атомов A в единице объема, $N_m(B^*)$ — число возбужденных атомов B^* в m -м состоянии в единице объема, Q_{0k} — эффектив-

ное сечение рассматриваемого соударения, v — относительная скорость сталкивающихся атомов.

Пользуясь выражением (1), легко написать условие стационарности. Предположим, что оптически возбуждается лишь один уровень ртути (m -й уровень); тогда условие стационарности будет иметь вид:

$$N_0(\text{Na}) N_m(\text{Hg}^*) Q_{0k} \bar{v} + \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}^*) A_{lk} = \\ = N_0(\text{Hg}) N_k(\text{Na}^*) Q_{k0} \bar{v} + N_k(\text{Na}^*) \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}. \quad (2)$$

Между эффективными сечениями Q_{0k} и Q_{k0} имеет место соотношение (см. § 82)

$$g_0 p^2 Q_{0k} = g_k p'^2 Q_{k0},$$

где g_0 и g_k — статистические веса, а p , p' — импульсы атомов.

Если эксперимент производить при столь низком давлении, что время между столкновениями атомов будет больше времени жизни возбужденных состояний атома натрия, то в формуле (2) можно пренебречь членом $N_0(\text{Hg}) N_k(\text{Na}^*) Q_{k0} \bar{v}$, и его можно переписать в виде:

$$N_0(\text{Na}) N_m(\text{Hg}^*) Q_{0k} \bar{v} \approx N_k(\text{Na}^*) \sum_{r=k-1}^0 A_{kr} - \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}^*) A_{lk}. \quad (2a)$$

Отсюда, воспользовавшись выражением для интенсивности линий натрия:

$$I_{ki} = N_k(\text{Na}^*) A_{ki} h\nu_{ki},$$

получим

$$Q_{0k} \approx \frac{I_{kl} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}}{A_{ki} h\nu_{ki}} - \sum_{l=k+1}^{\infty} N_l(\text{Na}^*) A_{lk}. \quad (3)$$

Как видно из формулы (3), для определения Q_{0k} нужно не только измерить интенсивность линии I_{ki} в сенсibilизированной флуоресценции, но и знать все коэффициенты Эйнштейна A_{ki} и A_{lk} и концентрации атомов $N_l(\text{Na}^*)$. Величины A_{ki} и A_{lk} могут быть, вообще говоря, вычислены соответствующим приближенным методом. Концентрации $N_l(\text{Na}^*)$ можно определить, лишь измерив в спектре сенсibilизированной флуоресценции интенсивности большого числа слабых линий. Экспериментально это представляет значительные трудности. Поэтому мы сделаем некоторые упрощающие предположения.

Рассмотрим схему расположения энергетических уровней натрия и переходы, ведущие к излучению линий побочных серий $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$ и $n^2D_J \rightarrow 3^2P_J$ (рис. 252). Если пары возбуждаются лишь с помощью резонансной линии Hg,

$\lambda 2537 \text{ \AA}$, то возбужденные атомы ртути будут находиться только в этом состоянии. Как видно, уровень Hg, 6^3P_1 , лежит очень близко от уровней NaI 7S, 8S, 9S и 6D, 7D, 8D. Возбуждение этих уровней за счет ударов второго рода с атомами ртути, находящимися в состоянии 6^3P_1 , будет велико; возбуждение же остальных уровней за счет таких же ударов будет гораздо меньше. Поэтому при определении эффективных сечений, ведущих к возбу-

ждению уровней, близких к уровню ртути, можно пренебречь ролью каскадных переходов. Тогда формула (3) примет вид:

$$Q_{0k} \approx \frac{I_{ki} \sum_{r=k-1}^0 A_{kr}}{A_{ki} h\nu_{ki}}. \quad (3a)$$

Для вычисления Q_{0k} по формуле (3a) надо знать не только коэффициент A_{ki} , но и коэффициенты A_{kr} для переходов на все уровни, лежащие ниже рассматриваемого k -го уровня.

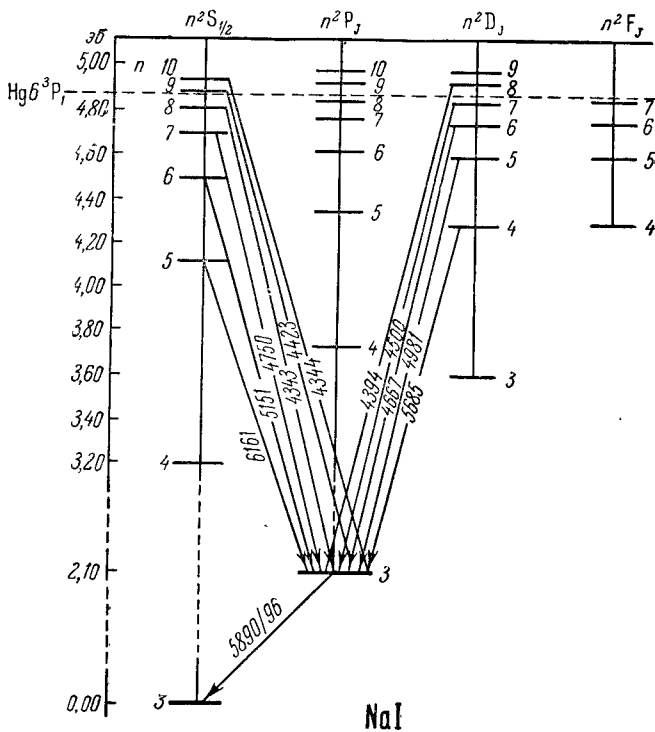


Рис. 252. Относительное расположение уровней натрия и ртути.

Пунктиром отмечено положение уровня ртути 6^3P_1 .

Например, для случая возбуждения уровня натрия $9^2S_{1/2}$ надо знать A_{kr} для переходов $9^2S_{1/2} \rightarrow 8^2P_J, 7^2P_J, 6^2P_J, 5^2P_J, 4^2P_J, 3^2P_J$. Вероятности ряда переходов в атоме натрия вычислены по приближенному методу, разработанному М. И. Петрашень и И. В. Абаренковым (см. § 76). Значение вероятностей быстро спадает по мере уменьшения разности главных квантовых чисел n . Поэтому приближенно для ряда высоких уровней, например $7^2S_{1/2}, 8^2S_{1/2}$ и т. д., можно считать значение суммы $\sum_{r=k-1}^0 A_{kr}$ постоянным *) и при-

*) Зейверт [131], изучавший роль ударов второго рода при свечении смеси паров цезия и кадмия, основывал свои расчеты на формуле (3a). При этом, не располагая достаточными данными о значениях A_{kr} для переходов в атоме цезия, он пользовался

нять, что для указанных уровней

$$Q_{0k} \approx \frac{I_{ki}}{A_{ki} h\nu_{ki}}. \quad (4)$$

Для вычисления Q_{0k} в этом приближении достаточно знать лишь один коэффициент A_{ki} . Приближенная формула была использована в работе С. Э. Фриша и Э. К. Крауля для вычисления эффективных сечений ударов второго рода, ведущих к возбуждению $n^2S_{1/2}$ - и n^2D_J -уровней натрия, лежащих близко от уровня ртути 6^3P_1 .

Методом фотографической фотометрии в спектре флуоресценции были измерены относительные интенсивности 12 линий побочных серий натрия $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$ и $n^2D_J \rightarrow 3^2P_J$ и резонансной линии натрия $3^2P_J \rightarrow 3^2S_{1/2}$. Интенсивности всех линий путем сравнения со сплошным спектром, получаемым от накаленной вольфрамовой полоски, отнесены к интенсивности линии $\lambda 4983/79 \text{ \AA}$, которая условно принята за 100. Снимки делались с настолько широкой щелью спектрографа, что компоненты дублетной структуры линий сливались.

Результаты измерений приведены в табл. 104. Здесь ΔW — разности энергий уровней натрия и уровня ртути 6^3P_1 (знак „+“ означает, что уровень натрия лежит выше); относительные эффективные сечения Q_{0k} вычислены по формуле (4). Эффективное сечение для возбуждения атома натрия на уровень 5^2D_J (верхний уровень линий $\lambda 4938/79$) условно положено равным 1,00.

Таблица 104

Относительные интенсивности линий натрия

Переход	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta W, \text{ эв}$	I_λ	Q_{0k}
5S → 3P	6161/54	—0,76	302	2,72
6S → 3P	5154/49	—0,37	34	0,59
7S → 3P	4752/48	—0,17	20	0,57
8S → 3P	4545/42	—0,05	26	1,17
9S → 3P	4423/20	+0,02	144	10,4
10S → 3P	4343/40	+0,07	13	1,31
4D → 3P	5688/83	—0,60	437	2,24
5D → 3P	4983/79	—0,29	100	1,00
6D → 3P	4669/65	—0,13	38	0,74
7D → 3P	4498/94	—0,03	121	3,93
8D → 3P	4993/90	+0,04	122	6,16
9D → 3P	4324/21	+0,09	18	1,25
3P → 3S	5896/90	—2,76	1700	—

Относительные значения эффективных сечений в зависимости от разности энергий ΔW отдельно для nS - и nD -уровней представлены на рис. 253. Как

значениями A_{ki} , вычисленными для водорода. Полученные им эффективные сечения Q_{0k} быстро возрастают при уменьшении k . Это происходит, по-видимому, в результате того, что в действительности роль второго члена в формуле (3) велика. Оба способа расчета (как примененный Зейвертом, так и использованный С. Э. Фришем и Э. К. Крауля) следует считать приближенными.

видно из рисунка, эффективные сечения сильно возрастают при малых значениях ΔW . причем больше в тех случаях, когда уровень натрия лежит выше уровня ртути 6^3P_1 . Возрастание кривых при переходе к возбуждению уровней 4D, 5D и 5S объясняется ролью каскадных переходов; следовательно, для вычисления эффективных сечений этих уровней становятся неверными принятые упрощающие предположения. Действительные значения эффективных сечений уровней 4D и 5S должны быть малы.

Большая роль каскадных переходов для уровней, лежащих далеко от уровня ртути 6^3P_1 , становится особенно ясной, если обратить внимание на

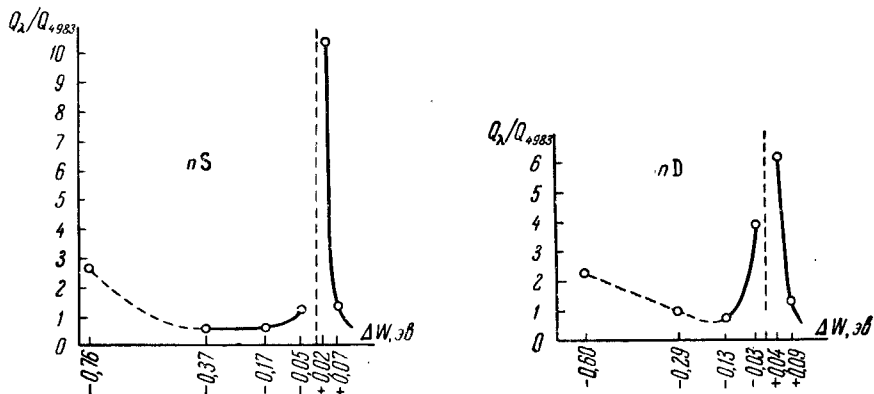


Рис. 253. Эффективные сечения возбуждения nS - и nD -уровней натрия при ударах второго рода с возбужденными атомами ртути.

D-линии натрия, $\lambda 5896/90 \text{ \AA}$. В спектре сенсibilизированной флуоресценции паров натрия эти линии являются наиболее яркими. Вместе с тем эффективное сечение ударов второго рода уровня 3^2P_J не может быть значительным. Очевидно, эти линии в основном возбуждаются за счет каскадных переходов. Тогда условие стационарности (2а) примет вид:

$$N_k(\text{Na}^*) A_{ki} = \sum_{l=k+1}^{\infty} A_{lk} N_l(\text{Na}^*),$$

откуда для интенсивности D-линий получится:

$$I_D = \nu_D \sum_{l=k+1}^{\infty} \frac{I_{lk}}{\nu_{lk}}. \quad (5)$$

Это выражение не содержит эффективного сечения, определяющего возбуждение уровней натрия 3^2P_J .

Под знак суммы в выражение (5) входят интенсивности всех линий, для которых нижним является уровень 3^2P_J . Если эту сумму ограничить теми 12 линиями побочных серий, интенсивности которых были измерены, то получается $I_D = 1234$. При этом остаются неучтенными не только слабые переходы с высоких уровней, но и интенсивные переходы $4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_J$ и $3^2D_J \rightarrow 3^2P_J$; действительно, полученное число 1234 несколько меньше измерен-

ного значения $I_D = 1700$. Таким образом, можно считать установленным, что резонансная линия натрия возникает в спектре сенсibilизированной флуоресценции в основном за счет каскадных переходов.

Роль ударов второго рода при свечении паров и газов при электрическом разряде замечена в ряде случаев [132–135]. А. А. Ферхмин и С. Э. Фриш [133] наблюдали свечение смеси паров ртути и натрия в полом катоде. В чистых парах натрия обнаруживается монотонный спад интенсивности в обеих побочных сериях $3^2P - n^2S$ и $3^2P - n^2D$. При одновременном свечении паров натрия и ртути отмечается усиление высоких членов этих серий, особенно дублетов $3^2P - 8^2D$, $\lambda 4393/90$; $3^2P - 7^2S$, $\lambda 4752/48$ и $3^2P - 9^2S$,

$\lambda 4423/20 \text{ \AA}$. Интенсивность последнего дублета возрастает в 500 с лишним раз (рис. 254). Это вызвано ударами второго рода с возбужденными атомами ртути, находящимися в состояниях 3^3P_0 и 3^3P_1 . Снова видна

асимметрия в интенсивности: сильнее возбуждаются уровни в тех случаях, когда уровень натрия лежит выше возбужденного уровня ртути.

Быстрое возрастание вероятности ударов второго рода с уменьшением разности энергий возбуждения $|W_1 - W_2|$ следует также из усиления крас-

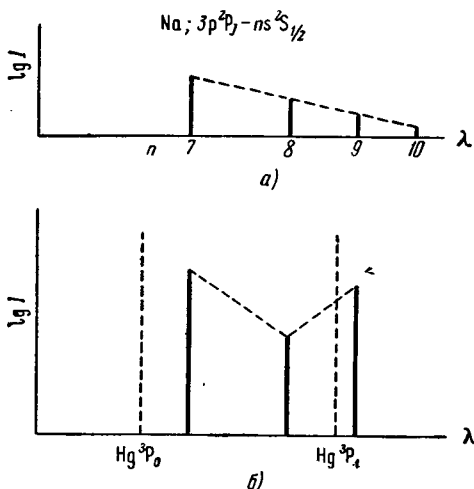


Рис. 254. Изменение интенсивностей линий резкой серии натрия за счет ударов второго рода с возбужденными атомами ртути: а) чистые пары натрия; б) смесь паров натрия и ртути.

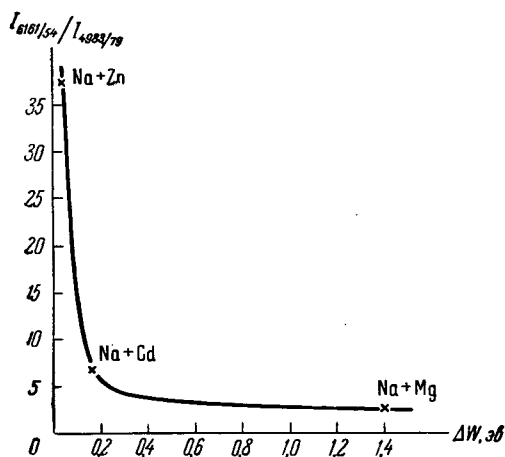
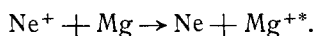


Рис. 255. Усиление красного дублета натрия, $\lambda 6161/54 \text{ \AA}$, за счет ударов второго рода с возбужденными атомами цинка, кадмия и магния.

ного дублета натрия, $\lambda 6161/64 \text{ \AA}$, при свечении в полом катоде смеси паров натрия и одного из металлов: цинка, кадмия, магния [136]. Разности энергий возбуждения красного дублета натрия и уровней 3^3P_2 цинка, кадмия и магния соответственно равны 0,036; 0,17 и 1,40 эв. Ввиду этого красный дублет натрия наиболее усиливается при свечении смеси паров натрия и цинка и меньше всего — при свечении паров натрия и магния (рис. 255).

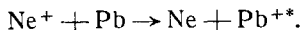
Несколько более сложный тип ударов второго рода, чем рассмотренные соударения двух нейтральных атомов, был изучен Деффендеком и его сотрудниками [137, 138]. Так, ими наблюдалось усиление некоторых линий ионизованного магния в процессе свечения при электрическом разряде смеси паров магния с неонem. Усиление линий $Mg II$ происходило за счет того, что

ионы неона, соударяясь с нейтральными атомами магния, одновременно ионизировали и возбуждали их, сами при этом нейтрализуясь. Процесс такого соударения представляется схемой:



Энергия ионизации неона, равная 21,57 эв, весьма близка к сумме энергий ионизации и возбуждения уровней $3s7d^2D$ или $3s7f^2F$ иона магния. И действительно, линии, у которых эти уровни являются верхними, усиливались более других линий.

В другой серии опытов наблюдалось свечение при электрическом разряде смеси паров свинца и неона. Здесь опять передача энергии происходила при соударениях, которые изображаются следующей схемой:



Потенциал ионизации неона весьма близок к сумме потенциалов ионизации свинца и возбуждения одного из его высоких D-, F- и G-уровней.

Рис. 256. Усиление линий Pb II за счет ударов второго рода с ионами неона.

На рис. 256 даны кривые, представляющие усиление различных линий Pb II при переходе от свечения чистых паров свинца, возбуждаемых быстрыми электронами, к свечению смеси паров свинца и неона. Весьма характерно различное поведение линий разных серий. Вероятнее процесс возбуждения линий Pb II в том случае, когда энергия иона неона больше энергии, необходимой для ионизации и одновременного возбуждения атома свинца.

§ 82. Квантовая теория неупругих столкновений

Рассмотрим, как ставится в квантовой механике задача о рассеянии электронов частицами. Пусть имеется пучок параллельно движущихся электронов с кинетической энергией W_k и рассеивающая частица A (рис. 257). Обозначим через N число электронов в падающем пучке, пролетающих в единицу времени через единицу поперечного сечения, и через $dN_{\Delta W}$ — число электронов, рассеянных в единицу времени в пределах телесного угла $d\Omega$ в направлении, определяемом углами ϑ и φ . Энергию рассеянных электронов положим равной $W_k - \Delta W$. Число рассеянных электронов, вообще говоря, зависит от направления рассеяния и от изменения энергии ΔW , поэтому можно написать:

$$\frac{dN_{\Delta W}}{N} = q(\Delta W, \vartheta, \varphi) d\Omega. \quad (1)$$

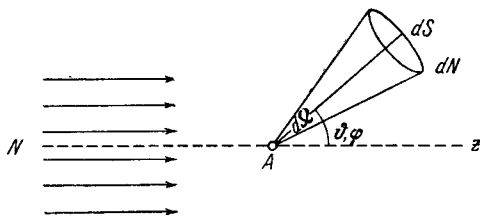


Рис. 257. Рассеяние электронов частицей A.

Величина $q(\Delta W, \vartheta, \varphi)$ имеет размерность площади и носит название *дифференциального эффективного сечения*. Величина

$$Q_{\Delta W} = \frac{N_{\Delta W}}{N} = \int_{\Omega} q(\Delta W, \vartheta, \varphi) d\Omega, \quad (2)$$

где интегрирование производится по телесному углу $\Omega = 4\pi$, называется *полным эффективным сечением*.

С квантовомеханической точки зрения падающий пучок электронов можно сопоставить с системой плоских волн с длиной волны $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k}$, где p — количество движения электрона, а величина k (так называемое *волновое число*) определяется равенством:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m_0 W_k}}{\hbar}. \quad (3)$$

Тогда волна, характеризующая пучок падающих электронов, запишется в виде:

$$e^{2\pi i \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_0}{\lambda} - \nu t \right)} = e^{i k \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_0} e^{-2\pi i \nu t},$$

где \mathbf{n}_0 — единичный вектор, нормальный к плоскости волны. В дальнейшем нас будет интересовать только амплитуда и фаза волн, поэтому мы будем характеризовать волну лишь амплитудной функцией

$$F_0(\mathbf{r}) = e^{i k \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_0}. \quad (4)$$

Функция $F_0(\mathbf{r})$ нормирована так, что $|F_0|^2$ соответствует числу электронов в единице объема, поэтому величина N (число электронов, пролетающих через единичную площадку в единицу времени), определяется равенством

$$N = \nu |F_0|^2 = \nu N_0,$$

где ν — скорость электронов в падающем пучке, N_0 — число электронов в единице объема. В дальнейшем для простоты мы будем полагать $N_0 = 1$, тогда

$$N = \nu |F_0|^2 = \nu. \quad (5)$$

Скорость ν , очевидно, связана с p и k соотношениями

$$\nu = \frac{p}{m_0} = \frac{k\hbar}{m_0}.$$

С рассеянными электронами сопоставляется система расходящихся волн. Проведем радиус-вектор \mathbf{r} от центра рассеивающей частицы и обозначим через ϑ угол между \mathbf{r} и направлением движения первоначальных электронов. Амплитуда рассеянной волны убывает с r и, вообще говоря, зависит от угла ϑ . При больших r рассеянную волну можно характеризовать амплитудной функцией

$$F(\mathbf{r}, \vartheta) = A(\vartheta) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r}. \quad (6)$$

В § 24 было показано, что вектор \mathbf{s} , определяющий плотность потока частиц, выражается формулой:

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2m_0 i} (\psi^* \text{grad} \psi - \psi \text{grad} \psi^*).$$

Отсюда, по (6), находим, что плотность потока частиц, соответствующих рассеянной волне, равна:

$$s_r = \frac{\hbar}{2m_0 i} \left(F^* \frac{\partial F}{\partial r} - F \frac{\partial F^*}{\partial r} \right) = \frac{\hbar}{m_0} |A(\vartheta)|^2 \frac{1}{r^2}$$

или

$$s_r = \frac{v |A(\vartheta)|^2}{r^2}.$$

Следовательно, через площадку dS , на которую опирается телесный угол $d\Omega$ (см. рис. 257), пролетит число частиц

$$dN = s_r dS = v |A(\vartheta)|^2 d\Omega.$$

Из этого выражения получаем, что парциальное эффективное сечение $q(\vartheta)$ определяется по (1) и (5) соотношением

$$q(\vartheta) = \frac{dN}{N d\Omega} = |A(\vartheta)|^2. \quad (7)$$

Таким образом, для определения эффективного сечения нужно знать амплитуду рассеянных волн $A(\vartheta)$. Эта амплитуда находится путем решения уравнения Шредингера, написанного для системы: падающий электрон — рассеивающий атом. Для простоты рассмотрим рассеяние электронов атомом водорода (ядро с $Z = 1$ и один электрон). Тогда задача сводится к взаимодействию двух электронов (падающего и принадлежащего атому) между собой и с ядром атома водорода. Их взаимная потенциальная энергия равна:

$$U = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (8)$$

где r_1 и r_2 — соответственно расстояния первого и второго электрона от ядра, а r_{12} — расстояние между обоими электронами.

Уравнение Шредингера для обоих электронов имеет вид:

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{2m_0}{\hbar} (W - U) \Psi = 0. \quad (9)$$

Здесь индексы 1 и 2 означают, что дифференцирование производится соответственно по координатам 1-го (падающего) и 2-го электронов. Функция Ψ есть функция от координат обоих электронов. Полная энергия $W = W_0 + W_K$, где W_0 — энергия нормального состояния атома, а W_K — кинетическая энергия падающего электрона. Будем считать, что в результате неупругого столкновения атом переходит из состояния с энергией W_0 в состояние с энергией W_n .

Функцию $\Psi(r_1, r_2)$ можно представить в виде:

$$\Psi = e^{ik r_1 \cdot n} \psi_0(r_2) + F_0(r_1) \psi_0(r_2) + F_n(r_1) \psi_n(r_2), \quad (10)$$

где $\psi_0(r_2)$ и $\psi_n(r_2)$ — волновые функции, соответствующие решениям уравнения Шредингера для атома водорода соответственно в нормальном и в n -м возбужденном состояниях, $F_0(r_1)$ — волновая функция упруго рассеянных волн от атома, находящегося в нормальном состоянии, а $F_n(r_1)$ — неупруго рассеянных волн от атома в n -м состоянии. Функция $F_0(r_1)$ определяется равенством (4), функция $F_n(r_1)$ подлежит определению.

Рассеяние вызвано взаимодействием падающего электрона с ядром атома и с атомным электроном, которое определяется членом

$$U' = e^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right).$$

В приближении, рассмотренном Борном [92, 139, 140], этот член считается настолько малым, что произведениями $U'F_0$ и $U'F_n$ можно пренебречь. Это значит, что кинетическая энергия падающего электрона считается много больше энергии его взаимодействия с атомом (много больше энергии ионизации атома). Таким образом, в приближении Борна рассматривается рассеяние быстрых электронов.

Так как функции $\psi_0(r_2)$ и $\psi_n(r_2)$ удовлетворяют уравнениям Шредингера, написанным для атома водорода соответственно в нормальном и в n -м состояниях, то

$$\Delta_2 \psi_0(r_2) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{e^2}{r_2} \right) \psi_0(r_2) = 0,$$

$$\Delta_2 \psi_n(r_2) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{e^2}{r_2} \right) \psi_n(r_2) = 0.$$

Кроме того, замечая, что

$$\Delta_1 e^{ik \cdot r_1 \cdot n_0} = -k^2 e^{ik \cdot r_1 \cdot n_0},$$

получаем, что уравнение (9), при подстановке в него значения Ψ по (10) и при пренебрежении малыми членами, приобретает вид:

$$\begin{aligned} \psi_0(r_2) [\Delta_1 F_0(r_1) + k^2 F_0(r_1)] + \psi_n(r_2) [\Delta_1 F_n(r_1) + k_n^2 F_n(r_1)] = \\ = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) e^{ik \cdot r_1 \cdot n_0} \psi_0(r_2), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$k_n^2 = \frac{2m_0(W - W_n)}{\hbar^2}.$$

Умножим обе части уравнения (11) на $\psi_n^*(r_2)$ и проинтегрируем по $d\tau_2$. Тогда, принимая во внимание, что $\int \psi_0(r_2) \psi_n^*(r_2) d\tau_2 = 0$, получим следующее уравнение, которому должна удовлетворять функция $F_n(r_1)$:

$$\Delta_1 F_n(r_1) + k_n^2 F_n(r_1) = \frac{2m_0}{\hbar^2} V_{0n} e^{ik \cdot r_1 \cdot n_0}, \quad (12)$$

где

$$V_{0n} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_0(r_2) \psi_n^*(r_2) d\tau_2.$$

Величина V_{0n} представляет собой энергию перекрестного взаимодействия между падающим электроном и атомом, взятую по начальным и конечным значениям амплитудной функции атомного электрона.

Решение уравнения (12) находится по методу функций Грина в следующем виде:

$$z_n = \frac{e^{i \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{n}_0}}{r_1} f_n(\vartheta_1, \varphi_1),$$

т. е. в виде, соответствующем выражению (6). Функция $f_n(\vartheta_1, \varphi_1)$ равна

$$f_n(\vartheta_1, \varphi_1) = \frac{m_0}{2\pi \hbar^2} \int V_{0n}(r') e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}_0 - k_n \cdot \mathbf{n}_0) r'} d\tau'.$$

Дифференциальное эффективное сечение, выражаемое через отношение рассеянного потока электронов к падающему, определится путем умножения величины $|f_n(\vartheta_1, \varphi_1)|r^2$ на k_n/k , так как неупруго рассеянные электроны имеют скорость, отличающуюся в k_n/k раз от скорости падающих электронов.

Кроме того, заметим, что q_{0n} будет зависеть только от угла ϑ . Окончательно для парциального эффективного сечения получается:

$$q_{0n}(\vartheta) = \frac{m_0^2}{4\pi^2\hbar^4} \cdot \frac{k_n}{k} \left| \int V_{0n}(r') e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}_0 - \mathbf{k}_n\cdot\mathbf{n}_0)r'} d\tau' \right|^2. \quad (13)$$

Выражение (13) может быть упрощено путем интегрирования по координатам падающего электрона. Это даст

$$q_{0n}(\vartheta) = \frac{m_0^2 e^4}{4\pi^2 \hbar^4} \cdot \frac{k_n}{k} \left| \frac{4\pi}{K^2} \int \psi_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n}_0 - \mathbf{k}_n\cdot\mathbf{n}_0)r'} \psi_n^* d\tau' \right|^2, \quad (14)$$

где

$$K^2 = k^2 + k_n^2 - 2kk_n \cos \vartheta.$$

Полное эффективное сечение Q_{0n} возбуждения n -го состояния найдем, интегрируя по углам:

$$Q_{0n} = 2\pi \int q_{0n}(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (15)$$

Формулы (14) и (15) позволяют вычислить эффективное сечение атома водорода, ведущее к переводу его из нормального в n -е состояние. Метод пригоден для быстрых электронов (приближение Борна). Вообще говоря, быстрым можно считать падающий электрон, если его скорость v удовлетворяет условию $(v/u)^2 \gg 1$, где u — скорость порядка скорости электрона, движущегося внутри атома.

Можно сделать оценку характера зависимости Q_{0n} от скорости для быстрых электронов. С этой целью для выполнения интегрирования в формуле (15) удобнее заменить угол ϑ через K . Тогда получается:

$$Q_{0n} = \frac{2\pi}{kk_n} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} q_{0n}(K) K dK, \quad (16)$$

$$K_{\min} = k - k_n, \quad K_{\max} = k + k_n.$$

Для быстрых электронов $K_{\max} \approx 2k$ и $K_{\min} \approx \frac{(W_n - W_0)m_0}{k\hbar^2}$. В этом приближении формула (16) дает

$$Q_{0n} \approx \frac{8\pi m_0^2 e^4}{k^2 \hbar^4} |z_{0n}|^2 \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \frac{dK}{K} \approx \frac{4\pi m_0^2 e^4}{k^2 \hbar^4} |z_{0n}|^2 \ln \frac{2m_0 v^2}{W_n - W_0}, \quad (17)$$

где $z_{0n} = \int \psi_0 z \psi_n^* d\tau'$, а $z = \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}_0$ — координата, отсчитанная в направлении падающего пучка электронов. Для оптически разрешенных переходов ($\Delta l = \pm 1$) величина $z_{0n} \neq 0$, и тогда по (17) при больших скоростях v эффективные сечения спадают, как $v^{-2} \ln v$. Если переход из n -го состояния в нормальное оптически запрещен, то $z_{0n} = 0$. Тогда надо учитывать приближения, отброшенные при выводе формулы (17). Это ведет к выражению

$$Q_{0n} \approx \frac{2\pi m_0^3 e^4}{k^2 \hbar^6} |(z^2)_{0n}|^2 |W_0|. \quad (18)$$

Теперь, при больших n , эффективное сечение Q_{0n} спадает, как v^{-2} . Степень совпадения расчетных и экспериментальных значений эффективных сечений водорода для быстрых электронов видна из рис. 243.

Для неводородных атомов расчет проводится путем замены выражения (8) для потенциальной энергии U соответствующим приближенным выражением, содержащим эффективный заряд ядра. Собственные функции атома могут быть также вычислены по одному из приближенных методов, например, по методу Хартри — Фока.

Учет обменного взаимодействия электронов рассматривается в так называемом приближении Борна — Оппенгеймера [92, 139, 140], которое так же, как и приближение Борна, пригодно лишь для быстрых электронов. Таким образом, указанные приближенные методы неприемлемы для расчета самой интересной со спектроскопической точки зрения части кривой, дающей зависимость эффективного сечения Q_{0n} от скорости падающих электронов вблизи порога возбуждения.

Теория столкновений с медленными электронами гораздо сложнее теории столкновений с быстрыми электронами. Учет обменных сил приводит к необходимости составления соответствующего интегро-дифференциального уравнения. Полная волновая функция, включающая спиновые координаты, должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов. Расчеты становятся настолько сложными, что для их выполнения требуется применение электронно-счетных машин. В. И. Очкур провел по методу, разработанному Г. Ф. Друкаревым [141, 142], расчет на электронно-счетной машине эффективных сечений возбуждения s-, p- и d-состояний водорода. На рис. 258 приведены вычисленные эффективные сечения возбуждения для трех состояний водорода. Эффективные сечения Q выражены в единицах πa_0^2 , где a_0 — радиус первой борновской орбиты в атоме водорода; масштаб для эффективных сечений возбуждения 3d-состояний увеличен в 10 раз. Значения волновых чисел k выражены в атомных единицах, так что величине $k = 1$ соответствует кинетическая энергия падающих электронов, равная 13,5 эв.

Следует иметь в виду, что даже для водорода расчеты, выполненные разными методами, при небольших k приводят к сильно отличающимся значениям эффективных сечений возбуждения. Так, например, для эффективного сечения возбуждения состояния 2s при $k = 1$ Месси и Моисевич получают значение 0,043 (в единицах πa_0^2), Месси и Эрскин — 0,178 [144] и В. И. Очкур — 0,0282.

Эффективные сечения возбуждения при столкновении атомов с другими нейтральными атомами или ионами могут быть в принципе рассчитаны теми же приемами, что и при столкновениях с электронами. В области больших скоростей, когда $(v/u)^2 \gg 1$, где u — по-прежнему величина порядка скорости движения внутриатомных электронов, применимо приближение Борна. Эффективные сечения оптически-разрешенных переходов убывают, как $v^{-2} \ln v$, а оптически-запрещенных — как v^{-2} . Критерий пригодности борновского

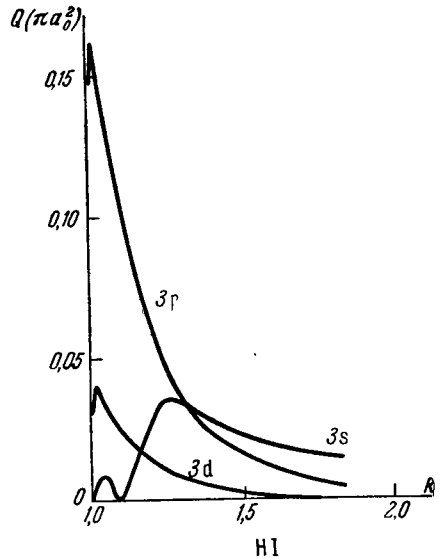


Рис. 258. Эффективные сечения возбуждения 3s-, 3p- и 3d- состояний водорода.

приближения по-прежнему может быть записан в виде, приведенном на стр. 457:

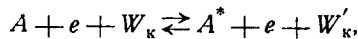
$$\alpha = \frac{a |\Delta W|}{h\nu} \gg 1.$$

Здесь v — относительная скорость сталкивающихся частиц. Эффективные сечения максимальны при $\alpha \approx 1$. Абсолютные значения эффективных сечений в максимуме того же порядка, что и при столкновениях с электронами.

В заключение настоящего параграфа остановимся кратко на ударах второго рода. Под ударами второго рода, как мы указывали, подразумеваются столкновения, когда энергия возбуждения одной частицы полностью или частично переходит в энергию возбуждения другой частицы. Процесс соударения в общем виде может быть представлен схемой:



где символы A, C и B, D соответственно обозначают одни и те же частицы, но в разных состояниях возбуждения; W_{κ} и W'_{κ} — кинетические энергии относительного движения частиц. При $W' < W$ стрелка, направленная направо, соответствует удару первого рода, а направленная налево — удару второго рода. В частности, соударение частицы с электроном запишется в ви е:



где звездочка означает возбужденное состояние частицы A . При ударе первого рода кинетическая энергия электрона убывает ($W'_{\kappa} < W_{\kappa}$), а атом A переходит в возбужденное состояние. При ударе второго рода, в результате соударения возбужденного атома A^* с электроном, атом безызлучательно переходит в невозбужденное состояние A , энергия же электрона возрастает (стрелка налево, $W_{\kappa} > W'_{\kappa}$).

Эффективные сечения соударений первого и второго рода находятся в простом соотношении, которое получается из принципа детального равновесия. Если p_{AB} и p_{CD} — количества движения относительного движения частиц A, B и C, D , а g_A, g_B, g_C, g_D — статистические веса соответственно частиц A, B, C, D , то

$$g_A g_B p_{AB}^2 Q_{AB} = g_C g_D p_{CD}^2 Q_{CD}.$$

При $W'_{\kappa} < W$ величина Q_{AB} есть эффективное сечение удара первого рода, а Q_{CD} — эффективное сечение удара второго рода.

Этим соотношением мы уже пользовались в § 81. Теория ударов второго рода до сих пор разработана мало. В имеющихся работах [145–148] процесс передачи энергии при ударах второго рода рассмотрен очень приближенно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Zs. f. Phys., 18, 121, 1917.
2. Митчель А. и Земанский М., Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, М.—Л., 1937.
3. Heron S., McWhirter R. and Rhoderick E., Proc. Roy. Soc., A 119, 234; 565, 1956.
4. Ошерович А. Л. и Савина И. Г., Опт. и спектр., 4, 715, 1958.
5. King R. B. and King A. C., Astrophys. J., 87, 24, 1938.
6. King R. B., Astrophys. J., 105, 376, 1947; 108, 87, 1948.
7. Hill A. J. and King R. B., J. Optic. Soc. Am., 41, 315, 1951.
8. King R. B., Porens B. R., Devis T. H. and Holsen K., J. Optic. Soc. Am., 45, 350, 1955.

9. Füchtbauer C., Joos G. and Dinkelacker O., *Ann. d. Phys.*, **71**, 204, 1923.
10. Wessell G., *Zs. f. Phys.*, **124**, 691, 1947; **126**, 440, 1949.
11. Kopfermann H. und Wessell G., *Zs. f. Phys.*, **130**, 100, 1951.
12. Eugler H. D., *Zs. f. Phys.*, **144**, 343, 1956.
13. King R. V., *Astrophys. J.*, **127**, 755, 1958; **129**, 434, 1959.
14. Борн М., *Оптика*, Научно-техн. изд. Украины, Харьков, 1937.
15. Рождественский Д. С., *Журн. Русск. физ.-хим. об., ч. физ.*, **42**, 87, 1910; *Труды ГОИ*, **2**, № 13, 1921; *Работы по аномальной дисперсии в парах металлов*, Изд. АН СССР, 1951.
16. Рождественский Д. С. и Пенкин Н. П., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, № 5, **97**, 1941.
17. Прокофьев В. К., *Труды ГОИ*, **3**, № 25, 1924.
18. Прокофьев В. К. и Филиппов А. Н., *Zs. f. Phys.*, **56**, 458, 1929.
19. Филиппов А. Н., *Zs. f. Phys.*, **69**, 526, 1931; *Труды ГОИ*, **8**, № 85, 1932.
20. Прокофьев В. К. и Филиппов А. Н., *Zs. f. Phys.*, **85**, 647, 1933; *ЖЭТФ*, **5**, 426, 1935.
21. Пенкин Н. П., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **11**, 217, 1947.
22. Парчевский Г. Ф. и Пенкин Н. П., *ЖЭТФ*, **28**, 379, 1955.
23. Островский Ю. И. и Пенкин Н. П., *Опт. и спектр.*, **9**, 703, 1960.
24. Кватер Г. С., *ЖЭТФ*, **11**, 421, 1941.
25. Никонова Е. И. и Прокофьев В. К., *Опт. и спектр.*, **1**, 290, 1955.
26. Островский Ю. И., *Опт. и спектр.*, **2**, 673, 1957.
27. Островский Ю. И., Парчевский Г. Ф. и Пенкин Н. П., *Опт. и спектр.*, **1**, 821, 1956.
28. Парчевский Г. Ф. и Пенкин Н. П., *Вестник ЛГУ*, № 11, 113, 1954.
29. Пенкин Н. П., *ЖЭТФ*, **17**, 356; 1114, 1947.
30. Островский Ю. И., Пенкин Н. П. и Шабанова Л. Н., *ДАН СССР*, **120**, 66, 1958; *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 725, 1958.
31. Островский Ю. И. и Пенкин Н. П., *Опт. и спектр.*, **3**, 391, 1957; **5**, 345, 1958; **6**, 719, 1958.
32. Кватер Г. С. и Мастер Т. Г., *Вестник ЛГУ*, № 9, 137, 1952.
33. Гольдберг Г. И., *Изв. ГАО*, № 156, 1956.
- 33а. Пенкин Н. П. и Шабанова Л. Н., *Опт. и спектр.*, **12**, 3, 1962.
34. Прокофьев В. К., *Zs. f. Phys.*, **50**, 701, 1928.
35. Boldt G., *Zs. f. Phys.*, **150**, 206, 1958.
36. Прокофьев В. К., *Zs. f. Phys.*, **57**, 387, 1929.
37. Кватер Г. С., *ЖЭТФ*, **5**, 426, 1935.
38. Гуревич Л. В., *Опт. и спектр.*, **5**, 205, 1958.
39. Фок В. А., *Zs. f. Phys.*, **89**, 744, 1934.
40. Фриш С. Э., *УФН*, **43**, 512, 1951.
41. Burger H. C. und Dorgelo H. B., *Zs. f. Phys.*, **23**, 258, 1924.
42. Orgstein L. S. und Burger H. C., *Zs. f. Phys.*, **28**, 135, 1924; **29**, 241, 1924.
43. Kropig R. de L., *Zs. f. Phys.*, **31**, 885, 1925.
44. Sommerfeld A. und Hönl H., *Sitzungsber. d. Preuss. Akad.*, 141, 1925.
45. Frerichs R., *Ann. d. Phys.*, **81**, 807, 1926.
46. Пенкин Н. П., *ЖЭТФ*, **17**, 355, 1947.
47. Orgstein L. S. und Burger H. C., *Zs. f. Phys.*, **40**, 403, 1927.
48. Seward R., *Phys. Rev.*, **37**, 344, 1931.
49. Ladenburg R. und Levy S., *Zs. f. Phys.*, **65**, 189, 1930.
50. Фриш С. Э. и Богданова И. П., *Сборник памяти С. И. Вавилова*, Изд. АН СССР, **220**, 1952.
51. Фабрикант В. А., *Труды ВЭИ*, вып. 41, М., 1941.
52. Бутаева Ф. А. и Фабрикант В. А., *Сборник памяти Г. С. Ландсберга*, Изд. АН СССР, 1959.
53. Раутиан С. Г. и Собельман И. И., *ЖЭТФ*, **39**, 217, 1960.
54. Аблеков В. К., Песин М. С. и Фабелинский И. Л., *ЖЭТФ*, **39**, 892, 1960.
55. Javan A., Bennett W. R. and Herriott D. R., *Phys. Rev. Letters*, **6**, 106, 1961.
56. Биберман Л. М., *ЖЭТФ*, **17**, 416, 1947; *ДАН СССР*, **49**, 659, 1948.
57. Биберман Л. М. и Гуревич И. И., *ЖЭТФ*, **19**, 507, 1949.
58. Биберман Л. М. и Векленко Б. А., *ЖЭТФ*, **31**, 341, 1956.
59. Holstein T., *Phys. Rev.*, **72**, 1212, 1947.
60. Zanstra H., *Bull. Astr. Inst. Nath.*, **11**, № 401, 1949.

61. Дирак П. А. М., Принципы квантовой механики, перев. с 4-го англ. изд., Физматгиз, 1960.
62. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, перев. с 3-го англ. изд., ИЛ, 1956.
63. Spook J. L., Dissert. Utrecht, 1929.
64. Ladenburg R. und Carst A., Zs. f. Phys., **48**, 192, 1928.
65. Шрейдер Е. Я., Опт. и спектр., **6**, 279, 1958.
66. Трумпу В., Zs. f. Phys., **34**, 715, 1925; **44**, 575, 1927; **50**, 228, 1929; **61**, 54, 1930.
67. Sugita I., J. de phys., **3**, 113, 1927.
68. Прокофьев В. К., Zs. f. Phys., **58**, 255, 1929.
69. Фок В. А. и Петрашень М. И., Физ. журн. Сов. Союза, **8**, 547, 1935.
70. Веселов М. Г., Вестн. ЛГУ, № 8, 181, 1953.
71. Bates D. R. and Damgaard A., Phil. Trans. Roy. Soc., A **242**, 101, 1949.
72. Берсукер И. Б., Опт. и спектр., **3**, 97, 1957.
73. Fermi E., Zs. f. Phys., **59**, 680, 1930.
74. Петрашень М. И. и Абаренков И. В., Вестн. ЛГУ, № 5, 141, 1954.
75. Андерсон Э. М., Буска З. А., Гринберг Р. О. и Саулгожа А. К., Вестн. ЛГУ, № 4, 27, 1956.
76. Вайнштейн Л. А., Опт. и спектр., **3**, 313, 1957.
77. Вайнштейн Л. А. и Долгов Г. Г., Опт. и спектр., **7**, 3, 1959.
78. Борисоглебский Л. А., УФН, **66**, 603, 1958.
79. Унзольд А., Физика звездных атмосфер, перев. с нем., ИЛ, 1949.
80. Мандельштам С. Л., ДАН СССР, **18**, 559, 1938.
81. Богданова И. П., Вестн. ЛГУ, № 4, 41, 1956.
82. Захарова В. М. и Каган Ю. М., Вестн. ЛГУ, № 2, 125, 1955.
83. Фриш С. Э., Вестн. ЛГУ, № 8, 129, 1953, УФН, **61**, 491, 1957.
84. Фабрикант В. А., Бутаева Ф. А. и Цирг И. П., ДАН СССР, № 14, 423, 1937.
85. Фабрикант В. А. и Цирг И. П., ДАН СССР, **16**, 263, 1937.
86. Розгачев К. И., Опт. и спектр., **4**, 549, 1958.
87. Захарова В. М. и Каган Ю. М., ЖЭТФ, **22**, 400, 1952.
88. Hanle W., Zs. f. Phys., **56**, 94, 1929.
89. Schaffernicht W., Zs. f. Phys., **62**, 106, 1930.
90. Larche K., Zs. f. Phys., **67**, 440, 1931.
91. Hanle W. und Larche K., Ergebnisse der exakten Naturwissen, **10**, 285, 1931.
92. Мессис Г. и Бархоп Е., Электронные и ионные столкновения, перев. с англ., ИЛ, 1958.
93. Фриш С. Э. и Запесочный И. П., ДАН СССР, **55**, 971, 1954.
94. Запесочный И. П., Вестн. ЛГУ, № 11, 67, 1954.
95. Фриш С. Э. и Запесочный И. П., Изв. АН СССР, сер. физ., **19**, 5, 1955.
96. Jongerius H. M. and Smit J. A., Appl. Sci. Res., B **5**, 59, 1955.
97. Jongerius H. M., Measurements of optical excitation functions of the mercury atom. Proefschrift. Utrecht, 1961.
98. Jongerius H. M., Van Vgmond W. and Smit J. A., Physica, **22**, 845, 1956.
99. Яхонтова В. Е., Вестн. ЛГУ, № 10, 27, 1959.
100. Фриш С. Э. и Яхонтова В. Е., Опт. и спектр., **4**, 402, 1958.
101. Smit C., Vredenberg W. J. and Smit J. A., Physica, **24**, 380, 1958.
102. Corrigan S. J. B. and Engel von A., Proc. Phys. Soc., **72**, 786, 1958.
- 102a. Stebbings R. F., Fite W. L., Hummer D. G. and Brackman R. T., Phys. Rev., **119**, 1939, 1960.
103. Волкова Л. М., Опт. и спектр., **6**, 273, 1959.
104. Skinner H. W. B. and Appley E. T. S., Proc. Roy. Soc., A **112**, 224, 1928.
105. Steiner K., Zs. f. Phys., **52**, 516, 1928.
106. Elenbaas W., Zs. f. Phys., **59**, 289, 1929.
107. Долгов Г. Г., Опт. и спектр., **6**, 717, 1959.
108. Maurer W., Zs. f. Phys., **96**, 489, 1935; **104**, 658, 1937; **105**, 113, 1937.
109. Gailer K., Ann. d. Phys., **24**, 421, 1935.
110. Lutze E., Zs. f. Phys., **105**, 445, 1937.
111. Hanle W. und Junkelmann R., Zs. f. Phys., **107**, 561, 1937.
112. Hanle W. und Larche K., Ann. d. Phys., **16**, 1, 1933.
113. Hanle W. und Junkelmann R., Phys. Zs., **37**, 593, 1936; **38**, 995, 1937.
114. Neumann, Ann. d. Phys., **34**, 603, 1939.
115. Jones E. J., Phys. Rev., **44**, 707, 1933.

116. Maurer W. und Mehnert K., Zs. f. Phys., **106**, 453, 1937.
 117. Bumann H., Zs. f. Phys., **101**, 1, 1936.
 118. Maurer W., Zs. f. Phys., **101**, 323, 1936.
 119. Wiegner E., Gött. Nachr., 375, 1927.
 120. Keene, Phil. Mag., **40**, 369, 1949.
 121. Rostagni, Nuovo Cimento, **13**, 389, 1936.
 122. Wolf, Ann. d. Phys., **30**, 313, 1937.
 123. Maurer W., Ann. d. Phys., **30**, 635, 1937.
 124. Smith J. A., Proc. Cambr. Phil. Soc., **30**, 514, 1934.
 125. Сахаров А. Д., Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 432, 1948.
 126. Cario G. und Franck J., Zs. f. Phys., **11**, 161, 1922.
 127. Beutler H. und Eisenschimmel, Zs. f. Phys. Chem., B **10**, 89, 1930.
 128. Winans J. G., Rev. of Modern Phys., **16**, 175, 1944.
 129. Beutler H. und Josephy B., Zs. f. Phys., **53**, 747, 1929.
 130. Фриш С. Э. и Краулия Э. К., ДАН СССР, **101**, 837, 1955.
 131. Seiwert R., Ann. d. Phys., **20**, 215, 1957.
 132. Raschen F., Ann. d. Phys., **71**, 142, 1933; **84**, 1, 1937.
 133. Фриш С. Э. и Ферхмин А. А., Физ. журн. Сов. Союза, **9**, 466, 1936.
 134. Фриш С. Э., Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 431, 1936.
 135. Friedl W. und Hagen S., Optic, **15**, 686, 1958.
 136. Коновалов В. А. и Фриш С. Э., Физ. журн. Сов. Союза, **10**, 111, 1936.
 137. Manley J. H. and Duffendack O. S., Phys. Rev., **47**, 56, 1935.
 138. Duffendack O. S. and Gran W. H., Phys. Rev., **51**, 804, 1937.
 139. Мотт Н. и Месси Г., Теория атомных столкновений, перев. с англ., ИЛ, 1952.
 140. Massey H. S. W., Rev. of Modern Phys., **28**, 199, 1956.
 141. Друкарев Г. Ф., Вестн. ЛГУ, № 8, 181, 1953.
 142. Очкур В. И., Вестн. ЛГУ, № 4, 53, 1958.
 143. Massey H. S. W. and Moiseiwitsch, Proc. Roy. Soc., A **205**, 483, 1951; **227**, 38, 1954.
 144. Massey H. S. W. and Erskine, Proc. Roy. Soc., A **212**, 251, 1952.
 145. Kallmann H. und London F., Zs. f. Phys. Chem., B **2**, 207, 1927.
 146. Ландау Л. Д., Phys. Zs. USSR, **1**, 88, 1932; **2**, 46, 1932.
 147. Morse P. M. und Steukelberg E. G., Ann. d. Phys., **9**, 579, 1931.
 148. Steukelberg E. G., Helvet. Phys. Acta., **5**, 369, 1932.
-

ГЛАВА VII

ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

§ 83. Естественная ширина линий

Как уже указывалось (§ 70), с точки зрения классической электродинамики электрический осциллятор при излучении совершает затухающие колебания. Это ведет к тому, что вместо монохроматической спектральной линии он испускает расширенную линию. Такое излучение носит название *естественного расширения*.

Рассмотрим процесс естественного расширения более подробно [1]. По сказанному в § 70, средняя мощность излучения осциллятора, соответствующая амплитуде колебаний a и частоте ν , равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \nu^4. \quad (1)$$

Обозначим через w энергию колебаний самого осциллятора. Ее изменение за единицу времени $-\frac{dw}{dt}$ равно мощности излучения $\bar{\epsilon}$:

$$-\frac{dw}{dt} = \bar{\epsilon}.$$

Подставляя сюда вместо $\bar{\epsilon}$ его значение по (1), найдем:

$$dw = -\frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \nu^4 dt. \quad (2)$$

Исходя из представления о том, что осциллятором является электрон, совершающий около положения равновесия гармоническое колебательное движение, для энергии электрона имеем

$$w = 2\pi^2 m_0 a^2 \nu^2, \quad (3)$$

где m_0 — масса электрона. Из выражений (2) и (3) получаем

$$\frac{dw}{w} = -\frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m_0} dt.$$

Введем обозначение

$$\gamma = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m_0}. \quad (4)$$

Тогда

$$\frac{dw}{w} = -\gamma dt.$$

Решая это дифференциальное уравнение, найдем

$$w_t = w_0 e^{-\gamma t}, \quad (5)$$

где ω_0 — значение энергии колеблющегося электрона в момент времени $t = 0$, а ω_t — ее значение в момент времени t . Из формулы (5) видно, что энергия электрона убывает за счет излучения по экспоненциальному закону с коэффициентом затухания γ , определяемым равенством (4).

Время затухания τ равно

$$\tau = \frac{1}{\gamma} = \frac{3c^3 m_0}{8\pi^2 e^2} \cdot \frac{1}{v^2}. \quad (6)$$

Если вместо частоты ν ввести длину волны излучаемой линии $\lambda = c/\nu$, то формула (6) переписется в виде:

$$\tau = \frac{3cm_0}{8\pi^2 e^2} \lambda^2. \quad (6a)$$

Поскольку заряд e , масса электрона m_0 и скорость света в пустоте c являются мировыми постоянными, время затухания τ зависит лишь от длины волны λ излучаемой линии (от частоты колебаний осциллятора ν). Для всех спектральных линий с одной и той же длиной волны τ одинаково.

Подставляя вместо e , m_0 и c их численные значения, найдем

$$\tau = 4.53\lambda^2 \text{ сек.} \quad (6б)$$

Для средней части видимого спектра $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ см, и формула (6б) дает $\tau = 1.13 \cdot 10^{-8}$ сек. Таким образом, как мы уже указывали раньше (§ 71), с точки зрения классической электродинамики для видимого спектра τ есть величина порядка 10^{-8} сек.

Так как $\omega \sim a^2$, то амплитуда колебаний осциллятора убывает со временем по закону

$$a = a_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t}. \quad (7)$$

Колебания электрона в результате затухания не будут чисто гармоническими; их можно представить как наложение бесчисленного множества гармонических колебаний. Обозначим среднюю амплитуду этих колебаний, отнесенную к единичному интервалу частот, через a_ν . Тогда по теореме Фурье:

$$x = f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} a_\nu e^{2\pi i \nu t} d\nu, \quad (8)$$

где

$$a_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2\pi i \nu t} dt.$$

При этом, в соответствии с формулой (7), функция $f(t)$ запишется в виде

$$\begin{aligned} f(t) &= 0 && \text{при } t < 0, \\ f(t) &= a_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{2\pi i \nu_0 t} && \text{при } t > 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Из формул (8) и (9) получаем

$$a_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} a_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{2\pi i (\nu_0 - \nu)t} dt = \frac{a_0}{\frac{\gamma}{2} - 2\pi i (\nu_0 - \nu)}.$$

Как видно, амплитуда a_ν комплексна. Поэтому квадрат модуля амплитуды a_ν^2 , определяющей мощность излучения $d\bar{\epsilon}$, приходящегося на интервал частот $\nu, \nu + d\nu$, найдем

$$a_\nu^2 = a_\nu a_\nu^* = \frac{a_0^2}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (10)$$

Вводя интенсивность линии, отнесенную к единичному интервалу частот I_ν , получим

$$d\bar{\epsilon} = I_\nu d\nu.$$

Так как $d\bar{\epsilon} \sim a_\nu^2 d\nu$, то по (10) можем написать

$$I_\nu \approx \frac{1}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}.$$

Полагая значение I_ν в максимуме равным I_0 , перепишем эту формулу в виде:

$$I_\nu = I_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (11)$$

На рис. 259 представлено распределение интенсивности в линии по шкале частот в соответствии с формулой (11). Максимальное значение $I_{\nu, \max} = I_0$ достигается при $\nu = \nu_0$. *Шириной линии* называется ширина ее контура при значении ординаты, равной половине от максимальной, т. е. при $I_\nu = \frac{1}{2} I_0$. Очевидно, это соотношение имеет место при значениях частоты ν , определяемых как корни уравнения

$$\frac{I_0}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} = \frac{2I_0}{\gamma^2},$$

откуда находим

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\gamma}{4\pi},$$

и, следовательно, для естественной ширины линии

$$\Delta\nu_n = \frac{\gamma}{2\pi}. \quad (12)$$

Подставляя сюда вместо γ его значение по (4), получим

$$\Delta\nu_n = \frac{4\pi e^2 \nu^2}{3c^3 m_0}. \quad (12a)$$

Таким образом, естественная ширина линии $\Delta\nu_n$ (в шкале частот), кроме мировых постоянных, зависит только от частоты ν . Если выражать ширину линии в шкале длин волн, то в силу соотношения $d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu$ найдем

$$\Delta\lambda_n = \frac{4\pi e^2}{3c^2 m_0} = 1,17 \cdot 10^{-12} \text{ см.} \quad (126)$$

Из формулы (126) вытекает, что в шкале длин волн по классической электродинамике естественная ширина всех

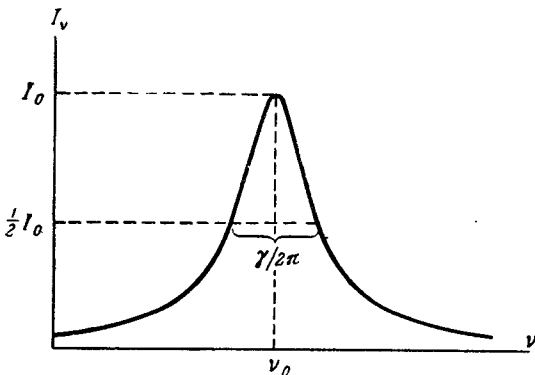


Рис. 259. Контур естественного расширения линии.

спектральных линий одна и та же и равна $1,17 \cdot 10^{-12}$ см = $1,17 \cdot 10^{-4}$ Å, т. е. очень мала. В видимой части спектра она лежит за пределами экспериментальных возможностей ее наблюдения. Это не означает, что контур естественного расширения линий вообще не доступен экспериментальному изучению, однако в случае естественного контура приходится вести наблюдения при $\nu - \nu_0$, значительно больших, чем $\gamma/4\pi$, т. е. в областях, далеких от места расположения максимума (на „крыльях“ контура, см. § 89). Кроме того, как будет указано ниже, в действительности существуют спектральные линии, естественная ширина которых значительно превышает величину, даваемую формулой (12б).

С точки зрения квантовой механики естественная ширина спектральных линий вызвана неопределенностью в энергии стационарных состояний атома [2, 3]. По соотношению неопределенности энергия системы W известна лишь с точностью ΔW , определяемой соотношением

$$\Delta W \Delta t \approx \hbar,$$

где Δt — время существования системы.

Число атомов на излучающем уровне убывает со временем по экспоненциальному закону:

$$N_t = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} = N_0 e^{-\gamma t}.$$

Приравнивая время жизни уровня величине τ , получим для неопределенности в энергии ΔW следующее выражение:

$$\Delta W \approx \frac{\hbar}{\tau} = \gamma \hbar.$$

Если с уровня возможен лишь один переход на нижележащие уровни, то $\gamma = A_{10}$, где A_{10} — вероятность перехода. Если с уровня (который обозначим индексом k) возможно несколько переходов на нижележащие уровни (обозначаемые индексом i), то

$$\gamma_k = \sum_i A_{ki}. \quad (12)$$

Вводя вместо вероятности перехода A_{ki} силу осциллятора f_{ik} (§ 71), получим

$$\gamma_k = \sum_i \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{ik}^2}{m_0 c^3} f_{ik}, \quad (13a)$$

где g_i и g_k — статистические веса i -го и k -го уровней. Суммирование в формулах (13) и (13a) должно вестись по всем уровням, лежащим ниже рассматриваемого k -го уровня.

Следует иметь в виду, что время жизни уровня τ , а следовательно, и степень его расширения ΔW могут изменяться под влиянием поглощающих и вынужденных переходов. Однако такое изменение времени жизни заметно лишь при очень больших плотностях излучения.

Расширение энергетических уровней ведет к расширению спектральной линии, возникающей при переходе между ними. Ширина линии с частотой ν_{ki} определится шириной ее обоих уровней — начального и конечного. Квантовая электродинамика приводит к выражению для контура линии, совпадающему с классическим:

$$I_{\nu_{ki}} = \frac{I_0 \left(\frac{\gamma_{ki}}{2} \right)^2}{4\pi^2 (\nu_{ki} - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma_{ki}}{2} \right)^2}, \quad (14)$$

где

$$\gamma_{ki} = \gamma_k + \gamma_i. \quad (15)$$

Естественная ширина (в шкале частот) равна

$$\Delta\nu_n = \frac{\gamma_{ki}}{2\pi},$$

т. е. выражается отношением, формально совпадающим с формулой (12) настоящего параграфа. Существенная, однако, разница заключается в том, что γ_{ki} теперь уже не выражается формулой (4), но связано с продолжительностью жизни обоих уровней:

$$\gamma_{ki} = \gamma_k + \gamma_i = \frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i}.$$

Значения каждого из коэффициентов γ_k и γ_i определяются через сумму вероятностей переходов формулой (13). Вероятности же A_{ki} , как мы видели (§ 73), весьма различны для разных переходов. Таким образом, с точки зрения квантовой электродинамики естественная ширина спектральных линий различна. Только для интенсивных дипольных переходов вероятность перехода порядка 10^8 сек^{-1} , и, следовательно, естественная ширина линии $\Delta\nu_n$ оказывается величиной порядка 10^{-4} \AA , как и в классической теории. Если линия возникает при переходе между уровнями с малой продолжительностью жизни, то $\Delta\nu_n > 10^{-4} \text{ \AA}$; наоборот, если линия возникает при переходе между двумя уровнями, продолжительность жизни которых велика, то $\Delta\nu_n < 10^{-4} \text{ \AA}$.

Поскольку ширина линии по формуле (15) определяется суммой ширин ее начального и конечного уровней, то не существует простого соотношения между естественной шириной линии и ее интенсивностью. На рис. 260 представлены три уровня, нижний из которых (1) является нормальным. Время существования нормального уровня неограниченно велико, поэтому для него $\Delta W = 0$, и он изображен узкой чертой. Два других уровня (2 и 3) имеют ограниченное время жизни, поэтому они изображены в виде размытых полосок.

Рис. 260. Переходы между уровнями, расширенными вследствие конечной продолжительности жизни.

Пусть вероятность перехода между уровнями $2 \rightarrow 1$ велика, а между уровнями $3 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 2$ мала. В соответствии с этим уровень 2 размыт сильнее, чем уровень 3. Линия с частотой ν_{21} будет более яркой (что отмечено более жирной стрелкой), чем линия с частотой ν_{32} , так как первой из них соответствует большая вероятность перехода, чем второй (считая заселенности уровней одинаковыми). Однако обе линии имеют приблизительно одинаковую естественную ширину, определяемую для обеих линий в основном шириной уровня 2. Слабая же линия ν_{31} , возникающая при переходе $3 \rightarrow 1$, имеет малую естественную ширину, так как она создается при переходе между двумя резкими энергетическими уровнями.

Рассмотрим спектральную линию, возникающую при переходе между метастабильным и нормальным уровнями. Такой переход в первом приближении запрещен правилом отбора для квантового числа L . Он осуществляется

лишь как слабый квадрупольный переход (см. § 76), вероятность которого на несколько порядков меньше вероятности обычных дипольных переходов. Благодаря этому метастабильный уровень очень резок и естественная ширина линии мала. Рассмотрим теперь другой случай линии, возникающей также при переходе, запрещенном в первом приближении. Это комбинационная линия щелочных металлов ${}^2S\,{}^2D$. Вероятность соответствующего перехода $n'd\,{}^2D \rightarrow ns\,{}^2S$ тоже мала. Однако с уровня $n'd\,{}^2D$ имеется значительно более вероятный переход $n'd\,{}^2D \rightarrow np\,{}^2P$. Следовательно, этот уровень расширен и естественная ширина линии ${}^2S\,{}^2D$ не является аномально малой.

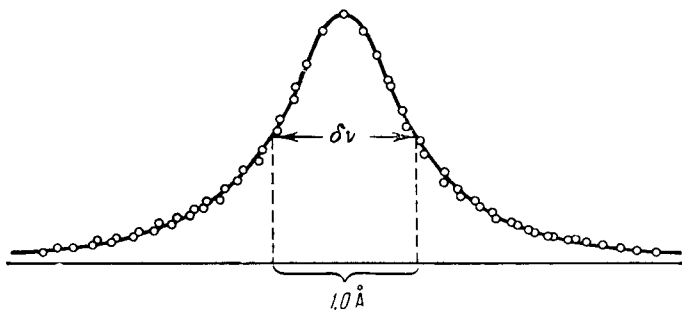


Рис. 261. Аномально большая естественная ширина линии Cu I, 4539 Å

Аномально большой естественной шириной обладают линии, с верхнего уровня которых происходит процесс автоионизации (§ 38). Наличие автоионизации означает, что имеется большая вероятность распада уровня с переходом электрона в континуум. В результате уровень становится весьма расширенным. Естественная ширина линии может при этом достигать относительно очень больших величин, порядка 1 Å . Такие линии с аномально большой естественной шириной встречаются, например, у меди, для которой происходит процесс автоионизации. На рис. 261 представлен измеренный контур линии меди [4], в основном обусловленный естественным расширением.

§ 84. Допплеровская ширина линий

Как известно, в силу принципа Доплера частота света ν , регистрируемая прибором от движущегося источника, равна

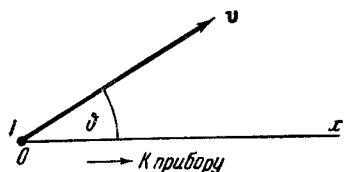
$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v \cos \vartheta}{c} \right), \quad (1)$$

где ν_0 — частота света от неподвижного источника, v — численное значение скорости источника света J относительно прибора, ϑ — угол, который составляет вектор скорости v с направлением от источника к прибору (рис. 262). Если источником колебаний являются атомы или молекулы, совершающие беспорядочное движение, то направления скоростей v распределены в пространстве изотропно, и зависимость ν от ϑ по соотношению (1) ведет к симметричному расширению спектральной линии. При этом надо считать, что длина свободного пути частиц много больше длины волны излучаемого света. Такое расширение носит название *доплеровского расширения*.

Совмещая направление оси Ox с направлением от источника J к прибору, перепишем формулу (1) в виде

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right). \quad (1a)$$

Рассмотрим беспорядочное тепловое движение атомов или молекул. В этом случае скорости распределены по закону Максвелла, в силу которого вероятность того, что составляющая скорости v_x лежит в интервале между v_x и $v_x + dv_x$, равна



$$d\mathcal{P} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta v_x^2} dv_x, \quad (2)$$

где

$$\beta = \frac{\mu}{2RT}.$$

Рис. 262. Относительное направление скорости частицы J .

Здесь μ — молекулярный (атомный) вес излучающей частицы, R — газовая постоянная, T — температура в абсолютной шкале.

Из формулы (1a) имеем

$$v_x = \frac{c}{v_0} (v - v_0),$$

откуда, дифференцируя, получаем

$$dv_x = \frac{c}{v_0} dv.$$

Подставляя найденные значения v_x и dv_x в (2), получим

$$d\mathcal{P} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta c^2 \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right)^2} \frac{c}{v_0} dv. \quad (3)$$

Очевидно, интенсивность излучения $I_\nu d\nu$, приходящегося на интервал частот ν , $\nu + d\nu$, пропорциональна числу частиц с такой составляющей скорости v_x , что излучаемая ими частота ν приходится как раз на тот же интервал частот. Но число этих частиц пропорционально вероятности $d\mathcal{P}$, выражаемой формулой (3). Следовательно, распределение интенсивности линии, расширенной в силу принципа Допплера, определится выражением

$$I_\nu = I_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2}. \quad (4)$$

Ордината максимума контура, определяемого формулой (4), равна $I_{\nu_{\max}} = I_0$. Ширину линии получим, найдя значения ν , при которых $I_\nu = \frac{1}{2} I_{\nu_{\max}}$; они являются корнями трансцендентного уравнения

$$\frac{1}{2} = e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2}.$$

Логарифмируя это выражение, имеем

$$\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 = \ln 2,$$

откуда

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\nu_0 \sqrt{\ln 2}}{c \sqrt{\beta}}.$$

Следовательно, ширина доплеровского контура равна

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0 \sqrt{1\pi^2}}{c \sqrt{\beta}} = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{21\pi^2 \cdot RT}{\mu}}. \quad (5)$$

Переходя к шкале длин волн, получим

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{21\pi^2 \cdot RT}{\mu}}. \quad (6)$$

Из формулы (6), которая уже приводилась нами в § 70 (см. также рис. 214), видно, что доплеровская ширина линии $\Delta\lambda_D \sim \sqrt{\frac{T}{\mu}}$. Подставляя в (6) вместо R и c их численные значения, получим

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ см}, \quad (6a)$$

если длина волны λ выражена в *см*.

В качестве примера в табл. 105 приведены значения $\Delta\lambda_D$, вычисленные по формуле (6a)*.

Таблица 105

Значения доплеровской ширины линий $\Delta\lambda_D$
для различных элементов при разных температурах

Элемент	μ	$\lambda, \text{Å}$	$\Delta\lambda_D$ (в Å) при T (в °K)		
			100	300	1000
H	1,008	6563	0,047	0,081	0,149
H	1,008	4861	0,035	0,061	0,111
He	4	5876	0,021	0,036	0,066
Ne	20	5852	0,0094	0,016	0,030
Ar	40	4266	0,0049	0,0085	0,015
Kr	84	5570	0,0044	0,0076	0,014
Hg	200	5461	0,0028	0,0045	0,0088

Как видно из таблицы, даже при невысокой температуре (300° K) и для элемента со средним атомным весом (Ne, $\mu = 20$) доплеровская ширина на два порядка больше естественной ширины.

Однако существенно отметить, что доплеровский и естественный контуры спектральных линий значительно различаются по своей форме. На рис. 263 сопоставлены доплеровский и естественный контуры линий при одинаковых ширинах ($\Delta\nu_D = \Delta\nu_N$) и одинаковых интегральных интенсивностях

$\int_0^{\infty} I_\nu d\nu$. Спад интенсивностей на крыльях у естественного контура происходит гораздо медленнее, чем у доплеровского. Это различие особенно проявляется при наблюдении линий поглощения (см. § 89).

Явление Допплера и естественное затухание — независимые друг от друга причины расширения спектральных линий. Поэтому реальный контур линий возникает в результате одновременного действия обоих этих факторов. Можно

*) Непосредственное наблюдение доплеровского контура большинства линий, приведенных в этой таблице, затруднительно из-за наличия у них тонкой или сверхтонкой (см. § 90) структуры.

считать, что каждый бесконечно узкий участок естественного контура линии расширяется за счет явления Допплера или что, наоборот, каждый бесконечно узкий участок доплеровского контура расширяется за счет естественного затухания.

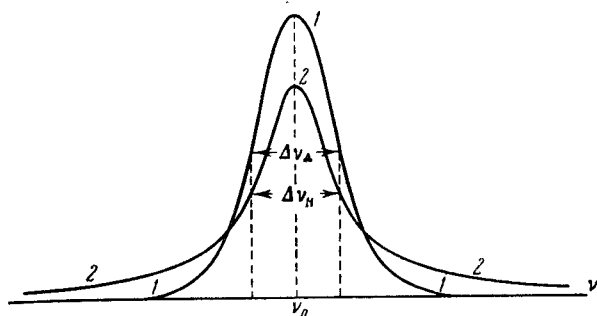


Рис. 263. Сравнение доплеровского (1) и естественного (2) контуров спектральной линии.

тура, расширенных за счет доплеровского эффекта. Доля, вносимая в участок контура с абсциссой ν от доплеровского контура, центр которого совпадает с частотой ν' , пропорциональна величине

$$I_{\nu'} d\nu' = \frac{e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu'}{\nu'}\right)^2}}{4\pi^2 (\nu_{ki} - \nu')^2 + \left(\frac{\gamma_{ki}}{2}\right)^2} d\nu'. \quad (7)$$

Общая же интенсивность, приходящаяся на частоту ν , выразится интегралом от $I_{\nu'} d\nu'$, распространенным на все частоты ν' :

$$I_{\nu} = C \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\nu'} d\nu', \quad (8)$$

где C — коэффициент пропорциональности.

Упростим это выражение, введя ряд соответствующих обозначений. По формуле (12) § 83 $\gamma_{ki} = 2\pi \Delta\nu_n$, а по формуле (5) настоящего параграфа

$$\beta c^2 = \frac{4\nu'^2 \ln 2}{\Delta\nu_D^2}.$$

Кроме того, положим $\nu' - \nu = \xi$. Воспользовавшись этими обозначениями, перепишем выражение (7) в виде:

$$I_{\nu'} d\nu' = \frac{1}{\pi^2 \Delta\nu_n^2} \cdot \frac{e^{-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \xi\right)^2}}{1 + \left[\frac{2}{\Delta\nu_n} (\nu_{ki} - \nu - \xi)\right]^2} d\xi.$$

Отсюда по формуле (8) для ординаты I_{ν} суммарного контура, приходящейся на частоту ν , получим

$$I_{\nu} = \frac{C}{\pi^2 \Delta\nu_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \xi\right)^2}}{1 + \left[\frac{2}{\Delta\nu_n} (\nu_{ki} - \nu - \xi)\right]^2} d\xi. \quad (9)$$

Рассмотрим интенсивность $I_{\nu} d\nu$, приходящуюся на бесконечно узкий интервал частот $\nu, \nu + d\nu$ естественного контура (рис. 264). При одновременном действии затухания и явления Допплера это значение интенсивности заменится суммой интенсивностей от всех участков естественного контура

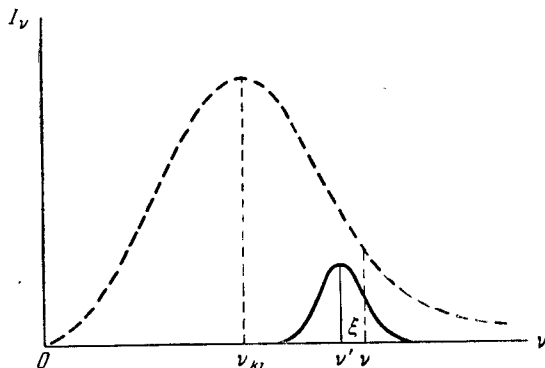


Рис. 264. К учету одновременного влияния доплеровского и естественного расширения линии.

Введем еще обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta\nu_H}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} &= a, \\ \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu_{kl} - \nu)}{\Delta\nu_D} &= \omega, \\ \frac{2\sqrt{\ln 2}\xi}{\Delta\nu_D} &= y. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Тогда выражение (9) принимает вид

$$I_\nu = C' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2}. \quad (11)$$

Коэффициент C' определяется из условия, что интегральная интенсивность линии имеет заданное значение $I = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\nu d\nu$. Это ведет к выражению

$$I_\nu = I_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2}, \quad (11a)$$

где I_0 — интенсивность в максимуме при $a = 0$.

Выражение (11), впервые выведенное Фойтхом [5], определяет смешанный контур линии. Для каждого данного a оно дает I_ν как функцию ν . Величина a по (10) определяется через отношение ширины естественного и доплеровского контуров. Поскольку для обычных температур доплеровский контур много шире естественного, a представляет собой малую величину порядка $10^{-2} - 10^{-3}$.

Для построения смешанного контура при данном a следует взять стоящий в формуле (11a) интеграл

$$H(a, \omega) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2}.$$

Этот интеграл не берется в конечном виде, поэтому его приходится вычислять приближенными методами по отдельным точкам [6]. В приложении приведена табл. X для вычисления значений интеграла $H_i(a, \omega)$ (по Гаррису).

На рис. 265 изображен в логарифмической шкале смешанный контур для случая $a = 3,0 \cdot 10^{-3}$. По шкале абсцисс отложены расстояния от центра контура, выраженные в долях доплеровской ширины $\Delta\lambda_D$. Пунктирные линии 1 и 2 соответственно отражают воздействие только явления Доплера и только естественного затухания. Как видно, в рассматриваемом случае смешанный контур для $\Delta\lambda < 2\Delta\lambda_D$ практически совпадает с доплеровским, а при $\Delta\lambda > 4\Delta\lambda_D$ — с естественным контуром.

Все сказанное до сих пор о доплеровском контуре относилось, как отмечено выше, к случаю теплового беспорядочного движения частиц, когда

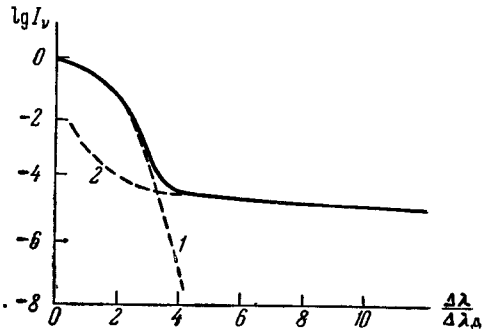


Рис. 265. Смешанный контур спектральной линии.

скорости частиц распределены по закону Максвелла. При этом ширина контура $\Delta\lambda \sim \sqrt{T/\mu}$, и, следовательно, по ширине линии можно определить температуру газа. Очевидно, в условиях, когда нарушается термодинамическое равновесие и движение частиц перестает удовлетворять закону Максвелла, все приведенные выше соотношения теряют смысл. В атмосферах звезд известны, например, интенсивные турбулентные движения, которые могут искажать доплеровский контур линий [7].

В искусственных источниках света с атомными или молекулярными пучками, где скорости частиц распределены в небольшом телесном угле, вид контура зависит от направления наблюдения. При наблюдении перпендикулярно к оси пучка, контур сужен и несколько изменен по форме по сравнению с обычным доплеровским контуром [8]. Таким путем удается получить линии, ширина которых соответствует ширине обычного доплеровского контура при температуре $T \approx 2-3^\circ\text{K}$.

Существенные изменения в доплеровском контуре линий происходят в тех случаях, когда светящиеся атомы приобретают, в силу каких-либо причин, добавочные скорости. Это может, например, иметь место при ударах второго рода, когда от одного атома к другому передается определенное количество движения; если часть энергии возбужденного атома переходит в кинетическую энергию, линия получает добавочное расширение. Наоборот, если при ударе второго рода часть кинетической энергии соударяющихся атомов переходит в энергию возбуждения, линия сужается. Эффект такого рода пытались наблюдать некоторые авторы, но, по-видимому, надежное его существование установлено лишь в работе С. Гагена и Р. Ритшля на линиях неона, возбуждаемых при ударах второго рода с метастабильными атомами гелия [9]. Добавочное расширение должно также получать линии атомов при возбуждении за счет столкновений с другими быстрыми нейтральными атомами и ионами.

В тех случаях, когда светящиеся атомы или ионы имеют направленную скорость, линии будут в силу принципа Допплера сдвинуты. Эти сдвиги наблюдаются при высвечивании атомов и ионов в канальных лучах.

Допплеровский сдвиг и расширение ионных линий в положительном столбе электрического разряда в газах наблюдали С. Э. Фриш и Ю. М. Каган [10]. Положительные ионы в плазме электрического разряда ускоряются электрическим полем по направлению к катоду. Кроме того, они принимают участие в беспорядочном тепловом движении, что вызывает как сдвиг, так и расширение ионных линий. Благодаря возникающей при этом анизотропии в движении ионов, ширина и сдвиг одной и той же ионной линии различны при наблюдении под разными углами к оси разряда. Экспериментально сдвиг и расширение наблюдались на линиях ионизованных инертных газов (Ar II , Kr II , Xe II) с помощью эталона Фабри и Перо. Допплеровский характер сдвига был, во-первых, установлен на основании того факта, что он менял знак с изменением направления электрического поля; во-вторых, в соответствии с доплеровским соотношением
$$\Delta\nu = v_0 \frac{v}{c} \cos \vartheta$$
 сдвиг для разных линий оказался пропорционален их длине волны λ . Съемки спектра под углами 40, 70 и 90° к оси разрядной трубки подтвердили пропорциональность сдвига косинусу угла ϑ .

Определенная экспериментально величина сдвига зависела от условий разряда и рода газа и лежала в пределах $1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Эти значения сдвигов по порядку величины совпадают с вычисленными на основании гипотезы Л. А. Сена о характере движения ионов в плазме электрического

разряда [11]. Согласно этой гипотезе, столкновения ионов с атомами в плазме, как правило, ведут к перезарядке. Ион существует лишь на длине свободного пути и движется при этом ускоренно под влиянием электрического поля E . Эта же гипотеза позволяет в общих чертах объяснить и расширение линий ионов, вызванное их движением в поле плазмы. Сперва предположим, для простоты, что можно пренебречь тепловыми скоростями ионов. Тогда контур линий ионов, для случая наблюдения вдоль направления поля, легко вычисляется. Число частиц, прошедших заданную длину свободного пути l , определяется выражением:

$$dN = \frac{N_0}{l_0} e^{-\frac{l}{l_0}} dl, \quad (12)$$

где l_0 — средняя длина свободного пути. Изменение частоты $\Delta\nu$ за счет движения иона со скоростью v по принципу Доплера равно

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \frac{\nu_0}{c} v, \quad (13)$$

где ν_0 — частота линии, испускаемой неподвижным ионом. Очевидно, интенсивность излучения dI с частотой, лежащей в интервале ν , $\nu + d\nu$, пропорциональна: а) числу ионов, скорость которых, возрастая, проходит через значение, лежащее в интервале v , $v + dv$ (оно равно числу ионов, достигающих к концу свободного пути скорости $v_k \geq v$); б) вероятности $\mathcal{P}(v)$ того, что излучение произошло, когда ион имел скорость в указанном интервале. Пусть \mathcal{P}_0 — вероятность того, что ион излучает в единицу времени, а t — время, за которое он проходит длину свободного пути l . Тогда вероятность излучения за это время равна

$$\mathcal{P}_0 t = \mathcal{P} \frac{v_k}{a},$$

где a — ускорение, приобретаемое ионом под влиянием электрического поля в плазме. Вероятность излучения за время, когда скорость иона лежит в интервале v , $v + dv$, равна

$$\mathcal{P}(v) = \mathcal{P} \frac{v_k}{a} \cdot \frac{dv}{v_k} = \frac{\mathcal{P}}{a} dv.$$

Если обозначить через dN число атомов, достигших к концу свободного пути скорости v_k , то, по сказанному,

$$dI = \mathcal{P}(v) \int_{v_k=v}^{\infty} dN = \frac{\mathcal{P}}{a} dv \int_{v_k=v}^{\infty} dN$$

или, по (12),

$$dI = \frac{\mathcal{P} N_0}{a l_0} dv \int_l^{\infty} e^{-\frac{l}{l_0}} dl = \frac{\mathcal{P} N_0}{a} e^{-\frac{l}{l_0}} dv. \quad (14)$$

Скорость v к концу свободного пути l , очевидно, равна $\sqrt{2al}$. Воспользовавшись этим соотношением, по (14) и (13) получаем

$$dl = \frac{\mathcal{P} c N_0}{a \nu_0} e^{-\frac{c^2}{2al_0} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2} d\nu. \quad (15)$$

Вводя обозначение

$$\frac{1}{2al_0} = b$$

и принимая во внимание, что величина $\frac{\mathcal{F}cN_0}{av_0}$ при данных условиях разряда постоянна, перепишем выражение (15):

$$dI = I_0 e^{-bc^2 \left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)^2} dv. \quad (16)$$

При этом, так как $v \geq 0$, то должно быть также $v \geq v_0$. Это ведет к тому, что контур, определяемый формулой (16), имеет вид половины доплеровского контура (рис. 266) с шириной

$$\Delta v = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{\ln 2}{b}}. \quad (17)$$

При наблюдении поперек оси разрядной трубки контур линий симметричен, что объясняется наличием в разрядной трубке поперечной составляющей напряженности поля E_r , обладающей радиальной симметрией. Благодаря этому существуют ионы, летящие как на наблюдателя, так и от него. В результате получается симметричный контур, совпадающий по виду с обычным доплеровским контуром, но с шириной, вдвое превышающей ту, которая дается формулой (17). Однако этот доплеровский вид контура не указывает на наличие у ионов максвелловского распределения скоростей; происхождение его, как показано, связано с флуктуацией длин свободных путей, распределенных по закону (12).

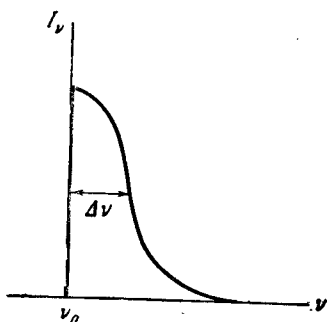


Рис. 266. Контур линии, вызванный флуктуацией длин свободного пробега ионов.

Так как $b \sim \frac{p}{E}$, где p — давление газа, то ширина контура определяется для данного газа величиной $\sqrt{\frac{E}{p}}$. С уменьшением давления ширина контура возрастает.

Для обычной газоразрядной плазмы рассмотренная простая схема движения ионов недостаточна; необходимо наряду с переносным движением

ионов принять во внимание их тепловое движение. Вид контура спектральной линии при учете как теплового, так и переносного движения теоретически разобран в работах В. А. Фока и Ю. М. Кагана и В. И. Переля [12, 13].

При малой роли переносного движения контур близок к обычному доплеровскому контуру с температурой T , характеризующей беспорядочное движение нейтральных атомов газа. При увеличении роли переносного движения контур расширяется и сдвигается. За меру, определяющую относительную роль переносного движения, можно принять величину $x = \frac{\beta}{b}$, где по-прежнему $\beta = \frac{\mu}{2RT}$ и $b = \frac{1}{2av_0}$. Так как ускорение иона $a = \frac{eE}{M}$, где e — заряд иона, а M — его масса, то

$$x = \frac{\beta}{b} = \frac{\mu e}{RM} \cdot \frac{El_0}{T}.$$

Замечая, что $\frac{\mu e}{RM} = \frac{F}{R}$, где F — число Фарадея, получим:

$$x = \frac{F}{R} \cdot \frac{El_0}{T} = 1,17 \cdot 10^4 \frac{El_0}{T};$$

здесь E должно быть выражено в v/cm .

На рис. 267 приведены три контура, первый из которых является доплеровским, а два других соответствуют значениям $\kappa = 3$ и $\kappa = 6$. Как видно, при $\kappa = 3$ контур практически еще остается симметричным, но его ширина несколько увеличена и максимум сдвинут в сторону возрастающих частот (при $E > 0$). При $\kappa = 6$ ширина и сдвиг контура возрастают и становится заметной его асимметрия.

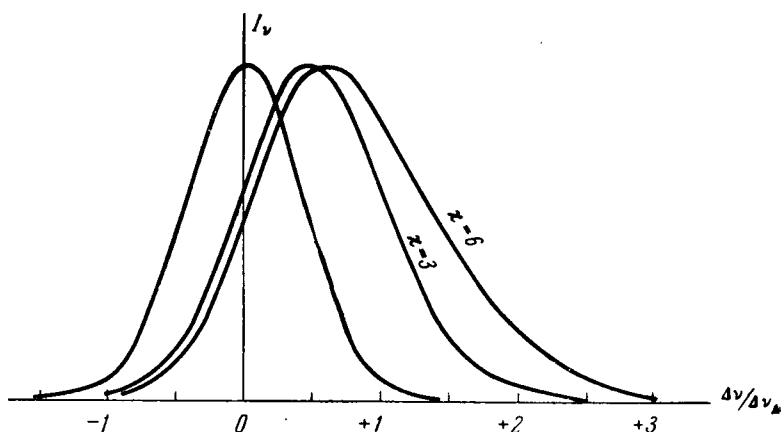


Рис. 267. Контурсы ионных линий, соответствующие различным значениям параметра $\kappa \sim E I_0 / T$.

Опыты показывают, что в цилиндрических трубках велика роль радиальной составляющей электрического поля: линии ионов шире при наблюдении перпендикулярно к оси разряда, чем при наблюдении вдоль оси. При этом обнаруживается различная зависимость „поперечной“ и „продольной“ ширины ионной линии от давления газа в разрядной трубке.

§ 85. Ударная и статистическая теории расширения спектральных линий

Рассмотренные нами в предыдущих параграфах причины расширения спектральных линий не связаны с взаимодействием между атомами. Расширение линий, вызванное взаимодействием между атомами, было впервые разобрано в 1905 г. Лоренцом [14] на основании классической электронной теории. Лоренц пользовался весьма упрощенной схемой взаимодействия, а именно, пренебрегая затуханием колебаний на длине свободного пути, он полагал, что внутриатомный электрон на всей длине свободного пути атома не возмущен никакими силами и совершает гармоническое колебательное движение с частотой ν_0 . В момент столкновения с другим атомом колебания электрона обрываются. Таким образом, рассматривается лишь роль ударов между атомами, почему эта упрощенная теория и называется *ударной теорией*.

В ней излучение каждого отдельного атома рассматривается как отрезок синусоиды, длющийся некоторое время τ_k . Такой оборванной синусоиде соответствует спектральная линия конечной ширины, так как только бесконечно длящаяся синусоиде соответствует бесконечно узкая линия с частотой ν_0 .

Аналитически колебания, представляемые отрезком синусоиды, могут быть записаны в виде:

$$\left. \begin{aligned} f(t) &= a_0 e^{2\pi i (\nu_0 t + \delta)} & \text{при } t_k \leq t \leq t_{k+1}, \\ f(t) &= 0 & \text{при } t < t_k \text{ и } t > t_{k+1}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Для нахождения контура линии, соответствующей колебаниям по условиям (1), надо разложить $f(t)$ в интеграл Фурье:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} a_\nu e^{2\pi i \nu t} d\nu, \quad (2)$$

где

$$a_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2\pi i \nu t} dt.$$

В последнем интеграле пределы интегрирования можно заменить через t_k и t_{k+1} , так как вне этого промежутка, по (1), $f(t) = 0$. Тогда получим

$$a_{\nu k} = \int_{t_k}^{t_{k+1}} a_0 e^{2\pi i [(\nu_0 - \nu)t + \delta]} dt = a_0 \frac{e^{2\pi i (\nu_0 - \nu)t_{k+1}} - e^{2\pi i (\nu_0 - \nu)t_k}}{2\pi i (\nu_0 - \nu)} e^{2\pi i \delta}.$$

Для нахождения квадрата модуля амплитуды $a_{\nu k}^2$ составим выражение $a_{\nu k} a_{\nu k}^*$:

$$a_{\nu k} a_{\nu k}^* = a_0^2 \frac{2 - e^{2\pi i (\nu_0 - \nu)(t_{k+1} - t_k)} - e^{-2\pi i (\nu_0 - \nu)(t_{k+1} - t_k)}}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2}.$$

Переходя к тригонометрическим функциям и обозначая $t_{k+1} - t_k = \tau_k$, получим

$$|a_{\nu k}|^2 = 2a_0^2 \frac{1 - \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) \tau_k}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2}. \quad (3)$$

Различные атомы имеют разные длины свободных пробегов, следовательно, времена τ_k не одинаковы. Для определения среднего значения суммарной интенсивности света, излучаемого многими атомами, необходимо принять во внимание вероятность осуществления данной продолжительности свободного пробега τ_k : чем больше эта вероятность, тем большую долю τ_k вносит в суммарную интенсивность, которая поэтому пропорциональна величине

$$A_\nu^2 = \sum_k a_{\nu k}^2 d\mathcal{P}, \quad (4)$$

где $d\mathcal{P}$ — вероятность того, что τ_k лежит в интервале значений τ , $\tau + d\tau$. Так как τ_k — время свободного пробега, то (ср. (12) § 84)

$$d\mathcal{P} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau, \quad (5)$$

где τ_0 — среднее время свободного пробега.

Подставляя в (4) вместо $a_{\nu k}^2$ и $d\mathcal{P}$ их значения по (3) и (5) и заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$A_\nu^2 = \frac{2a_0^2}{\tau_0} \int_0^\infty e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \frac{1 - \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) \tau}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2} d\tau.$$

Выполняя интегрирование, найдем

$$A_v^2 = 2a_0^2 \frac{1}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}.$$

Отсюда для интенсивности линии I_ν , отнесенной на единичный интервал частот, получим

$$I_\nu = I_0 \frac{\left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}{4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}, \quad (6)$$

где снова I_0 — значение I_ν в максимуме (при $\nu = \nu_0$).

Это выражение совпадает с выражением (11) § 83 для естественного контура линии, если в нем заменить $1/\tau_0$ через $\gamma/2$. Разница заключается в том, что в случае естественного контура величина γ для данной линии есть величина постоянная, в то время как в формуле (6) для лоренцовского контура τ_0 зависит от условий, при которых находится светящийся газ.

Естественный и лоренцовский контуры иногда называют *дисперсионными*, поскольку они содержат в знаменателе член $(\nu_0 - \nu)^2$. Однако такое объединение этих контуров под одним названием носит формальный характер, так как причины расширения в обоих случаях различны.

Ширина спектральной линии для лоренцовского контура выразится как (ср. § 83):

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{\pi\tau_0}. \quad (7)$$

Преобразуем это выражение, исходя из того, что на основании кинетической теории газов

$$\tau_0 = \frac{l_0}{\bar{v}},$$

где

$$l_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N_0 \sigma^2}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}.$$

Здесь $\pi\sigma^2$ — эффективное сечение атома, N_0 — число атомов в единице объема. Отсюда, воспользовавшись формулой (7), получим

$$\Delta\nu_L = 4\sigma^2 N_0 \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}. \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что лоренцовская ширина линии $\Delta\nu_L$ пропорциональна концентрации атомов N_0 ; при постоянном N_0 она, как и в случае доплеровской ширины, пропорциональна $\sqrt{\frac{T}{\mu}}$.

Концентрацию атомов N_0 можно выразить через давление газа p и его температуру T в силу соотношения

$$N_0 = \frac{N_A p}{RT},$$

где N_A — число Авогадро. Подставляя это значение N_0 в (8), получим

$$\Delta\nu_L = \frac{4\sigma^2 N_A p}{\sqrt{\pi\mu} RT} \approx 1,49 \cdot 10^{20} \frac{p\sigma^2}{\sqrt{\mu} T}; \quad (8a)$$

здесь p берется в барах, σ^2 — в $см^2$ и ν — в $сек^{-1}$. В шкале длин волн

$$\Delta\lambda_L = \frac{4\sigma^2 N_A p \lambda^2}{c \sqrt{\pi\mu} RT} \approx 5 \cdot 10^9 \frac{p\sigma^2}{\sqrt{\mu} T} \lambda^2, \quad (8б)$$

где λ — в *см.* Из формул (8а) и (8б) видно, что при постоянной температуре T ширина линии прямо пропорциональна давлению газа p и в шкале длин волн пропорциональна квадрату длины волны. Отметим, что в этой шкале естественная ширина не зависит от длины волны, а доплеровская ширина пропорциональна длине волны в первой степени. Из приведенных соотношений следует, что в области очень коротких длин волн (область рентгеновых лучей и граничащая с ними) основную роль играет естественная ширина линий.

На опыте часто наблюдается расширение линий под влиянием постороннего газа, имеющее место в случае, когда атомы данного сорта A подмешаны в относительно небольшом количестве к газу, состоящему из атомов другого сорта B . Тогда соударениями атомов A между собой можно пренебречь, а принимать во внимание лишь соударения между атомами A и B . Под $\pi\sigma^2$ при этом надо подразумевать эффективное сечение столкновений атомов A и B , а среднюю скорость относительного движения \bar{v} выражать формулой

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B} \right)}.$$

Среднее время свободного пробега при этом запишется в виде

$$\tau_0 = \frac{1}{\pi \bar{v} N_0 \sigma^2},$$

и для ширины линии получим

$$\Delta\nu_L = \frac{2\sigma^2 N_A p \sqrt{2 \left(\frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B} \right)}}{\sqrt{\pi R T}}. \quad (8в)$$

Очевидно, при $\mu_A = \mu_B$ формула (8в) переходит в формулу (8).

Из кинетической теории газов, как известно, следует, что эффективный диаметр атомов σ представляет собой величину порядка 10^{-8} *см.* Примем $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$ *см.* Тогда по формуле (8) для $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\mu = 30$ и $T = 1000^\circ \text{ К}$, при давлении $p = 1 \text{ атм}$ получается $\Delta\lambda_L = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$; для $p = 10^{-3} \text{ атм}$ ($\approx 0,8$ мм рт. ст.) $\Delta\lambda_L = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. Отсюда видно, что для средней части спектра при давлении порядка 1 атм и $T = 1000^\circ \text{ К}$ лоренцовская ширина (если приравнять σ его газокинетическому значению) одного порядка с доплеровской и значительно больше естественной. При очень низких давлениях лоренцовская ширина меньше как естественной, так и доплеровской (при не очень низкой температуре). В действительности, эффективные диаметры σ , вычисленные по формуле (8б) по измеренной ширине линий $\Delta\lambda_L$, оказываются приблизительно на порядок больше газокинетических диаметров σ .

Поскольку причины лоренцовского, естественного и доплеровского расширения независимы, эти три типа расширения должны проявляться одновременно. Лоренцовский и естественный контуры, как мы видели, выражаются одной и той же формулой, поэтому и их суммарный контур описывается такой же формулой:

$$I_\nu = I_0 \frac{\left(\frac{\gamma_k + \gamma_i + \gamma_{ст}}{2} \right)^2}{4\pi^2 (\nu_{ki} - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma_k + \gamma_i + \gamma_{ст}}{2} \right)^2}, \quad (9)$$

где γ_k определяется продолжительностью жизни верхнего уровня, соответствующего данной линии, γ_i — продолжительностью жизни нижнего уровня,

а $\gamma_{ст}$ обусловлен уменьшением продолжительностей жизни уровней за счет соударения атомов между собой: $\gamma_{ст} = \frac{2}{\tau_0}$.

Суммарный контур, учитывающий и влияние доплеровского расширения, выразится формулой (11) § 84, в которой надо положить

$$a = \frac{\gamma_k + \gamma_l + \gamma_{ст}}{2\pi \Delta\nu_D} \sqrt{1\pi 2}.$$

С квантовомеханической точки зрения обрыв излучения, как это принимается в теории Лоренца, возможен лишь при ударах второго рода. Вообще говоря, процесс соударения между частицами сводится к их взаимодействию с силами, убывающими с расстоянием по тому или иному закону (см. стр. 498).

В 1924 г. Ленц [15] впервые рассмотрел изменение фазы колебаний, вызванное столкновением. В том случае, если это изменение достаточно велико и происходит достаточно быстро, оно играет такую же роль, как полный

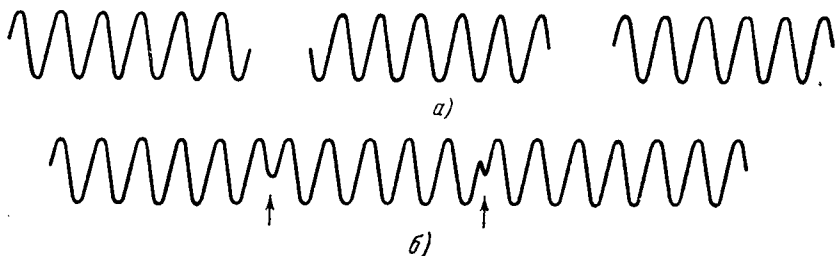


Рис. 268. Излучение: а) в виде отрезков синусоиды, б) в виде синусоиды с изменениями фазы.

обрыв излучения в теории Лоренца. Таким образом, принимается, что излучение состоит не из отрезков отдельных синусоид (рис. 268а), а из синусоидального колебания, которое лишь время от времени испытывает изменения фазы (см. места, отмеченные стрелками на рис. 268б). Отдельные участки регулярных колебаний должны при этом рассматриваться как независимые друг от друга (некогерентные между собой).

Рассмотрим излучающую частицу А, которая возмущается пролетающей мимо нее частицей В. Изменение частоты излучения $\Delta\nu$ частицы А под влиянием возмущения запишется в виде

$$\Delta\nu = \frac{C_n}{r^n},$$

где r — расстояние между частицами, а постоянная C_n и показатель степени n зависят от типа взаимодействия и должны быть вычислены квантовомеханически. Полное изменение фазы за все время взаимодействия между частицами равно

$$\eta = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\nu dt.$$

Введем в рассмотрение параметр столкновения ρ , т. е. наименьшее расстояние между частицей А и траекторией частицы В; эту траекторию будем

считать прямолинейной (рис. 269). Тогда $r^2 = \rho^2 + v^2 t^2$, где v — относительная скорость движения частицы B . Выбрав в качестве переменной интегрирования угол φ , получим

$$\eta = \frac{C_n}{v\rho^{n-1}} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^{n-2} \varphi d\varphi = \frac{\sqrt{\pi} C_n}{v\rho^{n-1}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}. \quad (10)$$

Таким образом, в зависимости от параметра столкновения ρ и от скорости v изменение фазы получается разным. По Вейскопфу [16–18], за столкновения надо принимать те случаи, когда $\eta \geq \eta_0$, где $\eta_0 \approx 1$. Такое изменение фазы происходит при $\rho \leq \rho_0$, значение которого по (10) получается равным

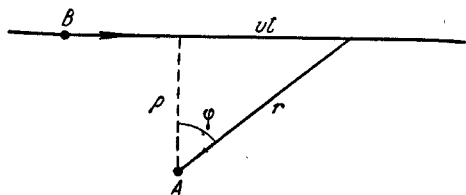


Рис. 269. Относительное положение сталкивающихся частиц.

$$\rho_0 = \left(\frac{C_n \alpha_n}{v \eta_0} \right)^{\frac{1}{n-1}}; \quad (11)$$

здесь

$$\alpha_n = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}.$$

Величина ρ_0 , заменяющая эффективный диаметр атомов в теории Лоренца, носит название *радиуса Вейскопфа*. Вид контура линии по-прежнему выражается формулой (6).

Существенно отметить, что в теории Ленца — Вейскопфа расширение линии вызвано распадом излучения в результате ударов на ряд некогерентных между собой отрезков (см. рис. 268б). Изменение частоты излучения $\Delta\nu$ не играет роли, так как время соударения $\tau_{ст}$ считается малым по сравнению со временем всего свободного пробега τ_0 . Аналогично теории Лоренца излучение на длине свободного пробега рассматривается как невозмущенное. Таким образом, причина расширения линий и в теории Лоренца и в теории Ленца — Вейскопфа одна и та же.

Изменение частоты можно, очевидно, не учитывать, во-первых, тогда, когда силы взаимодействия быстро убывают с расстоянием ($n = 4$ или $n = 6$), и, во-вторых, в случае настолько малых давлений, при которых средняя длина свободного пробега $l_0 \gg \rho_0$, где ρ_0 — радиус Вейскопфа. Для сравнительно медленно меняющихся с расстоянием сил ($n = 2$) и не слишком малых давлений предпосылки ударной теории (см. стр. 500) не выполняются.

По теории Лоренца и Ленца — Вейскопфа ширина линии $\Delta\lambda_L$ пропорциональна давлению газа. Этот вывод хорошо оправдывается на опыте в довольно широком интервале давлений при расширении линий посторонним газом. На рис. 270 приведено изменение ширины линии ртути в зависимости от давления p посторонних газов. Как видно, точки хорошо ложатся на прямые. Однако эксперимент дает еще один эффект, не объясняемый приведенными теориями: линия не только расширяется, но и сдвигается (рис. 271); сдвиг растет линейно с увеличением давления газа. В ряде случаев наблюдается асимметрия контура линии. Возможные причины сдвига линий будут рассмотрены ниже.

Совсем иной механизм расширения спектральных линий рассматривали Хольцмарк, Маргенау и ряд других авторов [19–22]. Теория Хольцмарка, в известном смысле, прямо противоположна теории Лоренца: учитывается влияние на данную частицу большого числа других частиц на всей длине свободного пути. Очевидно, совокупность частиц, образующих газ, вызывает

в каждой данной точке некоторое усредненное электрическое поле \bar{E} , под влиянием которого имеет место эффект Штарка. Поскольку поле \bar{E} различно в разных точках и, кроме того, может меняться во времени, линия обнаруживает не расщепление на отдельные компоненты, а расширение.

На возможность расширения спектральных линий благодаря воздействию электрического поля соседних атомов и молекул впервые указал еще Штарк. При своих первых наблюдениях он заметил, что линии диффузной серии щелочных металлов $2P\ 2D$, легко расширяющиеся, обнаруживают и значительное расщепление во внешнем электрическом поле, в то время как линии резкой серии $2P\ 2S$ расщепляются незначительно. Более высокие члены серий расширяются сильнее, что соответствует более широкому расщеплению во внешнем электрическом поле уровней с большими главными квантовыми числами. Так же можно установить связь между симметрией расширения линий и симметрией расщепления при эффекте Штарка. Например, водородные линии бальмеровской серии, обнаруживающие симметричный эффект Штарка, симметрично расширяются;

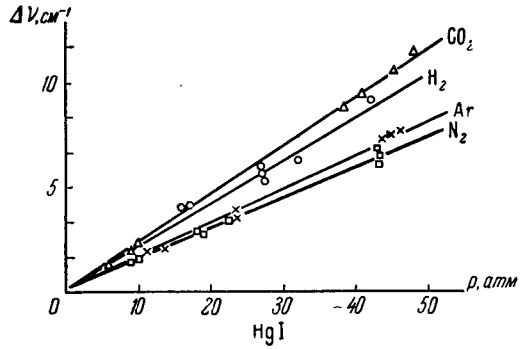


Рис. 270. Расширение линии Hg I, $\lambda 2537 \text{ \AA}$, в зависимости от давления постороннего газа.

расширяются; линия гелия, $\lambda 4472 \text{ \AA}$, обнаруживая несимметричный эффект Штарка, расширяется также несимметрично.

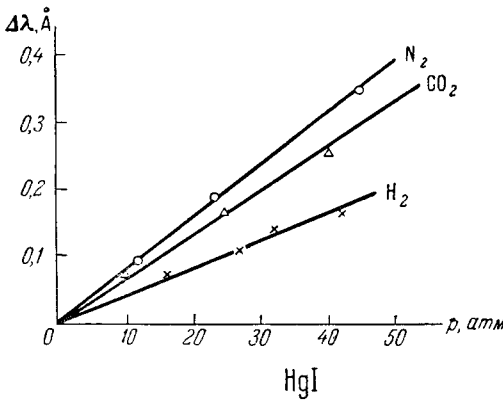


Рис. 271. Сдвиг линии Hg I, $\lambda 2537 \text{ \AA}$, в зависимости от давления посторонних газов.

каждую данную частоту ν , пропорциональна вероятности $\mathcal{P}(E)$ осуществления такой напряженности поля E , которая поведет к возникновению частоты ν . Таким образом,

$$I_\nu = \int_0^\infty f(E, \nu) \mathcal{P}(E) dE.$$

Поскольку контур линии рассчитывается статистически через вероятность $\mathcal{P}(E)$, эта теория носит название *статистической теории*.

Хольцмарк вычислил вероятность $\mathcal{P}(E)$ и среднее значение напряженности поля E для трех случаев, когда поле вызвано:

а) точечными зарядами (ионы): $\bar{E} = 2,61 \cdot N_0' e$,

б) диполями: $\bar{E} = 4,54 \cdot N_0 M$,

в) квадрупольями: $\bar{E} = 8,24 \cdot N_0'' Q$,

где N_0 — число частиц в единице объема, M — дипольный момент, Q — квадрупольный момент.

Функция $f(E, \nu)$ должна давать положение всех штарковских компонент данной спектральной линии, в зависимости от напряженности поля. Очевидно, выражение такой функции весьма громоздко, и использовать ее для вычислений практически не представляется возможным. Поэтому Хольцмарк воспользовался довольно грубым приближением. А именно, он предположил, что под влиянием электрического поля линия растягивается в полоску, постоянную по интенсивности; ширина полоски для линейного эффекта Штарка полагается равной расстоянию между крайними компонентами штарковского расщепления. Обозначая ширину этой полоски через $2\nu'$, можно написать

$$2\nu' = C_2 \bar{E},$$

где C_2 — постоянная.

Такое приближение оправдывается тем, что при линейном эффекте Штарка (линии водорода, высокие члены диффузных серий щелочных металлов) компоненты линии расположены густо и равномерно вдоль всей области расщепления (см., например, рис. 206). Пользуясь указанным приближением, можно вычислить ширину линий, для которых получается соответственно при возмущении

а) ионами: $\Delta\nu_{\text{ш}} = 1,25 C_2 \bar{E} = 3,25 C_2 N_0' e$,

б) диполями: $\Delta\nu_{\text{ш}} = C_2 \bar{E} = 4,54 C_2 N_0 M$,

в) квадрупольями: $\Delta\nu_{\text{ш}} = 0,67 C_2 \bar{E} = 5,52 C_2 N_0'' Q$.

Наблюдения дают хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными для линий с большим линейным эффектом Штарка (подробнее см. § 88).

Штарковское расщепление линии L_α водорода теоретически исследовано в ряде работ Шпитцера [23]. Вопрос о расширении водородных линий в газоразрядной плазме при высокой температуре подробно разобран В. И. Каганом [24]. Квадратичный эффект Штарка, ведущий к смещению линий, может объяснить сдвиг линий под влиянием давления. Однако, как мы увидим ниже, существуют и другие причины для сдвига линий. Наконец, отметим, что нарушение правила отбора для квантового числа L в электрическом поле (§ 69) объясняет появление некоторых запрещенных линий в электрических дугах (например, линии Li I, 2P—5P, $\lambda 4148 \text{ \AA}$).

§ 86. Дальнейшее развитие теории расширения и сдвига спектральных линий

Рассмотренные в предыдущем параграфе теории — ударная и статистическая, — как было отмечено, весьма существенно отличаются друг от друга по методам описания явления расширения линий. Первая, отводя основную роль сильным изменениям фазы при кратковременных столкновениях, пользуется методом разложения колебаний в ряд Фурье. Вторая, принимая во внимание возмущения колебаний атома за все время движения, статистически учитывает долю интенсивности, приходящейся на каждую данную частоту ν . Однако *физическая природа явления в обоих случаях одна и*

та же: возмущение атомов окружающими частицами. Каждая из теорий приспособлена лишь к описанию различных предельных случаев этих возмущений.

В общем виде возмущение, которое испытывает данный атом под влиянием всех других атомов, ведет к изменению со временем как амплитуды, так и частоты его колебаний. Поэтому возмущенное колебание запишется с помощью функции вида

$$f(t) = a(t) e^{2\pi i \nu_0 t + i \eta(t)}, \quad (1)$$

где

$$\eta(t) = 2\pi \int \Delta \cdot dt$$

представляет собой изменение частоты за время t . Иначе $\eta(t)$ можно рассматривать как значение фазы колебаний для данного момента времени t .

Распределение интенсивности в спектральной линии I_ν , возникающее в результате возмущения колебаний, может быть найдено путем разложения функции (1) в интегралы Фурье. В указанном общем виде задача не разрешима. Характер взаимодействия частиц зависит от их природы и состояния и должен рассматриваться методами квантовой механики. Для разных частиц, находящихся в разных состояниях, результат получится разный. Очевидно, можно лишь ставить задачу о вычислении контура и ширины данной линии, как можно, например, говорить о расчете функции возбуждения данного энергетического уровня атома. В таком направлении расчеты велись в редких случаях; в основном они сводились к рассмотрению определенных приближенных схем, выбор которых иногда определялся не столько физическими предпосылками, сколько возможностью разрешить возникающие математические трудности. Тем не менее был получен ряд результатов, представляющих интерес.

Прежде всего остановимся на работах Линдхольма [25], являющихся продолжением работ Ленца — Вейскопфа. Линдхольм также считает неизменной амплитуду колебаний a и принимает во внимание лишь изменения при соударениях фазы η . Но в то время как по Вейскопфу учитывались лишь изменения фаз $\eta \geq \eta_0 = 1$, Линдхольм не вводит никаких ограничений на величину этих изменений. Другими словами, учитываются все пролеты атомов по отношению друг к другу — и близкие и дальние. Тогда расчет приводит к следующему распределению интенсивности в линии:

$$I_\nu = I_0 \frac{(N_0 v \sigma_r)^2}{[2\pi(\nu - \nu_0) - N_0 v \sigma_i]^2 + (N_0 v \sigma_r)^2}, \quad (2)$$

где N_0 — число частиц в единице объема и v — их относительная скорость.

Как видно из формулы (2), получается контур, совпадающий по форме с лоренцовским, но сдвинутый относительно первоначальной частоты ν_0 на величину $\delta\nu = \frac{1}{2\pi} N_0 v \sigma_i$. Ширина контура равна $\Delta\nu = \frac{1}{\pi} N_0 v \sigma_r$. В формулу (2) входят два „эффективных сечения“ σ_r и σ_i ; они вычисляются через фазу η , которая рассматривается как функция параметра столкновения ρ :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= 2\pi \int_0^\infty [1 - \cos \eta(\rho)] \rho d\rho, \\ \sigma_i &= 2\pi \int_0^\infty \sin \eta(\rho) \rho d\rho. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Сечение σ_r определяет ширину линии, а σ_l — ее сдвиг. Для расстояний, лежащих в интервале от 0 до ρ_0 , где ρ_0 — радиус Вейскопфа, интеграл в первой из формул (3) приблизительно равен $\pi\rho_0^2$, а во второй — нулю. Это означает, что пролет частиц внутри радиуса Вейскопфа ρ_0 дает уширение линии $\sim 2\pi\rho_0^2 N_0 v$; при этом сдвиг отсутствует. При $\rho > \rho_0$ изменение фазы $\eta(\rho)$ незначительно и мало влияет на расширение линий, но вносит основной вклад в величину их сдвигов. Эти малые изменения фазы вовсе не учитывались в теории Ленца — Вейскопфа, почему она и не объясняла сдвига линий.

Взаимодействие частиц можно характеризовать их взаимной потенциальной энергией, рассматриваемой как функция расстояния r между частицами:

$$\Delta W = - \frac{hC_n}{r^n}. \quad (4)$$

Различные значения n соответствуют различным типам взаимодействий. В случае, если возмущение вызывается свободными электронами и ионами и возмущаемая частица обнаруживает линейный эффект Штарка, $n=2$; для квадратичного эффекта Штарка $n=4$; в случае взаимодействий между нейтральными частицами с силами Ван-дер-Ваальса $n=6$. При $n=2$ контур линии симметричен и не смещен по отношению к ее первоначальному положению. При $n=4$ и $n=6$ происходит сдвиг линии. Значения ширины линий $\Delta\nu$ и их сдвигов $\delta\nu$ для всех трех случаев приведены ниже: *)

n	$\Delta\nu$	$\delta\nu$
2	$\pi^2 C_2^2 \frac{N_0}{v}$	0
4	$1,82 C_4^2 v^{1/4} N_0$	$1,56 C_4^{2/5} v^{3/5} N_0$
6	$1,30 C_6^{2/5} v^{3/5} N$	$0,47 C_6^{2/5} v^{3/5} N_0$

При $n=4$ и $n=6$ зависимости ширин линии от скорости соударяющихся частиц v несущественно отличаются друг от друга: $\Delta\nu_4 \approx v^{1/4}$; $\Delta\nu_6 \sim v^{3/5}$. Совсем иная зависимость получается при линейном эффекте Штарка; в этом случае ширина линии обратно пропорциональна скорости: $\Delta\nu_2 \sim \frac{1}{v}$.

Постоянная C_n в формуле (4) определяется при $n=2$ и $n=4$ по экспериментально наблюдаемому эффекту Штарка, соответственно линейному или квадратичному. Для ван-дер-ваальсовских сил при $n=6$, если возмущаемый атом имеет один валентный электрон, характеризуемый квантовыми числами n и l , приближенно

$$C_6 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 a_0}{h} \alpha \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$

где a_0 — радиус первой круговой орбиты в атоме водорода, α — поляризуемость возмущающего атома.

При $n=4$ и $n=6$ ширина и сдвиг линий для каждого из этих случаев одинаково зависят от C_n , v и N_0 , поэтому их отношение $\Delta\nu/\delta\nu$ постоянно и соответственно равно

$$\begin{aligned} \text{при } n=4 \quad \Delta\nu/\delta\nu &= 1,16, \\ \text{при } n=6 \quad \Delta\nu/\delta\nu &= 2,8. \end{aligned}$$

*) В разных работах приводятся несколько различные значения численных множителей, входящих в выражения для $\Delta\nu$ и $\delta\nu$. Мы пользуемся значениями, приведенными в статье И. И. Собельмана [18], поделив их на 2π , так как в этой статье формулы даны для циклической частоты ω .

Таким образом, для линий с квадратичным эффектом Штарка должен наблюдаться значительный сдвиг, приблизительно равный самому расширению линии; для линий, расширенных возмущающим действием ван-дер-ваальсовских сил, сдвиг меньше. И ширина и сдвиг линии во всех случаях растут линейно с концентрацией атомов N_0 , т. е. с давлением (при постоянной температуре). Как мы указывали в предыдущем параграфе, это подтверждается опытами. Сдвиг, вообще говоря, может происходить в разные стороны, поскольку константы C_n могут отличаться по знаку для различных частиц; в большинстве случаев он происходит в красную сторону.

Вернемся теперь к статистической теории, применимой при квазистационарном рассмотрении процесса взаимодействия частиц. Тогда интенсивность $I_\nu d\nu$, приходящаяся на интервал частот ν , $\nu + d\nu$, пропорциональна вероятности осуществления того возмущения, при котором атом излучает колебания с частотой ν' в этом интервале частот.

Хольцмарк, как уже отмечалось, использовал этот метод для атомов с линейным эффектом Штарка, а Унзольд и Маргенау [26, 27] — для квадратичного эффекта Штарка; при этом они считали, что имеется лишь одна штарковская компонента, смещающаяся на величину

$$\Delta\nu = \alpha \Delta\nu_0,$$

где

$$\Delta\nu_0 = \frac{C_4 \bar{E}^2}{e^2}.$$

Средняя напряженность поля, вызываемого свободными электронами или ионами (см. § 85), $\bar{E} = 2,61e^2 N_0^{1/2}$

Распределение интенсивности в линии I_ν равно

$$I_\nu = \frac{W(\sqrt{\alpha})}{2\sqrt{\alpha}} \cdot \frac{1}{\Delta\nu_0},$$

где $\frac{W(\sqrt{\alpha})}{2\sqrt{\alpha}}$ — функция распределения вероятности. Зависимость ее от α приведена на рис. 272. Для случая, когда возмущение происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса, распределение интенсивности в линии определяется соотношением

$$I_\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu} \right)^{3/2} e^{-\frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu}} \frac{1}{\Delta\nu_0},$$

где

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0, \quad \Delta\nu_0 = C_6 \left(\frac{4}{3} \pi N_0 \right)^2.$$

В указанных статистических методах рассматривалось совокупное действие на каждый данный атом большого числа других возмущающих частиц. Однако статистическая теория может быть применена и таким образом, что в каждый данный момент учитывается лишь взаимодействие с одной ближайшей частицей.

Рассмотрим две частицы, взаимная потенциальная энергия которых выражается формулой (4). Тогда изменение частоты $\nu - \nu_0$ равно

$$\nu - \nu_0 = \frac{C_n}{r^n}. \tag{5}$$

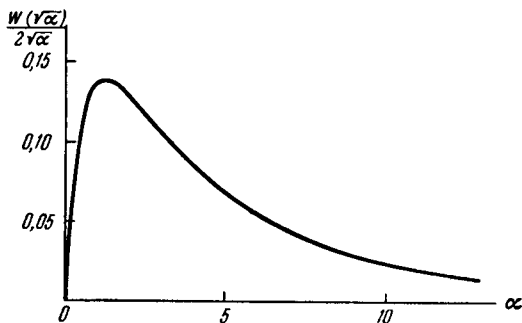


Рис. 272. Функция распределения вероятности $\frac{W(\sqrt{\alpha})}{2\sqrt{\alpha}}$.

Среднее значение этого изменения $\overline{\Delta\nu}$ выразим через среднее расстояние между частицами $\overline{r_n}$

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{C_n}{r^n}. \quad (6)$$

Если N_0 — число частиц в единице объема, то

$$\overline{r} = \left(\frac{3}{4} \pi N_0\right)^{1/3}. \quad (7)$$

Вероятность $d\mathcal{P}$ того, что ближайшая частица находится на расстоянии от данного атома, лежащем в интервале $r, r + dr$, равна

$$d\mathcal{P} = 4\pi r^2 N_0 e^{-\frac{4}{3} \pi r^3 N_0} dr.$$

Отсюда, пользуясь соотношениями (5), (6), (7), получим

$$I_\nu = \frac{4\pi N_0 C_n^{\frac{3}{n}}}{n(\nu - \nu_0)^{\frac{n+3}{n}}} e^{-\left(\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu - \nu_0}\right)^{\frac{3}{n}}}. \quad (8)$$

Наиболее близкие частицы, которым соответствуют наименьшие значения r , дают самые большие изменения частоты $\nu - \nu_0$. Следовательно, им соответствуют точки, лежащие на крыльях линии. Так как при этом справедливо неравенство $\nu - \nu_0 \gg \overline{\Delta\nu}$, то в формуле (8) экспоненциальный множитель можно положить равным единице. Тогда мы получим, что на крыльях линии интенсивность спадает по закону

$$I_\nu \sim \frac{1}{n(\nu - \nu_0)^{\frac{n+3}{n}}}. \quad (9)$$

Из сказанного видно, что крылья линии возникают за счет парных близких столкновений, которые можно описывать статистически, а внутренняя часть контура — за счет более слабых взаимодействий, описываемых с учетом изменения фазы колебаний η , т. е. методами ударной теории. Таким образом, разные части одного и того же контура спектральной линии удобно описывать разными теориями.

Критерий применимости того и другого метода был исследован многими авторами [28–30]. Грубую оценку этой применимости можно провести следующим образом: пролеты, происходящие на расстояниях, больших радиуса Вейскопфа ρ_0 , ведут к образованию центральной части контура; пролеты, при которых частицы сближаются на расстояния, меньшие радиуса Вейскопфа ρ_0 , — к образованию статистического крыла линии. Таким образом, граница между обеими областями контура лежит приблизительно при частоте ν , определяемой равенством (5), в котором r надо положить равным радиусу Вейскопфа ρ_0 :

$$\nu - \nu_0 = \frac{C_n}{\rho_0^n}.$$

Так как величина ρ_0 по формуле (11) § 85 равна (при $\eta_0 = 1$)

$$\rho_0 = \left(\frac{C_n \alpha_n}{\nu}\right)^{\frac{1}{n-1}},$$

то для частоты ν , определяющей границу между областями применимости ударной и статистической теорией, приблизительно получим

$$\nu - \nu_0 \approx \left(\frac{\nu^n}{C_n \alpha_n^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (10)$$

По Шпитцеру, для случая линейного эффекта Штарка формула (10) принимает вид

$$\nu - \nu_0 = \frac{\nu^2}{4\pi^2 C_2}, \quad (10a)$$

а для квадратичного эффекта Штарка

$$\nu - \nu_0 = \left(\frac{\nu^4}{\pi^8 C_4} \right)^{1/3}. \quad (10b)$$

При малых давлениях, когда $\alpha_0 N_0^{1/3} \ll 1$, ударное расширение играет основную роль, и на долю статистического крыла приходится очень малая доля общей интенсивности линии.

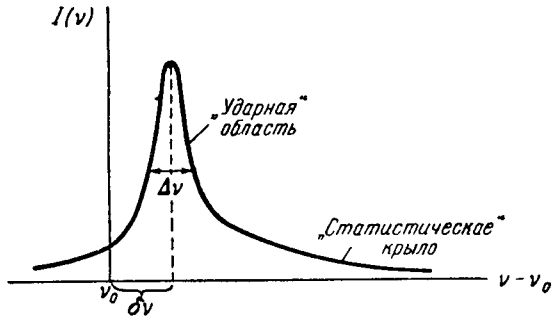


Рис. 273. Контур спектральной линии при наличии „ударной области“ и „статистического крыла“.

На рис. 273 приведен контур спектральной линии, сдвинутой относительно своего невозмущенного положения ν_0 , и расширенной. Отмечены „Ударная область“ и „статистическое крыло“.

§ 87. Квантовая теория ударного расширения спектральных линий. Нестационарная теория

Прежде всего остановимся на следующем вопросе общего характера. Ударная теория во всех ее вариантах рассматривает излучающий атом как осциллятор, колебания которого возмущены внешним воздействием. С квантовомеханической точки зрения внешние причины возмущают энергетические уровни атомов; только в результате возмущения уровней изменяется частота линии, испускаемой при переходе между ними. Как согласовать обе точки зрения? Этот вопрос был впервые решен Вейскопфом [31].

Уравнение Шредингера для атома, движущегося поступательно среди возмущающих частиц, рассматриваемых как неподвижные, имеет вид

$$\Delta \psi_n(\mathbf{r}) + \frac{2M}{\hbar^2} [W - U_n(\mathbf{r})] \psi_n(\mathbf{r}) = 0, \quad (1)$$

где M — масса атома, \mathbf{r} — координата его центра тяжести, $U_n(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия взаимодействия; индекс n означает состояние атома. Предположим, что при больших расстояниях \mathbf{r} потенциальная энергия $U_n(\mathbf{r}) \rightarrow 0$. Кинетическую энергию поступательного движения атома обозначим через W_k .

Пусть $\psi_{en}(q)$ — собственная функция n -го состояния атома, определяемого конфигурацией его электронов; q — совокупность координат электронов относительно центра тяжести атома. Тогда полная собственная функция атома равна произведению $\psi_{en}(q) \cdot \psi_n(\mathbf{r}, W)$, где $\psi_n(\mathbf{r}, W)$ — собственная функция, описывающая поступательное движение.

Интенсивность линии, излучаемой при переходе $n \rightarrow n'$ и одновременном изменении кинетической энергии атома от значения W_k до значения W'_k ,

пропорциональна следующей величине (см. § 76):

$$\left| \int q \psi_{en}^*(q) \cdot \psi_{en}(q) \cdot \psi_{n'}^*(\mathbf{r}, W) \cdot \psi_n(\mathbf{r}, W) d\mathbf{r} dq \right|^2. \quad (2)$$

При переходе, согласно закону сохранения энергии, излучается фотон с энергией

$$h\nu = U_n - U_{n'} + W_\kappa - W'_\kappa = h\nu_p + W_\kappa - W'_\kappa, \quad (3)$$

где частота ν_p определяется равенством: $U_n - U_{n'} = h\nu_p$.

Предположим, что матричный элемент $\int q \psi_{en'}(q) \cdot \psi_{en}^*(q) dq$ имеет то же значение $q_{n, n'}$, которое он имел при отсутствии возмущения, т. е. будем считать, что под влиянием возмущения не изменяется вероятность перехода $A_{n, n'}$. Это равносильно предположению о неизменности амплитуды колебаний осциллятора при классическом рассмотрении задачи. Тогда из выражения (2) получим, что распределение интенсивности в линии I_ν пропорционально величине

$$I_\nu \sim \left| A_{nn'} \int \psi_{n'}^*(\mathbf{r}, W') \cdot \psi_n(\mathbf{r}, W) d\mathbf{r} \right|^2. \quad (4)$$

Если бы энергия возмущения U_n была постоянной, то собственная функция уравнения Шредингера (1) соответствовала бы плоской волне с длиной волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{p}$. Ограничиваясь для простоты одномерным случаем, мы имели бы

$$\psi_n(x, W) = \frac{C}{\sqrt{p}} e^{-\frac{ipx}{h}}, \quad (5)$$

где C — постоянная.

При медленном изменении $U_n(\mathbf{r})$, согласно методу Венцеля — Крамерса — Бриллюэна, вместо (5) для собственной функции можно написать

$$\psi_n(x, W) = \frac{C}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{h} \int_0^x p dx}. \quad (5a)$$

Для количества движения атома p , очевидно, имеют место равенства

$$p = \sqrt{2MW_\kappa} = \sqrt{2M(W - U_n)}$$

и

$$(p - p')v = W_\kappa - W'_\kappa = h\nu - h\nu_p.$$

Воспользовавшись формулой (5a) и принимая во внимание, что $dx = v dt$, перепишем выражение (4) в виде:

$$I_\nu \sim \left| A_{nn'} \int e^{2\pi i(\nu t - \int \nu_p dt)} dt \right|^2.$$

Это последнее выражение эквивалентно выражению для распределения интенсивности в линии I_ν при рассмотрении возмущенных колебаний осциллятора (формула (1) § 86). Таким образом, математическое описание процесса расширения линии оказывается одним и тем же и при классическом и при квантовомеханическом методах.

Приведенные рассуждения, как видно из формулы (3), показывают, что основной причиной расширения спектральных линий с точки зрения квантовой механики является изменение кинетической энергии W_κ поступательного

движения атома. Если возмущение отсутствует, то собственные функции поступательного движения ортогональны, и переход между двумя энергетическими уровнями в атоме не сопровождается изменением кинетической энергии. Если же атом подвергается возмущению, то ортогональность нарушается, и переход с изменением W_k становится возможным. Энергия электронов частично переходит в кинетическую энергию атома, что и ведет к расширению спектральной линии.

Рассмотрение возмущения энергетических уровней атомов позволяет в некоторых случаях дать весьма простое качественное объяснение наблюдаемым особенностям расширения линий. Так, мы указывали, что при больших давлениях линии, как правило, несимметрично расширяются в красную сторону спектра. Пусть кривые

U_n и $U_{n'}$ (рис. 274) изображают потенциальную энергию атома в двух его состояниях n и n' в зависимости от расстояния r до возмущающей частицы. Правые части кривых, параллельные оси абсцисс, соответствуют пренебрежимо малому возмущению. Поэтому переход между этими частями кривых ведет к испусканию линии с первоначальной частотой ν_0 . При уменьшении r , как правило, сильнее подвергается влиянию возбужденное состояние n' ; соответствующая ему потенциальная кривая спадает круче, чем потенциальная кривая невозбужденного состояния n . Поэтому в результате перехода между возмущенными состояниями испускается линия с частотой $\nu < \nu_0$, т. е. смещенная в красную сторону спектра. Большое число таких переходов ведет к расширению линии в красную сторону.

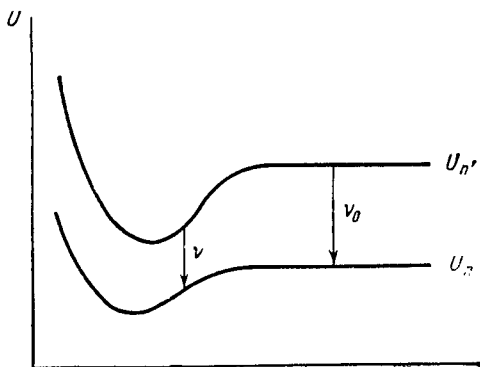


Рис. 274. Изменение потенциальной энергии U_n и $U_{n'}$ в зависимости от расстояния r до возмущающей частицы.

Рассмотрим теперь дальнейшее развитие ударной теории, учитывающее нестационарность процессов столкновений. Как уже отмечалось, и в статистической теории, и в изложенных вариантах ударной теории процесс столкновения рассматривался квазистационарно. Однако, очевидно, при близких столкновениях это условие не будет выполняться. Кроме того, на коротких расстояниях между сталкивающимися атомами поле, создаваемое одним из атомов в месте, где находится второй атом, не может считаться однородным. Оба эти обстоятельства при строгом теоретическом рассмотрении должны учитываться. Попытка такого учета неоднородности поля сделана В. С. Милянчуком [32]. Нестационарность процесса столкновения рассмотрена в работах Л. А. Вайнштейна и И. И. Собельмана [33], которые решают уравнение Шредингера во втором приближении нестационарной теории возмущения. Воздействие возмущающих частиц на рассматриваемый атом описывается зависящим от времени потенциалом $V(t)$. Как и в теории Линдхольма, сдвиг и ширина линии выражаются через два эффективных сечения σ'_r и σ'_i :

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi} N_0 v \sigma'_i, \quad \Delta\nu = \frac{1}{\pi} N_0 v \sigma'_r.$$

где σ'_r и σ'_i выражаются формулами (вместо формул (3) § 86):

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_r &= 2\pi \int_0^{\infty} [1 - e^{-\Gamma(\rho)} \cos \eta(\rho)] \rho \, d\rho, \\ \sigma'_i &= 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\Gamma(\rho)} \sin \eta(\rho) \rho \, d\rho. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Изменение фазы в общем виде получается комплексным. Мнимая часть фазы связана с неупругими столкновениями, учет которых соответствует учету затуханий колебаний осциллятора. Затухание ведет к увеличению ширины линии и уменьшению сдвига по сравнению с их значениями при рассмотрении стационарного процесса.

Расчет эффективных сечений, определяющих ширину и сдвиг линий, проведен Л. А. Вайнштейном и И. И. Собельманом для случая квадратичного эффекта Штарка. При этом для каждого данного энергетического уровня атома надо учитывать его взаимодействие с другими уровнями. С целью упрощения расчет сделан при условии, что основной вклад в сдвиг фазы η дает только один из двух уровней атома, при переходе между которыми излучается спектральная линия. Кроме того, предполагается, что можно ограничиться возмущением рассматриваемого уровня только со стороны одного ближайшего уровня, у которого матричный элемент дипольного момента, соответствующего переходу между возмущаемым и возмущающим уровнями, отличен от нуля. Тогда значения σ'_r и σ'_i выражаются через их значения σ_r

и σ_i , получаемые по стационарной теории (формулы (3) § 86):

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_r &= \sigma_r J'(\beta), \\ \sigma'_i &= \sigma_i J''(\beta), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где параметр β равен

$$\beta = \frac{2C_4^{1/2} (\Delta W)^{3/2}}{\hbar^{3/2} v^2};$$

здесь C_4 — постоянная квадратичного эффекта Штарка, ΔW — разность энергий между

рассматриваемыми возмущающими уровнями, v — относительная скорость атомов. Вид и значения функций $J'(\beta)$ и $J''(\beta)$, в зависимости от β , приведены на рис. 275. При $\beta \gg 1$, как видно, J' и J'' практически равны единице, и для σ'_r и σ'_i получаются те же значения, что в стационарной теории Линдхольма. С уменьшением β функции J' и J'' быстро спадают; при $\beta < 0,5$ ширина линии почти полностью обусловлена неупругими столкновениями.

В газоразрядной плазме расширение и сдвиг линий определяются взаимодействием атома со свободными электронами и ионами (роль соударений с нейтральными атомами при малых давлениях мала). Для ионов поправка на нестационарность в практически интересных случаях отсутствует вследствие их малой скорости. Обозначая через σ_{re} и σ_{ie} сечения, вычисленные для случая возмущения свободными электронами, приближенно получим для

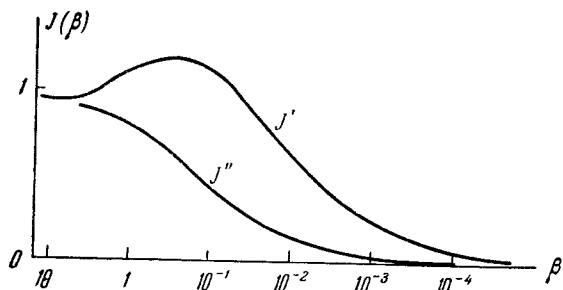


Рис. 275. Вид функций $J'(\beta)$ и $J''(\beta)$.

суммарных сечений при возмущениях, вызванных и электронами и ионами:

$$\begin{aligned} \sigma'_r &= \sigma_{re} \left[J'(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6} \right], \\ \sigma'_i &= \sigma_{ie} \left[J''(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где z — кратность заряда иона, а M — его масса. Если воспользоваться выражениями для σ_{re} и σ_{ie} по Линдхольму, то для ширины и сдвига линии с квадратичным явлением Штарка получится:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_4 &= 1,82 C_4^{2/3} \nu_e^{1/3} N_{0e} \left[J'(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6} \right], \\ \delta\nu_4 &= 1,56 C_4^{2/3} \nu_e^{1/3} N_{0e} \left[J''(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Из формул (9) следует, что отношение ширины линии $\Delta\nu$ к ее сдвигу $\delta\nu$ не является постоянной величиной, как это получалось в теории Линдхольма, а равно

$$\frac{\Delta\nu_4}{\delta\nu_4} = 1,16 \frac{J'(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6}}{J''(\beta) + \left(\frac{2m_0 z^2}{M} \right)^{1/6}}, \quad (10)$$

т. е. зависит от параметра β (см., например, рис. 276). Как видно, отношение $\Delta\nu_4/\delta\nu_4$ совпадает со значением 1,16, вытекающим из теории Линдхольма, лишь в предельных случаях $\beta > 1$ и $\beta < 10^{-4}$. Изложенные результаты получены в приближении ударной теории. Крылья линии при квадратичном эффекте Штарка вызываются в основном возмущениями со стороны ионов.

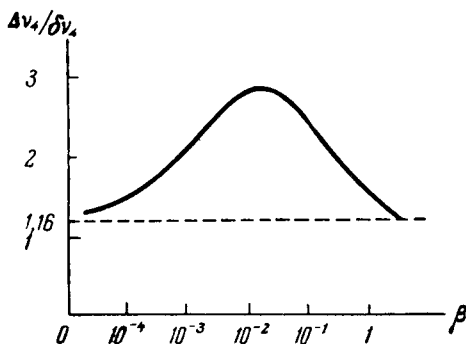


Рис. 276. Зависимость отношения ширины линии к ее сдвигу $\Delta\nu_4/\delta\nu_4$ от параметра β для линий Ag II при расширении, вызванном свободными электронами и ионами Ag^{++} .

Остановимся еще на случае расширения резонансных линий какого-либо элемента под влиянием возмущающего действия атомов того же элемента. Наблюдения показывают, что при повышении давления пара данного элемента его резонансные линии расширяются весьма сильно, при этом, обычно, несимметрично. Этот факт вначале истолковывался как доказательство существования особого, специфического для одинаковых атомов расширения, вызванного дипольным взаимодействием, в результате которого возникают связанные колебания большого числа осцилляторов. Отсюда сама ширина линий получила название *ширины связи*.

Данная точка зрения была подвергнута критике в работах Вейскопфа и А. А. Власова и В. С. Фурсова [34]. Этими авторами было показано, что в случае не очень больших давлений расширение линий при повышении концентрации атомов данного сорта вызвано в основном ударами при сильном сближении. Энергия взаимодействия между одинаковыми частицами полагается равной $\Delta W = -\frac{hC_3}{r^3}$. А. А. Власов и В. С. Фурсов рассматривают резонансный обмен фотонами между двумя взаимодействующими атомами; с классической точки зрения это означает обмен энергиями между взаимодействующими осцилляторами. Поскольку фазы колебаний сталкивающихся

осцилляторов при этом различны, когерентность излучения нарушается. Для ширины линии получается выражение

$$\Delta\nu = \frac{2}{3\pi} \cdot \frac{e^2}{m_0\nu_0} f N_0,$$

где e и m_0 — заряд и масса электрона, N_0 — число атомов в единице объема и f — сила осциллятора, соответствующего рассматриваемой спектральной линии.

При больших давлениях требуется более подробное квантовомеханическое рассмотрение взаимодействия близко расположенных друг от друга атомов.

§ 88. Сравнение теоретических и экспериментальных данных

Экспериментальный материал, относящийся к ширине и контуру спектральных линий, а также их сдвигу, чрезвычайно обширен. Большое число работ относится к расширению линий поглощения под влиянием посторонних газов при больших давлениях, достигающих десятков и сотен атмосфер [35–38]. Как указывалось выше, такие расширения обусловлены особенностями взаимодействия частиц, и поэтому мы не будем на них останавливаться. Рассмотрим в качестве примера лишь результаты нескольких экспериментальных исследований ширины и сдвига линий испускания, связанных с общими теоретическими выводами.

Прежде всего отметим, что наблюдения, проведенные Трумпи [39] и другими авторами, показывают хорошее согласие между теорией Хольцмарка и экспериментальными данными для линий диффузных серий щелочных металлов, которые обнаруживают сильное штарковское расщепление. Как видно из табл. 106, значения среднего поля \bar{E} , вычисленные по экспериментально определенным значениям $\Delta\nu_{\text{шт}}$ различных линий диффузной серии лития, хорошо сходятся между собой.

Таблица 106

Штарковское расширение линий Li I

Длина волны λ , Å	Серийный символ	Расстояние между крайними штарковскими компонентами (в поле $E=38$ кв/см)	Постоянная Штарка C , Å/CGSE	Наблюдаемая ширина линий *) $\Delta\nu_{\text{шт}}$, см ⁻¹	Среднее поле $E = \frac{\Delta\nu_{\text{шт}}}{1,25 C}$, в/см
4603	2P—4D	4,67	0,0369	3,56	23 200
4132	2P—5D	8,54	0,0678	6,95	24 500
3915	2P—6D	13,62	0,1076	10,05	22 500

*) Значения $\Delta\nu_{\text{шт}}$ коррелированы на расширения, вызванные явлением Допплера и приборным контуром.

Недавно Вульф [40] подробно исследовал ширину и сдвиг линий нейтрального и ионизованного гелия (He I и He II), светящегося в кварцевой трубке при импульсном разряде. Возникающую в трубке газоразрядную плазму автор считает равновесной и оценивает ее температуру $T = 30\,000^\circ\text{K}$ и концентрацию свободных электронов $N_{0e} = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (ввиду квазинейтральности плазмы в ней возникает столько же ионов He⁺). Средняя напряженность поля в плазме \bar{E} принимается равной 43 кв/см.

Контур линии He II, $\lambda 4686$ Å, обнаруживающей линейный эффект Штарка хорошо согласуется с вычисленным по теории Хольцмарка [19], как это видно

из рис. 277. Сплошная линия — теоретическая кривая, соответствующая части контура, расположенной в сторону больших длин волн от центра линии; кружки — экспериментальные данные.

Для нейтрального гелия (He I) были исследованы линии, дающие как линейный, так и квадратичный эффекты Штарка. Из линий, обнаруживающих линейный эффект Штарка, контур измерялся в следующих случаях:

Линии	λ , Å
2 ¹ P — 4 ¹ D	4922
2 ¹ P — 5 ¹ D	4358
2 ³ P — 4 ³ D	4472
2 ³ P — 5 ³ D	4026

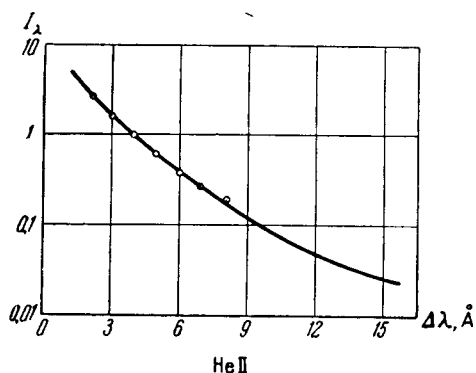


Рис. 277. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для контура линии He II, 4686 Å.

Ширина $\Delta\nu$ при линейном эффекте Штарка, как было указано в § 86, обратно пропорциональна скорости возмущающих частиц: $\Delta\nu \sim \frac{1}{v}$. Так как скорости электронов значительно выше скорости ионов, то в первом приближении для рассматриваемых линий можно пренебречь ролью электронов и учитывать лишь расширение, вызванное возмущающим действием ионов. В условиях, при которых работал Вульф, линии с линейным эффектом Штарка расширены очень сильно — контур охватывает область в несколько десятков ангстрем. Практически весь контур попадает в область применимости статистической теории. На рис. 278 приведены наблюдаемые контуры линий He I; 2¹P — 4¹D, 4922 Å (а) и 2³P — 4³D, 4472 Å (б).

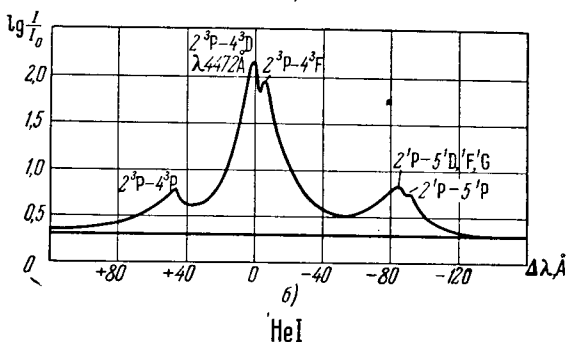
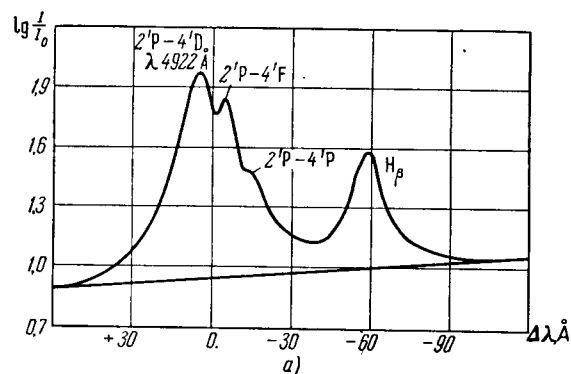


Рис. 278. Наблюдаемые контуры линий He I; 2¹P — 4¹D, 4922 Å (а) и 2³P — 4³D, 4472 Å (б).

Как видно, на контурах гелия выделяются, кроме основного, добавочные максимумы, соответствующие появлению в электрическом поле запрещенных линий гелия и группы совпадающих между собой линий 2¹P — 5¹D, 1F, 1G.

Далее, были исследованы шесть линий He I, длины волн и сериальная принадлежность которых приведены в табл. 107. Эти линии обнаруживают квадратичный эффект Штарка. Их расширение в основном вызвано возмущающим действием электронов, так как ширина линий при этом явлении пропорциональна $\nu^{1/3}$ (см. § 86). К большей части контуров применима ударная теория. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 279.

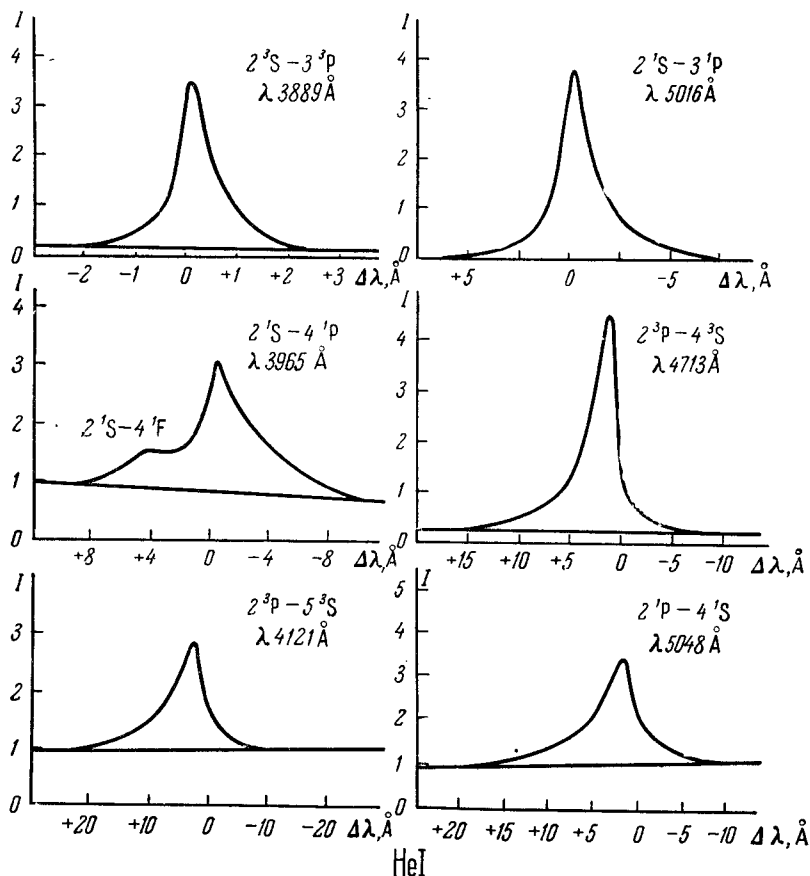


Рис. 279. Наблюдаемые контуры линий He I с квадратичным эффектом Штарка.

Ширина линий значительно меньше, чем для линий с линейным эффектом Штарка. Вблизи линии $\lambda 3965 \text{ \AA}$ появляется запрещенная линия 2^1S-4^1F . Контуры линий, кроме $\lambda 3889 \text{ \AA}$, обнаруживают асимметрию и во всех случаях сдвинуты относительно невозмущенного положения. Как видно из табл. 107, отношения $\Delta\nu/\nu$ меняются в пределах от 2,0 до 2,9 и, следовательно, не совпадают с отношением 1,16, вытекающим из теории Линдхольма.

Значения концентрации электронов в плазме N_e , приведенные в табл. 107, вычислены по ширине линий. Для линий $\lambda 3889, 4713, 4121$ и 5048 \AA величины N_e не сильно отличаются друг от друга и близки к значению $N_e = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, найденному Вульфом по другим оценкам. Концентрации

ионов, вычисленные по ширине линий $\lambda 5016$ и 3965 \AA , оказываются несколько меньшими. Возможно, это обусловлено тем, что для данных линий эффект Штарка не носит чисто квадратичный характер.

Расширение линий натрия и таллия с квадратичным эффектом Штарка в электрической дуге постоянного тока, горячей на воздухе, экспериментально исследовано в работе В. Ф. Китаевой и Н. Н. Соболева [41]. Длины волн и серийные принадлежности линий, изучавшихся в этом эксперименте, приведены в табл. 108.

Расширение линий обусловлено влиянием ионов и свободных электронов, а также соударениями с нейтральными молекулами азота. На него накладывается доплеровское расширение. Взаимодействием между атомами одного сорта (натрий с натрием или таллий с таллием) можно пренебречь ввиду малой концентрации паров исследуемых металлов в пламени дуги.

Таблица 107

Расширение и сдвиг линий He I

Длина волны λ , \AA	Серийный символ	Постоянная Штарка $C_4 \cdot 10^{12}$, $\text{см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}$	$N \cdot 10^{-16}$, см^{-3}
3889	$2^3S - 3^3P$	0,8	2,9	3,6
5016	$2^1S - 3^1P$	3,5	2,8	2,1
3965	$2^1S - 4^1P$	36,5	2,9	0,5
4713	$2^3P - 4^3S$	3,0	2,0	4,2
4121	$2^3P - 5^3S$	18,4	2,2	3,4
5048	$2^1P - 4^1S$	5,5	2,2	3,5

Таблица 108

Расширение линий Na I и Tl I

Элемент	Длина волны λ , \AA	Серийный символ	C_4 , $\text{см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$	$C_6 \cdot 10^{30}$, $\text{см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$
Na I	8194,8	$3^2P_{3/2} - 3^2D_J$	$6,4 \cdot 10^{-14}$	0,057
	5688,2	$3^2P_{3/2} - 4^2D_J$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	0,53
	4982,8	$3^2P_{3/2} - 5^2D_J$	$6,4 \cdot 10^{-12}$	1,52
	6160,7	$3^2P_{3/2} - 5^2S_{1/2}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	0,99
	5153,4	$3^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	2,32
	4751,8	$3^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	4,58
Tl I	5890,0	$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	0,015
	5350,0	$6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	0,25

Контуры линии Na I, $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$, $\lambda 5890 \text{ \AA}$ и Tl I, $6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$, $\lambda 5350 \text{ \AA}$ симметричны. Расширение их вызвано доплеровским эффектом и столкновениями с молекулами азота; действие последних относится к области применения ударной теории. Возмущения со стороны заряженных частиц, присутствующих в плазме дуги, для указанных двух линий, ввиду малости для них постоянной C_4 квадратичного эффекта Штарка, пренебрежимо малы. На рис. 280 сравнены теоретически вычисленные контуры с экспериментальными точками для линий натрия и таллия. Вычисления проводились по формуле для смешанного доплеровского и лоренцовского контура (§ 84). При этом у натрия эффективный радиус столкновения получается равным $9,2 \text{ \AA}$; у таллия — $11,5 \text{ \AA}$.

У дублетов резкой и диффузной серий натрия контур определялся лишь для одной из составляющих дублета, так как наблюдения показывали, что

в каждом дублете обе составляющие расширены одинаково. Теоретически контур рассчитывался снова при учете роли только эффекта Допплера и столкновений. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для линий натрия приведено на рис. 281. Распределение интенсивностей в линиях $\lambda 6160,7 \text{ \AA}$ резкой серии и $\lambda 8194,8 \text{ \AA}$ диффузной серии хорошо согласуется с ударной теорией при учете эффекта Допплера. Для линий же $\lambda 5153,4$ и $4751,8 \text{ \AA}$ резкой серии и $\lambda 5688,2$ и $4982,8 \text{ \AA}$ диффузной серии экспериментальные точки ложатся на теоретические кривые только в коротковолновой половине контура.

Для всех исследованных линий обеих серий натрия нельзя пренебрегать расширением, вызванным действием заряженных частиц, так как для этих

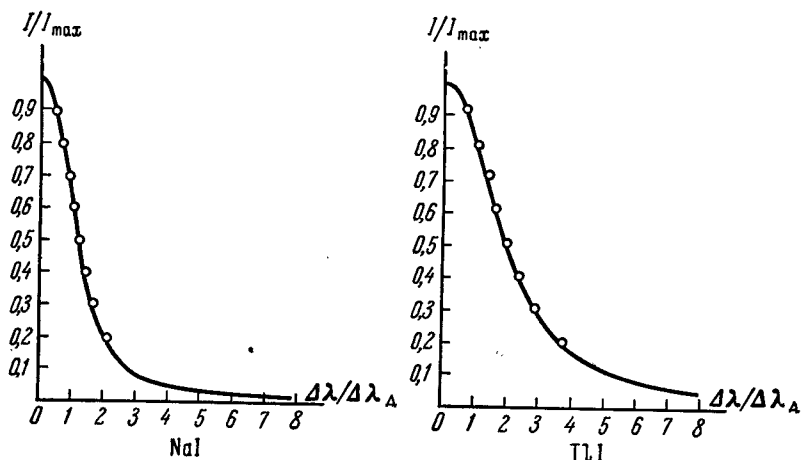


Рис. 280. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для контуров линий Na I, $\lambda 5890 \text{ \AA}$, и Tl I, $\lambda 5350 \text{ \AA}$.

линий постоянная квадратичного эффекта Штарка не может считаться малой. Поэтому экспериментально наблюдаемую ширину линий (исправленную на приборное искажение) следует рассматривать, как складывающуюся из трех величин: $\Delta\lambda_d$, $\Delta\lambda_6$ и $\Delta\lambda_4$, где первое уширение вызвано явлением Допплера, второе — ван-дер-ваальсовскими силами взаимодействия и третье — квадратичным эффектом Штарка. Последний, в основном, вызван возмущениями со стороны свободных электронов, так как ионы из-за их относительно малой скорости вносят малый вклад в уширение. В табл. 109 во втором столбце приведены экспериментально определенные ширины линий $\Delta\lambda_{\text{эксп}}$, причем для асимметрично расширенных линий $\lambda 5153,4$; $4751,8$; $5688,2$ и $4982,8 \text{ \AA}$ они определены лишь по коротковолновой половине контура; в третьем столбце приведены ширины, из которых исключено влияние доплеровского явления; они обозначены как $\Delta\lambda_{\text{уд. эксп}}$; в четвертом столбце даны вычисленные значения ширины $\Delta\lambda_6$, вызванные ван-дер-ваальсовскими силами; и в пятом — значения ширины $\Delta\lambda_4$, которые определялись как разность $\Delta\lambda_{\text{уд. эксп}} - \Delta\lambda_6$. Наконец, в шестом столбце приведены те доли от $\Delta\lambda_4$, которые вызваны возмущениями со стороны свободных электронов.

Как видно из табл. 109, возмущение со стороны электронов играет для разных линий неодинаковую роль: для линии $\lambda 6160,7 \text{ \AA}$ оно вызывает уширение, составляющее приблизительно 10% от общего значения $\Delta\lambda_{\text{уд. эксп}}$, а для

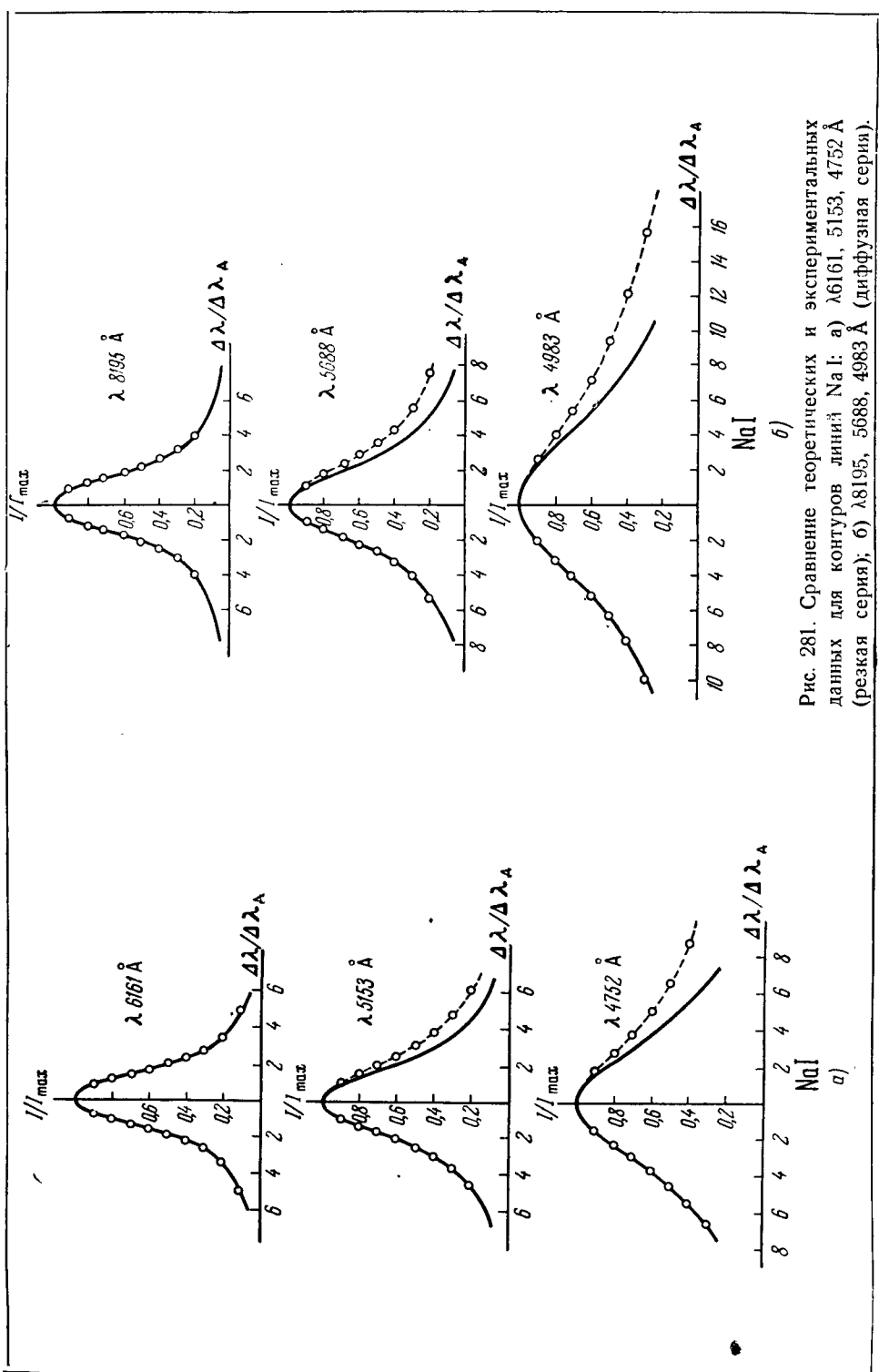


Рис. 281. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для контуров линий NaI: а) $\lambda 6161, 5153, 4752 \text{ \AA}$ (резкая серия); б) $\lambda 8195, 5688, 4983 \text{ \AA}$ (диффузная серия).

Таблица 109

Расширение линий натрия резкой и диффузной серий

Длина линии λ , Å	$\Delta\lambda_{\text{эксп}}$, Å	$\Delta\lambda_{\text{уд.эксп}}$, Å	$\Delta\lambda_{\text{с}}$, Å	$\Delta\lambda_{\text{д}}$, Å	$\Delta\lambda_{\text{эл}}$, Å	$N_{0e} \cdot 10^{-14}$, см^{-3}
6160,7	0,147	0,089	0,077	0,012	0,010	3,4
5153,4	0,173	0,107	0,076	0,031	0,027	4,5
4751,8	0,32	0,21	0,086	0,124	0,106	9,0
8194,8	0,22	0,165	0,043	0,122	0,105	13,4
5688,2	0,216	0,134	0,051	0,083	0,071	2,6
4982,8	0,50	0,33	0,060	0,270	0,230	3,6

линии λ 4982,8 Å — приблизительно 70%. По найденным ширинам $\Delta\lambda_{\text{эл}}$ вычислены концентрации электронов N_{0e} в

плазме дуги, которые приведены в последнем столбце таблицы. Их значения для большей части линии довольно хорошо сходятся между собой и по порядку величины совпадают с той концентрацией электронов, которая обычно оценивается для пламени электрической дуги ($N_{0e} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Асимметричное расширение линий λ 5153,4; 4751,8; 5688,2 и 4982,8 Å в длинноволновую сторону спектра объясняется тем, что для этих линий нельзя ограничиваться приближениями ударной теории, а следует описывать действие ионов методами статистической теории.

Связь между сдвигом и расширением линий исследована в работах М. А. Мазинг и С. Л. Мандельштама [42, 43]. Ими с помощью эталона Фабри и Перо измерялись ширины и сдвиги линий ионизованного аргона (Ar II) и нейтрального гелия (He I), возбуждаемых в искровом разряде при атмосферном давлении. Из линий He I изучались линии 2^3S-3^3P , λ 3888 Å и 2^3S-4^3P , λ 3187 Å; постоянные квадратичного эффекта Штарка C_4 для них соответственно равны $3,1 \cdot 10^{-13}$ и $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$. В спектре

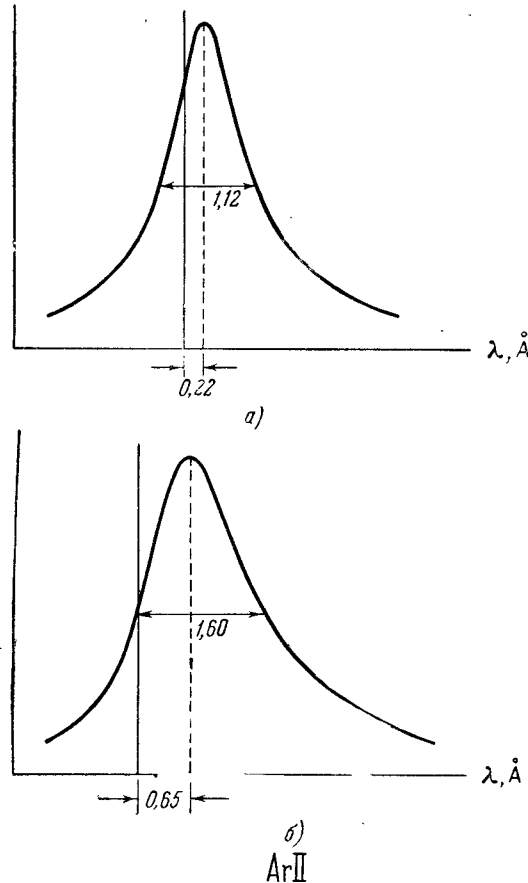


Рис. 282. Наблюдаемые контуры линий Ar II: а) λ 4277,6 Å, б) λ 4131,7 Å.

Ar II исследовалось большое число линий с сильно различающимися значениями C_4 , начиная от $C_4 = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$ (λ 4131,7 Å) и кончая значениями

$C_4 < 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$. На рис. 282 приведены наблюдаемые контуры двух линий ионизованного аргона. Вертикальная черта указывает положение невозмущенной линии (оно определялось по линиям, излучаемым при разряде в полом катоде при низком давлении). Как видно, первая линия расширена симметрично, вторая — асимметрично. Обе линии сдвинуты в сторону больших длин волн. Несимметрично расширен и ряд других линий, при этом всегда крыло линии расположено в красную сторону спектра. Для таких линий ширина $\Delta\lambda$ определялась по коротковолновой половине контура.

Результаты измерений сравнены с нестационарной теорией Л. А. Вайнштейна и И. И. Соболева (§ 87).

Температура и концентрация электронов в плазме искрового разряда принимались равными $T = 30\,000^\circ \text{К}$, $N_{0e} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При этих условиях в плазме имеются преимущественно двукратно ионизованные атомы аргона (Ar^{++}), и роль ионов в расширении и сдвиге линий значительна. При расчете параметра β , от которого зависят ширина и сдвиг линий $\Delta\nu_4$ и $\delta\nu_4$ (§ 87), учитыва-

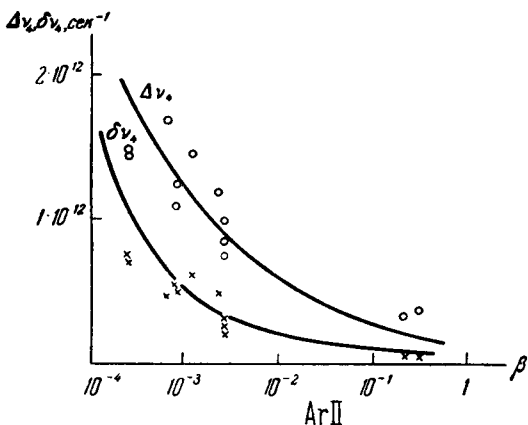


Рис. 283. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для ширины и сдвигов линий Ar II .

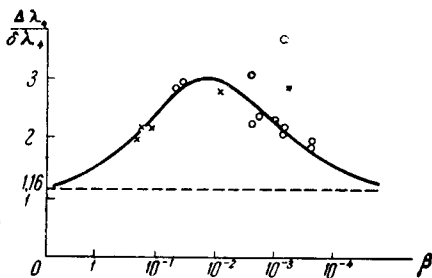


Рис. 284. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для отношения ширины к сдвигу линий.

лось возмущающее действие лишь одного ближайшего уровня. Поскольку в действительности возмущение может вызываться несколькими уровнями, этот расчет носил приближенный характер. На рис. 283 приведены теоретические и экспериментальные зависимости ширины $\Delta\nu_4$ и сдвигов $\delta\nu_4$ от β для ионизованного аргона. На рис. 284 дана зависимость отношения $\Delta\lambda_4/\delta\lambda_4$ от параметра β для Ar II (кружки).

В начале этого параграфа указывалось, что ширина и сдвиг ряда линий He I с квадратичным эффектом Штарка измерялись также Вульфом; полученные им значения нанесены на рис. 284 крестиками.

Принимая во внимание, что при выводе формул нестационарной теории был сделан ряд упрощающих предположений (§ 87), следует считать общее совпадение теоретических выводов с экспериментальными данными вполне удовлетворительным. Опыты не подтверждают вытекавшее из теории Линдхольма постоянство отношения $\Delta\nu_4/\delta\nu_4 = 1,16$ и обнаруживают общий характер зависимости этого отношения от параметра β , соответствующий теории Л. А. Вайнштейна и И. И. Соболева.

Кроме линий гелия и аргона, С. Л. Мандельштам и М. А. Мазинг изучали расширение и сдвиг линий кальция, возбуждаемых в плазме дугового разряда при атмосферном давлении [44]. Исследовались линии Ca I , $3^1\text{D}_2 - 4^1\text{F}_3$, $\lambda 3878 \text{ \AA}$; $3^3\text{D}_1 - 4^3\text{F}_2$, $\lambda 4578 \text{ \AA}$; $3^1\text{D}_2 - 5^1\text{P}_1$, $\lambda 5041 \text{ \AA}$ и $4^1\text{P}_1 - 5^1\text{D}_2$, $\lambda 5189 \text{ \AA}$.

Расширение и сдвиг в этом случае были вызваны, как и при наблюдениях В. Ф. Китаевой и Н. Н. Соболева, возмущением со стороны заряженных частиц (квадратичный эффект Штарка, $\Delta\nu_4$ и $\delta\nu_4$) и со стороны нейтральных частиц (силы Ван-дер-Ваальса, $\Delta\nu_6$ и $\delta\nu_6$). Была сделана попытка разделить оба эффекта, причем другим методом, чем применявшийся в работе В. Ф. Китаевой и Н. Н. Соболева. А именно использовались соотношения:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_4 + \Delta\nu_6, \quad \delta\nu = \delta\nu_4 + \delta\nu_6.$$

Последнее из них, очевидно, можно переписать в виде:

$$\delta\nu = \frac{\Delta\nu_4}{\left(\frac{\Delta\nu_4}{\delta\nu_4}\right)} + \frac{\Delta\nu_6}{\left(\frac{\Delta\nu_6}{\delta\nu_6}\right)}.$$

Отношения $\Delta\nu_4/\delta\nu_4$ и $\Delta\nu_6/\delta\nu_6$ могут быть положены равными 1,16 и 2,8 (в соответствии с теорией Линдхольма) или вычислены по нестационарной теории. Тогда получаются два уравнения, позволяющие по известным значениям $\Delta\nu$ и $\delta\nu$ найти раздельно значения $\Delta\nu_4$ и $\delta\nu_6$, связанные соответственно с квадратичным эффектом Штарка и с силами Ван-дер-Ваальса. По определенным таким образом величинам $\Delta\nu_4$ и $\Delta\nu_6$ были получены соответственно концентрации электронов N_{0e} и постоянные ван-дер-ваальсовского взаимодействия C_6 . Их значения, вычисленные по разным линиям кальция, достаточно хорошо сошлись между собой.

§ 89. Контур линий поглощения

Коэффициент поглощения x_ν пара или газа в пределах ширины спектральной линии выражается такой же функцией от частоты ν , как и распределение интенсивности I_ν в линии испускания, при одинаковых причинах расширения. Например, для смешанного доплеровского и дисперсионного контуров имеем (§ 84)

$$x_\nu = x_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2}, \quad (1)$$

где x_0 — значение коэффициента поглощения в центре линии, а величины ω и a определяются в соответствии с формулами (10) § 84 равенствами:

$$\omega = \frac{2\sqrt{1\pi 2}(\nu_0 - \nu)}{\Delta\nu_D}; \quad a = \frac{\Delta\nu_{\text{дисп}}}{\Delta\nu_D} \sqrt{1\pi 2}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\nu_D$ — доплеровская ширина линии, $\Delta\nu_{\text{дисп}}$ — ширина дисперсионного контура, которая в общем случае обусловлена суммарным действием естественного затухания и соударений.

Контур линии поглощения, вообще говоря, отличается от контура линии испускания. В самом деле, если на поглощающий слой толщиной l падает световой поток $\Phi_0(\nu) d\nu$, то из этого слоя выйдет поток

$$\Phi_l(\nu) d\nu = \Phi_0(\nu) e^{-x_\nu l} d\nu. \quad (3)$$

Предположим, что $\Phi_0(\nu)$ постоянен в пределах ширины линии и что $x_\nu l \ll 1$. Тогда $\Phi_l(\nu) d\nu = \Phi_0(1 - x_\nu l) d\nu$, и контур линии поглощения совпадает по своей форме с контуром линии испускания. Если условие $x_\nu l \ll 1$ не выполнено, то контур линии поглощения получается более „плоским“, чем контур соответствующей линии испускания. Наконец, при больших $x_\nu l$ в центре линии

свет окажется практически полностью поглощенным. На рис. 285 приведен вид контуров линий поглощения при одной и той же зависимости x_ν от частоты ν для ряда возрастающих значений оптических плотностей поглощающей среды $x_0 l$.

Рассмотрим для случаев выполнимости формулы (1) характер зависимости x_ν от ν для слабого и сильного поглощения. Представим выражение для оптической плотности $x_\nu l$ в виде произведения $\frac{x_\nu}{x_0} x_0 l$. Если $x_0 l < 3$, то, по данным табл. X Приложения, x_ν/x_0 отличается от $e^{-\omega^2}$ не больше, чем на несколько процентов. Таким образом, если для центра линии $x_0 l < 3$, то в пределах погрешности эксперимента краями линии поглощения можно пренебречь и считать, что вся линия обнаруживает лишь доплеровское расширение, при котором $x_\nu = x_0 e^{-\omega^2}$.

Если значения $x_0 l$ велики, например $x_0 l > 3000$, то центральная часть линии практически полностью поглощена, и форма линии определяется исключительно ее краями. При этом для больших $|\omega|$, например $|\omega| > 6$, из формулы (1) с достаточной точностью следует

$$x_\nu = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{x_0}{\omega^2}.$$

Подставляя значения a и ω по (2), получим

$$x_\nu = \frac{C \Delta\nu_{\text{днсп}}}{(\nu_0 - \nu)^2}, \quad (4)$$

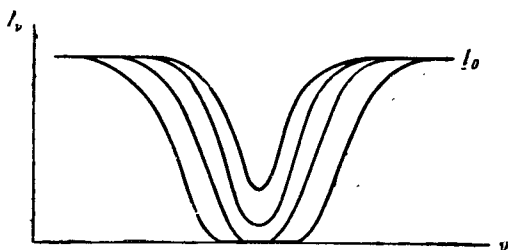


Рис. 285. Контурсы линий поглощения при различной оптической плотности $x_0 l$ поглощающего слоя.

где C — величина, постоянная для данной линии. Это соотношение имеет место при отсутствии у линии статистического крыла.

В случае, когда ударное расширение отсутствует, $\Delta\nu_{\text{днсп}}$ в выражении (2) сводится к естественной ширине линии $\Delta\nu_n$. Значения постоянной C

можно определить из соотношения $\int_0^\infty x_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{m_0 c} N_i f_{ik}$ (§ 70). Тогда x_ν

выразится следующим образом:

$$x_\nu = \frac{e^2 N_i f_{ik}}{2c m_0 (\nu_0 - \nu)^2} \Delta\nu_n. \quad (5)$$

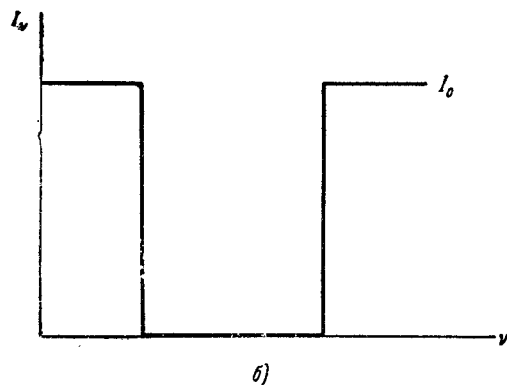
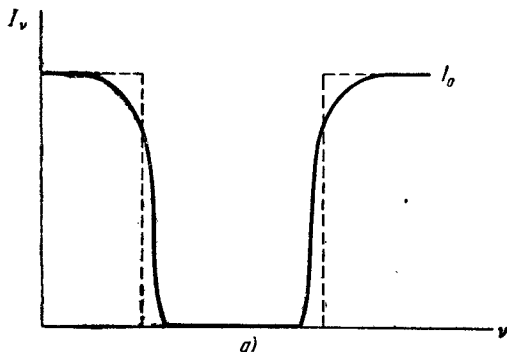
В соответствии с квантовой механикой (см. формулу (15) § 83), $\Delta\nu_n = \frac{\gamma_{ki}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i} \right)$, где τ_k и τ_i — продолжительности жизни начального и конечного уровней, при переходе между которыми возникает рассматриваемая линия. Подставляя это выражение $\Delta\nu_n$ в формулу (5), получим:

$$x_\nu = \frac{e^2 N_i f_{ik}}{c m_0 (\nu_0 - \nu)^2} \cdot \frac{\gamma_{ki}}{4\pi}. \quad (5a)$$

Из сказанного следует, что при очень низком давлении, когда ударное расширение практически отсутствует, но толщина поглощающего газа взята настолько большой, что оптическая плотность в центре линии $x_0 l$ велика, края линии поглощения определяются исключительно естественным затуханием. Измеряя значения x_ν на краях линии при сильном поглощении, можно найти коэффициент затухания γ_{ki} . Для резонансной

линии (см. § 83) $\gamma_{10} = A_{10}$, где A_{10} — вероятность перехода. Таким образом, для нее измерения коэффициента поглощения на краях линии поглощения позволяют найти вероятность перехода A_{10} , а следовательно, и силу осциллятора f_{01} .

Определим теперь величину полного поглощения A , под которым подразумевается отношение поглощенного в пределах линии светового потока к падающему потоку (§ 72):



$$A = \int_0^{\infty} \frac{\Phi_0(\nu) - \Phi_l(\nu)}{\Phi_0(\nu)} d\nu.$$

Воспользовавшись соотношением (3) и полагая $\Phi_0(\nu)$ постоянным в пределах ширины, получим:

$$A = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\chi\nu}) d\nu. \quad (6)$$

В § 72 было показано, что при слабом поглощении $A = \frac{\pi e^2}{m_0 c} l f_{ik} N_i$, т. е. полное поглощение A линейно зависит от величины $l f_{ik} N_i$. Вычислим теперь значение A для больших $\chi_0 l$. В этом случае играет роль только форма краев линии поглощения (середина поглощена полностью, рис. 286 а), и χ_0 выразится формулой (5а). Значения интеграла (6) для такой зависимости χ_0 от ν было вычислено Райхе [45], который получил

Рис. 286. Форма контуров линий: а) сильно поглощенной, б) эквивалентной.

$$A_\nu = \frac{e}{m_0^{1/2} c^{1/2}} \sqrt{l f_{ik} N_i \gamma_{ki}}. \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что при сильном поглощении A_ν растет пропорционально корню квадратному из величины $l f_{ik} N_i \gamma_{ki}$. Если ограничиться рассмотрением зависимости A_ν от концентрации атомов N_i , то получим, что $A_\nu \sim \sqrt{N_i}$, а при слабом поглощении $A \sim N_i$. Правильность последнего соотношения была экспериментально подтверждена Шютцем [46] для синего дублета цезия при больших оптических плотностях.

Для линий со смешанным — доплеровским и дисперсионным — контуром, выражаемым формулой (1), полное поглощение A_ν может быть подсчитано путем численного интегрирования. На рис. 287 приведены кривые, рассчитанные Ван-Гельдом [47].

Величину A Райхе назвал „эквивалентной шириной“. Это название оправдывается следующим соображением. Предположим, что имеется линия с „прямоугольным“ контуром поглощения, при этом поглощение в пределах линии бесконечно большое (рис. 286б). Для такой линии $\chi_\nu = \infty$ при $\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{2} \Delta\nu$ и $\chi_\nu = 0$ при всех остальных ν . Величина поглощения A для

нее равна:

$$A_v = \int_0^{\infty} (1 - e^{-x_v}) dv = \int_{-\frac{1}{2} \Delta v}^{+\frac{1}{2} \Delta v} dv = \Delta v.$$

Следовательно, A численно равна ширине линии. Для линии, контур которой представлен на рис. 286а, величина A (по формуле (7)) тоже имеет размерность сек^{-1} и равна ширине Δv эквивалентной ей по поглощению

$\lg(0,23 A_v / \Delta v_A)$

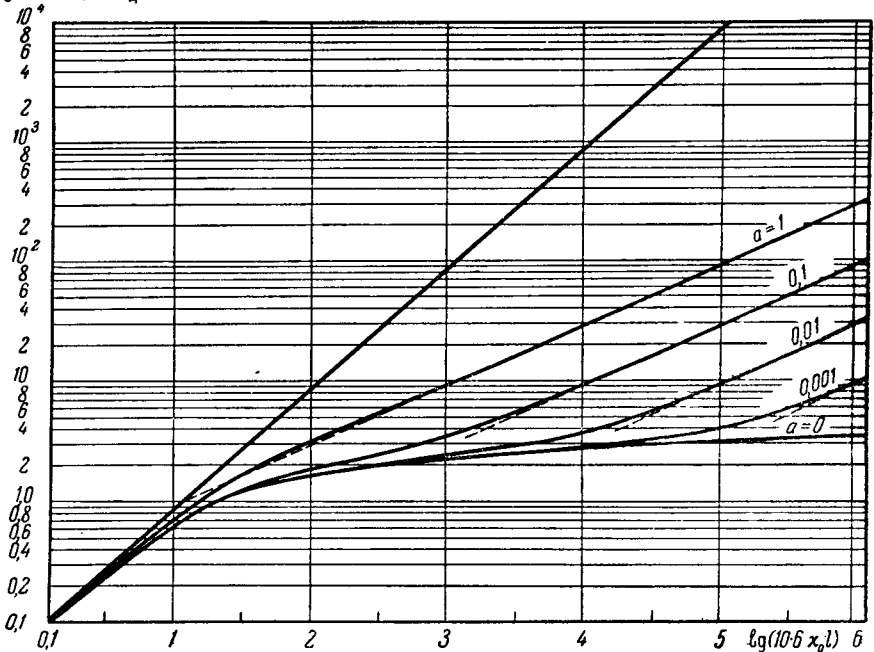


Рис. 287. Кривые Ван-Гельда для расчета величины полного поглощения A при разных значениях параметра a .

По оси ординат соответственно отложена величина $\lg \left(\frac{A}{2\pi\Delta v_d} \sqrt{\ln 2} \right) = \lg \left(0,23 \frac{A_v}{\Delta v_d} \right)$ и

$$\lg \left(\frac{l f_{ik} N_i}{\pi \Delta v_d} \sqrt{\ln 2} \right) = \lg (10,6 x_0 l).$$

линии с прямоугольным контуром (пунктир на рис. 286а). Формулу (7) можно преобразовать к шкале длин волн, тогда получим „эквивалентную ширину“ A_λ в длинах волн:

$$A_\lambda = \frac{\lambda_0^2 \rho}{m_0^{1/2} c^{3/2}} \sqrt{l f_{ik} N_i \gamma_{ki}}. \tag{7a}$$

В § 73 мы указывали, что методы, основанные как на поглощении света, так и на изучении аномальной дисперсии, не позволяют отдельно определять концентрацию атомов N_i и силу осциллятора f_{ik} . Комбинируя, однако, эти методы, с помощью которых определяется только значение произведения $N_i f_{ik}$, с измерением эквивалентной ширины, можно по формуле (7а) найти для данной спектральной линии величину γ_{ki} . Если линия является резонансной, то по γ_{ki} находится соответствующая ей вероятность перехода A_{ki} или сила осциллятора f_{ik} . Таким способом были определены

абсолютные значения f_{ik} для Mg, Ca и ряда других элементов в работе Ю. И. Островского, Н. П. Пенкина и Л. Н. Шабановой [48].

В заключение настоящего параграфа коротко остановимся на искажении контура линии испускания, происходящего за счет самопоглощения в источнике света (§ 75). Очевидно, что в этом случае центр линии будет относительно больше ослаблен, чем края; контур линии получится более плоским, а его ширина возрастет. Такое изменение контура линий испускания с увеличением оптической плотности $\kappa_0 l$ светящегося слоя было обнаружено еще в старых работах Ладенбурга по исследованию свечения неона [49].

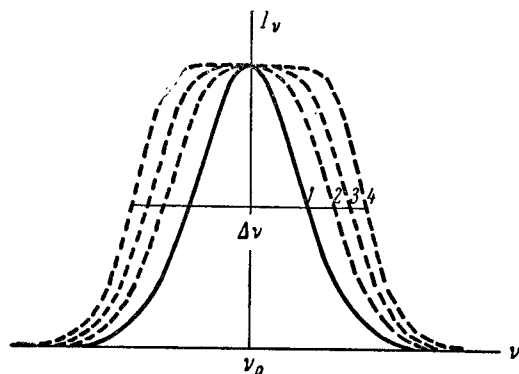


Рис. 288. Искажение доплеровского контура за счет самопоглощения.

1 — $\kappa_0 l = 0$; 2 — $\kappa_0 l = 2,5$; 3 — $\kappa_0 l = 5,0$; 4 — $\kappa_0 l = 10,0$.

Влияние самопоглощения на контур линии испускания при наличии лишь доплеровского эффекта теоретически разобрано Бургером и Ван-Ситтертом [50]. При наличии реабсорбции доплеровский контур становится более плоским и ширина его благодаря этому возрастает. На рис. 288 приведены чисто доплеровский контур (сплошная линия) и контуры (пунктир), получающиеся в результате искажения за счет самопоглощения в однородном светящемся слое с разными значениями оптической плотности $\kappa_0 l$. Отношение ширины искаженного контура $\Delta \nu$ к чисто доплеровскому контуру $\Delta \nu_D$ по расчетам равно

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_D} = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \sqrt{\ln \frac{\kappa_0 l}{2} \frac{1}{1 - e^{-\kappa_0 l}}}$$

Зависимость этого отношения от значений $\kappa_0 l$ представлена на рис. 289.

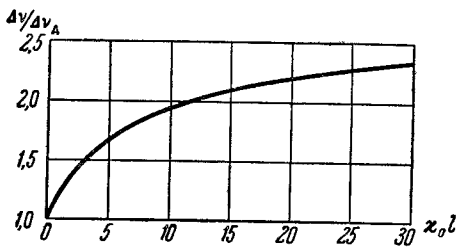


Рис. 289. Зависимость $\Delta \nu / \Delta \nu_D$ от оптической плотности светящегося слоя $\kappa_0 l$.

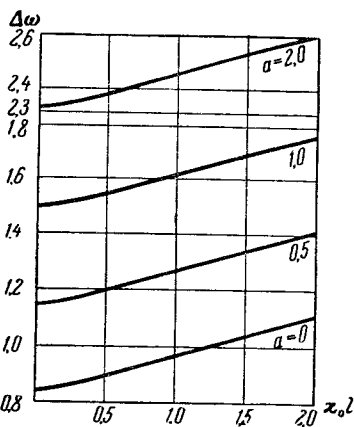


Рис. 290. Зависимость ширины линии (в единицах ω) от оптической плотности светящегося слоя $\kappa_0 l$ для различных значений параметра a .

Для случая смешанного контура — доплеровского и дисперсионного — расчет влияния самопоглощения на контур линии испускания проведен Л. М. Биберманом и Е. М. Новодворской [51–52]. Для значений $\kappa_0 l < 2$ полученная ими зависимость ширины линии от $\kappa_0 l$ приведена на рис. 290. Здесь

x_0 — коэффициент поглощения в центре линии при наличии чисто доплеровского расширения. Как видно, начиная с $x_0 l > 0,1$, кривая имеет прямолинейный участок. При больших $x_0 l$ прямолинейная зависимость нарушается, при этом $\Delta\omega$ приближенно выражается следующей формулой:

$$\Delta\omega = \sqrt{\frac{ax_0 l}{\pi^{1/2} \ln \frac{2}{1 - e^{-x_0 l f(0)}}} - a^2},$$

где $f(0) = e^{a^2} [1 - \Phi(a)]$, а $\Phi(a)$ — функция вероятности, равная

$$\Phi(a) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a e^{-\frac{t^2}{2}} dt.$$

В области прямолинейного участка зависимости $\Delta\omega$ от $x_0 l$ имеет место равенство

$$\frac{d(\Delta\omega)}{d(x_0 l)} = 0,15. \quad (8)$$

Соотношение (8) выполняется при любых значениях параметра a , т. е. при любых соотношениях между доплеровским и дисперсионным расширениями.

Экспериментально можно менять оптическую плотность $x_0 l$ в определенное число раз, изменяя либо длину светящегося столба l , либо концентрацию поглощающих атомов N_i . При этом зависимость измеренной ширины линии $\Delta\nu$ от относительных значений $x_0 l$ получится в виде прямой. Определяя тангенс угла наклона этой прямой $\frac{\Delta(\Delta\nu)}{\Delta(x_0 l)}$ и сравнивая его с теоретической формулой (8), можно найти абсолютное значение оптической плотности $x_0 l$ для центра доплеровского контура и по этой величине определить произведение $N_i f_{ik}$ [53].

ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Оптика, ОНТИ, 1937.
2. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, пер. с 3-го изд., ИЛ, 1956.
3. Green R. G., The Shift and Shape of Spectral Lines, Pergamon Press, 1961.
4. Allen C. W., Phys. Rev., 39, 42; 55, 1932.
5. Voigt W., Münch. Ber., 603, 1912.
6. Harris D. L., Astrophys. J., 108, 112, 1948; рус. пер. в сб. „Современные проблемы астрофизики и физики Солнца“, ИЛ, 1951.
7. Унзольд А., Физика звездных атмосфер, ИЛ, 1949.
8. Королев Ф. А., Козлов Б. А. и Одинцов А. И., Опт. и спектр., 6, 576, 1959.
9. Hagen S. und Ritschl R., Spectrochim. Acta, № 7, 477, 1959.
10. Фриш С. Э. и Каган Ю. М., ЖЭТФ, 17, 577, 1947; 18, 519, 1948; Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 358, 1948; Вестн. ЛГУ, № 1, 14, 1948.
11. Сена Л. А., ЖЭТФ, 16, 734, 1946.
12. Фок В. А., ЖЭТФ, 18, 1049, 1948.
13. Каган Ю. М. и Перель В. И., ДАН СССР, 98, 575, 1954; Опт. и спектр., 2, 298, 1957; 4, 3, 285, 1958.
14. Лоренц Г. А., Теория электронов, ОНТИ, 1934.
15. Lenz W., Zs. f. Phys., 25, 299, 1924; 83, 139, 1933.
16. Weisskopf V., Zs. f. Phys., 34, 1, 1933; 85, 451, 1933; рус. пер., УФН, 13, 596, 1933.
17. Унзольд А., О теории расширения и сдвига спектральных линий вследствие давления, Сб. „Современные проблемы астрофизики и физики Солнца“, ИЛ, 1951.
18. Собельман И. И., О теории ширины атомных спектральных линий, УФН, 54, 551, 1954.
19. Holtsmark J., Ann. d. Phys., 58, 577, 1919; Zs. f. Phys., 20, 162, 1919; 25, 73, 1924.

20. Margenau H., *Phys. Rev.*, **40**, 387, 1932; **48**, 755, 1935; *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1, 1939.
21. Margenau H. and Watson W., *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 22, 1936.
22. Margenau H. and Lewis M., *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 569, 1959.
23. Spitzer L., *Phys. Rev.*, **55**, 699, 1939; **56**, 39, 1939; **58**, 348, 1940.
24. Каган В. И., Физика плазмы и проблемы управляемых термоядерных реакций, **4**, 258, Изд. АН СССР, 1958.
25. Lindholm E., *Archiv f. Mat. Astr. of Fys.*, **28**, В № 3, 1941; **32**, № 17, 1945.
26. Unsöld A., *Zs. f. Astrophys.*, **21**, 22, 1941; **22**, 356, 1944.
27. Margenau H., *Phys. Rev.*, **82**, 156, 1951.
28. Foley H. M., *Phys. Rev.*, **69**, 616, 1946.
29. Мандельштам С. Л. и Соболев Н. Н., *ЖЭТФ*, **20**, 323, 1950.
30. Соболев И. И., *Труды Физ. инст. им. П. Н. Лебедева*, **9**, Изд. АН СССР, 1958; *Опт. и спектр.*, **1**, 617, 1956.
31. Weisskopf V., *Zs. f. Phys.*, **75**, 287, 1932.
32. Милианчук В. С., *ДАН СССР*, **59**, 671, 1948.
33. Вайнштейн Л. А. и Соболев И. И., *ДАН СССР*, **90**, 757, 1953; *Опт. и спектр.*, **6**, 440, 1959.
34. Фурсов В. С. и Власов А. А., *ЖЭТФ*, **6**, 750, 1936; **9**, 783, 1939.
35. Shang-Yi Ch'en and Makoto Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 1, 1957; *рус. пер.*, *УФН*, **66**, 391, 1958.
36. Shang-Yi Ch'en and Parker W. J., *J. Optic. Soc. Am.*, **45**, 22, 1955.
37. Jablonski A., *Physica*, **7**, 541, 1940; *Phys. Rev.*, **68**, 78, 1945; **69**, 31, 1946; **73**, 258, 1948.
38. Breen R. G., *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 94, 1957.
39. Holtzmark J. und Trumpp V., *Zs. f. Phys.*, **31**, 803, 1925.
40. Wulfi H., *Zs. f. Phys.*, **150**, 614, 1958.
41. Китаева В. Ф. и Соболев Н. Н., *Опт. и спектр.*, **1**, 302, 1956.
42. Вайнштейн Л. А., Колошников В. Г., Мазинг М. А., Мандельштам С. Л. и Соболев И. И., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 6, 1958.
43. Мазинг М. А. и Мандельштам С. Л., *ЖЭТФ*, **36**, 1329, 1959.
44. Мазинг М. А. и Мандельштам С. Л., *Опт. и спектр.*, **2**, 276, 1957.
45. Reiche F., *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, **15**, 3, 1913.
46. Schütz W., *Zs. f. Phys.*, **45**, 30, 1927; **71**, 301, 1931.
47. Heid V. d., *Zs. f. Phys.*, **70**, 508, 1931.
48. Островский Ю. И., Пенкин Н. П. и Шабанова Л. Н., *ДАН СССР*, **120**, 66, 1958.
49. Ladenburg R., *Rev. Mod. Phys.*, **5**, 243, 1933; *рус. пер.*, *УФН*, **14**, 721, 1934.
50. Burger and van Cittert, *Zs. f. Phys.*, **51**, 638, 1928.
51. Биберман Л. М. и Новодворская Е. М., *ДАН СССР*, **106**, 35, 1956.
52. Биберман Л. М., *Опт. и спектр.*, **3**, 397, 1957.
53. Нагибина И. М., *Опт. и спектр.*, **4**, 430, 1958.

ГЛАВА VIII

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

§ 90. Моменты атомных ядер и сверхтонкая структура спектральных линий

По установившейся в настоящее время номенклатуре сверхтонкой структурой спектральных линий называют такую весьма узкую структуру, которая не может быть объяснена векторной схемой, изложенной в предыдущих главах [1-4]. Многообразие термов, предсказываемое на основании схемы сложения моментов \mathbf{p}_{l_i} и \mathbf{p}_{s_i} в результирующий момент \mathcal{P}_J , оказывается в некоторых случаях недостаточным. Так, например, обе резонансные линии натрия $\lambda 5896, 5890 \text{ \AA}$ состоят каждая из двух очень тесных компонент, как это было впервые и одновременно обнаружено Л. Н. Добрецовым и А. Н. Терениным [5] и Шюлером [6]. Аналогичное расщепление простых по схеме линий на несколько компонент встречается у многих элементов. Паули впервые предложил искать объяснение сверхтонкой структуре спектральных линий в отступлении поля атомного ядра от поля точечного заряда.

В первую очередь сверхтонкая структура спектральных линий обуславливается наличием у ядер магнитного момента μ_J , связанного с механическим моментом \mathcal{P}_J . Магнитный характер взаимодействия между ядром и электронной оболочкой атома позволяет перенести на сверхтонкую структуру все рассуждения, которые применялись для объяснения обычной мультиплетной структуры. Вместе с тем, тот факт, что сверхтонкая структура, грубо говоря, в тысячу раз уже обычной мультиплетной структуры, заставляет предположить, что и магнитный момент ядер μ_J составляет приблизительно $1/1000$ от магнетона Бора μ_0 . Сходство сверхтонкой структуры с мультиплетной позволяет, прежде всего, построить векторную схему, которая дает возможность определять число компонент. Если до сих пор мы характеризовали состояние атома результирующим моментом \mathcal{P}_J , то при наличии ядерного момента \mathcal{P}_I состояние атома должно характеризоваться новым результирующим моментом \mathcal{P}_F , складывающимся из \mathcal{P}_J и \mathcal{P}_I :

$$\mathcal{P}_F = \mathcal{P}_J + \mathcal{P}_I. \quad (1)$$

Как показывает разбор эмпирического материала, момент \mathcal{P}_I принимает для каждого данного ядра одно из значений

$$\mathcal{P}_I = \sqrt{I(I+1)} \hbar, \quad (2)$$

где квантовое число $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ и т. д. для разных ядер.

Оба момента \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J складываются по тем же правилам, что и моменты \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S ; при данных квантовых числах I и J вектор \mathcal{P}_F принимает соответственно численные значения:

$$\mathcal{P}_F = \sqrt{F(F+1)} \hbar, \quad (3)$$

где квантовое число F равно

$$F = I + J, (I + J - 1), \dots, |I - J|. \quad (4)$$

Таким образом, F принимает $2I + 1$ различных значений при $J > I$ и $2J + 1$ различных значений при $J < I$. Отсюда следует, что энергетический уровень, характеризуемый квантовым числом J , расщепляется при наличии момента у ядра на $2I + 1$ сверхтонких подуровней при $J > I$ и на $2J + 1$ сверхтонких подуровней при $J < I$.

На основании этой схемы сложения моментов можно произвести следующий расчет. Электронная оболочка атома создает в месте, где находится ядро, определенное магнитное поле, напряженность которого обозначим через $H(0)$. Направление поля (в среднем по времени) совпадает с направлением результирующего момента электронной оболочки \mathcal{P}_J . Ядро, имеющее механический момент \mathcal{P}_I и магнитный момент μ_I , в силу правил пространственного квантования может ориентироваться лишь определенным числом способов относительно направления поля $\mathbf{H}(0)$. Добавочная энергия, соответствующая этим различным ориентациям момента μ_I относительно электронной оболочки, равна

$$\delta W = \mu_I H(0) \cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J). \quad (5)$$

Совершенно аналогично нахождению выражения для $\cos(\mathcal{P}_L, \mathcal{P}_S)$ (§ 13) мы получим теперь для $\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)$:

$$\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J) = \frac{\mathcal{P}_F^2 - \mathcal{P}_I^2 - \mathcal{P}_J^2}{2\mathcal{P}_I\mathcal{P}_J}.$$

Подставляя сюда вместо \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_F их значения по (2) и (3), а вместо \mathcal{P}_J его значение $\mathcal{P}_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$, найдем

$$\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}.$$

Отсюда выражение (5) перепишем в виде:

$$\delta W = \frac{\mu_I H(0)}{2\sqrt{I(I+1)J(J+1)}} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что для определения величины сверхтонкого расщепления уровней надо знать магнитный момент ядра μ_I и вычислить значение напряженности магнитного поля $H(0)$, вызванного электронной оболочкой в месте, где находится ядро.

Для данного ядра и данного состояния электронной оболочки величина

$$A = \frac{\mu_I H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}$$

постоянна, и формула (6) принимает вид:

$$\delta W = \frac{1}{2} A [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (7)$$

Для определения по расщеплению уровней структуры линии надо составить всевозможные переходы между подуровнями. Эти переходы удовлетворяют правилам отбора

$$\Delta F = 0, \pm 1, \quad (8)$$

т. е. возникают только те переходы между подуровнями, при которых квантовое число F меняется на ± 1 или остается неизменным (кроме случая, когда и в начальном и в конечном состоянии $F = 0$).

Согласно формуле (7) расстояние между соседними подуровнями, характеризующимися квантовыми числами $F+1$ и F , равно:

$$\delta W_{F+1} - \delta W_F = \frac{1}{2} A [(F+1)(F+2) - I(I+1) - J(J+1)] - \\ - \frac{1}{2} A [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] = A(F+1). \quad (9)$$

Отсюда видно, что расстояния между рядом подуровней, характеризующихся значениями квантовых чисел $F, F+1, F+2, \dots$, относятся между собой как $(F+1):(F+2):\dots$. Так как величина спектральных термов, выраженных в волновых числах, пропорциональна энергии, то те же соотношения сохраняются для интервалов между подуровнями, выраженными в волновых числах:

$$\delta\nu_1 : \delta\nu_2 : \delta\nu_3 : \dots = (F+1) : (F+2) : (F+3) : \dots \quad (10)$$

Это правило вполне аналогично правилу интервалов для обычных спектральных мультиплетов, только здесь роль квантового числа J играет квантовое число F . Вообще правила, пригодные для обычных мультиплетов, могут быть формально перенесены в область сверхтонкой структуры, если произвести соответствующую замену квантовых чисел S, L, J квантовыми числами I, J, F .

С помощью такой замены можно, например, получить нижеследующие правила интенсивностей.

Переход	Относительная интенсивность
$J \gtrsim J+1$	$F \rightarrow F+1$ $\frac{P(F+1)P(F+2)}{F+1}$
	$F \rightarrow F$ $\frac{P(F+1)Q(F-1)}{F(F+1)} (2F+1)$
	$F \rightarrow F-1$ $\frac{Q(F-1)Q(F-2)}{F}$
$J \rightarrow J$	$F \rightarrow F+1$ $\frac{P(F+1)Q(F)}{F+1}$
	$F \rightarrow F$ $\frac{[R(F)]^2}{F(F+1)} (2F+1)$
	$F \rightarrow F-1$ $\frac{P(F)Q(F-1)}{F}$

Здесь для краткости введены обозначения:

$$P(F) = (F+J)(F+J+1) - I(I+1),$$

$$Q(F) = I(I+1) - (F-J)(F-J+1),$$

$$R(F) = F(F+1) + J(J+1) - I(I+1).$$

Из этих формул вытекает правило сумм, аналогичное правилу Доргело—Бюргера для мультиплетов. В частном случае, когда компоненты сверхтонкой структуры возникают при переходе между простым уровнем и уровнем, расщепленным на подуровни, характеризующиеся данными значениями F , их интенсивности относятся друг к другу как $2F+1$.

Правила интервалов и интенсивностей играют важную роль при определении значений ядерных моментов I .*) Самый факт, что правило интервалов

*) Для краткости мы здесь и далее называем квантовое число I ядерным моментом, так как оно однозначно определяет ядерный момент \mathcal{I}_I . Иногда величину I называют также „спином“ ядра.

во многих случаях выполняется с большой точностью, подтверждает предположение, что причиной сверхтонкой структуры спектральных линий является магнитное взаимодействие между ядром и электронной оболочкой. В тех случаях, когда правило интервалов нарушается, как мы увидим (см. § 94), приходится допускать наличие у ядра, кроме магнитного, еще и квадрупольного электрического момента.

Из сказанного выше следует, что, наблюдая сверхтонкую структуру спектральных линий, можно определить ядерный момент I по одному из следующих способов.

а. По числу подуровней, на которые расщепляется из-за наличия ядерного момента энергетический уровень атома: при $I \ll J$ уровень расщепляется на $2I + 1$ подуровней. Этот способ не пригоден, если наблюдается расщепление уровня, для которого $J < I$, так как тогда число подуровней равно $2J + 1$.

б. По правилу интервалов (9), позволяющему найти значения F ; максимальное значение F для данной группы подуровней равно $I + J$, а минимальное равно $|I - J|$.

в. По правилам интенсивностей, из которых относительные интенсивности линий определяются через квантовые числа I, J, F .

Рассмотрим ряд примеров сверхтонкой структуры спектральных линий и нахождения по ней ядерных моментов I .

В качестве первого примера сверхтонкой структуры приведем линии $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2, 3/2}$ Na I. Как указано в начале данного параграфа, Добрецовым и Терениным и одновременно Шюлером было обнаружено, что каждая из этих линий двойная. По Шюлеру, расщепление для линии $\lambda 5890 \text{ \AA}$ равно $0,021 \text{ \AA}$, а для линии $\lambda 5896 \text{ \AA} - 0,023 \text{ \AA}$. Более слабые компоненты сдвинуты в фиолетовую сторону спектра. Такая структура объясняется расщеплением уровня $3^2S_{1/2}$ на два подуровня, расположенных в правильном порядке: ниже лежит подуровень с меньшим значением F , выше — с большим значением F . Расщепление термов $3^2P_{1/2}$ и $3^2P_{3/2}$ в указанных работах оставалось неразрешенным. Так как терм $3^2S_{1/2}$, характеризуемый квантовым числом $J = 1/2$, расщепляется на два подуровня при всяком $I \neq 0$, то численное значение I может быть определено лишь на основании отношения интенсивностей компонент. Поскольку в данном случае компоненты возникают при переходе с одного из нерасщепленных уровней $2P_{1/2, 3/2}$ на уровень $2S_{1/2}$, расщепленный на два подуровня, то отношение их интенсивностей равно $2F + 1$. Принимая во внимание, что для нижнего подуровня $F = 1 - 1/2$, а для верхнего $F = 1 + 1/2$, получим, что интенсивности обеих компонент относятся как $I : (I + 1)$. В табл. 110 даны эти отношения интенсивностей для различных значений квантового числа I .

Таблица 110

Относительные интенсивности сверхтонких компонент

I	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3	$7/2$	4	∞
$I : (I + 1)$	1 : 3	1 : 2	1 : 1,67	1 : 1,5	1 : 1,4	1 : 1,33	1 : 1,29	1 : 1,25	1 : 1

Нами уже отмечалось, что на резонансных линиях истинное отношение интенсивностей легко искажается из-за самопоглощения (реабсорбции), которое, как правило, ведет к выравниванию интенсивностей. Однако возможны

и случаи более сложного влияния самопоглощения, обусловленные неравномерной заселенностью поглощающих уровней [7]. Если не учитывать его, то по отношению интенсивностей можно получить неверные значения I (как правило, завышенные). Такого рода ошибка была допущена Шюлером, который получил отношение интенсивностей сверхтонких компонент натрия, равное $1:1,4$, на основании чего приписал ядерному моменту натрия I значение $5/2$. Но по более тщательным измерениям отношение интенсивностей сверхтонких компонент D-линий натрия равно $1,7$, откуда, по данным табл. 110, получается значение $I = \frac{3}{2}$. Это значение подтверждено наблюдениями С. Э. Фриша [8] над сверхтонкой структурой линий Na II.

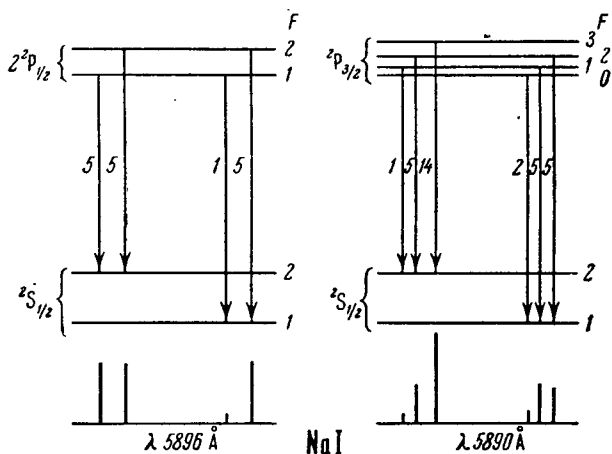


Рис. 291. Схема расщепления уровней и сверхтонкое строение линий натрия, Na I, $\lambda 5896$ и 5890 Å.

По векторной схеме при $I = \frac{3}{2}$ уровень ${}^2P_{3/2}$ должен расщепиться на 4 подуровня, а уровень ${}^2P_{1/2}$ — на два. Полная картина расщеплений уровней резонансных линий натрия приведена на рис. 291. Справа около уровней отмечены соответствующие им квантовые числа F . Стрелки указывают на возникновение компонент сверхтонкой структуры в соответствии с правилом отбора $\Delta F = 0, \pm 1$. Цифры около стрелок дают относительные интенсивности компонент, вычисленные по формулам, приведенным на стр. 523. В нижней части рисунка схематически представлена структура линий. Как видно, линия $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ состоит из четырех компонент, а линия $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ — из шести. В работах Шюлера и Добрецова и Теренина структура линий, вызванная расщеплениями уровней $3^2P_{1/2}$ и $3^2P_{3/2}$, оставалась неразрешенной, поэтому каждая из линий Na I $\lambda 5896$ и 5890 Å выглядела узеньким дублетом с отношением интенсивностей $3:5$. Частично разрешить структуры, обусловленные расщеплениями Р-термов, удалось Мейсснеру и Люфту [9], которые пользовались в качестве источника света атомным пучком, возбужденным ударами электронов. Для линии $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ они разрешили все четыре компонента, ожидаемые по схеме, приведенной на рис. 291. Расстояние между компонентами, обусловленными расщеплением терма $3^2P_{1/2}$, равно всего $0,0020$ Å. Расщепление терма $3^2S_{1/2}$ оказалось равным $\Delta\nu = (0,0954 \pm 0,0003) \text{ см}^{-1}$, а терма $3^2P_{1/2}$ $\Delta\nu = (0,0058 \pm 0,0003) \text{ см}^{-1}$.

Линия $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ по-прежнему выглядела двойной; по приблизительной оценке полное расщепление терма $3^2P_{3/2}$ равно $0,0035 \text{ см}^{-1}$.

Сверхтонкое строение обнаружено и изучено также на линиях KI , RbI и CsI .

В качестве следующего примера рассмотрим линии висмута, на которых исторически впервые была подтверждена теоретическая схема сверхтонкой структуры. Экспериментально у этого элемента весьма тщательно исследовано строение большого числа линий, которое однозначно сводится к расщеплению термов на подуровни. Линия BiI , $\lambda 4722 \text{ \AA}$, $2^2D_{3/2} - 2^2S_{1/2}$, по измерениям Бака [10] состоит из 6 компонент (рис. 292).

Как видно из рисунка, уровень $2^2D_{3/2}$ расщепляется на четыре, а уровень $2^2S_{1/2}$ — на два подуровня. Так как для первого из них $J = \frac{3}{2}$, а для вто-

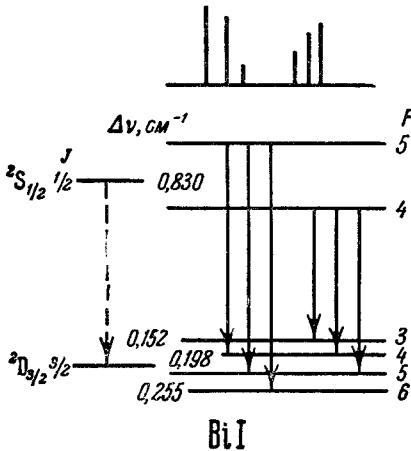


Рис. 292. Схема расщепления уровней и сверхтонкая структура линий висмута, BiI , $\lambda 4722 \text{ \AA}$.

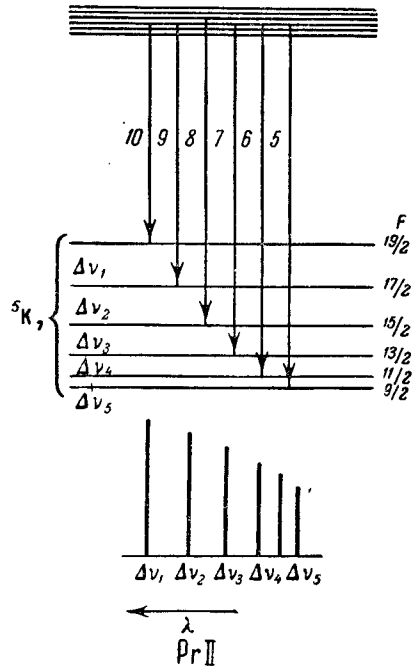


Рис. 293. Схема расщеплений уровней и сверхтонкая структура линий ионизованного празеодима, $PrII$ ($I = 5/2$).

рого $J = \frac{1}{2}$, то в обоих случаях число подуровней оказывается равным $2J + 1$. Отсюда следует, что момент ядра висмута $I \geq \frac{3}{2}$.

На основании правила интервалов можно заключить, что $I = \frac{9}{2}$. В этом случае квантовое число F принимает для подуровней терма $2^2D_{3/2}$ значения $F = 3, 4, 5, 6$, откуда интервалы между ними должны относиться как $4 : 5 : 6$. По экспериментальным данным эти интервалы равны $0,152, 0,198$ и $0,255 \text{ см}^{-1}$, т. е. со значительной точностью удовлетворяют указанному теоретическому отношению. Со значением $I = \frac{9}{2}$ для BiI согласуются также наблюдения над сверхтонкой структурой линий $BiII$ и $BiIII$. Это же значение I подтверждается описанными ниже опытами над эффектом Зеемана.

Весьма наглядное подтверждение правила интервалов дает сверхтонкая структура линий ионизованного празеодима. Большое число линий $PrII$ расщепляется на 6 компонент, образующих весьма характерные группы сверхтонких компонент, сбегающих в сторону меньших длин волн (рис. 293);

такая структура носит название „флагообразной“ [11]. Все эти линии имеют один и тот же нижний уровень 5K_7 , и их структура объясняется расщеплением этого уровня на 6 подуровней. Расщепление верхних уровней остается неразрешенным. Отсюда непосредственно вытекает, что момент ядра празеодама $I = 5/2$. Так как для уровня 5K_7 квантовое число $J = 7$, то для отдельных его подуровней F принимает значения $19/2, 17/2, 15/2, 13/2, 11/2$ и $9/2$. Отношения интервалов между ними $19 : 17 : 15 : 13 : 11$ хорошо совпадают с наблюдаемыми отношениями разностей частот $\Delta\nu$ между сверхтонкими компонентами, интенсивности которых должны относиться как $10 : 9 : 8 : 7 : 6 : 5$. Такой монотонный спад интенсивности в пределах каждой линии очень хорошо подтверждается наблюдениями.

В качестве еще одного примера сверхтонкого расщепления спектральной линии, когда значение ядерного момента I непосредственно определяется по числу компонент, рассмотрим расщепление линий $Co I, \lambda 4234 \text{ \AA}$, ${}^4F_{9/2} - {}^6F_{11/2}$. Здесь снова наблюдается характерная флагообразная структура линий с 8 сверхтонкими компонентами [12], аналогичная структуре линий $Pr II$. Она объясняется тем, что один из термов расщеплен на 8 подуровней, в то время как для второго терма расщепление настолько мало, что остается неразрешенным. Число подуровней 8 сразу приводит к значениям ядерного момента $I = 7/2$, так как J для обоих уровней рассматриваемой линии больше $7/2$.

Хотя расщепление второго уровня в данном случае остается неразрешенным, оно все же сказывается в том, что более слабые компоненты сверхтонкой структуры несколько расширены. Это легко объясняется рассмотрением общей схемы расщепления линии $Co I, {}^4F_{9/2} - {}^6F_{11/2}$, при $I = 7/2$ (рис. 294). Расщепление уровня ${}^6F_{11/2}$ принимается более широким. Вертикальными линиями указаны переходы, соответствующие правилу отбора $\Delta F = 0, \pm 1$. Относительные интенсивности сверхтонких компонент, вычисленные по формулам на стр. 523, имеют значения, приведенные в табл. 111.

Из табл. 111 видно, что „диагональные“ члены имеют наибольшие относительные интенсивности. В нижней части рис. 294 им соответствуют

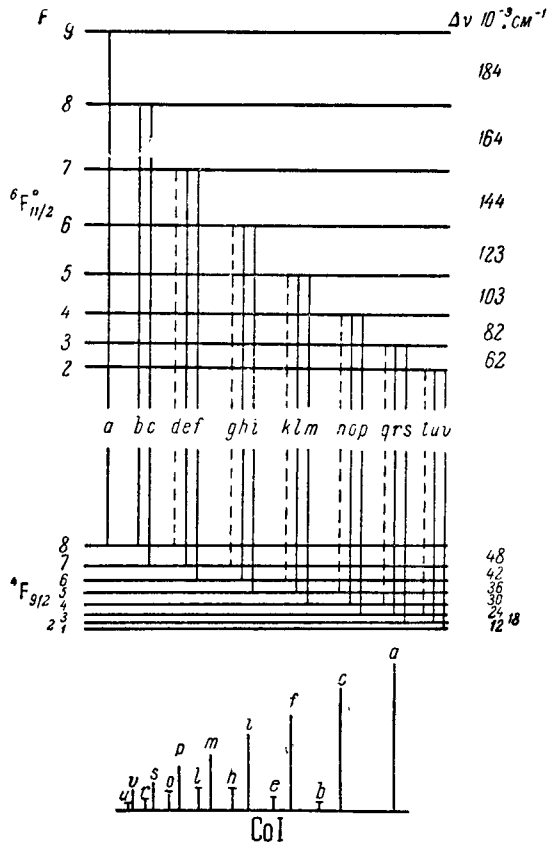


Рис. 294. Схема расщепления уровней и сверхтонкая структура линий кобальта, $Co I, \lambda 4234 \text{ \AA}$.

Таблица III

Относительные интенсивности сверхтонких компонент
линии ${}^4F_{9/2}^o - {}^6F_{11/2}^o$ при $I = 7/2$

F	$J = 9/2$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
$J = 11/2$	2	18,9	6,7	0,7					
	3		24,9	10,9	1,1				
	4			32,7	13,6	1,1			
	5				42,2	14,7	0,9		
	6					53,6	14,2	0,6	
	7						66,9	11,8	0,2
	8							82,3	7,1
	9								100

компоненты *a*, *c*, *f*, *i*, *m*, *p*, *s*, *v* (длинные черточки). Компоненты ($J = 9/2$, $F = 3$) \rightarrow ($J = 11/2$, $F = 2$); ($J = 9/2$, $F = 4$) \rightarrow ($J = 11/2$, $F = 3$) и т. д. очень слабы и здесь не представлены (в верхней части рисунка им соответствуют пунктирные линии). Остальные компоненты *b*, *e*, *h* и т. д. изображены короткими черточками. Как видно, справа, где лежат яркие компоненты *a*, *c*, *f*, они будут оставаться незамеченными, слева же сольются с относительно слабыми компонентами *v*, *s*, *p* и т. д., что приведет к размытию последних. Все это и наблюдается на линиях кобальта, а также ряда других элементов с флагообразной структурой: на одном краю компоненты располагаются ближе друг к другу и становятся более размытыми.

§ 91. Связь сверхтонкой структуры спектральных линий с изотопным составом элементов

Исследования на естественных образцах элементов затрудняются тем, что они в большей части представляют собой смеси нескольких изотопов. Ядра же разных изотопов одного и того же элемента могут обладать разными ядерными и магнитными моментами I и μ_I . Каждый из изотопов дает свое собственное сверхтонкое расщепление уровней. Поэтому сверхтонкая структура спектральных линий естественных образцов элементов во многих случаях представляет собой наложение сверхтонких структур отдельных изотопов. Это было впервые выяснено Шюлером на примере линий кадмия. Большинство их обнаруживает сверхтонкую структуру (см., например, рис. 295).

Линия $\lambda 4800 \text{ \AA}$ состоит из шести компонент, средняя из которых наиболее яркая. Расстояния $\Delta\nu$ отдельных компонент от средней и их относительные интенсивности приведены в табл. 112 и в нижней части рис. 295.

Таблица 112

Структура линии Ca I, $5 {}^3P_1 - 6 {}^3S_1$, $\lambda 4800 \text{ \AA}$

$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	-0,266	-0,060	0	+0,127	+0,337
Относительные интенсивности	4	3	10	1	2

Если исключить среднюю компоненту, то четыре остающихся обнаруживают две постоянные разности волновых чисел $\Delta\nu = 0,203$ и $0,395 \text{ см}^{-1}$ и легко объясняются расщеплением каждого из термов 6^3S_1 и 5^3P_1 на два, откуда следует $I = 1/2$. Для того чтобы объяснить наличие пятой „лишней“ компоненты, Шюлер и Брюк в совместной работе [13] сделали предположение, что у некоторых из шести изотопов кадмия ядерный момент $I = 1/2$, в то время как остальная часть не имеет моментов, отличных от нуля, и, следовательно, дает простую линию. Такое предположение оправдывается и на остальных линиях Cd. Атомные веса изотопов кадмия равны 110, 111, 112, 113 и 116. Остается решить, каким из этих изотопов приписать $I = 0$, а каким — $I = 1/2$. Шюлер и Брюк воспользовались следующим фактом: элементы, не имеющие изотопов в заметных количествах и характеризующие четными зарядовыми и атомными числами (${}^2\text{He}^4$, ${}^6\text{C}^{12}$ и т. д.), не обнаруживают на своих линиях сверхтонкой структуры. Отсюда они заключили, что у четных изотопов кадмия — ${}_{48}\text{Cd}^{110}$, ${}_{48}\text{Cd}^{112}$, ${}_{48}\text{Cd}^{114}$ и ${}_{48}\text{Cd}^{116}$ $I = 0$, а у нечетных — ${}_{48}\text{Cd}^{111}$ и ${}_{48}\text{Cd}^{113}$ $I = 1/2$. При этом нечетным изотопам приходится приписывать не только одинаковые механические моменты I , но и в достаточной степени одинаковые магнитные моменты μ_I .

В настоящее время, когда можно получать искусственно-разделенные изотопы элементов, непосредственными наблюдениями проверено, что четные изотопы Cd¹¹² и Cd¹¹⁶ дают простые, нерасщепленные линии. Исторически же раздельное наблюдение различных изотопов одного и того же элемента было впервые осуществлено для свинца. Это оказалось возможным благодаря тому, что урановый свинец представляет собой чистый изотоп свинца Pb²⁰⁶, а ториевый — чистый изотоп Pb²⁰⁸. Обычный свинец является смесью изотопов с атомными весами 206, 207, 208 и 204, причем последний присутствует в очень малых количествах. Сверхтонкая структура линий Pb I и Pb II исследована рядом авторов [14, 15]. Копферман, производя контрольные снимки с очень чистым урановым (Pb²⁰⁶) и ториевым (Pb²⁰⁸) свинцом, точно установил принадлежность компонент сверхтонкой структуры линий обычного свинца к трем изотопам: Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷ и Pb²⁰⁸. Линии обоих четных изотопов Pb²⁰⁶ и Pb²⁰⁸ — простые и смещены друг относительно друга (см. § 95). Линии изотопа Pb²⁰⁷ — сложные, и их структура объясняется наличием у его ядра момента $I = 1/2$. На рис. 296 (в нижней части) представлена наблюдаемая структура одной из линий свинца, которая характеризуется наличием двух ярких и четырех более слабых компонент. Компоненты *a*, *b*, *c*, *d* принадлежат изотопу Pb²⁰⁷; их происхождение объясняется расщеплением каждого из обоих уровней на два подуровня, как видно из схемы, приведенной на рисунке. Одна из ярких компонент принадлежит урановому свинцу, вторая — ториевому.

Современные способы разделения изотопов, а также искусственного получения их в чистом виде в результате ядерных превращений позволяют в большинстве случаев непосредственно наблюдать линии, принадлежащие различным изотопам.

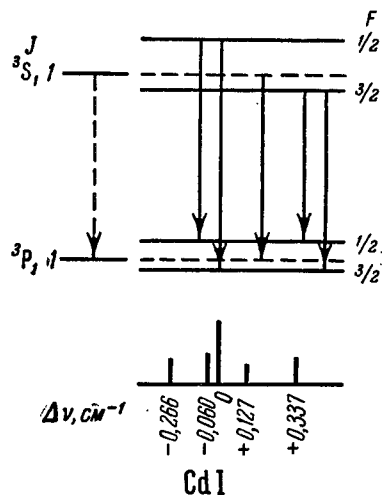


Рис. 295. Схема расщепления уровней и сверхтонкая структура линий кадмия, Cd I, $\lambda 4800 \text{ \AA}$, $5^3P_1 - 6^3S_1$.

Примером очень сложной структуры линий может служить ртуть, имеющая 7 основных изотопов, которые входят в следующих процентных отношениях в общую естественную смесь:

Изотопы	Четные					Нечетные	
	Атомный вес	204	202	200	198	196	201
%	6,7	29,3	23,1	10,1	0,15	13,7	17,0

Во многих случаях структура линий ртути отличается характерным видом: в центре — яркая расширенная линия, по бокам нее — более слабые спутники. При работе с охлаждаемым источником и с прибором с достаточно высокой разрешающей силой среднюю компоненту удается разрешить на несколько

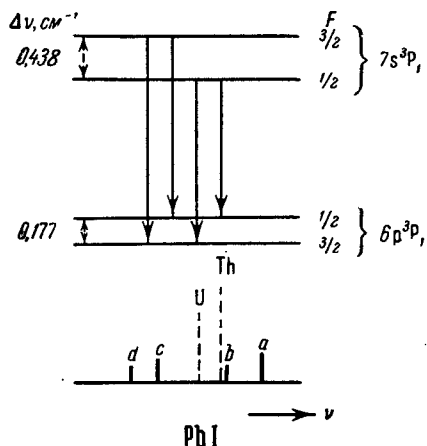
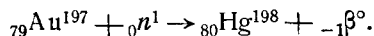


Рис. 296. Схема расщепления уровней и наблюдаемая сверхтонкая структура линии свинца, PbI , $\lambda 3640 \text{ \AA}$, $6p^2P_1 - 7s^3S_1$.

под линиями дают их смещения относительно компоненты III в тысячных долях $см^{-1}$. Изотопическое смещение линий, принадлежащих четным изотопам, невелико, так что обычно эти линии сливаются в одну яркую и широкую центральную компоненту.

Наблюдение спектра чистого четного изотопа ртути было впервые произведено Винсом [21]. Изотоп ртути Hg^{198} получался в результате бомбардировки золота нейтронами, что вело к возникновению следующей ядерной реакции:



Возникшая из золота ртуть отгонялась в кварцевую трубку, наполненную аргоном при давлении в 4 мм рт. ст. Свечение паров ртути возбуждалось высокочастотным разрядом. Зеленая линия ($\lambda 5461 \text{ \AA}$) исследовалась с помощью эталона Фабри и Перо; она была простой и резкой и совпадала по положению с компонентой сверхтонкой структуры зеленой линии обычной ртути (линия I на рис. 297).

отдельных компонент. Шюлер и Кейстон, Толанский и ряд других исследователей [16–20] выяснили, что изотопам ртути следует приписать три ядерных момента $I = 0, 1/2, 3/2$ и допустить наличие сдвига линий различных изотопов друг относительно друга. На рис. 297 дана структура зеленой линии ртути по экспериментальным данным. В нижней части рисунка приведены схемы расщепления уровней $6p^3P_2$ и $7s^3S_1$ нечетных изотопов Hg^{199} и Hg^{201} . Первый из изотопов имеет $I = 1/2$, а второй — $I = 3/2$. Четные изотопы Hg^{198} , Hg^{200} , Hg^{202} и Hg^{204} имеют $I = 0$ и дают простые (заштрихованные) линии (I, II, III, IV), но несколько смещенные друг относительно друга. Изотоп Hg^{199} дает три компонента A, B, C, изотоп Hg^{201} — 8 компонент a, b, c, d, e, f, g, h, причем компоненты e + c практически совпадают друг с другом. Цифры

Источник света, содержащий один только четный изотоп, особо пригоден для интерферометрических целей благодаря отсутствию спутников у линий и, следовательно, их высокой степени монохроматичности. До недавнего времени за основную нормаль для интерферометрических измерений принималась красная линия естественного кадмия ($\lambda 6438,47 \text{ \AA}$). Однако она

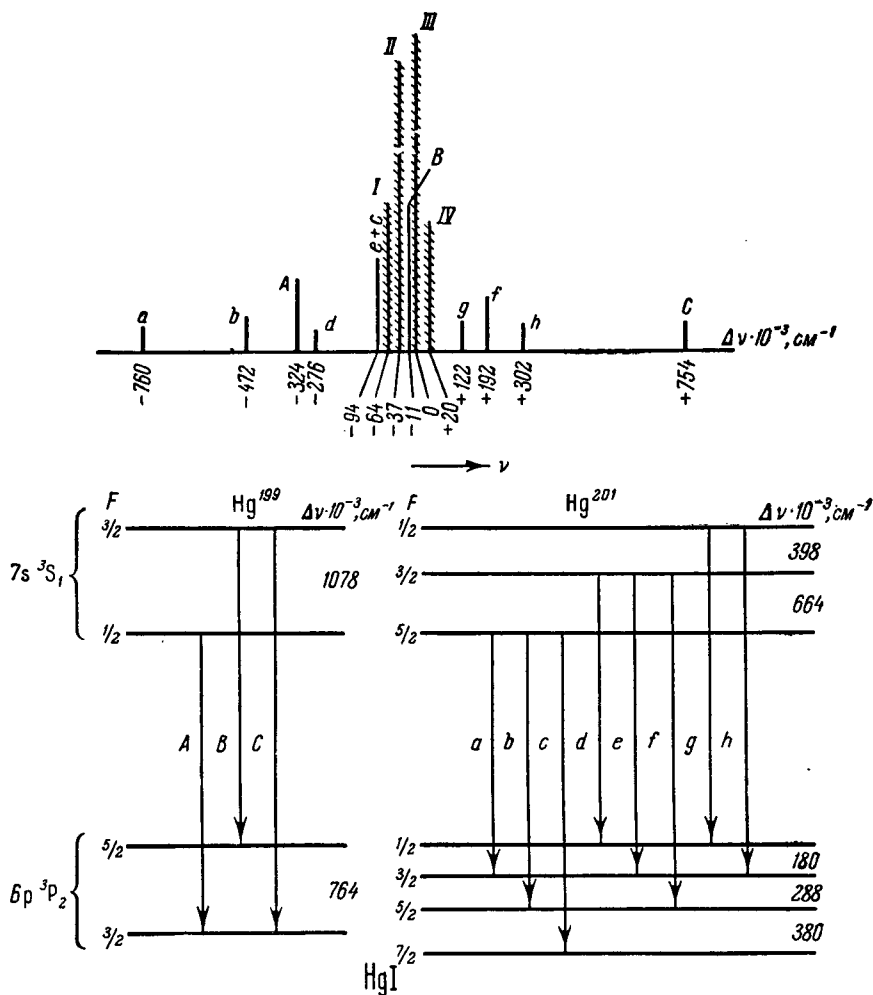


Рис. 297. Сверхтонкое расщепление линии ртути, $\text{Hg I}, \lambda 5461 \text{ \AA}$, $6p \ ^3P_2 - 7s \ ^3S_1$ и схема расщепления уровней нечетных изотопов ртути Hg^{199} и Hg^{201} .

обладает хотя и очень узкой, но все же заметной структурой. Это выдвинуло вопрос о замене ее другой линией. Сейчас в качестве первичной нормали принята линия четного изотопа криптона $\text{Kr}^{86}, \lambda 6056,1 \text{ \AA}$.

В качестве еще одного примера исследования сверхтонкой структуры линий элемента со сложным изотопным составом рассмотрим структуру линий лютеция. Еще в 1939 г. Шюлер и Гольнов [22] обнаружили сверхтонкое расщепление линии $\text{Lu II}, \lambda 6463 \text{ \AA}$. На основании своих данных они установили, что для ядра Lu^{176} момент $I \geq 7$. Однако этот результат не мог считаться

надежным, так как естественный лютетий состоит из двух изотопов, среди которых изотоп Lu^{176} присутствует лишь в количестве 2,6%, что исключает возможность проведения точных измерений. Вместе с тем, определение ядерного момента этого изотопа представляет существенный интерес для проверки схемы строения атомных ядер. Поэтому изучение сверхтонкой структуры линий лютетия было продолжено [23, 24]. Мы остановимся здесь на результатах исследований Н. И. Калитеевского и М. П. Чайки [23], проведенных с образцом лютетия, обогащенным примерно до 30% четным изотопом Lu^{176} .

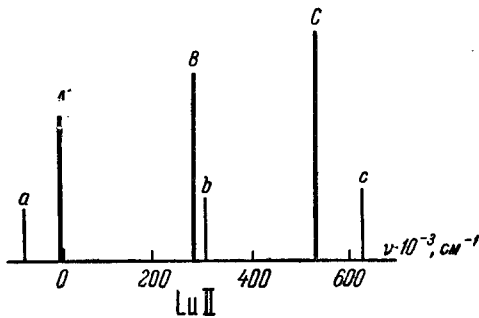


Рис. 298. Сверхтонкая структура линии лютетия, Lu II , $\lambda 6463 \text{ \AA}$.

интенсивностей сверхтонких компонент, измеряемых с помощью фотоэлектрической установки с эталоном Фабри и Перо. На рис. 298 приведена наблюдаемая сверхтонкая структура линии $\lambda 6463 \text{ \AA}$, где a, b, c — компоненты Lu^{176} , а A, B, C — компоненты Lu^{175} .

Для выполнения промеров толщина t эталона подбиралась таким образом, что все три компоненты A, B, C нечетного изотопа практически совпадали между собой и с компонентой b изотопа Lu^{176} (рис. 299).

На рис. 300 дан вид записи интенсивностей, где максимумы для четырех совпадающих компонент $A+B+C+b$ выходят за пределы шкалы. Максимумы, соответствующие двум компонентам четного изотопа

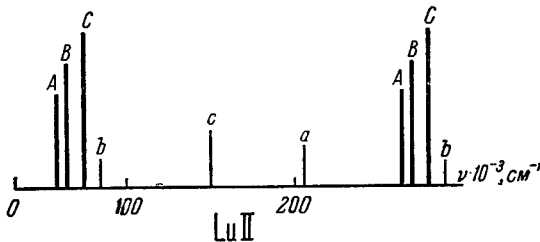


Рис. 299. Относительное расположение сверхтонких компонент линии лютетия, Lu II , $\lambda 6463 \text{ \AA}$ при исследовании с помощью интерферометра Фабри и Перо ($t = 18,8 \text{ мм}$).

Наблюдения велись на линии Lu II , ${}^3P_0 - {}^3D_1$, $\lambda 6463 \text{ \AA}$. Так как для обоих термов $J < I$, то момент ядра I определялся по отношению

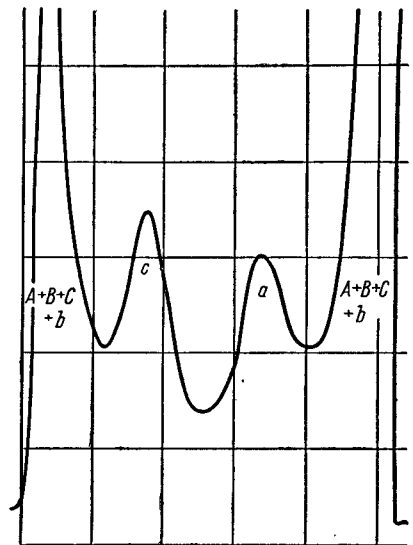


Рис. 300. Запись интенсивностей в интерференционной картине для обогащенного образца лютетия.

c и a , хорошо разрешены. Отношение их интенсивностей было промерено и оказалось (в результате многократных измерений) равным $\frac{I_c}{I_a} = 1,31 \pm 0,03$.

Теоретические отношения интенсивностей для значений ядерного момента $I = 6, 7, 8$ соответственно равны: 1,364; 1,308; 1,267. Отсюда однозначно следует, что для изотопа Lu^{176} ядерный момент $I = 7$.

В заключение настоящего параграфа рассмотрим еще одно явление, связанное с наличием ядерных моментов. Оно заключается в том, что под влиянием возмущения электронной оболочки, вызванного магнитными моментами ядра, обычные правила отбора могут быть нарушены. Тогда в спектре возникают линии, соответствующие переходам $\Delta J = \pm 2$ и переходам $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$. Само по себе наличие таких запрещенных линий еще не служит доказательством влияния ядерного момента, так как правила отбора могут нарушаться и в результате других причин. Однако для элемента, представляющего собою смесь изотопов, часть которых имеет $I = 0$, причина нарушения правила отбора может быть установлена однозначно. Если нарушения вызываются возмущением со стороны ядерного момента, то тогда сверхтонкая структура запрещенных линий такого элемента будет обусловлена переходами между подуровнями лишь тех его изотопов, для которых $I \neq 0$, так как для изотопов с $I = 0$ обычные правила отбора останутся в силе. Этот вывод был проверен Мрозовским [25] на линиях ртути $6^1S_0 - 6^3P_0$, $\lambda 2655,8 \text{ \AA}$; $6^3P_0 - 6^1D_2$, $\lambda 2967,5 \text{ \AA}$ и $6^1S_0 - 6^3P_2$, $\lambda 2269,8 \text{ \AA}$. Хотя эти линии противоречат обычным правилам отбора, они присутствуют в спектре ртути с заметной интенсивностью. Их сверхтонкая структура, по исследованиям Мрозовского, имеет такой вид, как если бы ртуть состояла только из двух нечетных изотопов Hg^{199} и Hg^{201} . Компоненты, соответствующие четным изотопам, отсутствовали. Таким образом, ядерный момент может проявляться не только в сверхтонкой структуре спектральных линий, но и в более грубом эффекте — в появлении в спектре лишних линий, запрещенных обычными правилами отбора.

§ 92. Эффект Зеемана на линиях со сверхтонкой структурой

Рассмотренная в предыдущем параграфе векторная схема сама по себе не касается природы сил взаимодействия электронной оболочки атома с его ядром. Лишь правило интервалов указывает на магнитный характер этого взаимодействия. Более непосредственно он сказывается на поведении линий со сверхтонким строением во внешнем магнитном поле, т. е. при эффекте Зеемана.

При отсутствии момента ядра механический момент всего атома в целом совпадает с результирующим моментом \mathcal{P}_J его электронной оболочки. С моментом \mathcal{P}_J связан магнитный момент электронной оболочки μ_J , среднее по времени значение которого равно (§ 63):

$$\mu_J = \sqrt{J(J+1)} g(J) \mu_0, \quad (1)$$

где μ_0 — магнетон Бора, $g(J)$ — множитель Ланде. При этом в среднем по времени вектор μ_J совпадает по направлению с вектором механического момента \mathcal{P}_J .

Отсюда добавочная энергия, приобретаемая атомом во внешнем магнитном поле H , равна

$$\Delta W = \mu_J H \cos(\mathcal{P}_J, H). \quad (2)$$

При наличии момента ядра \mathcal{P}_I магнитный момент атома в целом складывается из момента его электронной оболочки и из момента его ядра. Среднее по времени значение полного магнитного момента μ_F можно положить, по аналогии с формулой (1), равным

$$\mu_F = \sqrt{F(F+1)} g(F) \mu_0, \quad (3)$$

где F — квантовое число, определяющее полный механический момент атома \mathcal{P}_F . Тогда добавочная энергия в слабом внешнем магнитном поле H выразится формулой:

$$\Delta W = \sqrt{F(F+1)} g(F) \mu_0 H \cos(\mathcal{P}_F, \mathbf{H}). \quad (4)$$

Под слабым магнитным полем следует понимать поле, не нарушающее связи между моментами \mathcal{P}_J и \mathcal{P}_I или, другими словами, вызывающее узкое расщепление по сравнению с шириной сверхтонкой структуры. В таком слабом внешнем магнитном поле момент \mathcal{P}_F

прецессирует вокруг его направления как целое и ориентируется относительно него $2F+1$ различными способами. Проекция момента \mathcal{P}_F на направление внешнего поля \mathbf{H} принимает значения:

$$\mathcal{P}_{Fz} = M_F \hbar,$$

где

$$M_F = +F, +(F-1), \dots, -(F-1), -F.$$

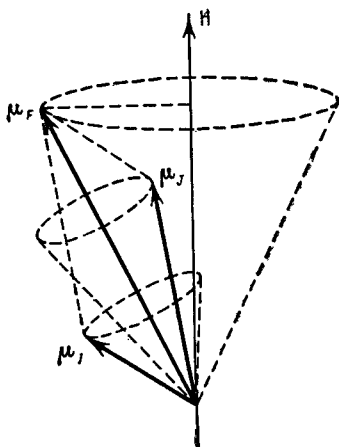
Отсюда на основании соотношения

$$\cos(\mathcal{P}_F, \mathbf{H}) = \frac{\mathcal{P}_{Fz}}{\mathcal{P}_F} = \frac{M_F}{\sqrt{F(F+1)}}$$

можно переписать равенство (4):

$$\Delta W = M_F g(F) \mu_0 H. \quad (5)$$

Рис. 301. Прецессия магнитных моментов атома в слабом внешнем магнитном поле.



Из этой формулы следует, что каждый подуровень расщепляется на $2F+1$ равноотстоящих подуровней, расстояние между которыми определяется значением множителя $g(F)$. Он имеет тот же смысл, что и множитель Ланде в теории обычного эффекта Зеемана.

При переходе между подуровнями выполняются правила отбора

$$\Delta M_F = 0, \pm 1$$

и прежние правила поляризации: при $\Delta M_F = 0$ возникают π -компоненты, при $\Delta M_F = \pm 1$ — σ -компоненты.

Значение величины $g(F)$, заменяющей обычный множитель Ланде, получим, приняв во внимание, что момент всего атома складывается из момента электронной оболочки \mathcal{P}_J и момента ядра \mathcal{P}_I ; с каждым из векторов \mathcal{P}_J , \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_F связаны соответствующие магнитные моменты μ_J , μ_I и μ_F ; вектор \mathcal{P}_F прецессирует вокруг направления магнитного поля. Из рис. 301 имеем:

$$\mu_F = \mu_J \cos(\mathcal{P}_J, \mathcal{P}_F) + \mu_I \cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_F). \quad (6)$$

Так как магнитный момент ядра μ_I по величине равен приблизительно одной тысячной магнетона Бора, а магнитный момент электронной оболочки атома μ_J — величина порядка магнетона Бора, то в формуле (6) можно пренебречь вторым членом в правой части. Тогда приближенно получим:

$$\mu_F = \mu_J \cos(\mathcal{P}_J, \mathcal{P}_F).$$

Подставляя сюда вместо $\cos(\mathcal{P}_J, \mathcal{P}_F)$ его значение

$$\cos(\mathcal{P}_J, \mathcal{P}_F) = \frac{\mathcal{P}_F^2 + \mathcal{P}_J^2 - \mathcal{P}_I^2}{2\mathcal{P}_J \mathcal{P}_F} = \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2\sqrt{J(J+1)F(F+1)}}$$

и вместо μ_F и μ_J их значения по (3) и (1), найдем:

$$g(F) = g(J) \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (7)$$

Таким образом, отдельные подуровни сверхтонкой структуры ведут себя в слабом магнитном поле вполне аналогично уровням обычных мультиплетов с той только разницей, что роль квантового числа J играет квантовое число F , а множитель Ланде $g(J)$ заменяется множителем $g(F)$, определяемым формулой (7).

Экспериментально получить расщепление, соответствующее слабому полю, оптическими методами трудно ввиду узости сверхтонкой структуры. Поэтому большинство оптических наблюдений относится к средним или сильным полям. При усилении поля возникает явление, аналогичное эффекту Пашена — Бака для обычных сериальных мультиплетов. Теория может быть легко развита для предельного случая столь сильного поля, что связь между моментами \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J окажется полностью разорванной. Тогда каждый из моментов прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} и независимо ориентируется относительно него. В этом случае

$$\Delta W = \mu_I H \cos(\mathcal{P}_I, \mathbf{H}) + \mu_J H \cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}).$$

Пренебрегая снова членом, содержащим μ_J , по сравнению с членом, содержащим μ_I , получим:

$$\Delta W = \mu_I H \cos(\mathcal{P}_I, \mathbf{H}). \quad (8)$$

Ввиду того, что связь между моментами \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J разорвана, уже не имеет смысла говорить об отдельных первоначальных подуровнях сверхтонкой структуры. Положение подуровней следует поэтому отсчитывать от их общего центра тяжести (§ 65). Обозначая смещение относительно него через $\Delta'W$, получим в силу формулы (5) § 90:

$$\Delta'W = \mu_I H(0) \cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J) + \Delta W, \quad (9)$$

где ΔW определяется формулой (8).

Так как каждый из моментов \mathcal{P}_I , \mathcal{P}_J независимо прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля, то поэтому $\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)$ следует заменить его средним во времени значением:

$$\overline{\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)} = \cos(\mathcal{P}_I, \mathbf{H}) \cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}). \quad (10)$$

При разорванной связи между моментами \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J момент \mathcal{P}_I ориентируется во внешнем поле самостоятельно $2I+1$ различными способами, так что его проекция на направление поля

$$\mathcal{P}_{Iz} = M_I \hbar,$$

где

$$M_I = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I.$$

Отсюда

$$\cos(\mathcal{P}_I, \mathbf{H}) = \frac{\mathcal{P}_{Iz}}{\mathcal{P}_I} = \frac{M_I}{\sqrt{I(I+1)}} \quad (11)$$

и также

$$\cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}) = \frac{M_J}{\sqrt{J(J+1)}}, \quad (12)$$

откуда по (10):

$$\overline{\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)} = \frac{M_I}{\sqrt{I(I+1)}} \frac{M_J}{\sqrt{J(J+1)}}.$$

Подставляя это значение косинуса в формулу (9), найдем

$$\Delta'W = \frac{\mu_J H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}} M_I M_J + \Delta W$$

или, обозначая, как и в § 90, множитель $\frac{\mu_J H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}$ через A и подставляя вместо ΔW его значение по (8), получим:

$$\Delta'W = AM_I M_J + \mu_J H \cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H}).$$

Наконец, подставляя вместо μ_J его значение по (1) и вместо $\cos(\mathcal{P}_J, \mathbf{H})$ его значение по (12), найдем

$$\Delta'W = M_J g(J) \mu_0 H + AM_I M_J \quad (13)$$

— выражение, дающее положение подуровней в сильном магнитном поле.

При переходе между подуровнями выполняются правила отбора и поляризации, вполне аналогичные тем, какие имеют место в сильном поле для обычных мультиплетов (§ 65), а именно:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1,$$

$$\Delta M_I = 0.$$

Второе из этих правил указывает, что возможны только такие переходы между подуровнями, при которых M_I остается неизменным. Отсюда смещение компонент линии относительно центра тяжести, выраженное в волновых числах, равно:

$$\Delta\nu = \frac{1}{hc} [M'_1 g(J_1) - M''_2 g(J_2)] \mu_0 H + \frac{1}{hc} [A_1 M'_1 - A_2 M''_2] M_I. \quad (14)$$

Первый член этого выражения дает такое расщепление, как если бы первоначальной сверхтонкой структуры линии вообще не существовало (см. § 63). Второй член показывает, что каждая из компонент зеемановского расщепления в свою очередь расщепляется на $2I+1$ компонент, находящихся друг от друга на одинаковых и независимых от поля расстояниях:

$$\delta\nu = \frac{A_1}{hc} M'_1 - \frac{A_2}{hc} M''_2. \quad (15)$$

Резюмируя все сказанное выше, получим: в очень слабом поле каждый подуровень сверхтонкой структуры расщепляется самостоятельно на $2F+1$ подуровней, согласно формуле (5). Благодаря этому каждая сверхтонкая компонента дает свое собственное магнитное расщепление. В сильном поле первоначальная сверхтонкая структура пропадает, тип магнитного расщепления совпадает с тем, какой линия имела бы при $I=0$, но каждая компонента расщеплена на $2I+1$ компонент, согласно формулам (14) и (15). Расстояние между сверхтонкими компонентами определяется шириной первоначальной сверхтонкой структуры и не зависит от напряженности поля. Между обоими типами расщеплений имеет место непрерывный переход.

Для любых полей физической смысл сохраняет лишь квантовое число M , определяющее проекцию полного момента атома на направление внешнего магнитного поля \mathbf{H} . В сильных полях $M = M_J + M_I$, в слабых полях $M = M_F$. Для каждого данного подуровня квантовое число M сохраняет в любых полях постоянное значение. Подуровни с одинаковыми M не пересекаются. На рис. 302 и 303 сопоставлены расщепления термов в слабых и сильных полях при разных значениях ядерных моментов.

Формулы, дающие положения подуровней в средних полях, могут быть получены на основании квантовомеханических расчетов [26]. Для терма ${}^2S_{1/2}$

$$\Delta W = -\frac{\delta W_0}{2(2I+1)} - \frac{\mu_I}{I} MH \pm \frac{\delta W_0}{2} \sqrt{1 + \frac{4M}{2I+1} x + x^2}, \quad (16)$$

где

$$x = \frac{(-\mu_J/J + \mu_I/I) H}{\delta W_0},$$

а $\delta W_0 = \frac{A}{2}(2I+1)$ — величина первоначального сверхтонкого расщепления уровня ${}^2S_{1/2}$. В формуле (16) знаки „+“ и „-“ относятся соответственно к $F = I + 1/2$ и $F = I - 1/2$. На рис. 304 приведены значения $\Delta W(F, M)/\delta W_0$ как функции x для случая $I = 3/2$. Сплошные линии соответствуют расщеплению уровня $F = I + 1/2$, пунктирные — $F = I - 1/2$.

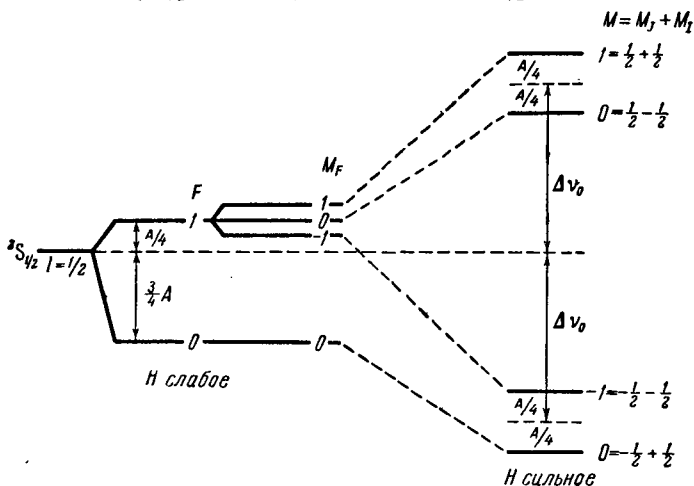


Рис. 302. Сопоставление зеемановских подуровней в слабых и сильных магнитных полях для терма ${}^2S_{1/2}$ при $I = 1/2$.

Экспериментально эффект Зеемана исследован на ряде линий со сверхтонкой структурой. Бак и Вульф [27] исследовали линию Tl I , $6p {}^2P_{1/2} - 7s {}^2S_{1/2}$, $\lambda 3775 \text{ \AA}$ в полях напряженностью 17 000, 29 700 и 43 500 э. Первые два поля относятся к средним, последнее приближается к сильному. Результаты находятся в полном соответствии с теорией для случая $I = 1/2$. Не только число компонент, но и их положение и интенсивности совпадают с предвычисленными.

Линии висмута исследованы рядом авторов [28–30] в сильных и средних полях. В сильном поле тип расщепления в согласии с теорией вполне соответствует обычному зеемановскому расщеплению, но каждая зеемановская компонента состоит, в свою очередь, из десяти тесных компонент. Это непосредственно подтверждает значение $I = 9/2$ для ядра висмута, полученное ранее на основании правила интервалов.

Эффект Зеемана на линиях цезия был наблюден Копферманом и Крюгером и Фельше [31, 32]. В обеих работах в сильных полях было установлено расщепление каждой из зеемановских компонент на 8 сверхтонких, что соответствует значению момента ядра цезия $I = 7/2$.

Значительных успехов в наблюдении эффекта Зеемана на сверхтонких компонентах удалось достичь, пользуясь поглощением в атомных пучках.

Джексон и Кун исследовали этим методом резонансные линии Li, Na, K и Ag [33]. Линии поглощения наблюдались на фоне расширенных линий испускания; поглощающий атомный пучок помещался в магнитном поле. При работе с калием для усиления поглощения свет последовательно проходил через три пучка. При исследовании натрия наблюдения велись с помощью мультиплекса, составленного из двух эталонов, один из которых имел толщину в 2 см, а другой — 8 см. Такой мультиплекс имел дисперсионный

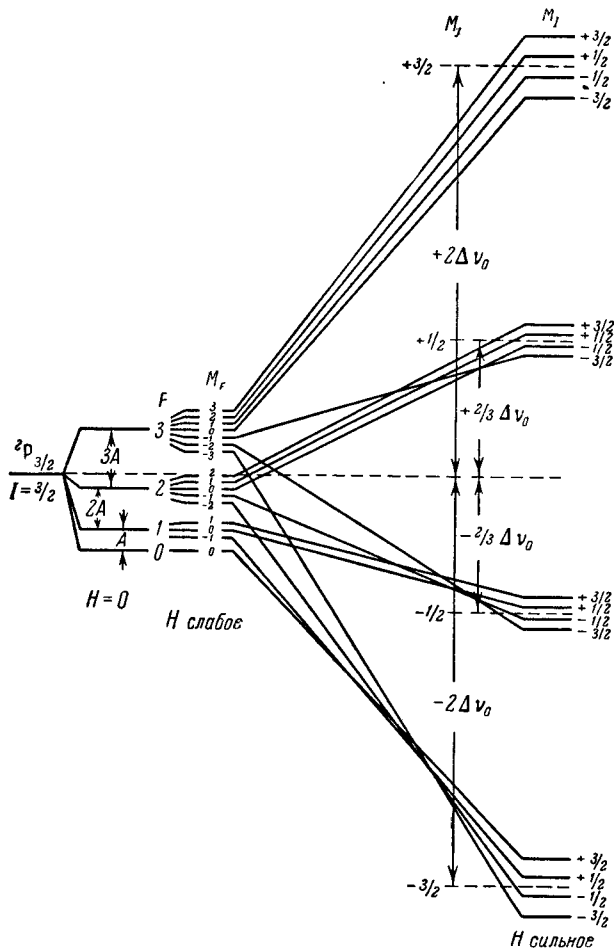


Рис. 303. Сопоставление зеемановских подуровней в слабых и сильных магнитных полях для термина $2P_{3/2}$ при $I = 3/2$.

участок в $0,25 \text{ см}^{-1}$ и разрешал линии, находящиеся на расстоянии $0,003 \text{ см}^{-1}$ друг от друга. В работе измерялось положение только π -компонент в магнитных полях с напряженностями в интервале от 1600 до 3060 э.

На рис. 305 слева представлены уровни натрия в отсутствие внешнего поля, их расщепление в слабом поле и переход к сильному полю (пунктирные линии). Вертикальные линии со стрелками указывают на возникновение π -компонент в сильном поле. При $H=0$ уровень $3^2S_{1/2}$ расщеплен на два подуровня сверхтонкой структуры с $F=1$ и 2. В слабом магнитном поле первый из них расщепляется на три, а второй — на пять компонент. При

усилении поля эти компоненты собираются в две группы в соответствии со значениями квантовых чисел $M_J = \pm 1/2$ и $M_J = \pm 1/2, \pm 3/2$. Первоначальная сверхтонкая структура уровня $3^2P_{3/2}$ не разрешена (как и в прежней работе, см. стр. 525). Поэтому этот уровень дает в магнитном поле обычное зеемановское расщепление на 4 составляющих. На рис. 306 сплошные линии указывают на теоретическое положение π -компонент в зависимости от напряженности магнитного поля H . Кружки соответствуют экспериментальным данным, полученным в результате промера спектрограмм. Как видно, опыт хорошо согласуется с теорией.

Расмуссен [34] исследовал явление Зеемана на линии $\text{Cd I } \lambda 4678 \text{ \AA}$ в очень слабом поле (500 э). Расщепление линии здесь носит сравнительно простой характер, так как терм 3P_0 , у которого $J=0$, не дает ни сверхтонкого, ни магнитного расщепления. В отсутствие поля уровень 3S_1 для нечетных изотопов кадмия распадается на два подуровня с $F=1/2$ и $3/2$, а для четных остается простым. В магнитном поле подуровни для нечетных изотопов

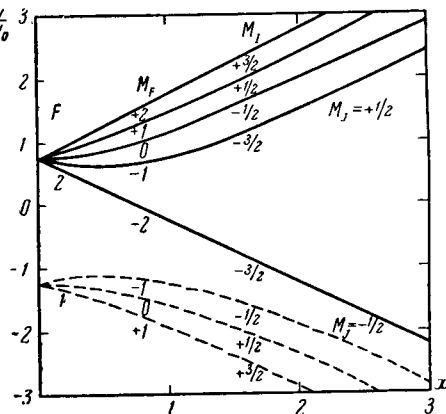


Рис. 304. Расщепление в магнитном поле уровня $J = 1/2$ при $I = 3/2$.

M_J расщепляются в соответствии с формулой (5), пригодной для атомов с моментом ядра I , отличным от нуля; уровень 3S_1 четных изотопов расщепляется в соответствии с формулой (9a) § 63, справедливой для обычного эффекта Зеемана. Таким образом, здесь весьма наглядно проявляется различное поведение линий разных изотопов кадмия.

Влияние ядерного момента I при сильных полях сказывается не только в том, что каждая из обычных зеемановских компонент расщепляется на $2I + 1$ компонент сверхтонкой структуры, но и в появлении лишних компонент. Правила отбора должны в любом поле относиться к квантовым числам M_F , а не M_J , как при отсутствии первоначальной сверхтонкой структуры. Так как $M_F = M_J + M_I$, то каждому данному M_J соот-

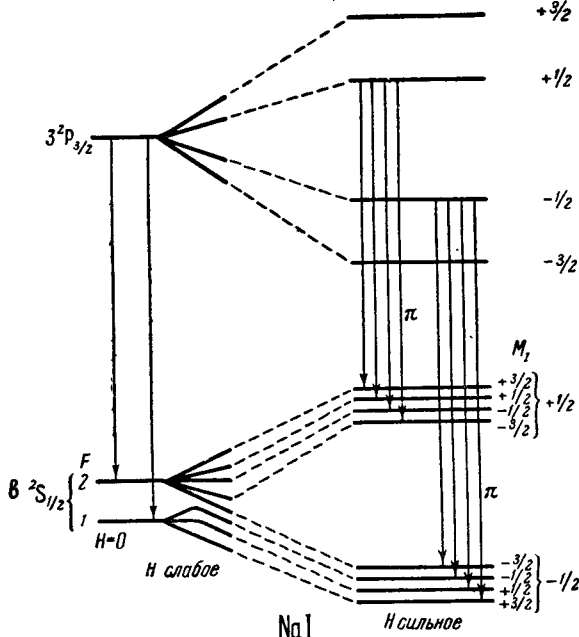


Рис. 305. Расщепление в магнитном поле уровней $3^2S_{1/2}$ Na I, и возникновение зеемановских компонент линии $\lambda 5890 \text{ \AA}$.

ответствует $2I + 1$ различных значений M_F , и переходы, запрещенные по правилам отбора для квантового числа M_J , могут оказаться „разрешенными“ по правилу

отбора для M_F . Рассмотрим в качестве примера возникновение π -компонент. Очевидно, что те из них, для которых одновременно выполняются условия $\Delta M_F = 0$ и $\Delta M_I = 0$, в силу равенства $M_F = M_J + M_I$, удовлетворяют и обычному правилу отбора $\Delta M_J = 0$. Их интенсивность такого порядка, как если бы первоначальной сверхтонкой структуры линии не существовало, и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля (при сильном поле). Наряду с этими, возникают также π -компоненты, для которых $\Delta M_F = 0$ и $\Delta M_I = \pm 1$, при этом $\Delta M_J = \pm 1$, т. е. они запрещены обычным правилом отбора и совпадают с соответствующими σ -компонентами. Интенсивность этих π -компонент пропорциональна множителю

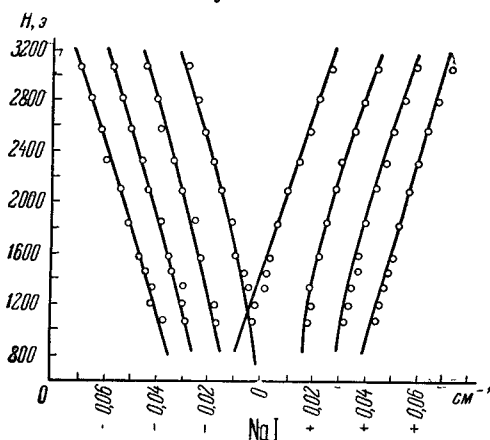


Рис. 306. Расщепление линии Na I, $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$, $\lambda 5890 \text{ \AA}$ в магнитном поле.

разрешенных правилом отбора для M_J . Кроме этих лишних π -компонент, возникает еще и ряд других компонент, разрешенных по правилу отбора $\Delta M_F = 0, \pm 1$ и запрещенных по правилу отбора $\Delta M_J = 0, \pm 1$. Интенсивности всех этих компонент убывают с возрастанием поля и при больших полях становятся очень малыми. Однако, как было показано в работе Ф. М. Герасимова и С. Э. Фриша [35], при наблюдении эффекта Зеемана на линиях поглощения при условии, что общее поглощение достаточно велико, лишние слабые компоненты обнаруживаются. Таким образом, в поглощении

$\left(\frac{A \kappa c}{2g(J) \mu_0 H} \right)^2$. При больших H ,

когда величина $\mu_0 H / hc$ велика по сравнению с постоянной тонкой структуры A , интенсивности рассматриваемых π -компонент много меньше обычных π -компонент, раз-

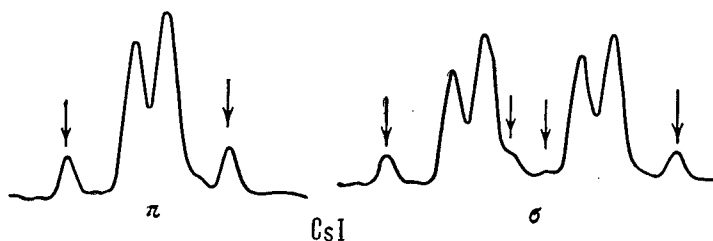


Рис. 307. Запрещенные компоненты (отмечены стрелками) на линии цезия, Cs I, $\lambda 4555 \text{ \AA}$ в магнитном поле.

даже в сильных полях наличие ядерного момента обнаруживается по явлению более грубому, чем сверхтонкое расщепление, а именно по появлению лишних компонент в обычном зеемановском расщеплении. Наблюдения производились на линиях главных серий щелочных металлов Cs, Rb, K и Na с помощью большой дифракционной решетки. Маленький поглощающий сосуд располагался между полюсами электромагнита, и через него пропускался свет от источника сплошного спектра. Снимки производились в полях от 7500 до 28 400 э. На рис. 307 приведена микрофотограмма π - и σ -компонент цезия в поле $H = 17\,800$ э. Наряду с обычными, хорошо заметны запрещен-

ные π -компоненты, лежащие вблизи $\Delta\nu = \pm \frac{5}{3} \Delta\nu_0$, и запрещенные σ -компоненты — вблизи $\Delta\nu = \pm \frac{1}{3} \Delta\nu_0$ и $\pm \frac{9}{3} \Delta\nu_0$ (отмечены стрелками). Незначительная асимметрия в положении и интенсивности компонент, по-видимому, происходит от некоторой асимметрии контуров линий поглощения. Такие же запрещенные компоненты наблюдались на линиях поглощения Rb и Na. Резонансные линии K, $\lambda 7699$ и $\lambda 7665 \text{ \AA}$, запрещенных компонент не обнаружили, что согласуется с малым значением постоянной A сверхтонкой структуры для калия.

§ 93. Вычисление магнитных моментов ядер по сверхтонкому расщеплению уровней

По наблюдаемым значениям расщепления термов можно вычислить величину μ_J . Однако для атома со сколько-нибудь сложной электронной оболочкой эти вычисления могут оказаться весьма трудными.

Прежде чем рассмотреть методы вычислений, уточним само определение магнитного момента ядра μ_J .

По классической электродинамике система электронов, характеризующаяся механическим моментом \mathcal{P} , обладает магнитным моментом

$$\mu = \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right) \mathcal{P}, \quad (1)$$

где $\left(\frac{e}{m_0} \right)$ — отношение заряда электрона к его массе.

Связь между механическим и магнитным моментами сохраняется и в квантовой механике для орбитального движения электронов. Для собственных магнитного и механического (спинового) моментов электрона отношение μ/p , как было указано в § 11, вдвое больше отношения, определяемого равенством (1). Отсюда суммарный магнитный момент μ_J электронной оболочки связан с ее механическим моментом \mathcal{P}_J более сложным соотношением:

$$\mu_J = g(J) \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right) \mathcal{P}_J, \quad (1a)$$

где $g(J)$ — множитель Ланде. Если в формулу (1a) ввести значение магнетона Бора $\mu_0 = \frac{\hbar}{2c} \left(\frac{e}{m_0} \right)$, то получим

$$\mu_J = g(J) \mu_0 \frac{\mathcal{P}_J}{\hbar}.$$

По аналогии с формулой (1a) принято считать, что собственный магнитный момент ядра μ_I связан с его механическим моментом \mathcal{P}_I соотношением:

$$\mu_I = g(I) \frac{1}{2c} \left(\frac{e}{M} \right) \mathcal{P}_I, \quad (2)$$

где $\left(\frac{e}{M} \right)$ — отношение заряда протона к его массе, а $g(I)$ — множитель, имеющий определенное значение для ядер данного сорта. Величина

$$\mu_{\text{яд}} = \frac{\hbar}{2c} \left(\frac{e}{M} \right) \quad (3)$$

носит название *ядерного магнетона*. Очевидно, $\mu_{\text{яд}}/\mu_0 = m_0/M = 1/1836$ (m_0/M — отношение масс электрона и протона). Отсюда ядерный магнетон в 1836 раз меньше магнетона Бора:

$$\mu_{\text{яд}} = \frac{1}{1836} \mu_0 = 0,50 \cdot 10^{-23} \text{ эрг/гс}. \quad (3a)$$

Вводя величину $\mu_{\text{яд}}$ (3) в выражение (2), получим:

$$\mu_I = g(I) \mu_{\text{яд}} \frac{\mathcal{P}_I}{\hbar}. \quad (4)$$

Мы видели, что для объяснения сверхтонкой структуры спектральных линий с помощью векторной модели (§ 92) приходится приписать моменту \mathcal{P}_I значение $\mathcal{P}_I = \sqrt{I(I+1)} \hbar$. Подставляя это значение \mathcal{P}_I в (4), получим для магнитного момента ядра:

$$\mu_I = \sqrt{I(I+1)} g(I) \mu_{\text{яд}}. \quad (4a)$$

Однако обычно величине μ_I приписывают несколько иное значение. Дело в том, что по квантовой механике непосредственно проявляется не сам магнитный момент μ_I , а лишь его проекция μ_{Iz} на направление внешнего магнитного поля \mathbf{H} , которая принимает значения:

$$\mu_{Iz} = M_I g(I) \mu_{\text{яд}}.$$

Величина M_I , как было указано в § 92, имеет одно из следующих значений: $M_I = +I, +(I-1), \dots, -I$. Следовательно, максимальное абсолютное значение проекции магнитного момента ядра на направление внешнего поля равно $I g(I) \mu_{\text{яд}}$. Это значение проекции обычно и принимается за значение магнитного момента ядра и вместо соотношения (4a) μ_I определяется соотношением:

$$\mu_I = I g(I) \mu_{\text{яд}}. \quad (4б)$$

Было бы естественно допустить, что протон имеет магнитный момент, как раз равный одному ядерному магнетону, определяемому формулой (3). Однако, как мы увидим ниже, опыт показывает, что для протона $g(I) = 5,585$, но так как для него $I = 1/2$, то по формуле (4б) собственный магнитный момент протона оказывается равным $2,7927 \mu_{\text{яд}}$.

По сказанному в § 90, добавочная энергия, характеризующая положение подуровней сверхтонкой структуры, равна

$$\delta W = \frac{1}{2} A [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \quad (5)$$

где величина постоянной A сверхтонкой структуры имеет следующее значение:

$$A = \frac{\mu_I H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}.$$

Отсюда расстояние между подуровнями с квантовыми числами $F+1$ и F , выраженное в волновых числах, равно:

$$\delta \nu = \frac{\delta W_{F+1} - \delta W_F}{hc} = \frac{\mu_I H(0)}{hc \sqrt{I(I+1)J(J+1)}} (F+1). \quad (6)$$

Здесь $H(0)$ — напряженность магнитного поля, вызванного электронной оболочкой в том месте, где находится ядро. Для того чтобы по эмпирическому значению расщепления $\delta \nu$ найти μ_I , надо знать величину $H(0)$. Точное значение ее может быть вычислено лишь для атома водорода и сходных с ним ионов. Для атомных систем с более сложной электронной оболочкой $H(0)$ можно рассчитать, пользуясь соответствующими приближенными методами квантовой механики или, более грубо, на основании модельных полуклассических представлений.

Для атома водорода и сходных с ним ионов, по расчетам Ферми [36-38], постоянная A равна:

$$A = \frac{2l(l+1)}{j(j+1)l} \left(\frac{1}{r^3} \right) \mu_l \mu_0. \quad (7)$$

Величину $\left(\frac{1}{r^3} \right)$, согласно § 21, можно выразить как

$$\left(\frac{1}{r^3} \right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 (l + 1/2) l (l + 1)},$$

где $a_0 = \hbar^2/m_0 e^2$ — радиус первой боровской круговой орбиты в атоме водорода. Подставляя в формулу (7) это значение $\left(\frac{1}{r^3} \right)$, получим после простых преобразований:

$$A = \frac{hcR\alpha^2 Z^3}{n^3 (l + 1/2) j (j + 1)} \frac{g(l) \mu_{яд}}{\mu_0}, \quad (7a)$$

где R — ридберговская постоянная, $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкого строения. Так как дело идет о системе с одним электроном, то квантовые числа l и j имеют тот же смысл, что и квантовые числа L и J для сложной системы. Подставляя величину A по (7a) в формулу (5) и принимая во внимание, что $\frac{\mu_{яд}}{\mu_0} = \frac{1}{1836}$, получим для сверхтонкого расщепления термов водорода и сходных с ним ионов

$$\delta W = \frac{hcR\alpha^2 Z^3}{n^3 (l + 1/2) j (j + 1)} \frac{g(l)}{1836} \frac{F(F+1) - l(l+1) - j(j+1)}{2}. \quad (8)$$

Подставляя для водорода $Z = 1$ и $l = 1/2$ и, кроме того, рассматривая основной терм водорода $1^2S_{1/2}$, т. е. положив $n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$, $F = 0$, получим по формулам (5) и (6) величину расщепления терма:

$$\delta^2 S_{1/2} = \frac{8}{3} \frac{R\alpha^2 g(l)}{1836} = 0,00846g(l) \text{ см}^{-1}.$$

Так как для протона $g(l) = 5,585$, то отсюда сверхтонкое расщепление нормального уровня легкого изотопа водорода (H^1) равняется

$$\delta^2 S_{1/2} = 0,0472 \text{ см}^{-1}.$$

Для экспериментального обнаружения расщепления необходимо исследовать линии лаймановской серии водорода, лежащие в далеком ультрафиолете, прибором высокой разрешающей силы и при условии, что ширина линий достаточно мала. Практически это пока недостижимо, поэтому сверхтонкое расщепление уровней водорода остается не исследованным спектроскопическими методами. В дальнейшем (§ 97), мы увидим, что в последнее время удалось измерить сверхтонкое расщепление основного уровня водорода и дейтерия радиочастотным методом.

Следующими, после водорода и сходных с ним ионов, простейшими атомными системами являются гелий и сходные с ним ионы. Магнитный момент ядра гелия He^4 равен нулю, и поэтому на его линиях отсутствует сверхтонкая структура. Обнаруженная на линиях изотопа He^3 сверхтонкая структура объясняется расщеплением уровней на два сверхтонких подуровня, откуда следует, что магнитный момент ядра этого изотопа равен $1/2$. Уровень $1s 2s^3S_1$ дает расщепление на два сверхтонких подуровня с $\Delta\nu = 0,22 \text{ см}^{-1}$ и с обращенным порядком: подуровень с $F = 3/2$ лежит глубже подуровня

с $F = 1/2$. Это указывает на отрицательный знак магнитного момента ядра; по радиочастотным измерениям (§ 96) он равен $-2,12741 \mu_{\text{яд}} [^{39-43}]$.

Следующий элемент, литий, состоит из двух изотопов Li^7 и Li^6 , причем второй изотоп подмешан к первому в количестве около 6%. Ядро Li^7 обладает моментом $I = 3/2$, а ядро Li^6 — моментом $I = 1$. В соответствии с этим, линии лития обладают сложной структурой. Экспериментально структура линий Li II была изучена Шюлером и Гранатом. Теоретические расчеты по методу квантовой механики произведены для состояний $1s 2s {}^3S_1$ и $1s 2p {}^3P_{012}$ Гюттингером и Паули, Брейтом и Дурманом и рядом других авторов [39-43]. Вычисленные и наблюдаемые положения компонент сверхтонкой структуры достаточно хорошо совпадают, если считать, что ядро лития Li^7 обладает магнитным моментом $\mu_I = 3,25 \mu_{\text{яд}}$. Магнитный момент ядра у Li^6 приблизительно в 4 раза меньше, чем у Li^7 . Эти значения магнитных моментов хорошо совпадают с результатами непосредственного их измерения радиочастотным методом.

Для более сложных атомных систем трудности расчета сверхтонкого расщепления термов значительно возрастают. Однако во многих случаях теория упрощается, так как приходится принимать во внимание лишь те электроны, которые не входят в состав замкнутых оболочек. Значительных величин достигает $H(0)$, а вместе с ним и расщепление термов, когда среди валентных электронов имеются непарные s -электроны.

В простейшем случае одного валентного s -электрона (нормальный терм щелочных металлов и сходных с ними ионов), по расчетам Ферми:

$$\delta^2 S_{1/2} = \frac{8\pi}{3} \psi^2(0) g(I) \frac{\mu_0^2}{1836} (2I + 1).$$

Здесь $\psi(0)$ — нормированная собственная функция в месте, где находится ядро. Значение этой функции может быть вычислено одним из приближенных методов квантовой механики — Томаса — Ферми или Хартри — Фока; при этом нужно предположить, что момент ядра равен нулю.

Приближенное выражение для определения величины расщепления дублетных термов можно получить, обобщая формулу (8), с теми же допущениями, как и в обычной теории мультиплетов. А именно полагается, что орбита валентного электрона характеризуется эффективным квантовым числом n^* и является проникающей, т. е. состоит из двух петель. Первая из них лежит вне атомного остова и соответствует, следовательно, эффективному заряду ядра $Z_a = 1 + z$, где z — степень ионизации ($z = 0$; 1 соответственно для нейтрального атома и для одинажды ионизованного атома и т. д.); вторая петля лежит внутри атомного остатка и соответствует эффективному заряду Z_i ; тогда

$$A = \frac{hc R a^2 Z_i Z_a^2}{n^{*3} (l + 1/2) j(j + 1)} \frac{g(I)}{1836}. \quad (9)$$

Для s -электрона $l = 0$, $j = 1/2$ и Z_i приближенно может быть приравнено зарядовому номеру ядра Z , откуда

$$A_s = \frac{8}{3} \frac{hc R a^2 Z Z_a^2}{n^{*3} 1836} g(I). \quad (9a)$$

Формула (9a) не учитывает поправок на принцип относительности. Кроме того, по В. А. Фоку и по Ферми и Сегре [44-46], более точное значение для Z_i получается, если положить $Z_i = Z \left(1 - \frac{ds}{dn}\right)$, где $\frac{ds}{dn}$ — производная от ридберговской поправки терма $2S_{1/2}$ по соответствующим квантовым числам.

Практически $\frac{ds}{dn}$ можно определить по численным значениям двух соседних термов $n^2S_{1/2}$ и $(n+1)^2S_{1/2}$; тогда $\frac{ds}{dn} = \Delta s$, где Δs есть разность поправок s в ридберговской формуле:

$$n^2S_{1/2} = \frac{RZ^2}{(n+s)^2}$$

для двух соседних термов. Релятивистская поправка, вводимая в виде множителя $F_r(j, Z)$, была вычислена Брейтом и Рака [47, 48]. Наконец, следует ввести еще две поправки [49-51]: поправку $(1 - \delta)$ на конечные размеры ядра и поправку $(1 - \epsilon)$ — на то, что магнитный диполь ядра нельзя рассматривать как точечный, а следует представлять распределенным по всему объему ядра. Тогда вместо формулы (9) получается:

$$A_s = \frac{8}{3} \frac{hcR\alpha^2 Z Z_a^2}{n^3 \cdot 1836} F_2(j, Z) \left(1 - \frac{ds}{dn}\right) (1 - \delta) (1 - \epsilon) g(I). \quad (10)$$

Формула (10) позволяет по экспериментальному значению величины A_s найти $g(I)$. Если, кроме того, известен момент ядра I , то по формуле (4б) находится отношение магнитного момента ядра μ_j к ядерному магнетону $\mu_{яд}$. В табл. 113 приведены экспериментальные значения расщеплений $\delta\nu$ термов $^2S_{1/2}$ для ряда атомов и ионов. Там же даны поправки, входящие в формулу (10), и значения $\mu_j/\mu_{яд}$, вычисленные по наблюдаемому оптически сверхтонкому расщеплению термов и измеренные достаточно надежным радиочастотным методом (§ 96).

Таблица 113

Вычисленные и измеренные значения отношения магнитного момента ядра к ядерному магнетону $\mu_j/\mu_{яд}$

Z	Атом или ион	Терм	$\delta\nu \cdot 10^3$, см ⁻¹	$A_s \cdot 10^3$, см ⁻¹	n^3	$F_2(j, Z)$	$1 - \frac{ds}{dn}$	$1 - \delta$	$1 - \epsilon$	I	$\mu_j/\mu_{яд}$	
											вычислено	измерено
11	Na ²³ I	3s ² S _{1/2}	59,098	29,549	4,3077	1,0119	1,0325	1,00	1,000	³ / ₂	1,958	2,217
19	K ³⁹ I	4s ² S _{1/2}	15,402	7,7011	5,5495	1,0363	1,0617	1,00	1,001	³ / ₂	0,361	0,391
21	Sc ⁴⁵ III	4s ² S _{1/2}	670	168	13,48	1,0447	—	0,998	0,999	⁷ / ₂	4,8	4,756
37	Rb ³⁵ I	5s ² S _{1/2}	101,266	33,755	5,8790	1,1504	1,0806	0,995	0,999	⁵ / ₂	1,280	1,353
49	In ¹¹⁵ III	5s ² S _{1/2}	3 650	730	9,127	1,2908	1,124	0,973	0,994	⁹ / ₂	5,71	5,500
55	Cs ¹³³ I	6s ² S _{1/2}	306,654	76,664	6,5319	1,3904	1,1014	0,96	0,995	⁷ / ₂	2,582	2,577
57	La ¹³⁹ III	6s ² S _{1/2}	1 076	270	18,53	1,4293	1,08	0,955	0,994	⁷ / ₂	2,74	2,776
80	Hg ¹⁹⁹ II	6s ² S _{1/2}	1 358	1 358	4,943	2,2573	1,248	0,88	0,97	¹ / ₂	0,5101	0,5041
81	Tl ²⁰⁵ III	7s ² S _{1/2}	1 348	1 348	30,40	2,3207	1,100	0,88	0,97	¹ / ₂	1,59	1,627
83	Bi ²⁰⁹ V	6s ² S _{1/2}	13 200	2 640	12,98	2,4597	1,14	0,86	0,98	⁹ / ₂	4,25	4,0801
83	Bi ²⁰⁹ V	7s ² S _{1/2}	2 365	773	—	2,4597	1,04	0,86	0,98	⁹ / ₂	4,13	4,0801

Как видно из таблицы, эти значения хорошо совпадают. Таким образом, в простом случае одного валентного s-электрона по экспериментальным значениям $\delta\nu$ удается вычислить магнитные моменты ядер с точностью приблизительно 5—10%. Поправки $F_2(j, Z)$, $1 - \frac{ds}{dn}$, $1 - \delta$ и $1 - \epsilon$ в совокупности для легких элементов составляют около 4%, а для тяжелых достигают 20%. Для последних наибольшую роль играет релятивистская поправка $F_2(j, Z)$.

Расщепление остальных термов может быть приближенно вычислено также по формуле (8). Так как в ее знаменателе стоит n^{*3} , то, следовательно, величина расщепления значительна лишь для глубоких термов. У щелочных металлов и сходных с ними ионов, где лишь орбиты s являются сильно проникающими, расщепления имеют наибольшие значения для термов ${}^2S_{1/2}$; для всех остальных термов они малы.

Производя расчет расщепления P-, D- и т. д. термов по формуле (8) при одном валентном электроном, можно определять эффективные заряды Z_i из дублетного расщепления $\Delta\nu$ этих термов. По формуле (5) § 30

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n^{*3} l(l+1)}.$$

Воспользовавшись этим соотношением, перепишем формулу (8) для дублетных термов 2P , 2D и т. д. в виде

$$A = \frac{\Delta\nu l(l+1)hc}{Z_i(l+1/2)j(j+1)} \frac{g(I)}{1836}. \quad (11)$$

Формула может быть дополнена соответствующими релятивистскими и другими поправками. Надо, однако, отметить, что значения ядерного момента, вычисленные по расщеплению разных термов, иногда значительно расходятся между собой. Так, из табл. 113 видно, что для цезия $\mu_I/\mu_{яд}$, вычисленное по расщеплению $6s\ {}^2S_{1/2}$ -терма, равно 2,58; но если вычислить это отношение по расщеплениям термов $6p\ {}^2P_J$ и $7p\ {}^2P_J$, то получится значение в пределах 2,6—3,8.

Для случая нескольких валентных электронов могут быть также получены приближенные формулы, позволяющие вычислить постоянную A . При этом, как было отмечено, если электронная конфигурация включает в себе непарный s -электрон, то можно считать, что практически лишь им осуществляется связь с моментом ядра. В этом приближении для двух электронов, из которых один есть s -электрон,

$$A = a_s \frac{J(J+1) + S(S+1) - l_2(l_2+1)}{2J(J+1)} \cdot \frac{S(S+1) + s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)}{2S(S+1)}, \quad (11a)$$

где a_s — множитель A , вычисленный для s -электрона в предположении, что второй электрон отсутствует, а s_1 и s_2 — соответственно спины обоих электронов. Формула справедлива для нормальной (рессель-саундерсовской) связи между обоими электронами, которые ведут к возникновению триплетного терма с $S=1$, $L=l_2$ и $J=l+1$, l и $l-1$ и одиночного терма с $S=0$, $L=l_2$ и $J=l_2$. Принимая во внимание, что $s_1=s_2=1/2$, получим по формуле (11a) следующие значения постоянных A для этих термов:

$$\begin{aligned} A({}^3L_{l+1}) &= \frac{a_{s1}}{2(l_2+1)}, & A({}^3L_{l_2}) &= \frac{a_{s1}}{2l_2(l_2+1)}; \\ A({}^3L_{l-1}) &= -\frac{a_{s1}}{2l_2}, & A({}^1L_{l_2}) &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Как видно, одиночный терм не расщепляется, а триплетный расщепляется, причем терм с $J=l-1$ дает обратное расположение подуровней по сравнению с их положением для термов с $J=l+1$ и $J=l$. Расщепление триплетных термов при ядерном моменте $I=1$ приведено на рис. 308. Таким образом, по расщеплению термов легко определить a_{s1} , а по нему $\mu_I/\mu_{яд}$ так же, как в случае одного валентного электрона.

Для двух *s*-электронов вместо формулы (11) при [L, S]-связи получается

$$A = a_{s1} \frac{S(S+1) + s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)}{2S(S+1)} + a_{s2} \frac{S(S+1) + s_2(s_2+1) - s_1(s_1+1)}{2S(S+1)}.$$

Так как $s_1 = s_2 = 1/2$, то отсюда для триплетного термина 3S_1 находим:

$$A({}^3S_1) = \frac{1}{2} (a_{s1} + a_{s2}). \quad (13)$$

Одиночный терм 1S_0 не расщепляется.

При нарушении [L, S]-связи приведенные формулы перестают быть верными. В предельном случае [j, j]-связи для двух валентных электронов,

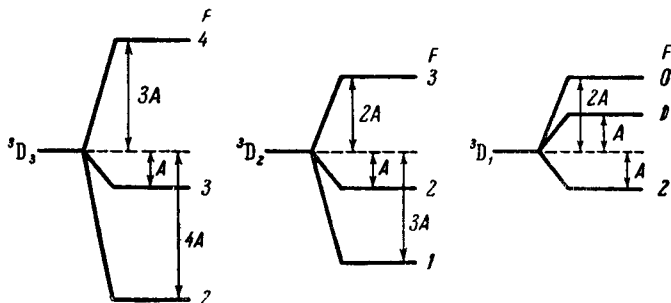


Рис. 308. Расщепление триплетных термов $sd^3D_J (l_2 = 2)$ при $I = 1$.

из которых один есть *s*-электрон (конфигурации *sp*, *sd* и т. д.), имеет место формула:

$$A = a_{s1} \frac{J(J+1) + s_1(s_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + a_{j2} \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - s_1(s_1+1)}{2J(J+1)}.$$

Подставляя сюда $s_1 = s_2 = 1/2$; $J = l_2 + 1$, l_2 , $l_2 - 1$ и $j_1 = \pm 1/2$, $j_2 = l_2 \pm 1/2$ получим значения *A* для четырех возникающих термов:

$$A[+1/2, l_2 + 1/2]_{l_2+1} = \frac{a_{s1}}{2(l_2+1)} + \frac{2l_2+1}{2(l_2+1)} a_{l_2+1/2},$$

$$A[-1/2, l_2 + 1/2]_{l_2} = -\frac{a_{s1}}{2(l_2+1)} + \frac{2l_2+3}{2(l_2+1)} a_{l_2+1/2},$$

$$A[+1/2, l_2 - 1/2]_{l_2} = \frac{a_{s1}}{2l_2} + \frac{2l_2-1}{2l_2} a_{l_2-1/2},$$

$$A[-1/2, l_2 - 1/2]_{l_2-1} = -\frac{a_{s1}}{2l_2} + \frac{2l_2+1}{2l_2} a_{l_2-1/2}.$$

Если принимать во внимание лишь роль *s*-электрона, то вторые члены в каждой из этих формул выпадут.

По экспериментально определенным значениям *A* можно найти a_{s1} , $a_{l_2+1/2}$ и $a_{l_2-1/2}$ и по ним вычислить $\mu_I/\mu_{яд}$. Формулы приближенно справедливы и в том случае, когда в электронной конфигурации не хватает одного электрона до замкнутости, например, для встречающихся у инертных газов конфигураций p^5s , p^5p , p^5d и т. д.

В ряде случаев приведенные приближенные соотношения выполняются хорошо, например, для термов ПII. В табл. 114 во втором столбце приведены значения постоянной $A({}^3S_1)$, найденные по измеренным расщеплениям $6s n s {}^3S$ -термов ПII. Если эти значения экстраполировать на $n \rightarrow \infty$, то

получится значение $A_\infty = 2,90$, которое (ввиду того, что $a_{ns} \sim 1/n^3$ стремится к нулю при $n^* \rightarrow \infty$) должно совпадать с $\frac{1}{2} a_{6s}$. С другой стороны, по (13), должно быть выполнено равенство $A(^3S_1) = \frac{1}{2} (a_{6s} + a_{ns})$. Значения a_{ns} для $n=7, 8, 9, 10$ можно определить из экспериментально измеренных величин расщеплений $n^2S_{1/2}$ -термов TIII. Таким образом, возможно и этим вторым способом найти значения постоянных $A(^3S_1)$; они приведены в третьем столбце табл. 114. Как видно, значения $A(^3S_1)$, найденные двумя указанными независимыми способами, достаточно хорошо совпадают между собой.

Таблица 114

Значения постоянных $A(^3S_1)$ для TII

Электронная конфигурация	$A(^3S_1), \text{см}^{-1}$	
	измерено	рассчитано
6s 7s	3,320	3,594
6s 8s	3,120	3,203
6s 9s	3,033	3,068
6s 10s	2,980	2,995

Нередки, однако, случаи, когда теоретические приближенные соотношения выполняются плохо. Примером могут служить некоторые линии TII,

исследованные рядом авторов, причем с несомненностью можно считать установленным, что для ядра таллия $I = 1/2$. Расщепления термов $6s^2 6p^2 P_{1/2}$ и $6s^2 7s^2 S_{1/2}$ соответственно равны:

$$\delta^2 P_{1/2} = 0,727 \text{ см}^{-1}, \quad \delta^2 S_{1/2} = 0,427 \text{ см}^{-1}.$$

Расщепление терма $6s^2 6p^2 P_{3/2}$ можно определить из сверхтонкой структуры линии $6s^2 6p^2 P_{3/2} - 6s^2 7s^2 S_{3/2}$, $\lambda 5350,5 \text{ \AA}$.

По схеме расщепления следует ожидать, что эта линия состоит из трех компонент с отношением интенсивностей 2 : 5 : 1. Спектроскопические наблюдения обнаруживают лишь две компоненты, расположенные на расстоянии

$$\delta\lambda = 0,112 \text{ \AA}, \quad \delta\nu = 0,392 \text{ см}^{-1}.$$

Это показывает, что расщепление терма $6s^2 6p^2 P_{3/2}$ очень мало и поэтому остается неразрешенным. Современные радиотехнические методы позволили обнаружить расщепление этого терма, которое оказалось почти в 100 раз меньше расщепления терма $6s^2 6p^2 P_{1/2}$. По формуле же (11) расщепления термов $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ при $I = 1/2$ должны относиться как

$$\frac{\delta^2 P_{3/2}}{\delta^2 P_{1/2}} = \frac{2}{5}.$$

Такое большое расхождение не может быть объяснено неточностями в расчетах: поправки на принцип относительности изменяют это отношение с $2/5$ только до $1/5$, т. е. оно остается во много раз меньше экспериментального. Поправка на конечные размеры ядра даже для тяжелых элементов не может превышать 15—20%. Эти результаты интересны тем, что указывают на неприменимость простых расчетов в ряде случаев и при сравнительно простых электронных конфигурациях.

В качестве второго примера непригодности простых способов расчета приведем спектр ионизованного свинца. По экспериментальным данным

в спектре Рb II обнаруживаются следующие расщепления термов:

Терм	$6s^2 7s \ ^2S_{1/2}$	$6s^2 7p \ ^2P_{1/2}$	$6s^2 7p \ ^2P_{3/2}$	$6s^2 6d \ ^2D_{3/2}$	$6s 6d^2 \ ^2D_{3/2}$
Расщепление, $см^{-1}$	0,352	0,077	0,022	0,713	0,956

В согласии с отмеченной выше особой ролью непарных s -электронов, расщепления термов $6s 6p^2 \ ^2D_{3/2}$ и $6s^2 7s \ ^2S_{1/2}$ много больше, чем термов $6s^2 7p \ ^2P_{1/2, 3/2}$. Расщепление же термина $6s^2 6d \ ^2D_{3/2}$ оказывается аномально большим. Этот терм соответствует электронной конфигурации из двух $6s$ -электронов, образующих замкнутую подгруппу, и одного электрона $6d$, так что расщепление этого термина должно было бы иметь весьма малое значение.

Ферми и Сегре [45] показали, что такая аномалия происходит из-за взаимных возмущений различных электронных конфигураций. Из теории возмущений следует, что взаимодействуют только те термы, которые характеризуются одинаковыми результирующими моментами и являются оба либо четными, либо нечетными.

Пусть ψ_1 — собственная функция данного электрона, вычисленная в нулевом приближении, а ψ_i — собственная функция i -го электрона. Тогда в первом приближении собственная функция данного электрона выразится в виде линейной комбинации:

$$\Psi_1 = \psi_1 + \sum_i \frac{V_{1i}}{W_1 - W_i} \psi_i, \quad (14)$$

где W_1 и W_i — энергии, вычисленные в предположении отсутствия возмущения, а V_{1i} — элемент матрицы энергии возмущения. Как видно, возмущения, вообще говоря, тем больше, чем ближе термы друг к другу. Однако возмущение может быть значительным и в том случае, когда возмущающий терм лежит далеко, если только его собственное расщепление значительно. Так, например, если возмущающий терм отстоит на 5 эв от рассматриваемого и величина $V_{1i} \approx 1$ эв, то по (14):

$$\Psi_1 = \psi_1 + 0,2\psi_2.$$

Это означает, что расщепление данного термина искажено приблизительно на величину, которая составляет $(0,2)^2$, т. е. 4% от расщепления возмущающего термина. Но если само расщепление возмущающего термина значительно, например в 50 раз больше расщепления данного термина, то и этих 4% достаточно, чтобы дать резкую аномалию. Как раз такой случай имеет место в спектре Рb II. Терм $6s^2 6d \ ^2D_{3/2}$ возмущается термом $6s 6p^2 \ ^2D_{3/2}$, характеризуемым тем же значением J и являющимся также четным. Так как конфигурация $6s 6p^2$ содержит глубокий s -электрон, то собственное расщепление термина $6s 6p^2 \ ^2D_{3/2}$ весьма велико; с другой стороны, он близко отстоит от термина $6s^2 6d \ ^2D_{3/2}$ (приблизительно на 0,6 эв). В результате, возмущение последнего термина оказывается значительным.

Так как возмущение бывает как одного, так и другого знака, то оно может вести не только к увеличению, но и к уменьшению и даже к обращению знака расщепления данного термина. Характерный случай резкого уменьшения расщепления термина был отмечен у таллия. По-видимому, указанный терм Tl I, $6s^2 6p^2 \ ^2P_{3/2}$, дающий аномально узкое расщепление, испытывает возмущение со стороны конфигурации $6s 7p 7s$.

Наконец, рассмотрим возмущения, имеющие место, когда сверхтонкая структура наблюдается на линиях, входящих в состав столь узких

мультиплетов, что сверхтонкое и мультиплетное расщепления оказываются одного порядка. Ограничимся рассмотрением частного случая конфигурации из двух электронов, один из которых является s -, а другой d -электроном.

Если оба электрона находятся в глубоких состояниях, то между ними осуществляется рессель-саундерсовская связь и возникают четыре терма: 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 и 1D_2 . Предположим, далее, что ядро имеет момент $I = 1/2$. Тогда для каждого из этих четырех D -термов возникает свое сверхтонкое расщепление, причем подуровни сверхтонкой структуры будут характеризоваться значениями квантового числа $F = J \pm 1/2$. На рис. 309 представлено расщепление термов 3D_1 и 1D_2 и указано смещение каждого из уровней сверхтонкой структуры по отношению к исходному терму. Постоянная сверхтонкого расщепления A в основном, как было указано, определяется ролью s -электрона.

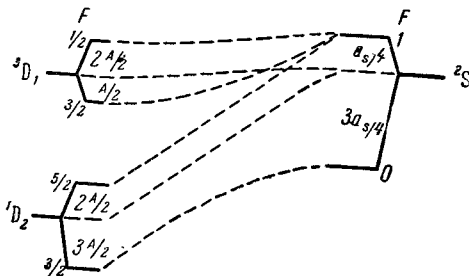


Рис. 309. Возмущение термов при переходе от рессель-саундерсовской связи к $[j, j]$ -связи.

Посмотрим, что произойдет при переходе к более высоким D -термам, возникающим при возбуждении d -электрона. По мере перехода в более высокие состояния его роль становится все меньше и меньше, тип связи между электронами меняется от рессель-саундерсовской на (j, j) -связь, и все четыре терма 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 и 1D_2 начинают сближаться. Величина же сверхтонкой структуры, обусловленной в основном ролью s -электрона,

мало зависит от положения d -электрона и для высоких термов становится одного порядка с расстояниями между D -термами. В пределе при переходе d -электрона на бесконечно высокие уровни энергетические состояния атома стремятся к состоянию иона с одним s -электроном (состояние ${}^2S_{1/2}$, рис. 309). Оно даст расщепление на два подуровня сверхтонкой структуры с $F = 1$ и 0 и с новым значением постоянной $A = a_s$, соответствующей наличию у иона одного s -электрона. Между этими двумя крайними положениями осуществляются все промежуточные (пунктирные линии). Таким образом, при переходе от низких к высоким термам происходит изменение величины расщепления и одновременно нарушаются правила интервалов.

Резюмируя содержание настоящего параграфа, можно сказать, что далеко не для всех термов удастся по расщеплению вычислить магнитный момент ядра. Следует выбирать термы, которые свободны от возмущений, не входят в состав слишком узких мультиплетов и соответствуют возможно более простым электронным конфигурациям. Поэтому для атомов, начиная со второго и в последующих столбцах таблицы Менделеева, лучше пользоваться термами их ионов, сходных с щелочными металлами. Тем не менее даже в наиболее благоприятных случаях значения магнитного момента ядра данного атома, вычисленные по расщеплению различных термов, различаются друг от друга на несколько (а иногда и на десятков) процентов. В случае атомов со сложной электронной оболочкой определить со значительной точностью по данным оптической спектроскопии магнитный момент ядра, вообще говоря, не представляется возможным. Значительно точнее можно определить отношение магнитных моментов двух изотопов, сравнивая расщепления аналогичных термов.

Для многих атомов точные значения магнитных моментов их ядер, как уже отмечалось, удастся получить методами радиоспектроскопии (96).

§ 94. Влияние квадрупольных моментов ядер

В § 90 было указано, что сверхтонкое расщепление термов во многих случаях хорошо подчиняется правилу интервалов, по которому расстояния $\Delta\nu_1, \Delta\nu_2, \Delta\nu_3, \dots$ между подуровнями, характеризуемыми квантовыми числами $F, F+1, F+2, \dots$ удовлетворяют отношению:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 : \dots = (F+1) : (F+2) : (F+3) : \dots$$

Это правило непосредственно вытекает из выражения для добавочной энергии подуровней сверхтонкой структуры:

$$\delta W_0 = \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \quad (1)$$

что в свою очередь является следствием пропорциональности энергии косинусу угла между векторами результирующих моментов \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J . Однако для ряда термов наблюдаются отступления от правила интервалов, возникающие, например, в результате взаимного возмущения электронов в оболочке атома при переходе от рессель-саундерсовской связи между векторами к (j, j) -связи (§ 93). Причиной нарушения правила интервалов может явиться также наличие у ядра квадрупольного момента.

Если представить себе атомное ядро в виде сложной системы с распределением плотности электрического заряда в пределах ядра по некоторому закону $\rho(r)$, то потенциал V , вызванный ядром, равен

$$V = e \int \frac{\rho(r) dv}{r},$$

где dv — элемент объема ядра. Для точек, лежащих вне ядра, приведенное выражение можно разложить в ряд по степеням $\frac{1}{r}, \frac{1}{r^2}, \frac{1}{r^3}, \dots$. Первый член дает обычный потенциал точечного заряда, второй — диполя, третий — квадруполь и т. д. Для ядер с осевой симметрией дипольный момент равен нулю. Таким образом, если пренебречь моментами более высоких порядков, то, кроме обычного кулонова поля ядра, необходимо еще принимать во внимание поле, вызванное его квадрупольным моментом.

Модельное ядро, обладающее квадрупольным моментом eQ , можно представить в виде эллипсоида вращения, вытянутого или сплюснутого вдоль оси, совпадающей с направлением момента (рис. 310). Для вытянутого ядра $Q > 0$, для сплюснутого $Q < 0$.

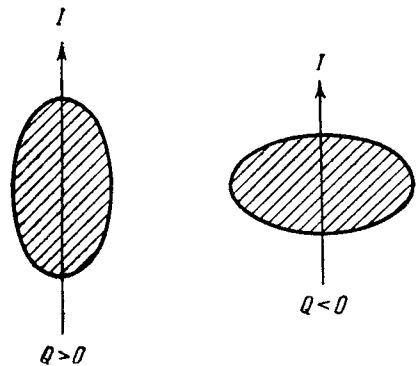


Рис. 310. Ядра в виде сплюснутого и вытянутого эллипсоидов.

Наличие квадрупольного момента ядра ведет к добавочной энергии атомной системы δW_Q . Расчет, выполненный Казимиром [52, 53] на основе классической электродинамики, дает

$$\delta W_Q = \frac{B}{4} [3/2 \cos^2(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J) - 1/2], \quad (2)$$

где

$$B = eQ\overline{\varphi_{JJ}}(0). \quad (3)$$

Величина $\overline{\varphi_{JJ}(0)}$ выражается через вторую производную электростатического потенциала, вызываемого электронной оболочкой атома в месте расположения ядра. Из формулы (2) видно, что часть добавочной энергии δW_Q , зависящая от взаимной ориентации моментов \mathcal{P}_I и \mathcal{P}_J , пропорциональна $\cos^2(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)$. Этим она отличается от энергии взаимодействия между электронной оболочкой атома и магнитным моментом ядра, которая пропорциональна первой степени $\cos(\mathcal{P}_I, \mathcal{P}_J)$.

В случае сферически-симметричного расположения электронов в оболочке атома постоянная $B = 0$. В общем случае значение ее определяется только теми электронами, распределение плотности заряда которых не обладает сферической симметрией.

Квантовомеханический расчет ведет, по Казимиру, при небольших I, J и F к замене формулы (2) формулой

$$\delta W_Q = \frac{B}{4} \frac{{}^3/2 C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (4)$$

где

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Таким образом, при наличии как квадрупольного, так и магнитного момента у ядра добавочная энергия δW выражается (по формулам (1) и (4)) следующим образом:

$$\delta W = \delta W_0 + \delta W_Q = \frac{A}{2} C + B \frac{{}^3/4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (5)$$

где A , как и прежде, равно $\frac{\mu_I H(0)}{\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}$.

Расстояние между соседними подуровнями, характеризуемыми квантовыми числами $F+1$ и F , по (5), равно:

$$\delta W_{F+1} - \delta W_F = A(F+1) + \frac{{}^3/8 B}{I(2I-1)J(2J-1)} [C_1(C_1+1) - C_2(C_2+1)], \quad (6)$$

где C_1 и C_2 соответствуют квантовым числам $F+1$ и F . Вводя обозначение

$$\frac{{}^3/8 B}{I(2I-1)J(2J-1)} = B',$$

перепишем формулу (6) в виде:

$$\delta W_{F+1} - \delta W_F = A(F+1) + B' [C_1(C_1+1) - C_2(C_2+1)]. \quad (6a)$$

Второй член в этой формуле ведет к нарушению правила интервалов (ср. формулу (9) § 90).

Постоянная B , а следовательно, и B' может быть как положительной, так и отрицательной. Это определяется тем, что,

во-первых, квадрупольный момент ядра Q , а во-вторых, и величина $\overline{\varphi_{JJ}(0)}$ (формула (3)) могут быть как положительными, так и отрицательными.

На рис. 311 дано положение сверхтонких подуровней. При наличии квадрупольного момента они соответственно сдвинуты для случая $B' > 0$ на $+1/4 B'$, $-B'$, $+5/4 B'$, а для случая $B' < 0$ на $-1/4 B'$, $+B'$, $-5/4 B'$.

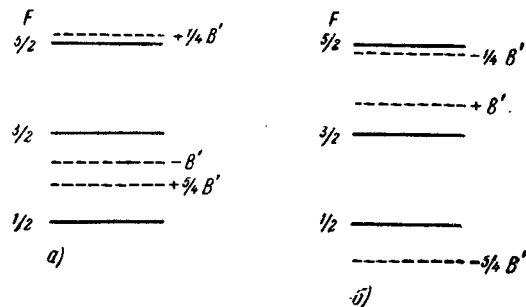


Рис. 311. Смещение сверхтонких подуровней под влиянием квадрупольного момента ядра для $J=1, I=3/2$. а) $B > 0$, б) $B' < 0$.

Пунктир — смещенные подуровни.

Положение сверхтонких подуровней для ряда атомов хорошо определяется формулой (5). Однако поскольку отступления от правила интервалов могут, как сказано, вызываться и возмущениями, то нельзя считать, что эти отступления являются сами по себе окончательным доказательством существования у атомных ядер квадрупольных моментов. Влияние квадрупольного момента ядра на положение подуровней удалось вполне убедительно показать Шюлеру и Шмидту [54] в результате изучения сверхтонкой структуры на линиях европия. Этот элемент обладает двумя изотопами Eu^{151} и Eu^{153} . По сверхтонкому расщеплению термов определяются моменты ядер, равные для обоих изотопов $I = 5/2$. Магнитные моменты дают отношение $\mu_I^{151}/\mu_I^{153} = 2.2$. Положения подуровней сверхтонкой структуры линий европия обнаруживают отступления от правила интервалов. Теория возмущений показывает, что сдвиг подуровней, вызванный взаимодействием между электронами, пропорционален μ_I^2 . Следовательно, если бы у европия отступления от правила интервалов были вызваны возмущениями, они должны были бы оказаться для Eu^{151} в $(2.2)^2$ раза больше, чем для Eu^{153} . В действительности же, возмущения у второго изотопа несколько больше, чем у первого.

Из сказанного вытекает, что атомные ядра, вообще говоря, обладают как магнитными моментами μ_I , так и квадрупольными моментами Q . Последние равны нулю для ядер, характеризующихся значениями $I = 0$ и $I = 1/2$ (ядра с осевой симметрией).

По экспериментально наблюдаемой сверхтонкой структуре линий, пользуясь формулами (5) и (6), можно определить две постоянные A и B , а по ним соответственно моменты ядра μ_I и Q . Квадрупольный момент Q вычисляется по формуле (3), в которой должна быть сначала определена величина $\overline{\varphi_{JJ}(0)}$, равная, по расчетам Казимира,

$$\overline{\varphi_{JJ}(0)} = \overline{e(3 \cos^2 \theta - 1)} \left(\frac{1}{r^3} \right). \quad (7)$$

Эти значения могут быть рассчитаны приближенными методами квантовой механики. Для случая одного валентного p -, d - или f -электрона получается:

$$\overline{\varphi_{JJ}(0)} = e \frac{2j-1}{2j+2} \left(\frac{1}{r^3} \right) R_r,$$

где R_r — релятивистская поправка. Отсюда по формуле (3):

$$B = e^2 Q \frac{2j-1}{2j+2} \left(\frac{1}{r^3} \right) R_r. \quad (8)$$

Для легких элементов величина R_r мало отличается от единицы, так что из формулы (8) приближенно следует

$$Q = B \frac{2j+2}{2j-1} \frac{1}{e^2 \left(\frac{1}{r^3} \right)}.$$

Приближенное значение $\left(\frac{1}{r^3} \right)$ по квантовой механике (см. § 21) равно:

$$\left(\frac{1}{r^3} \right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)},$$

где $a_0 = h/m_0e^2$ — радиус первой боровской круговой орбиты в атоме водорода. Более точное значение $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ получается при замене n эффективным квантовым числом n^* и Z^3 — произведением $Z_1Z_a^2$ (§ 93)

Другой способ определения $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ заключается в использовании эмпирического значения постоянной A . По формуле (7) (§ 93)

$$A = \frac{2l(l+1)}{j(j+1)l} \left(\frac{1}{r^3}\right) \mu_l \mu_0.$$

Если магнитный момент ядра μ_l найден каким-либо независимым способом (например, радиочастотным, см. § 96), то отсюда по известному A

можно определить $\left(\frac{1}{r^3}\right)$.

Правильность расчетов подтверждается хорошим совпадением значений квадрупольного момента Q , вычисленных по разным термам (см., например, табл. 115).

Таблица 115

Квадрупольный момент Q ядра Вi

Спектр	Состояние	$Q \cdot 10^{24}$, см.
Vi I	$6p^3 \ ^2D_{3/2}$	-0,41
	$6p^2 \ ^7s$	-0,36
Vi II	$6p \ ^7s$	-0,43
Vi III	$7p \ ^2P_{7/2}$	-0,41

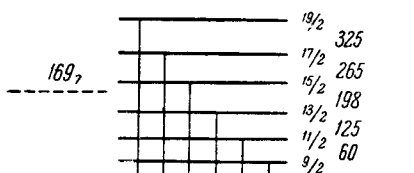
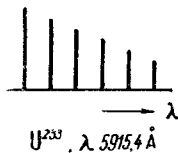
 λ_6°  $U^{233}, \lambda 5915,4 \text{ \AA}$

Рис. 312. Схема расщепления уровней и сверхтонкая структура линии урана U^{233} , $^5L_6^\circ$ — 1697, $\lambda 5915,4 \text{ \AA}$.

и U^{233} . Четный изотоп U^{238} дает простые линии, оба нечетных изотопа — линии, обладающие сверхтонкой структурой. Структура этих линий изучена на разделенных изотопах рядом авторов [55–57].

Так, исследования изотопа U^{233} показывают, что ряд его линий образует характерные группы из 6 компонент (снимок 11). Н. И. Калитеевским и М. П. Чайкой было установлено, что при этом линии, имеющие в качестве нижнего уровень $^5L_6^\circ$, обнаруживают разное относительное расположение компонент, и среди них есть такие (например, линия $\lambda 5027 \text{ \AA}$), которые вообще выглядят простыми. Это показывает, что уровень $^5L_6^\circ$ не дает заметного расщепления и что наблюдаемая структура линий вызвана расщеплением их верхних уровней. Так как последние характеризуются большими значениями квантового числа J (7, 8 и т. д.), то из количества сверх-

тонких компонент, равного 6, непосредственно вытекает для изотопа U^{233} значение момента $I = 5/2$. На рис. 312 и 313 приведены схема расщепления и микрофотограмма (полученная Н. И. Калитеевским и М. П. Чайкой с помощью эталона Фабри и Перо) линии $\lambda 5915,4 \text{ \AA}$ этого изотопа. Измерения обнаруживают отступления от правила интервалов (рис. 314). Таким образом, у ядра U^{233} несомненно существует квадрупольный момент,



Рис. 313. Микрофотограмма сверхтонкой структуры линии U^{233} , $\lambda 5915 \text{ \AA}$.

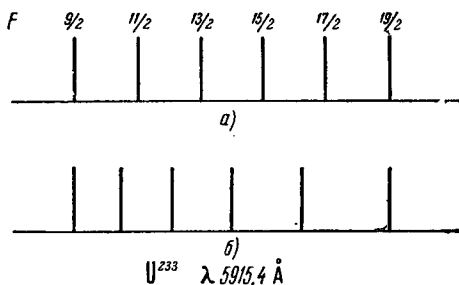


Рис. 314. Интервалы между подуровнями для U^{233} : а) измеренные, б) при соблюдении правила интервалов.

и интервалы должны выражаться формулой (6). Пользуясь измеренными значениями интервалов и проводя вычисления по методу наименьших квадратов, можно найти значения постоянных A и B :

$$A = -7,59 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}; \quad B = -1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1},$$

а следовательно, значения μ_I и Q . Однако в случае урана, для верхних уровней которого неизвестны квантовые числа L и S , такие расчеты позволяют лишь найти отношения магнитных и квадрупольных моментов для обоих нечетных изотопов урана U^{233} и U^{235} .

Линии изотопа U^{235} не удается полностью разрешить, что отчасти обусловлено присутствием в исследуемых препаратах в некоторых количествах четного изотопа U^{238} : линии последнего налагаются на сверхтонкие компоненты линий U^{235} (рис. 315, длинной стрелкой показано положение линий четного изотопа). Здесь снова обнаруживается отступление от правила интервалов. По числу компонент (8) определяется для изотопа U^{235} момент ядра $I = 7/2$; по положению компонент — постоянные A и B , которые для уровня 227_8

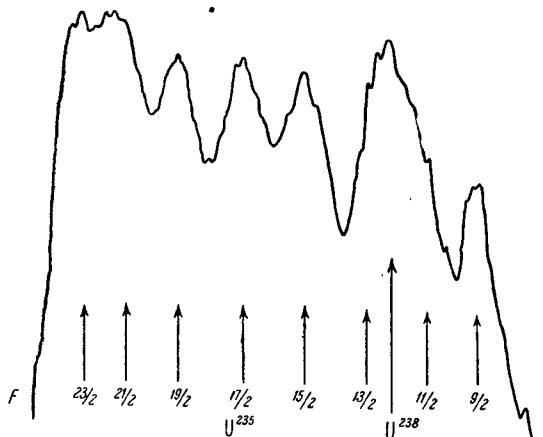


Рис. 315. Микрофотограмма сверхтонкой структуры и схема положения отдельных компонент линии урана U^{235} , $\lambda 6465 \text{ \AA}$.

соответственно равны $3,66 \cdot 10^{-3}$ и $0,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, а по их значениям — отношения μ_I^{233}/μ_I^{235} и Q^{233}/Q^{235} . Первое из них оказывается равным $-1,6 \pm 0,1$, а второе равно $+0,8 \pm 0,3$. Отсюда видно, что магнитные моменты нечетных изотопов урана имеют разные знаки и значительно отличаются друг от друга по численному значению. Квадрупольные моменты имеют одинаковые знаки и приближенно равны друг другу.

Приведем еще пример спектроскопического определения ядерных моментов нечетных изотопов гадолиния [58]. Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка и их соавторы имели в своем распоряжении образцы почти полностью разделенных изотопов Gd^{155} и Gd^{157} (два образца, содержащие соответственно 97,3% Gd^{155} и 91,4% Gd^{157}). Компоненты сверхтонкой структуры на линиях гадолиния расположены так близко друг к другу, что полностью разрешить их не удастся. Наблюдения велись с помощью эталона Фабри и Перо с фотоэлектрической регистрацией и автоматической записью интенсивности компонент. На рис. 316 дан образец записи для линии Gd^{157} . Линия разрешена на три компоненты, однако ее действительная структура сложнее: экспериментальная кривая хорошо раскладывается на четыре составляющих (рис. 317; пунктирная кривая дает сумму интенсивностей отдельных компонент).

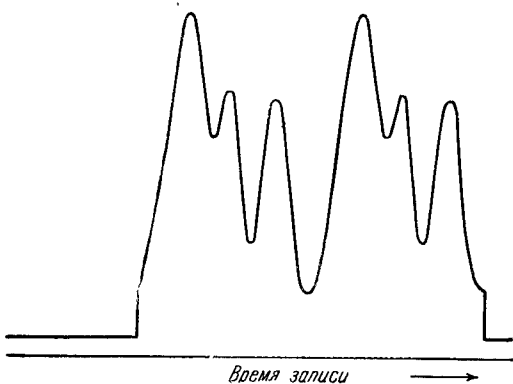


Рис. 316. Микрофотограмма сверхтонкой структуры линии гадолиния, Gd^{157} , $a^{11}F_8 - z^{11}G_9$, $\lambda 5015 \text{ \AA}$.

Таковую структуру линии можно объяснить, если приписать ядру Gd^{157} момент $I = 3/2$ и считать, что наблюдаются лишь компоненты, соответствующие наиболее интенсивным „диагональным“ переходам (см. стр. 527). Таким же

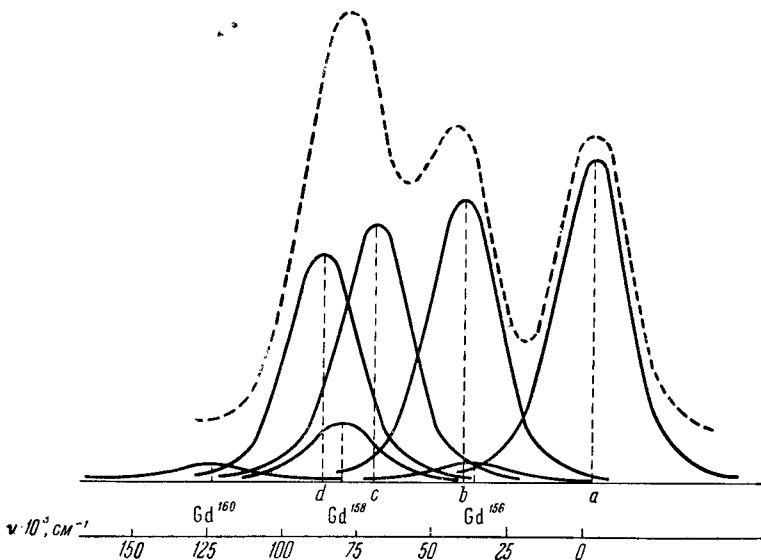


Рис. 317. Разложение наблюдаемой интерферометрической кривой на составляющие для линии гадолиния, Gd^{157} , $\lambda 5015 \text{ \AA}$.

методом и для ядра Gd^{155} находится момент $I = 3/2$. Для точного учета положения отдельных компонент структуры следует принимать во внимание наличие в препаратах и четных изотопов Gd^{156} , Gd^{158} и Gd^{160} (см. рис. 317),

хотя их суммарное процентное содержание не превышает 8%. По расстоянию между сверхтонкими компонентами, на которые разлагается экспериментальная кривая, определяются значения постоянных A и B .

Расчет магнитных моментов ядер велся в предположении, что взаимодействие вызвано в основном непарными s - и p -электронами; доля, вносимая d -электроном, мала. Для μ_I получаются значения:

$$\mu_I(\text{Gd}^{157}) = (-0,40 \pm 0,04) \mu_{\text{яд.}}$$

$$\mu_I(\text{Gd}^{155}) = (-0,32 \pm 0,04) \mu_{\text{яд.}}$$

Знак „—“ означает, что магнитный момент ядра μ_I направлен в сторону, противоположную направлению его спинового момента \mathcal{S}_I .

Для определения квадрупольных моментов надо найти значение $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. При сложной электронной оболочке атома гадолиния этот расчет нельзя выполнить точно и получаются лишь приближенные значения; по данным указанных выше авторов они равны:

$$Q(\text{Gd}^{157}) = 2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2, \quad Q(\text{Gd}^{155}) = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Более точно определяется отношение квадрупольных моментов, которое мало зависит от значения $\left(\frac{1}{r^3}\right)$. Это отношение равно $Q^{155}/Q^{157} = 0,8 \pm 0,1$.

§ 95. Изотопический сдвиг уровней

В § 4 мы указывали, что в теории Бора учет совместного движения ядра и электрона вокруг их общего центра тяжести ведет к зависимости постоянной Ридберга R от массы ядра:

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_0}{M}} = \frac{M}{M + m_0} R_\infty, \quad (1)$$

где R_∞ — постоянная Ридберга, вычисленная в предположении бесконечно тяжелого ядра, m_0 — масса электрона, M — масса ядра. В результате изменения постоянной Ридберга для водорода и сходных с ним ионов в таком же отношении меняются их термы:

$$T = \frac{M}{M + m_0} T_\infty. \quad (2)$$

Отсюда для сдвига терма получается:

$$\Delta T = T - T_\infty = - \frac{m_0}{M + m_0} T_\infty. \quad (3)$$

Так как $T_\infty \sim \frac{1}{n^2}$, где n — главное квантовое число, то сдвиг термов быстро убывает по мере возрастания n . При наличии двух изотопов с массами M_1 и M_2 их термы будут смещены друг относительно друга на величину:

$$\Delta T_1 - \Delta T_2 = m_0 \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} T_\infty. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что терм более тяжелого изотопа по численному значению больше, т. е. соответствующий энергетический уровень лежит глубже.

Для сдвига линий двух изотопов друг относительно друга получаем:

$$\Delta\nu = m_0 \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} \nu_{\infty} \quad (5)$$

где ν_{∞} — частота линии, вычисленная в предположении бесконечно тяжелого ядра. Линия более тяжелого изотопа имеет большую частоту, т. е. сдвинута по отношению к линии более легкого изотопа в фиолетовую сторону. На рис. 318 дано положение двух- и трехквантового уровней трех изотопов водорода и головных линий бальмеровской серии для них.

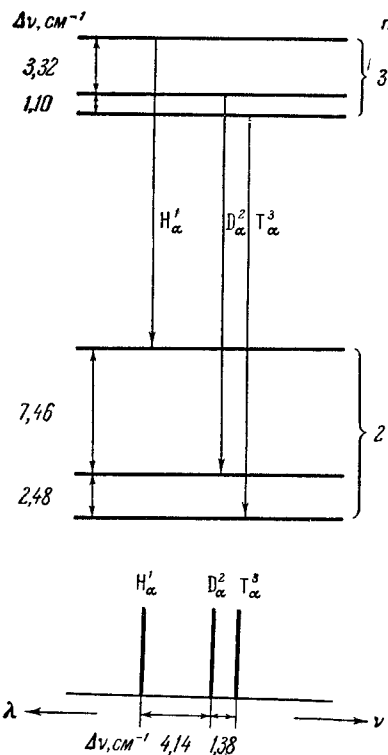


Рис. 318. Изотопическое смещение уровней и смещение линий для трех изотопов водорода.

в которых искусственно отношение изотопов было получено близким к 1 : 1. В табл. 116 эти экспериментальные данные для нескольких линий неона и аргона сравнены с величиной нормального сдвига, вычисленной по формуле (5).

Как видно из таблицы, для линий нейтральных атомов наблюдаемые сдвиги не сильно отличаются от вычисленных значений $\Delta\nu_n$; для линий ионов наблюдаемые сдвиги относительно велики. Вообще, как правило, линии ионов обнаруживают большие сдвиги, чем линии нейтральных атомов. В некоторых случаях и для нейтральных атомов наблюдаемые сдвиги сильно отличаются от вычисленных значений $\Delta\nu_n$. Так, для ряда линий видимой части спектра МоI ($\text{Mo}^{95} - \text{Mo}^{97}$) сдвиги в среднем равны $\Delta\nu = -0,0126 \text{ см}^{-1}$; знак „—“ означает, что линии более тяжелого изотопа сдвинуты в красную сторону спектра. Значение $\Delta\nu_n$ для этих линий получается равным $+0,0020 \text{ см}^{-1}$.

Указанный сдвиг линий, вызванный конечностью массы ядра, должен существовать у всех атомов, поскольку термы их выражаются через постоянную Ридберга R . Такой сдвиг можно назвать *боровским*, или *нормальным*; будем обозначать его через $\Delta\nu_n$. Однако, как легко видеть, уже для элементов средней части периодической системы Менделеева этот сдвиг настолько мал, что его наблюдение оказывается на пределе экспериментальных возможностей. При атомном весе $A = 100$ и разности атомных весов обоих изотопов $\Delta A = 1$ по формуле (5) для средней части спектра ($\nu = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) получим: $\Delta\nu_n = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Действительно, при переходе к средней части периодической системы Менделеева изотопические сдвиги линий значительно уменьшаются, хотя в большинстве случаев остаются больше вычисленных по формуле (5). Для элементов, стоящих в конце периодической системы, сдвиги снова значительно возрастают.

Изотопические сдвиги удобнее всего наблюдать на разделенных четных изотопах элементов, которые не обнаруживают сверхтонкой структуры. Такие сдвиги были, например, изучены Герцем [59] на смесях изотопов неона Ne^{20} и Ne^{22} и Копферманом и Крюгером [60] на смесях изотопов Ar^{36} и Ar^{40} .

Таблица 116

Изотопические сдвиги на линиях Ne и Ar

Изотопы	$\lambda, \text{Å}$	Наблюдено		Вычислено
		$\Delta\lambda, \text{Å}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{в}}, \text{см}^{-1}$
Ne ²⁰ — Ne ²²	7173,9 (Ne I)	0,035	0,068	0,034
	7032,4 (Ne I)	0,026	0,052	0,035
	3323,8 (Ne II)	0,029	0,260	0,075
Ar ³⁶ — Ar ⁴⁰	7147,0 (Ar I)	0,009	0,018	0,021
	4510,7 (Ar I)	0,010	0,048	0,033
	4579,4 (Ar II)	0,021	0,100	0,033

Отрицательный знак у $\Delta\nu$ не обязательно является следствием смещения термов в сторону, обратную нормальному сдвигу. Очевидно, это произойдет, если при нормальном направлении сдвига термов верхний терм окажется смещенным сильнее нижнего. Сдвиг линий есть результат смещения термов. Так как смещение термов представляет собою явление первичное, то желательно определить именно его. Это можно сделать, если измерить сдвиги на последовательном ряде линий одной серии; при этом высокие термы должны испытывать меньший сдвиг, чем глубокие. Измерения такого рода выполнены Мейсснером и Мунди [61] на линиях диффузной серии магния. Магний состоит из трех изотопов Mg²⁴, Mg²⁵ и Mg²⁶, присутствующих в естественной смеси в количествах 77,4, 11,5 и 11,1%. Были исследованы линии диффузной серии одиночников $3^1\text{P} - n^1\text{D}$ ($n = 3, 4, \dots, 11$). Источником света служил атомный пучок, возбуждаемый электрическим разрядом. Линии, наблюдавшиеся с помощью эталонов Фабри и Перо различной толщины, начиная от 12 мм и кончая 180 мм, оказались состоящими из трех эквидистантных компонент, причем наиболее яркая расположена со стороны больших длин волн. Две остальные компоненты — одинаковой интенсивности, что соответствует одинаковым количествам изотопов Mg²⁵ и Mg²⁶; в соответствии с формулой (5) естественно предположить, что изотопу Mg²⁵ принадлежит средняя компонента. У первой линии диффузной серии $3^1\text{P} - 3^1\text{D}$, $\lambda 8806 \text{ Å}$, расстояние между крайними компонентами равно $0,085 \text{ см}^{-1}$. На следующих линиях серии $3^1\text{P} - n^1\text{D}$ это расстояние убывает по мере возрастания n , принимая для линии $3^1\text{P} - 11^1\text{D}$ значение $0,068 \text{ см}^{-1}$. Такое убывание расщеплений можно объяснить тем, что термы $n^1\text{D}$ сдвинуты в обратную сторону по отношению к сдвигу терма 3^1P и что сдвиг термов $n^1\text{D}$ убывает при увеличении квантового числа n . Так как несколько последних линий серии $3^1\text{P} - n^1\text{D}$ дают одинаковый сдвиг $\approx +0,068 \text{ см}^{-1}$, то можно считать, что эта величина дает смещение термов 3^1P изотопов Mg²⁶ — Mg²⁴ друг относительно друга. Терм 3^1P изотопа Mg²⁵ сдвинут относительно терма 3^1P изотопа Mg²⁴ на $\Delta\nu(3^1\text{P}) = +0,038 \text{ см}^{-1}$. Знак „+“ указывает, что сдвиг происходит именно в ту сторону, как должно быть по формуле (5). Для сдвигов термов $n^1\text{D}$ изотопов Mg²⁵ — Mg²⁴ друг относительно друга получаются значения:

$$\Delta\nu(3^1\text{D}) = -0,017 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta\nu(4^1\text{D}) = -0,003 \text{ см}^{-1}$$

и т. д. Для изотопов, ядра которых обладают магнитными моментами и у которых наблюдается сложная структура линий, сдвиги термов можно

установить по сдвигам центров тяжести групп компонент сверхтонкой структуры, принадлежащих отдельным изотопам. В качестве примера рассмотрим линию $K I$, $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$, $\lambda 7664 \text{ \AA}$, исследованную Джексоном и Куном [33]. Линия состоит из четырех компонент, положения и относительные интенсивности которых представлены на рис. 319. Компоненты A и B принадлежат более распространенному изотопу K^{39} , а компоненты a и b — более редкому K^{41} . Обе группы компонент сдвинуты друг относительно друга на $\Delta\nu = 0,0076 \text{ см}^{-1}$, причем более тяжелому изотопу соответствует сдвиг в фиолетовую сторону спектра.

На рис. 320 приведена сверхтонкая структура линии свинца $Pb I$, $\lambda 4057,8 \text{ \AA}$ [62–66]. Четным изотопам Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{208} и Pb^{210} соответствуют

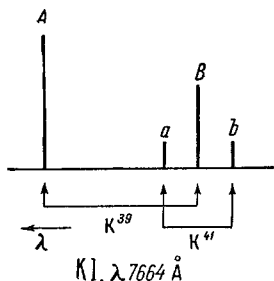


Рис. 319. Изотопический сдвиг сверхтонких компонент линии калия.

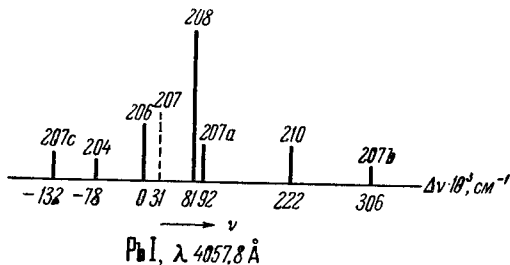


Рис. 320. Изотопическая и сверхтонкая структура линии свинца.

сдвинутые друг относительно друга простые линии, а нечетному изотопу Pb^{207} — три сверхтонких компоненты (207a, 207b и 207c); пунктирная линия указывает положение их центра тяжести. Момент ядра Pb^{207} равен $I = 1/2$.

Для атомов с несколькими электронами роль движения ядра вокруг центра тяжести более сложна, чем для одноэлектронной системы, для которой, по Бору, применимы формулы (1) — (5). Необходимо принимать во внимание взаимную связь между электронами и поляризацию электронной оболочки. Учет этих добавочных условий необходим даже для наиболее легких атомов и ионов с двумя валентными электронами ($He I$, $Li II$ и т. д.). Квантовомеханический расчет для двух электронов выполнен рядом авторов [67, 68]. Соответствующий сдвиг $\Delta\nu_c$ носит название *специфического*. Нормальный и специфический сдвиги складываются аддитивно, так что общий расчетный сдвиг

$$\Delta\nu = \Delta\nu_n + \Delta\nu_c.$$

В случае двух электронов $\Delta\nu_c \neq 0$ для термов, относящихся к конфигурациям, у которых электроны имеют квантовые числа l , отличающиеся на единицу, например, для конфигурации из двух валентных электронов — одного s - и одного p -электрона. По расчетам Хьюза и Эккарта [67, 68], для конфигурации $1snp$ сдвиг термов ΔT_c равен:

$$\Delta T_c = \pm \frac{m_0}{M} \frac{128}{3} (Z_s Z_p)^5 \frac{(Z_s n - Z_p)^{2n-4}}{(Z_s n + Z_p)^{2n+4}} n^3 (n^2 - 1) R_\infty, \quad (6)$$

где Z_s и Z_p — соответственно эффективные заряды для s - и p -электронов. Знак плюс относится к одиночным термам, знак минус — к триплетным. Таким образом, для одиночных термов специфический эффект дает смещение

уровней в том же направлении, что и нормальный эффект, а для триплетных — в противоположном.

Сравнение теории с опытом проведено на двух изотопах гелия: He^4 и He^3 [69–71] (в естественных условиях изотоп He^3 очень редок; опыты проводятся с He^3 , получаемым искусственно). На рис. 321 приведены смещения уровней для одиночной и триплетной линий гелия. На каждом из рисунков слева изображено положение уровней при наличии лишь нормального смещения

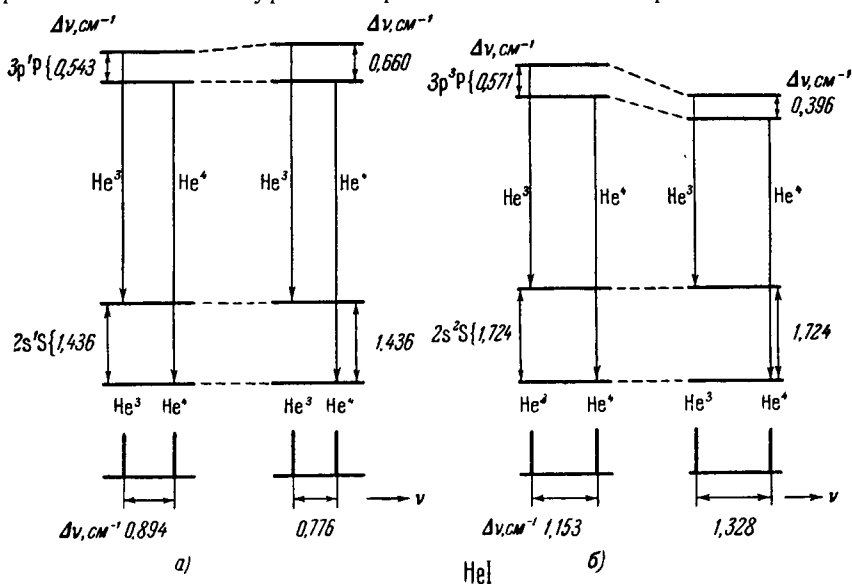


Рис. 321. Изотопические сдвиги одиночных и триплетных уровней изотопов гелия He^3 и He^4 для: а) $\lambda 5015,7 \text{ \AA}$; б) $\lambda 3888,6 \text{ \AA}$.

термов и справа — получаемое при учете специфического эффекта. Для уровней $1s 2s \text{ }^1\text{S}$ и $1s 2s \text{ }^3\text{S}$ этот эффект отсутствует. Наличие его для уровней $1s 2p \text{ }^1\text{P}$ и $1s 2p \text{ }^3\text{P}$ ведет к тому, что сдвиг одиночных линий He^3 и He^4 оказывается меньше нормального, а триплетных — больше. В табл. 117 для ряда термов изотопов гелия He^3 и He^4 дано сравнение экспериментально наблюдаемых и вычисленных сдвигов между ними.

Таблица 117

Относительное смещение термов изотопов He^3 и He^4

Терм	Наблюдено $\Delta T_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	Вычислено		
		$\Delta T_{\text{H}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta T_{\text{C}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta T_{\text{расч}} = \Delta T_{\text{H}} + \Delta T_{\text{C}}, \text{ см}^{-1}$
$1s 2s \text{ }^1\text{S}$	1,560	1,436	0	1,436
$1s 2s \text{ }^3\text{S}$	1,856	1,724	0	1,724
$1s 2p \text{ }^1\text{P}$	1,680	1,218	0,372	1,590
$1s 2p \text{ }^3\text{P}$	0,675	1,310	-0,565	0,745
$1s 3p \text{ }^1\text{P}$	0,710	0,543	0,117	0,660
$1s 3p \text{ }^3\text{P}$	0,409	0,571	-0,175	0,396
$1s 3d \text{ }^1\text{D}$	0,565	0,547	0	0,547
$1s 3d \text{ }^3\text{D}$	0,535	0,547	0	0,547

Как видно, данные наблюдения и расчета достаточно хорошо согласуются. Роль специфического смещения проявляется весьма заметно на одиночных и триплетных уровнях, соответствующих электронной конфигурации $1snp$. Для одиночного термина $1s2p^1P$ значение $\Delta T_{\text{экср}} > \Delta T_{\text{н}}$, специфический сдвиг $\Delta T_{\text{с}}$ в этом случае прибавляется к нормальному $\Delta T_{\text{н}}$, и полное расчетное смещение $\Delta T_{\text{расч}} = 1,590 \text{ см}^{-1}$ близко к $\Delta T_{\text{экср}} = 1,680 \text{ см}^{-1}$. Для триплетного термина $1s2p^3P$ сдвиг $\Delta T_{\text{экср}}$ почти вдвое меньше $\Delta T_{\text{н}}$. Учет же сдвига $\Delta T_{\text{с}}$ (в данном случае отрицательного) снова ведет к хорошему согласию между экспериментом и теорией. Аналогичное соответствие получается и для линий ионизованного лития Li II.

Оба сдвига — нормальный и специфический — ведут к сдвигам, пропорциональным $\frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} = \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}$, где $M_{1,2}$ — массы изотопов. При больших $M_{1,2}$ и относительно малых разностях между ними сдвиги становятся пропорциональными разности атомных весов изотопов:

$$\Delta \nu_1 : \Delta \nu_2 : \dots \approx (A_2 - A_1) : (A_3 - A_2) : \dots \quad (7)$$

Если какой-либо тяжелый элемент имеет несколько изотопов, то равным изменениям их атомных весов соответствуют равные интервалы $\Delta \nu$ между линиями.

У элементов со средними атомными весами изотопические сдвиги, как сказано, очень малы. В ряде случаев их можно наблюдать, лишь пользуясь разделенными изотопами, так как при наблюдении линий естественной смеси изотопов компоненты некоторых из них остаются неразрешенными. Например, Ю. П. Донцов [72] измерял изотопические сдвиги в спектрах Zr I и Mo I, пользуясь очень чистыми препаратами разделенных изотопов этих элементов. Тяжелые элементы, как правило, снова дают заметные изотопические сдвиги.

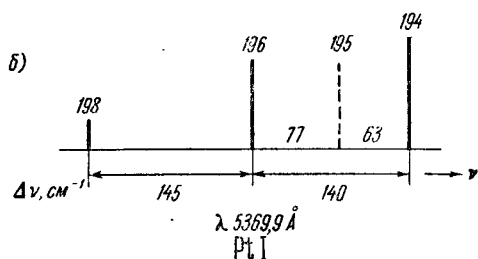
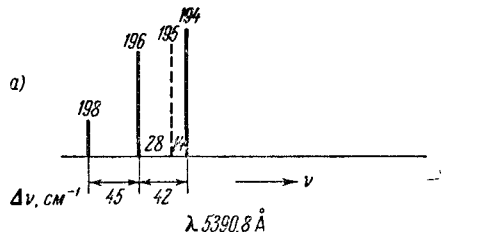


Рис. 322. Изотопические сдвиги на линиях платины, Pt I $5d^9 6p^3 F_3^\circ - 5d^9 7s^3 D_2$, $\lambda 5390,8 \text{ \AA}$ (a) и $5d^8 6s^2 3 F_3 - 5d^9 6p^3 F_3^\circ$, $\lambda 5369,9 \text{ \AA}$ (б).

На рис. 322 приведена структура двух линий платины. Сплошные прямые указывают положение линий, принадлежащих четным изотопам Pt¹⁹⁴, Pt¹⁹⁶ и Pt¹⁹⁸; пунктирные — положения центров тяжести сверхтонких компонент нечетного изотопа Pt¹⁹⁵. Как видно, линии, принадлежащие более легким изотопам, сдвинуты в фиолетовую сторону, т. е. противоположно наблюдаемой при нормальном эффекте. Одинаковым изменениям атомных весов изотопов ΔA соответствуют одинаковые сдвиги линий $\Delta \nu$.

Следует указать, что в атомах со сложными электронными оболочками трудно переходить от сдвига линий к сдвигу термов, так как в этом случае обычно не удается наблюдать последовательного ряда линий, принадлежащих к одной серии. Для такого перехода приходится пользоваться добавочными критериями, позволяющими считать, что сдвиг какого-нибудь определенного

терма либо практически отсутствует, либо имеет некоторое определенное значение.

Весьма подробно изотопический сдвиг изучен на линиях ртути [25, 73–77]. Ртуть, как указывалось, обладает четырьмя четными изотопами: Hg^{198} , Hg^{200} , Hg^{202} , Hg^{204} . В спектре Hg I встречаются как линии, у которых компоненты, соответствующие более легким изотопам, сдвинуты в сторону возрастающих частот ν , так и линии, у которых они сдвинуты в сторону меньших ν . На рис. 323 приведено положение компонент для двух линий четных изотопов ртути. Пунктирные линии указывают положение центров тяжести сверхтонких компонент нечетных изотопов Hg^{199} и Hg^{201} . Анализ сдвига линий позволяет перейти к сдвигу термов. Для термов $6s\ ns\ ^1S_0$ наибольшее относитель-

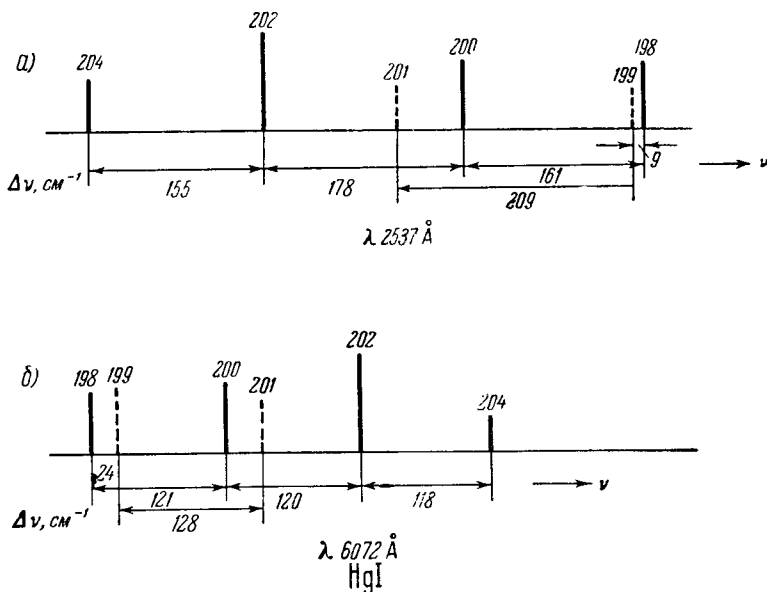


Рис. 323. Изотопические сдвиги на линиях ртути, Hg I : $6s^2\ ^1S_0 - 6s\ 6p\ ^3P_1$, $\lambda 2537 \text{ \AA}$ (а) и $6s7s\ ^3S_1 - 6s\ 2p\ ^1P_1$, $\lambda 6072 \text{ \AA}$ (б).

ное смещение обнаруживает самый глубокий терм $6s^2\ ^1S_0$. Относительное смещение остальных термов быстро спадает по мере возрастания главного квантового числа n ; термы $6s\ 8s\ ^1S_0$ разных изотопов практически уже не смещены друг относительно друга. Поэтому можно считать, что этот терм вообще не испытывает заметного изотопического сдвига; такое предположение позволяет нормировать сдвиги всех других термов нейтрального атома ртути. Схема сдвига термов ртути дана на рис. 324; пунктирные линии снова относятся к центрам тяжестей сверхтонких уровней нечетных изотопов.

Сдвиг триплетных термов $6s\ ns\ ^3S_1$ также убывает с возрастанием главного квантового числа n . Для термов же $6s\ np\ ^1P_1$ имеет место обратное отношение: терм $6s\ 6p\ ^1P_1$ практически не смещен, а терм $6s\ 8p\ ^1P_1$ испытывает сильный сдвиг. Это объясняется взаимным возмущением энергетических уровней. Во всех случаях у нейтрального атома ртути энергетический уровень более легкого изотопа лежит глубже. Линии же смещаются в ту или иную сторону в зависимости от того, какой из двух уровней — верхний или нижний — смещен сильнее.

На линиях Hg II и Hg III также наблюдаются изотопические сдвиги; при этом аналогичные термы у ионизованных атомов ртути смещены значительно больше, чем у нейтральных.

В последнее время значительное внимание было обращено на изучение изотопических сдвигов в спектрах редких земель и элементов группы урана [78-93]. У некоторых из этих элементов обнаружены относительно большие сдвиги; например, на линиях U II, λ 4244,372 и 4689,074 Å — сдвиги линий изотопов U²³⁸ и U²³⁵, соответственно равные 0,246 и 0,219 Å.

По гипотезе, высказанной Бартлетом и Рака и развитой затем Брейтом, Я. А. Смородинским и другими [94-100], изотопический сдвиг обуславливается различными объемами ядер изотопов. С точки зрения квантовой

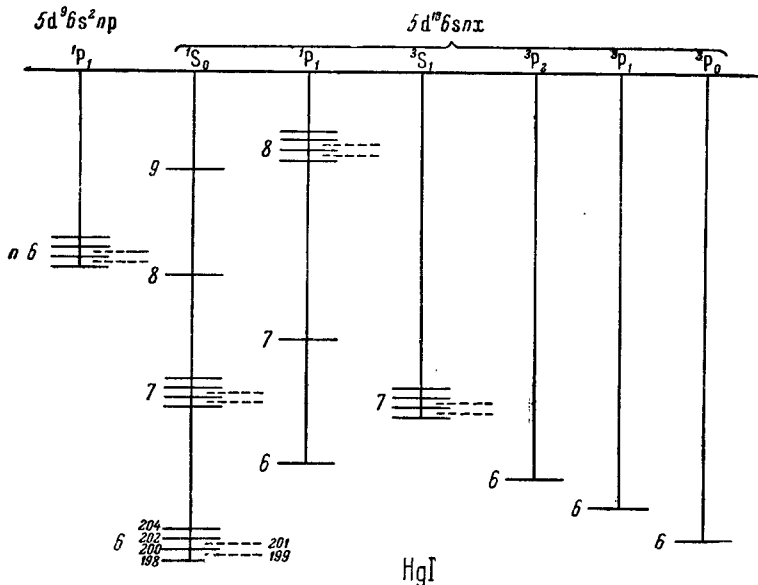


Рис. 324. Сдвиг уровней изотопов ртути, Hg I.

механики ядро в виде равномерно заряженной сферы не эквивалентно точечному заряду, помещенному в его центре (объемный эффект). Поле сферы будет кулоновым только вне ее, в то время как внутри потенциал сохраняет постоянное значение. В соответствии с этим, по квантовой механике задача должна решаться для поля, потенциал V которого задан условием:

$$V = V_0 \quad \text{при } r < \rho,$$

$$V = + \frac{Ze}{r} \quad \text{при } r > \rho.$$

где ρ — радиус ядра.

Сдвиг при объемном эффекте $\delta W_{об}$ двух S-термов изотопов, радиусы ядер которых отличаются на $\delta\rho$, равен:

$$\delta W_{об} = \frac{Z_a^2}{n^{*3}} \left(1 - \frac{ds}{dn} \right) C(Z, \rho) \cdot \frac{d\rho}{\rho}, \quad (8)$$

где $C(Z, \rho)$ — определенная функция от Z и ρ .

По капельной теории ядра его радиус ρ можно считать пропорциональным $\sqrt[3]{N}$, где N — число элементарных частиц (протонов и нейтронов), вхо-

дящих в состав ядра. Отсюда $\rho \sim \sqrt[3]{M}$, где M — масса ядра, и, следовательно:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta M}{3M}. \quad (9)$$

Таким образом, для объемного эффекта, как для нормального, так и специфического, сдвиг линий пропорционален разности атомных весов изотопов. Кроме того, из формулы (8) следует, что сдвиги обратно пропорциональны кубу эффективного квантового числа n^* .

Значения функции $C(Z, \rho)$ быстро возрастают с увеличением Z и M . Так, для кадмия, у которого $Z = 48$ и $M = 112$ вычисления дают $C = 635$, в то время как для свинца ($Z = 82$, $M = 207$) $C = 3664$. Для $Z < 60$ сдвиги, вычисленные по формуле (7), так малы, что остаются за пределом экспериментальных возможностей их обнаружения.

Если считать, что $\delta\rho \sim \Delta M$, то при объемном эффекте более легкому изотопу должен соответствовать более глубокий терм. В сложных электронных конфигурациях, как отмечено, большую роль могут играть возмущения, в результате которых возможно обращение порядка термов. Даже в спектре одного элемента ряд термов может быть сдвинут в одну сторону, а ряд — в обратную. Так, в спектре Pb II терм $6s^2 7s$ дает сдвиг в соответствии с формулой (8), а терм $6s 6p^2$ обнаруживает обратное и при этом очень большое смещение. Вообще из опытных данных, как мы уже видели это на примере ртути, следует, что не все термы одинаково „чувствительны“ к изотопическому сдвигу. Аналогично у меди на резонансных линиях изотопическое смещение очень мало, в то время как термы, относящиеся к электронной конфигурации $d^9 s^2$, обнаруживают заметный сдвиг. Эта же конфигурация обнаруживает изотопический сдвиг в спектрах Cd II и Zn II.

От правила, вытекающего из (8) и (9), согласно которому при объемном эффекте сдвиг линий пропорционален разности атомных весов, встречаются отступления. Например, у самария, по Шюлеру и Шмидту, четные изотопы дают для линии $\lambda 5320,6 \text{ \AA}$ сдвиги, изображенные на рис. 325. Смещения, относящиеся к изотопам $\text{Sm}^{144} - \text{Sm}^{148}$, $\text{Sm}^{148} - \text{Sm}^{150}$, $\text{Sm}^{150} - \text{Sm}^{154}$, составляют приблизительно $0,060 \text{ см}^{-1}$ при изменении атомного веса изотопа на 2 единицы. В то же время расстояние между линиями изотопов $\text{Sm}^{150} - \text{Sm}^{152}$ равно $0,103 \text{ см}^{-1}$, т. е. почти вдвое больше при том же изменении атомного веса изотопа. Существование аномальных сдвигов у самария было также исследовано М. П. Ванюковым и С. Э. Фришем и Бриксом и Конферманом [101–103]. Аналогичная аномалия наблюдается в спектре неодима [104]. На линии $\lambda 4057,8$ свинца (см. рис. 320) сдвиги между компонентами четных изотопов $\text{Pb}^{204} - \text{Pb}^{206}$ и $\text{Pb}^{206} - \text{Pb}^{208}$ близки друг к другу, а сдвиг $\text{Pb}^{208} - \text{Pb}^{210}$ в 1,7 раза больше их. Изотоп свинца Pb^{210} радиоактивен (он обозначается как RaD).

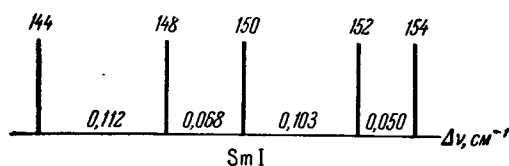


Рис. 325. Сдвиг уровней изотопов самария, Sm I.

Систематическое сравнение сдвигов термов для тяжелых элементов, экспериментально наблюдаемых и вычисленных по формуле (8), проведено Конферманом и рядом других авторов [94–100]. В большинстве случаев вычисленное значение сдвигов значительно превышает наблюдаемое. По-видимому, это расхождение вызвано какими-то дополнительными эффектами. Так, И. Е. Тамм,

а затем Д. Д. Иваненко и В. Родичев [105, 106] указали на возможную роль взаимодействия электронов атомной оболочки с нейтронами ядра. Возможна также поляризация атомного ядра под влиянием электронов оболочки [107]. Оба эти явления уменьшают сдвиг, вызванный конечным объемом ядра.

Необходимо также учитывать отступления формы ядер от сферической. Такая деформация ядер, как уже было сказано (§ 94), ведет к появлению квадрупольного момента ядра; одновременно она должна вести к сдвигу уровней. По расчетам, отношение сдвига уровня δW_a , вызванного деформацией ядра, к сдвигу $\delta W_{об}$, вызванному объемным эффектом (формула (8)), равно [108, 109]:

$$\frac{\delta W_a}{\delta W_{об}} = \frac{\gamma(2\gamma + 3)}{5} a^2,$$

где $\gamma = (1 - Z^2\alpha^2)^{1/2}$, $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры, a — величина, характеризующая деформацию ядра, которая может быть связана с квадрупольным моментом ядра Q :

$$a = \frac{53,5}{ZA^{1/3}} \frac{(I+1)(2I+3)}{I(2I-1)} Q.$$

По экспериментальному значению Q можно определить a , а отсюда вычислить величину сдвига уровней, вызванного деформацией ядра.

§ 96. Определение ядерных моментов неоптическими методами. Радиочастотный метод

Изложение неоптических методов определения ядерных моментов не входит в задачу настоящей книги. Тем не менее ввиду весьма большого значения, которое приобрели за последние годы эти методы [110–113], кратко остановимся на одном из них. А именно, мы коснемся радиочастотного метода в том виде, в каком он применяется к атомам, движущимся в атомном или молекулярном пучке. Других радиочастотных методов (метод парамагнитного резонанса и т. д.) рассматривать не будем.

Прежде всего отметим возможность испускания и поглощения атомами излучения, приходящегося на область радиочастот. Еще в 1928 г. Гротриан указал на существование в атоме водорода и сходных с ним ионов переходов, ведущих к испусканию сантиметровых электромагнитных волн. Это — переходы между тонкими подуровнями, характеризуемыми одним и тем же главным квантовым числом n , например: $2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$, $3^2D_{5/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ (см. рис. 60 и 61). Таким переходам должно соответствовать испускание спектральных линий с длинами волн λ 2,74; 27,75 и 9,25 см. Линии эти аналогичны линиям побочных серий щелочных металлов.

В область радиочастот попадает также излучение, происходящее при переходах между сверхтонкими энергетическими уровнями атомов или между подуровнями возникающими в магнитном поле (зеemanовские подуровни). Так, переходу между двумя сверхтонкими подуровнями основного состояния водорода (H^1) $1^2S_{1/2}$ соответствует электромагнитное излучение с частотой $\nu = 1420,4$ Мгц, $\lambda = 21$ см. Оно наблюдается астрономами в виде интенсивного излучения межзвездного пространства.

Переходы между всеми указанными близкими уровнями в лабораторных условиях исследуются радиочастотными методами. В тех из них, которые излагаются ниже, используется отклонение атомных или молекулярных пучков в неоднородном магнитном поле. Поэтому мы сначала остановимся на ранних опытах с молекулярными пучками. В известном эксперименте Штерна

и Герлаха (§ 6) наблюдалось расщепление атомного пучка, пролетающего в неоднородном магнитном поле. Отклонение частиц определяется величиной проекции μ_z их магнитного момента на направление поля H и значением градиента поля $\frac{\partial H}{\partial z}$.

Таким образом, в неоднородном магнитном поле пучок расщепляется на столько отдельных пучков, сколькими различными способами может ориентироваться частица с моментом μ относительно направления внешнего магнитного поля H . Величина расщепления зависит от значения μ_z , равного (§ 92)

$$\mu_z = M_J g(J) \mu_0,$$

где

$$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J.$$

Следовательно, в опыте Штерна и Герлаха атомный пучок расщепляется на $2J+1$ равноотстоящих друг от друга пучков и воспроизводит зеемановское расщепление отдельного терма. Поскольку в атомном пучке практически присутствуют лишь невозбужденные атомы, данный опыт позволяет определить расщепление лишь нормального терма.

Наличие момента ядра I ведет к изменению полного магнитного момента всей атомной системы. Практически в тех сильных полях, которыми обычно пользуются при опытах Штерна — Герлаха, связь между магнитным моментом ядра μ_I и моментом электронной оболочки μ_J разорвана, так что создаются условия, соответствующие предельному случаю эффекта Пашена — Бака. Каждая компонента пучка должна расщепляться еще на $2I+1$ компонент.

Первоначально метод Штерна и Герлаха не был достаточно точен, чтобы обнаружить роль магнитных моментов ядер. Однако Раби и Коэну [114, 115] удалось затем настолько повысить его чувствительность, что они обнаружили ожидаемое добавочное расщепление каждого пучка на $2I+1$ компонент.

Впоследствии был разработан метод, получивший название «нулевого» [116, 117], основанный на том, что при переходе от слабого к сильному полю отдельные подуровни могут пересекаться и поэтому регистрируемая приемником интенсивность пучка дает при возрастании поля максимумы. Таким образом, по отклонению атомных пучков в неоднородном магнитном поле оказалось возможным определить значение ядерных моментов I и величину расщепления нормального терма — последнюю в некоторых случаях с точностью, превышающей спектроскопическую. Это обусловлено тем, что флуктуации тепловых скоростей в меньшей степени влияют на резкость атомных пучков, чем на резкость спектральных линий, так как с увеличением температуры возрастает скорость частиц v и, следовательно, уменьшается время их пролета в поле [118, 119].

Однако чего-либо принципиально нового указанные опыты с атомными пучками не дают: магнитный момент атомных ядер μ_I снова может быть рассчитан лишь по расщеплению термов. Поэтому особый интерес представляет то дальнейшее развитие метода атомных и молекулярных пучков, которое позволило измерить величину μ_I .

Непосредственное измерение магнитного момента ядер было произведено Штерном с его сотрудниками Р. Фришем и Эстерманом [120, 121], которые исследовали отклонение молекулярного пучка водорода (H_2^1) в неоднородном магнитном поле. Молекулярный водород состоит на 25% из параводорода и на 75% из ортоводорода. Молекулы параводорода характеризуются взаимной компенсацией моментов обоих ядер и способны принимать лишь симметричные состояния вращения. В молекулах ортоводорода моменты обоих ядер направлены параллельно друг другу, причем молекулы способны

принимать лишь антисимметричные состояния вращения. В нормальном состоянии электронная оболочка в водородной молекуле не дает магнитного момента, так что полный момент молекулы складывается лишь из моментов ядер и из магнитного момента, обусловленного вращением молекулы. Чем ниже температура газа, тем в более низком состоянии вращения находятся молекулы. Однако для антисимметричных молекул ортоводорода наиболее низкое состояние определяется $J=1$, так что магнитный момент не пропадает даже при $T \rightarrow 0$. Наоборот, молекулы параводорода могут находиться в нулевом состоянии вращения и при 0°K совсем лишены момента, так как ядра взаимно компенсируют друг друга. Первоначально Штерн произвел наблюдения над молекулами параводорода, что позволило ему установить величину магнитного момента, связанного с вращением молекулы. Он оказался равным приблизительно одному ядерному магнетону $\mu_{\text{яд}}$ на каждый квант вращения в хорошем согласии с расчетами Ферми. Наблюдая затем расщепление пучка молекул ортоводорода и учитывая роль уже известного момента вращения молекулы, Штерн установил, что суммарный магнитный момент молекулы ортоводорода, вызванный моментами ядер, равен приблизительно $5\mu_{\text{яд}}$. Этот результат имел большое принципиальное значение, так как до сих пор предполагалось, что протон обладает магнитным моментом, равным одному ядерному магнетону (§ 90). Измерения, проведенные впоследствии радиочастотными методами, подтвердили результаты Штерна и показали, что для ядра легкого изотопа водорода (протона) $\mu_p = 2,79267 \mu_{\text{яд}}$.

Успех опытов Штерна вызван тем, что, во-первых, магнитный момент электронной оболочки молекулы водорода в нормальном состоянии $^1\Sigma$ равен нулю, а, во-вторых, тем, что момент, связанный с вращением молекулы, доступен непосредственному измерению по отклонению пучка молекул параводорода. Вообще же говоря, магнитный момент ядра μ_J много меньше магнитного момента электронной оболочки μ_e и проявляется лишь в небольших поправочных членах, определяющих магнитное расщепление уровней (§ 92). Магнитный момент ядра можно наиболее непосредственно обнаружить на расщеплении терма, для которого $J=0$ (например, терма 1S_0). Полный магнитный момент атома в состоянии с $J=0$ совпадает с магнитным моментом ядра μ_J и, следовательно, по величине магнитного расщепления уровня с $J=0$ можно непосредственно найти множитель Ланде $g(J)$. Однако наблюдение обычного эффекта Зеемана на таких уровнях требует применения очень сильных магнитных полей; до сих пор оно остается экспериментально не исследованным.

С помощью молекулярных пучков экспериментальное определение $g(J)$ удалось осуществить Раби, Келлоггу и Захариасу, которые воспользовались упомянутым „нулевым“ методом. В качестве объекта исследования они выбрали индий, для которого по спектроскопическим данным было уже известно, что магнитный момент ядра μ_J имеет относительно большую величину. Измеренное ими значение μ_J для ядра индия хорошо согласовалось с вычисленным по спектроскопическим данным.

Наиболее успешным оказался метод, предложенный Раби и основанный на неадиабатическом изменении ориентации магнитного момента частицы под влиянием переменного электромагнитного поля с частотой, попадающей в область радиочастот. Ввиду важности этого радиочастотного метода остановимся на нем несколько подробнее.

Представим себе атом в состоянии с $J=0$; тогда магнитный момент его электронной оболочки равен нулю, и полный магнитный момент совпадает с ядерным моментом:

$$\mu_F = \mu_J.$$

Во внешнем постоянном магнитном поле напряженности H_0 такой атом обладает добавочной энергией (см. § 92):

$$\Delta W = M_I g(I) \mu_{\text{яд}} H_0.$$

В сильных электромагнитных полях осуществляются не только переходы, соответствующие изменению электрического дипольного момента, которые разрешаются обычными правилами отбора, но и переходы, соответствующие изменению магнитного дипольного момента. Например, в сильных полях наблюдаются магнитно-дипольные переходы, для которых $\Delta M_I = \pm 1$ при $\Delta M_J = 0$.

Эти переходы осуществляются между состояниями, характеризуемыми лишь различной ориентацией относительно направления поля H_0 , причем при любом из таких переходов произойдет изменение энергии (по численному значению) на величину:

$$\delta(\Delta W) = g(I) \mu_{\text{яд}} H_0 = \frac{g(I) \mu_0 H_0}{1836}. \quad (1)$$

Следовательно, такого рода „переориентировки“ могут произойти, если сообщить атому порцию энергии, равную величине $\delta(\Delta W)$, определяемой равенством (1). Она может быть передана за счет поглощения излучения с частотой

$$\nu = \frac{\delta(\Delta W)}{h},$$

где h — постоянная Планка. Подставляя сюда вместо $\delta(\Delta W)$ его значение по (1), получим:

$$\nu = \frac{g(I) \mu_0 H_0}{1836 h}. \quad (2)$$

В соответствии с правилами отбора и поляризации при $\Delta M_I = \pm 1$ поглощаемое излучение поляризовано по кругу в плоскости, перпендикулярной к H_0 . Легко подсчитать, что при $H \approx 1000$ э частота ν получается порядка $10^6 - 10^7$ гц, т. е. попадает в область радиочастот.

На использовании соотношения (2) и построен радиочастотный метод Раби и его сотрудников [122, 123]. Метод позволяет непосредственно, без каких-либо теоретических расчетов, определять магнитный момент ядер. В самом деле, если суметь экспериментально измерить ту частоту ν , при которой происходит переориентация атомов, то из равенства (2) находится значение $g(I)$. Отсюда, если известен момент ядра I , определяется магнитный момент ядра $\mu_I = I g(I) \mu_{\text{яд}}$.

Прежде чем перейти к описанию экспериментального метода измерения частоты ν , покажем, что само явление переориентировки атомов во внешнем магнитном поле можно объяснить не только с квантовой, но и с классической точки зрения: дело идет об относительно медленных колебаниях, для которых применимы представления классической физики.

Частица с механическим моментом \mathcal{P}_I и магнитным моментом μ_I совершает во внешнем магнитном поле H_0 ларморову прецессию вокруг направления H_0 (рис. 326) с частотой

$$\nu_L = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_I H_0}{\mathcal{P}_I}. \quad (3)$$

При этом угол α , который вектор μ_I составляет с направлением H_0 , остается неизменным. Предположим теперь, что на постоянное поле H_0 наложено

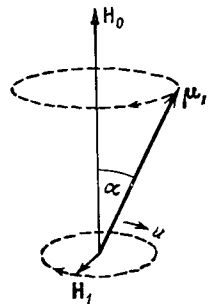


Рис. 326. Влияние добавочного вращающегося магнитного поля H_1 на прецессирующий вектор магнитного момента μ_I .

перпендикулярно к нему слабое добавочное поле \mathbf{H}_1 . Оно в свою очередь вызовет ларморову прецессию вокруг оси, перпендикулярной к \mathbf{H}_0 , в результате чего угол α начнет меняться. Если вектор \mathbf{H}_1 неизменен по направлению, то вектор $\boldsymbol{\mu}_I$, прецессирующий вокруг \mathbf{H}_0 , будет составлять с полем \mathbf{H}_1 разные углы; добавочное действие этого поля поведет попеременно то к увеличению, то к уменьшению угла α . Но если сам вектор \mathbf{H}_1 совершает в плоскости, перпендикулярной к вектору \mathbf{H}_0 , вращение с частотой $\nu = \nu_L$, то угол между $\boldsymbol{\mu}_I$ и \mathbf{H}_1 останется постоянным и действие поля \mathbf{H}_1 сведется к непрерывному изменению угла α . Таким образом, добавочное слабое вращающееся по кругу магнитное поле должно менять ориентацию магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_I$ в том случае, если его частота близка к частоте ларморовой прецессии, вызванной магнитным полем \mathbf{H}_0 (формула (3)). Этот эффект произойдет, если вектор \mathbf{H}_1 вращается в ту же сторону, в какую вращается в результате прецессии магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_I$. На рис. 326 направления вращения векторов $\boldsymbol{\mu}_I$ и \mathbf{H}_1 отмечены пунктирными линиями со стрелками, а направление действия поля \mathbf{H}_1 на момент $\boldsymbol{\mu}_I$ указано стрелкой a . Вероятность P переориентации за время t из состояния, характеризуемого значением $M_I = +1/2$, в состояние, которому соответствует $M_I = -1/2$, равна:

$$P(+1/2 \rightarrow -1/2) = \frac{\nu^2 \sin^2 \vartheta}{\nu^2 + \nu_L^2 - 2\nu\nu_L \cos \vartheta} \sin^2 \pi t [\nu^2 + \nu_L^2 - 2\nu\nu_L \cos \vartheta]^{1/2}, \quad (4)$$

где ϑ определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \vartheta = H_1/H_0.$$

Из формулы (4) следует, что зависимость вероятности переориентации от частоты ν носит резонансный характер: чем ближе частота ν поляризованного по кругу поля \mathbf{H}_1 к частоте ларморовой прецессии ν_L , тем больше вероятность переориентации. Резонанс тем острее, чем меньше ϑ . Как легко видеть, частота ν_L , при которой происходит резонанс (формула (3)), совпадает с частотой ν (формула (2)), если положить

$$\mathcal{P}_I = I\hbar \quad \text{и} \quad \mu_I = I g(I) \mu_{\text{яд}}.$$

Магнитное поле, изменение которого со временем вызывает вращение магнитного вектора \mathbf{H} с определенной частотой ν , связано по теории Максвелла с электрическим вектором \mathbf{E} , также вращающимся с частотой ν . Таким образом, для того чтобы вызвать переориентацию магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_I$, атомы надо подвергать действию поляризованной по кругу электромагнитной волны. Практически можно воспользоваться плоско-поляризованной волной, так как прямолинейные колебания можно разложить на два круговых, вращающихся в противоположных направлениях. Круговое колебание, направление вращения которого совпадает с направлением вращения вектора $\boldsymbol{\mu}_I$, поведет к переориентациям. Круговое колебание, происходящее в противоположном направлении, переориентации не вызовет.

Для установления факта переориентации использовалась установка, схематически изображенная на рис. 327а. Внутри длинной металлической трубы, из которой откачан воздух, в результате испарения исследуемого материала в печи D создается атомный или молекулярный пучок, ограниченный щелями S_1 , S_2 и S_3 . Пролетев через трубу, пучок попадает в приемник E , который регистрирует его интенсивность. Два магнита A и B создают неоднородные магнитные поля; так как градиенты их имеют противоположные направления, то и пучок отклоняется этими полями в противоположных направлениях. При соответствующем подборе градиентов отклонение, вызванное вторым маг-

нитом B , компенсирует отклонение, вызванное первым магнитом A , и пучок снова попадает в приемник E . Траектория такого пучка изображена на рис. 327б сплошной линией. Между магнитами A и B помещается третий магнит C , создающий однородное поле напряженности H_0 . Оно имеет то же направление, что и поля магнитов A и B . Так как однородное поле не дает силы, действующей на частицу с магнитным моментом, то наличие третьего поля магнита C не меняет траектории пучка. Это справедливо в том случае, если ориентация магнитного момента частицы остается все время неизменной. Если же в пределах поля H_0 ориентация частицы изменится, то изменится и значение μ_z и отклонение частицы, вызываемое магнитом B ; в результате частица, претерпевшая по пути изменение ориентации, не попадает в приемник (траектории таких частиц изображены пунктиром). Переориентация частиц

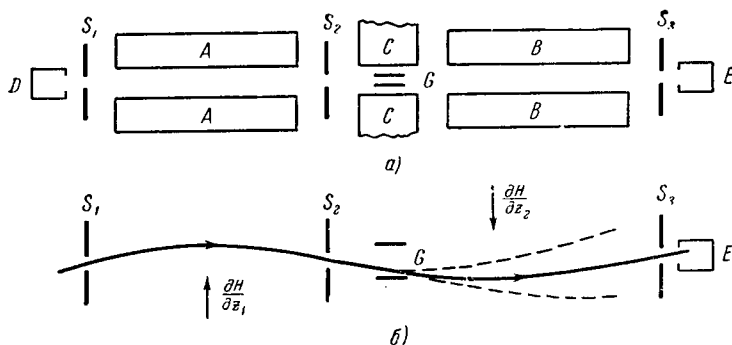


Рис. 327. Схема установки для определения ядерных магнитных моментов радиочастотным методом (а) и траектория частиц (б).

достигается тем, что между полюсами магнита C создается переменное магнитное поле. Оно возбуждается с помощью петли, сделанной из медной трубки, по которой пропускается высокочастотный ток достаточной силы с частотой от 0,3 до 1100 Мгц. По медной трубке для охлаждения пропускается вода. Под влиянием переменного поля частицы испытывают переориентацию в том случае, если частота поля ν близка к частоте ларморовой прецессии ν_L , вызванной полем H_0 . Если магнитный момент частицы определяется лишь ее ядерным моментом μ_j , то частота ларморовой прецессии определяется формулой (3). Таким образом, при частоте переменного поля ν , удовлетворяющей условию

$$\nu = \nu_L = \frac{g(I)\mu_0 H_0}{1836h},$$

наибольшее число частиц будет испытывать переориентацию, и интенсивность пучка, достигающего приемник, станет минимальной. Так как частота ν_L пропорциональна полю H_0 , то для частиц с данным значением $g(I)$ максимальный спад интенсивности пучка имеет место при выполнении условия

$$\frac{\nu}{H_0} = \frac{g(I)\mu_0}{1836h}. \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что опыт можно проводить двояким путем: либо при неизменной напряженности электромагнитного поля H_0 непрерывно менять его частоту ν , либо при неизменной ν менять H_0 . В обоих случаях при значении ν/H_0 , удовлетворяющем соотношению (5), интенсивность пучка, попадающего в приемник, достигает минимума. Определив таким образом это

значение ν/H_0 , можно по формуле (2) вычислить $g(I)$. Наконец, если известно I , то можно определить момент ядра $\mu_J = Ig(I)\mu_{\text{яд}}$.

Описанный метод пригоден для атомов, нормальное состояние которых характеризуется значением $J=0$, т. е. является состоянием 1S_0 . К числу их принадлежат атомы второго столбца периодической системы Менделеева. Однако для большинства из них не удается создать чувствительных приемников. Чаще всего используются приемники с поверхностной ионизацией. Устройство таких приемников основано на том, что атомы ряда элементов, попадая на раскаленный вольфрам, испытывают поверхностную ионизацию, т. е. покидают его в виде положительных ионов. Ионы ускоряются небольшим добавочным полем и, попадая на электрод, дают ток, измеряемый обычным способом. Эти приемники пригодны для регистрации пучков из атомов Cs, Rb, K, Ba, а при применении оксидированного вольфрама — пучков из атомов Li, Na, Ga и In. Из всех этих атомов только барий имеет нормальное состояние 1S_0 . Однако дело облегчается тем, что приемники с поверхностной ионизацией пригодны также для регистрации пучков из молекул, содержащих один из щелочных металлов. Радиочастотный же метод Раби может быть применен и для молекул.

Среди молекул имеется значительное число находящихся в нормальном состоянии $^1\Sigma$ и, следовательно, не обладающих магнитным моментом, обусловленным электронной оболочкой. В сильном внешнем магнитном поле связь между ядерными моментами разрывается, и момент каждого из ядер самостоятельно ориентируется по отношению к направлению поля. При этих условиях молекула ведет себя как совокупность несвязанных ядер, и, следовательно, для каждого из ядер метод Раби должен обнаружить присущее ему резонансное значение отношения ν/H_0 . Правда, прецессируя во внешнем магнитном поле, молекула должна дать диамагнитный эффект, который оказывает некоторое влияние на значение магнитных моментов ядер. Но, во-первых, этот эффект мал (не больше 7%), а, во вторых, он может

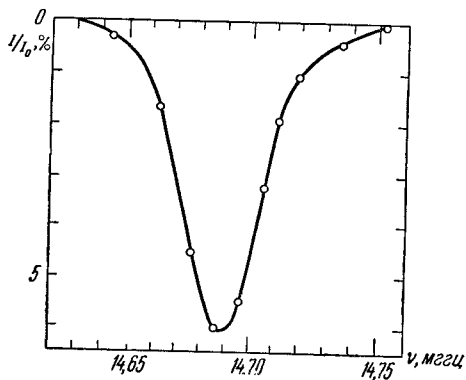


Рис. 328. Протонный резонанс в пучке молекул КОН.

быть вычислен с достаточно большой точностью [124]. Возможность регистрировать пучки молекул, содержащих щелочные металлы (LiF, NaCl, КОН и т. д.), делает метод Раби пригодным для определения магнитных моментов ядер всех элементов, которые могут входить в состав таких молекул.

Вообще говоря, при работе с какой-либо из молекул обнаруживается несколько минимумов, относящихся к ядрам отдельных атомов, входящих в состав молекулы. Например, при исследовании пучка молекулы Li^7F^{19} обнаруживается два минимума при значениях $(\nu/H_0)_{\text{рез}} = 1653$

и 3994. Контрольные опыты показывают, что для молекул Li^7Li^7 обнаруживается один минимум при $(\nu/H_0)_{\text{рез}} = 1652$, а для молекул $\text{K}^{39}\text{F}^{19}$ — два, один из которых лежит при значении $(\nu/H_0)_{\text{рез}} = 3994$. Отсюда однозначно устанавливается, что минимум 1652 относится к ядру Li^7 , а минимум 3994 — к ядру K^{39} .

Магнитный момент протона может быть определен путем исследования одной из молекул, содержащей водород, например, молекулы КОН. На рис. 328 показано образование минимума на кривой интенсивности пучка

молекул КОН при изменении частоты ν (поле H_0 постоянно и равно 3454 э). Минимум приходится примерно на 14,69 Мгц. Точность измерения лимитируется тем, что резонансная кривая имеет конечную ширину; она приблизительно в три раза больше той, которую резонансная кривая имела бы при отсутствии взаимодействий в молекуле. Минимум относится к переориентации в постоянном магнитном поле протонов (ядер водорода H^1). По измеренным значениям ν и H_0 находится величина $g(I)$ для протона. Для точности определения необходимо еще внести поправку на диамагнетизм молекулы КОН. В результате учета всех поправок получается приводившееся уже нами значение $g(I) = 5,58534$.

Раби, Захариас и большая группа их сотрудников измерили радиочастотным методом магнитные моменты ядер значительного числа элементов. Точность измерений достигает 10^{-4} . Например, для ядра Li^7 получается $g(I) = 2,1688$; так как для этого ядра $I = 3/2$, то отношение $\mu_I/\mu_{яд}$ оказывается равным $+3,2532$. С этим значением хорошо совпадает значение $\mu_I/\mu_{яд} = 3,25$, вычисленное по измерению сверхтонкой структуры спектральных линий Li^7 .

Результаты измерений для большого числа других стабильных ядер приведены в табл. XII Приложения. В последнее время радиочастотным методом измерены магнитные моменты и для многих нестабильных (радиоактивных) ядер.

Квадрупольные моменты ядер ведут к добавочному взаимодействию в молекуле, что проявляется в возникновении на резонансных кривых дополнительных пиков. По их положению радиочастотный метод позволяет измерить квадратупольные моменты ядер Q [125, 126].

§ 97. Некоторые дальнейшие применения радиочастотного метода

Радиочастотный метод можно использовать и для определения величины расщепления нормального терма, вызванного ядерным моментом. Рассмотрим, в качестве примера, атом в состоянии $^2S_{1/2}$; пусть ядро этого атома характеризуется моментом $I = 1/2$. При отсутствии внешнего магнитного поля состояние $^2S_{1/2}$ дает сверхтонкое расщепление на два подуровня со значениями $F = 0$ и $F = 1$. Во внешнем магнитном поле подуровень с $F = 0$ останется простым, а подуровень с $F = 1$ расщепляется на три подуровня. При возрастании внешнего магнитного поля наступит эффект Пашена — Бака и образуются две группы подуровней, характеризуемых соответственно значениями квантовых чисел $M_J = +1/2$, $M_I = \pm 1/2$ и $M_J = -1/2$, $M_I = \mp 1/2$ (рис. 329). В достаточно сильном магнитном поле расстояния между подуровнями с одинаковыми M_J практически не зависят от внешнего поля H и составляют определенные дробные части постоянной сверхтонкой структуры A (§ 92). Отсюда, определив радиочастотным методом частоты ν_1 и ν_2 , соответствующие переходам, отмеченным на рис. 329 стрелками, можно по разности $\nu_2 - \nu_1$ найти

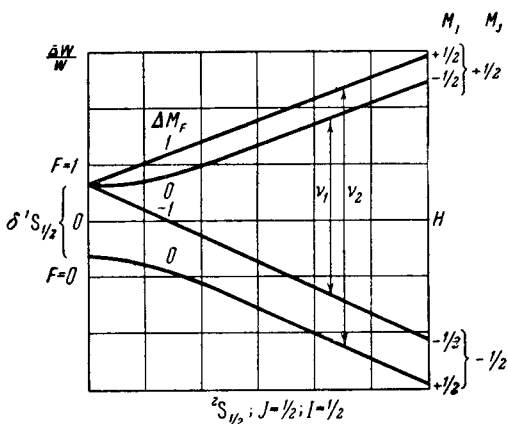


Рис. 329. Определение радиочастотным методом сверхтонкого расщепления уровней.

Отсюда, определив радиочастотным методом частоты ν_1 и ν_2 , соответствующие переходам, отмеченным на рис. 329 стрелками, можно по разности $\nu_2 - \nu_1$ найти

значения A , а следовательно, и величину первоначального сверхтонкого расщепления $\delta^2S_{1/2} = A(F + 1)$.

Этим методом были определены сверхтонкие расщепления нормальных уровней водорода, дейтерия, трития и ряда других элементов [¹²⁷⁻¹²⁹], приведенные в табл. 118. Методы оптической спектроскопии позволяют найти эти расщепления либо со значительно меньшей точностью, либо вообще исключают возможность их измерения (например, для изотопов водорода).

Таблица 118

Сверхтонкое расщепление ν_0 нормальных $^2S_{1/2}$ - и $^2P_{1/2}$ -уровней

Изотоп	l	Уровень	ν_0	
			Мгц	см^{-1}
H ¹	$1/2$	$^2S_{1/2}$	1420,4051	0,04738215
D ²	1		327,3842	0,0109210
T ³	$1/2$		1516,702	0,0505945
Li ⁶	1	$^2S_{1/2}$	228,208	0,0076126
Li ⁷	$3/2$		803,51	0,026804
B ¹¹	$3/2$	$^2P_{1/2}$	732,4	0,050242
Na ²²	3	$^2S_{1/2}$	1220,64	0,040824
Na ²³	$3/2$		1771,61	0,059098
Al ²⁷	$5/2$	$^4P_{1/2}$	1506,14	0,050242
K ³⁹	$3/2$	$^2S_{1/2}$	461,72	0,015402
K ⁴⁰	4		1285,73	0,04299
K ⁴¹	$1/2$		254,02	0,008474
Ga ⁶⁹	$3/2$	$^2P_{1/2}$	2677,1	0,08932
Ga ⁷¹	$3/2$		3402,6	0,11349
Rb ⁸⁵	$5/2$	$^2S_{1/2}$	3035,7	0,10127
Rb ⁸⁶	2		3960	
Rb ⁸⁷	$5/2$		6834,1	0,22797
Cs ¹³¹	$5/2$	$^2S_{1/2}$	2600	
Cs ¹³³	—		9192,63	0,30669
Cs ¹³⁴	4		10 465	0,34909
Cs ¹³⁵	$7/2$		9 724	0,32438
Cs ¹³⁷	$7/2$		10 126	0,33779

Переход между сверхтонкими компонентами нормального уровня водорода (H¹) ведет к излучению линии с длиной волны $\lambda = 21 \text{ см}$ (см. § 96).

При $J > \frac{1}{2}$ и $l > \frac{1}{2}$ магнитное расщепление носит более сложный характер, чем представленный на рис. 329 (см. § 92). Каждый из уровней имеет более двух сверхтонких подуровней, расстояния между которыми можно измерить радиочастотным методом. Высокая точность измерений дает возможность при этом обнаружить отступления от правила интервалов и,

таким образом, определить обе постоянные сверхтонкой структуры *A* и *B* (см. § 94 и табл. 119).

Таблица 119

Постоянные *A* и *B* сверхтонкого строения для ${}^2P_{3/2}$ -термов

Изотоп	<i>I</i>	<i>A</i>		<i>B</i>	
		<i>Mгц</i>	10^3 см^{-1}	<i>Mгц</i>	10^3 см^{-1}
B^{11}	$3/2$	73,347	2,4467	2,695	0,09013
Al^{27}	$5/2$	190,790	3,144	18,76	0,6256
Ga^{69}	$3/2$	190,790	6,3644	62,518	2,0855
Ga^{71}	$3/2$	242,424	8,0868	39,397	1,3142

В качестве дальнейшего применения радиочастотного метода укажем на определение лэмбовского сдвига в атоме водорода. Как было сказано в § 26, в результате сдвига уровня $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ водорода отстоят друг от друга приблизительно на $0,035 \text{ см}^{-1}$, в то время как по теории Дирака они должны точно совпадать между собой. Идея опыта Лэмба и Ризерфорда [130-132] основана на том, что уровень $2^2S_{1/2}$ является метастабильным. Если атомный пучок водорода подвергнуть возбуждению, то можно накопить значительную концентрацию атомов водорода в состоянии $2^2S_{1/2}$ (рис. 330). Если затем пучок подвергнуть воздействию электромагнитного излучения с частотой ν , соответствующей переходу $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$, то число метастабильных атомов уменьшится, что может быть обнаружено. Следует, однако, иметь в виду, что запрещенный правилом отбора для квантового числа *l* переход $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (пунктирная стрелка) в действительности все же осуществляется (хотя и с малой вероятностью) и ведет к разрушению метастабильного состояния $2^2S_{1/2}$. Чтобы увеличить стабильность этого состояния, Лэмб и Ризерфорд налагали еще постоянное магнитное поле. Тогда переходы между зеемановскими компонентами уровней $2^2S_{1/2}$ и $1^2S_{1/2}$ оказываются менее вероятными, и эффект разрушения данного уровня под влиянием радиочастотного излучения выступает более явственно.

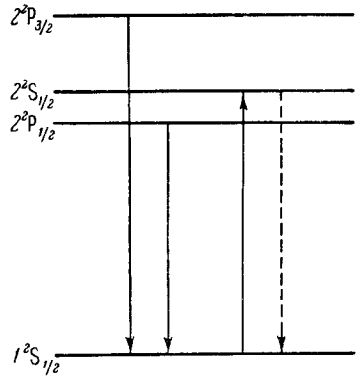


Рис. 330. Метастабильность уровня $2^2S_{1/2}$ водорода.

На рис. 331 приведено магнитное расщепление уровней водорода; сплошные линии для уровня $2^2S_{1/2}$ соответствуют наличию лэмбовского сдвига, а пунктирные — тому расщеплению, которое наблюдалось бы при совпадении уровней $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$. На рис. 332 даны частоты переходов между зеемановскими подуровнями состояний $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ (обозначения *aa*, *ab* и т. д. указывают, какой паре подуровней соответствует данный переход) в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля *H*. Пунктирные линии снова отвечают случаю совпадения уровней $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$. Кружки относятся к экспериментальным данным. Как видно, опыт вполне определенно указывает на наличие сдвига уровня $2^2S_{1/2}$ по отношению к уровню $2^2P_{1/2}$. Для величины этого сдвига Лэмб и Ризерфорд нашли значение

$\delta(2^2S_{1/2}) = 1062 \pm 1$ Мгц. Более поздние измерения, в которые внесены поправки на приведенную массу электрона и аномалию гиромагнитного отношения, дали $\delta(2^2S_{1/2}) = 1057.77 \pm 0,10$ Мгц. Для дейтерия $\delta(2^2S_{1/2}) = 1059,00 \pm 0,10$ Мгц. Также был измерен сдвиг для ионизованного гелия, который оказался равным $\delta(2^2S_{1/2}) = 14\,200 \pm 100$ Мгц.

Теоретическое значение для лэмбоввского сдвига соответственно равно $\delta(2^2S_{1/2}) = 1057,19 \pm 0,16$ Мгц для водорода и $1058,49 \pm 0,16$ Мгц для дейтерия [133].

Аномалия гиромагнитного отношения для электрона также была обнаружена радиочастотным методом. В § 64 было указано, что в соответствии с теорией Дирака гиромагнитное отношение для электрона $g_s = 2$; в действительности оно несколько больше двух:

$$g_s = 2(1 + \delta_s), \quad (1)$$

где $\delta_s > 0$.

На основании предположения, что $g_s = 2$, получается формула Ланде для множителя $g(J)$, определяющего магнитный момент электронной оболочки атома, характеризуемого полным механическим моментом \mathcal{P}_J (§ 64). Отступления от формулы Ланде могут быть вызваны либо тем, что не в точности выполняется рессель-саундервская связь для моментов \mathcal{P}_L и \mathcal{P}_S , либо нарушением равенства $g_s = 2$. Если

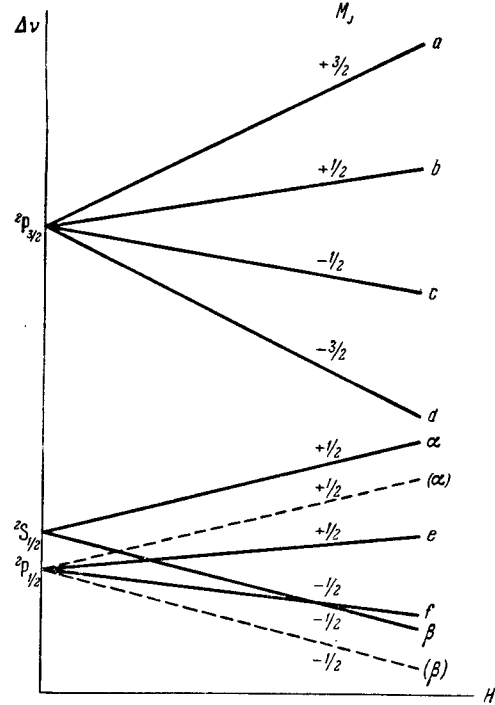


Рис. 331. Расщепление в магнитном поле $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ -уровней водорода.

справедлива вторая причина, то очень точными измерениями расстояний между зеемановскими подуровнями какого-либо терма можно определить величину поправки δ_s в формуле (1).

Поскольку относительные значения множителя Ланде $g(J)$ измеряются более точно, чем абсолютные, целесообразно сравнивать отношения $g(J)$ для двух разных термов. Так, например, при выполнении формулы Ланде должны иметь место соотношения: $g(2^2P_{3/2})/g(2^2P_{1/2}) = 2$; $g(2^2S_{1/2})/g(2^2P_{1/2}) = 3$. Очень точные измерения, проведенные Кушом и Фоли [134, 135] радиочастотным методом, дали для Na, Ga и In результаты, представленные в табл. 120.

Значения δ_s вычислены в предположении, что отступления от формулы Ланде вызваны гиромагнитной аномалией для электрона.

Теория показывает [136], что и при точном выполнении $[L, S]$ -связи, значения g_s , определяемые по эффекту Зеемана, всё же отличаются от значения g_s для свободного электрона на множитель

$$1 - \frac{2W_K}{3m_0c^2},$$

где W_K — кинетическая энергия валентного электрона. Если ввести эту поправку, то, по данным Куша и Фоли, получается $g_s = 2(1,00112 \pm 0,00003)$. Более поздние измерения, проведенные над атомарным водородом [137], дали

Таблица 120

Отношения множителей Ланде,
измеренные радиочастотным методом

Термы и элементы	Отношения значений g	Поправка δ_s
$\frac{2P_{3/2}(Ga)}{2P_{1/2}(Ga)}$	2 (1,00172 ± 0,00006)	0,00114 ± 0,00004
$\frac{2S_{1/2}(Na)}{2P_{1/2}(Ga)}$	3 (1,00242 ± 0,00006)	0,00121 ± 0,00003
$\frac{2S_{1/2}(Na)}{2P_{1/2}(In)}$	3 (1,00243 ± 0,00010)	0,00121 ± 0,00005

$g_s = 2(1,001146 \pm 0,000012)$. Квантовая электродинамика приводит к значению $g_s = 2 \cdot 1,0011454$ [138, 139].

Наконец, радиочастотный метод был применен для определения магнитного момента нейтрона. В опытах Блоха и Альвареца [140] использовалось то обстоятельство, что при прохождении пучка нейтронов через кусок намагниченного железа сильнее рассеиваются нейтроны, магнитный момент которых μ_I параллелен вектору магнитной индукции B в железе. Благодаря этому, пучок нейтронов, проходя через намагниченное железо, „поляризуется“, т. е. в нем начинают преобладать нейтроны с определенным направлением магнитного момента. Если пучок нейтронов пропустить последовательно через два куска намагниченного железа, то такой случай будет аналогичен случаю прохождения света последовательно через два николя. Как известно, если николи „скрещены“, то свет не проходит через них, если они поставлены „параллельно“, то свет проходит. Аналогично, пучок нейтронов легче пройдет через два куска железа с параллельным намагничиванием и

труднее через два куска железа, намагниченные антипараллельно. Если в промежутке между такими антипараллельно намагниченными кусками железа подвергнуть нейтроны переориентации радиочастотным методом, то пучок нейтронов снова пройдет через оба куска железа. Это явление аналогично просветлению поля двух скрещенных николей, если между ними вызвать вращение плоскости поляризации светового пучка. Опыты обнаружили существование ожидаемого явления поляризации нейтронного пучка и изменения ее

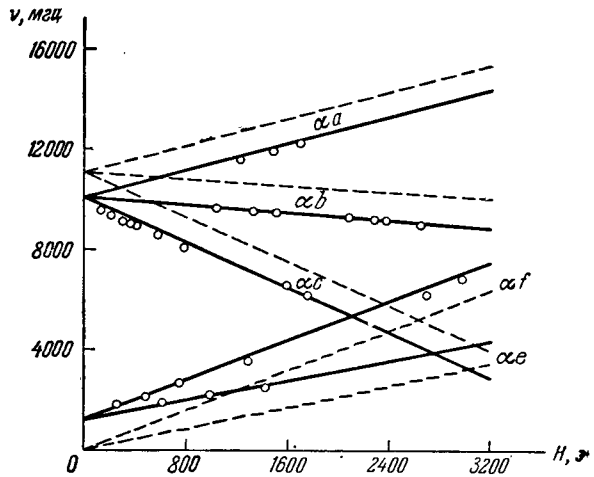


Рис. 332. Радиочастотные переходы между зееманскими подуровнями в водороде.

труднее через два куска железа, намагниченные антипараллельно. Если в промежутке между такими антипараллельно намагниченными кусками железа подвергнуть нейтроны переориентации радиочастотным методом, то пучок нейтронов снова пройдет через оба куска железа. Это явление аналогично просветлению поля двух скрещенных николей, если между ними вызвать вращение плоскости поляризации светового пучка. Опыты обнаружили существование ожидаемого явления поляризации нейтронного пучка и изменения ее

под влиянием электромагнитного поля соответствующей частоты. Магнитный момент нейтрона оказался отрицательным и приблизительно равным двум ядерным магнетонам. По наиболее точным измерениям [141] магнитный момент нейтрона $\mu_n = -1,91298 \mu_{\text{яд}}$; спиновый момент нейтрона $I = 1/2$.

§ 98. Свойства атомных ядер

В настоящем параграфе мы кратко остановимся на свойствах атомных ядер, поскольку они связаны с оптическими спектрами.

Наряду с изучением сверхтонкой структуры спектральных линий атомов, существенную роль в установлении свойств ядер сыграло исследование молекулярных спектров. Влияние ядерных моментов на спектры молекул прежде всего сказывается на распределении интенсивностей линий ротационной структуры в молекулярных полосах.

Наблюдения показывают, что в полосах некоторых двухатомных молекул, например H_2 , N_2 и т. д., последующие линии одной и той же ветви попеременно имеют большую или меньшую интенсивность. У некоторых молекул, например He_4 и O_2 , каждая вторая линия вообще выпадает. Объяснение этого давно экспериментально обнаруженного факта может быть дано лишь на основании квантовой механики и с учетом влияния момента ядра. Интенсивности отдельных линий пропорциональны статистическим весам g соответствующих уровней; при этом в двухатомных молекулах, состоящих из одинаковых ядер, уровни распадаются на симметричные и антисимметричные. Как известно из квантовой механики, отдельные частицы подчиняются либо так называемой статистике Бозе — Эйнштейна, либо статистике Ферми — Дирака. Последней подчиняются свободные электроны и протоны, а также ядра с нечетными массовыми номерами. Ядра с четными массовыми номерами подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна.

Теория двухатомных молекул показывает, что при отсутствии моментов у ядер часть вращательных состояний не осуществляется, в результате чего в вращательной структуре полосы должна выпадать каждая вторая линия. Это, действительно, наблюдается в ряде спектров, например в спектрах двухатомных молекул He^4 — He^4 , O^{16} — O^{16} , и служит доказательством отсутствия у них ядерных моментов.

Если ядра атомов, входящих в состав данной двухатомной молекулы, различны, то симметрия решений получается иная, чем при одинаковых ядрах, и становятся возможными все состояния и соответствующие переходы между ними. Это относится как к случаю, когда молекула состоит из двух различных атомов (например, CO), так и к случаю, когда она состоит из атомов двух различных изотопов одного и того же элемента (например, O^{16} — O^{17}).

В молекуле из двух одинаковых атомов все состояния становятся возможными, если ядра их обладают моментами I , отличными от нуля; при этом они распадаются на состояния с различными статистическими весами. Состояния с большими статистическими весами называются *орто-состояниями*; состояния с меньшими статистическими весами называются *пара-состояниями*. Если статистические веса орто- и пара-состояний соответственно обозначить через g_0 и g_p , то

$$\frac{g_0}{g_p} = \frac{I+1}{I}. \quad (1)$$

Для ядер, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна, орто-состояния — симметричные, а пара-состояния — антисимметричные. Для ядер, под-

чинающихся статистике Ферми — Дирака, наоборот: орто-состояния — антисимметричные, а пара-состояния — симметричные.

Благодаря различным статистическим весам состояний интенсивности линий во вращательной структуре полосы чередуются. Отношение интенсивностей двух последующих линий вращательной структуры равно отношению статистических весов g_o/g_p . Таким образом, по чередованию интенсивностей можно по формуле (1) определить значение момента ядра I . При этом, если более интенсивны четные состояния, то ядра подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, если нечетные — статистике Ферми — Дирака.

Как видно, изучение спектров двухатомных молекул является важным подспорьем при определении свойств ядер. Во-первых, существенной является возможность получить верный критерий того, равен ли момент I данного ядра нулю или нет: выпадение каждой второй линии во вращательной структуре молекулярной полосы с несомненностью указывает на равенство нулю ядерного момента I . Изучение линий атомного спектра такого критерия не дает. Отсутствие сверхтонкой структуры линий еще не является гарантией того, что для ядра исследуемого атома $I=0$. Ширина расщепления зависит от величины магнитного момента ядра μ_I , и при малом его значении структура может оказаться за пределами разрешающей способности применяемой аппаратуры. Наконец, изучение сверхтонкой структуры атомных линий не дает сведений о том, какой статистике подчиняются ядра; чередование же интенсивностей вращательных линий в полосах двухатомных молекул позволяет решить и этот вопрос.

Естественно, что сразу после открытия ядерных моментов делались попытки связать их значения со структурой атомных ядер. Первоначально считалось несомненным, что ядра всех элементов состоят из протонов и электронов, причем ядро с зарядовым номером Z и массовым номером M — из M протонов и $M-Z$ электронов. Казалось, что эта точка зрения подтверждается существованием естественной β -радиоактивности, при которой из ядра выбрасывается β -частица, т. е. свободный электрон, а само ядро без заметного изменения массы увеличивает свой заряд на величину, численно равную заряду электрона, что ведет к повышению его зарядового номера на 1.

Существование α -распада, т. е. такого радиоактивного распада, при котором из ядер выбрасываются α -частицы (ядра гелия), заставляло предположить, что по крайней мере часть протонов и электронов группируются внутри ядер в α -частицы, т. е. в конгломераты из двух протонов и двух электронов, отличающихся особой прочностью. Значительный массовый дефект ядер гелия действительно указывает на их большую прочность. Далее, при рассмотрении вероятности перехода α -частицы, находящейся внутри ядра, через его потенциальный барьер удалось объяснить эмпирический закон Гейгера — Нэттола, связывающий продолжительность жизни радиоактивных элементов с длиной пробега выбрасываемых α -частиц. Это послужило еще одним лишним аргументом в пользу существования α -частиц внутри ядер. Неоднократно высказывалось также предположение, что число α -частиц внутри ядер достигает максимально возможного при данном числе протонов и электронов; в частности, что ядра элементов, для которых $M=4n$, $Z=2n$, где n — целое число, например, C^{12} , O^{16} , Ne^{20} и т. д., построены исключительно из α -частиц.

Однако сведения, полученные о ядрах на основании изучения сверхтонкой структуры спектральных линий и вращательной структуры молекулярных полос, показали несостоятельность всех этих, казавшихся очевидными, предположений. Прежде всего, по крайней мере, для ядер, содержащих нечетное число электронов, следовало бы ожидать магнитных моментов

одного порядка с магнитным моментом свободного электрона, т. е. с магнетонном Бора. Опыты же, как мы видели, показывают, что магнитные моменты ядер составляют приблизительно тысячную долю магнетона Бора. Таким образом, приходится заключить, что электроны внутри ядер теряют присущий им магнитный момент. Дальнейшее рассмотрение ядер привело к точке зрения, что электроны вообще теряют свою индивидуальность внутри ядра.

Наблюдения над молекулярным спектром азота $N^{14}—N^{14}$ с несомненностью показывают, что механический момент ядра азота $I=1$ и что ядра азота подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна. Вместе с тем ядро азота, имея зарядовый номер $Z=7$ и массовый номер $M=14$, состоит из нечетного (21) числа частиц, и должно было бы обладать полуцелым моментом I и подчиняться статистике Ферми—Дирака. Отсюда остается допустить, что электроны вообще теряют свои свойства внутри ядер, — не только присущий им магнитный момент (который вообще не сохраняется), но и спин, и способность влиять на статистику, которой подчиняется сложная частица.

Это обстоятельство становится понятным с теоретической точки зрения, если принять во внимание большую энергию взаимодействия отдельных частиц внутри ядра. Квантовая механика показывает, что если энергия взаимодействия одного порядка с энергией, эквивалентной собственной массе частицы, то уже не представляется возможным говорить о частице как таковой и о сохранении ее свойств. Лишь тяжелая частица, например, протон, может фигурировать внутри ядра как индивидуальная частица.

Вопрос о строении ядер получил новое направление после открытия нейтронов. Нейтроны имеют массу, близкую к массе протонов (масса нейтрона в 1,00083 раза больше массы протона), и поэтому могут сохранять свою „индивидуальность“ в ядрах. Основываясь на этих соображениях, Д. Д. Иваненко [142] впервые высказал гипотезу, что в ядрах вообще не существует электронов и что они построены лишь из тяжелых частиц — протонов и нейтронов. Таким образом, на основе этой точки зрения, ставшей в настоящее время общепринятой, считается, что ядро с зарядовым номером Z и массовым номером M состоит из Z протонов и $M—Z$ нейтронов. Выбрасывание β -частицы или позитрона при радиоактивном распаде происходит в результате превращения соответственно либо одного нейтрона в протон и электрон, либо одного протона в нейтрон и позитрон (в обоих случаях испускается еще нейтральная частица весьма малой массы — нейтрино).

Рассмотрение экспериментального материала приводит к следующим выводам [143—145].

1. Ядра, состоящие из четного числа протонов и четного числа нейтронов („четно-четные“ ядра, M и Z — четные, например He^4 , C^{12} , O^{16} и т. д.), имеют спиновые моменты $I=0$; магнитные и квадрупольные моменты также равны нулю. Эти ядра подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна.

2. Ядра, состоящие из нечетного числа протонов и нечетного числа нейтронов (M — четное, Z — нечетное, например D^2 , Li^6 , B^{10} , N^{14} и т. д.), имеют целочисленные спиновые моменты I в пределах 1—7. Магнитные моменты μ , как положительные, так и отрицательны и в большинстве случаев невелики по численным значениям (от 1,7 до $+3,8\mu_{яд}$). Квадрупольные моменты малы, за исключением лютеция (Lu^{176}), для которого $Q=+7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Ядра этой группы подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна.

3. Ядра, состоящие из нечетного числа протонов и четного числа нейтронов (M и Z — нечетные, например T^3 , Li^7 , B^{11} , N^{15} и большое число других стабильных изотопов), имеют полуцелые спиновые моменты I в пре-

делах $1/2—9/2$. Магнитные моменты μ_J в большинстве случаев положительны с численными значениями в интервале от 0,28 до $+6,2\mu_{\text{яд}}$. Значения квадрупольных моментов Q от $1,2 \cdot 10^{-24}$ до $+6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, причем для ядер с $I=1/2$, $Q=0$. Ядра этой группы подчиняются статистике Ферми — Дирака.

4. Ядра, состоящие из четного числа протонов и нечетного числа нейтронов (M — нечетное, Z — четное, например He^3 , Be^9 , C^{13} , O^{17} и т. д.), имеют полуцелые спиновые моменты I в пределах $1/2—9/2$. Магнитные моменты μ_J в пределах от -2 до $+1\mu_{\text{яд}}$. Квадрупольные моменты Q в большинстве случаев по численному значению малы (от $-0,08 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ до $+3,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$). При $I=1/2$ $Q=0$. Ядра этой группы подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Сводка указанных свойств ядер дана в табл. 121.

Таблица 121

Основные свойства атомных ядер

Состав ядра	Спиновый момент I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону $\mu_J/\mu_{\text{яд}}$	Квадрупольный момент $Q \cdot 10^{24}, \text{ см}^2$	Статистика
Четное число протонов и четное число нейтронов (M и Z — четные)	0	0	0	Бозе — Эйнштейна
Нечетное число протонов и нечетное число нейтронов (M — четное, Z — нечетное)	целое, от 1 до 7	от 1,7 до +3,8	малы (за исключением Lu^{176})	Бозе — Эйнштейна
Нечетное число протонов и четное число нейтронов (M и Z — нечетные)	полуцелое, от $1/2$ до $9/2$	от $-0,28$ до $+6,2$	от $-1,2$ до $+6$ (при $I=1/2$, $Q=0$)	Ферми — Дирака
Четное число протонов и нечетное число нейтронов (M — нечетное, Z — четное)	полуцелое от $1/2$ до $9/2$	от -2 до $+1$	от $-0,08$ до $+3,9$ (при $I=1/2$, $Q=0$)	Ферми — Дирака

Простейшая теория строения ядер из протонов и нейтронов создавалась, в известном смысле, по аналогии с теорией строения электронной оболочки атомов. Предполагалось, что у тяжелых ядер большая часть протонов и нейтронов образует „замкнутую“ группу, в которой моменты отдельных частиц компенсируют друг друга. Наблюдаемые ядерные моменты в таком случае должны определяться моментами небольшого числа „последних“ частиц, не входящих в состав замкнутой группы.

Спиновые моменты I протона и нейтрона равны $1/2$. Ядерные моменты I являются целыми числами только в тех случаях, когда общее число частиц, входящих в состав ядра, четно. Если общее число частиц в ядре нечетное, то момент I полуцелый. Отсюда, естественно, возникает мысль, что

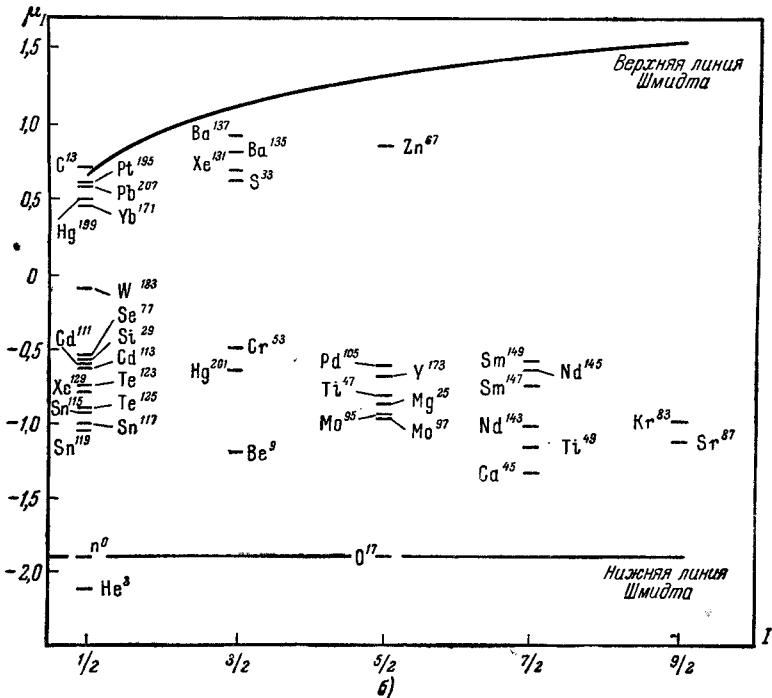
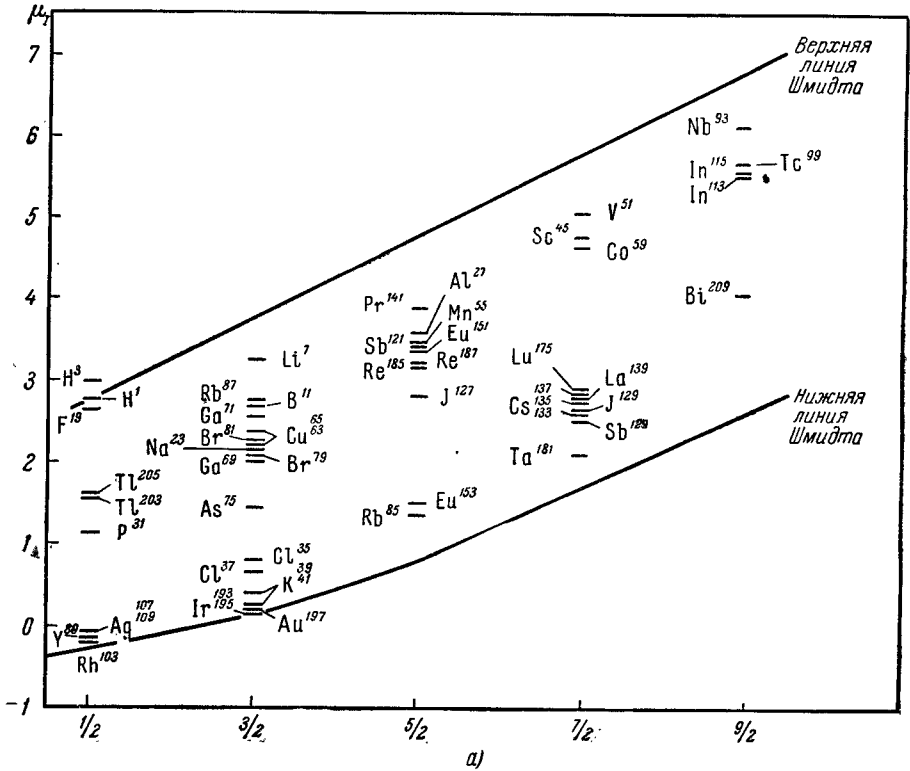


Рис. 333. Диаграммы Шмидта для ядер: а) с нечетным числом протонов; б) с нечетным числом нейтронов.

моменты протонов и нейтронов в ядре складываются аддитивно, причем они могут ориентироваться друг относительно друга либо параллельно, либо антипараллельно. Далее, естественно предположить, что не входящие в состав замкнутой группы протоны и нейтроны находятся в определенном состоянии движения, в результате чего к их собственным магнитным моментам прибавляются орбитальные магнитные моменты.

И. Е. Тамм, С. Альтшулер и ряд других авторов [146-148] вывели следующее выражение множителя Ланде $g(I)$ для ядра, имеющего один непарный нуклон (протон или нейтрон):

$$g(I) = g_s \frac{I(I+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2I(I+1)} + g_l \frac{I(I+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2I(I+1)}. \quad (2)$$

Здесь I — спиновый момент ядра, s — спиновый момент рассматриваемой непарной частицы, l — квантовое число, определяющее ее орбитальный момент. Множители g_s и g_l имеют следующие значения: для протона $g_s = +5,585$, $g_l = 1$; для нейтрона $g_s = -3,826$, $g_l = 0$.

Магнитный момент ядра (§ 93) равен

$$\mu_I = g(I) I \mu_{\text{яд}}. \quad (3)$$

Спиновые моменты как для протона, так и для нейтрона $s = 1/2$. Поэтому при каждом данном l для I возможно одно из двух значений: $I = l \pm 1/2$. Из (2) и (3) получаем при $I = l + 1/2$:

$$\frac{\mu_I}{\mu_{\text{яд}}} = \frac{1}{2} g_s + l g_l; \quad (4)$$

при $I = l - 1/2$:

$$\frac{\mu_I}{\mu_{\text{яд}}} = -\frac{1}{2} g_s \frac{2l-1}{2l+1} + g_l \frac{(l+1)(2l-1)}{2l+1}. \quad (5)$$

На рис. 333 приведены диаграммы, построенные Шмидтом [149, 150], где вдоль оси абсцисс отложены значения спиновых моментов ядер I , а по оси ординат — их магнитные моменты (по экспериментальным данным). Диаграммы построены отдельно для ядер с нечетным числом протонов (а) и с нечетным числом нейтронов (б). Здесь же нанесены кривые (линии Шмидта), вычисленные по формулам (4) и (5). Как видно, в подавляющем числе случаев экспериментальные значения расположены между теоретическими линиями. Это указывает на непригодность рассматриваемой упрощенной модели и на наличие, по-видимому, сильных взаимодействий между частицами, входящими в состав ядра.

Дальнейшие попытки построения модели ядра основывались на использовании принципа Паули и вытекающего отсюда предположения об оболочечном (слоистом) строении ядра. По принципу Паули на орбитах с одинаковыми квантовыми числами n и l не может находиться больше, чем $2(2l+1)$ электронов. Так как протон имеет тот же механический момент, что и электрон, то на орбитах с одинаковыми n и l не может также находиться больше, чем $2(2l+1)$ протонов. То же относится и к нейтронам. Таким образом, в ядре возможно существование $4(2l+1)$ частиц (протонов и нейтронов), характеризующихся одинаковыми квантовыми числами n и l .

Эльзассер [151], пользуясь представлением о том, что частицы внутри ядра движутся в пространстве, окруженном потенциальным барьером, которому для простоты придается прямоугольный контур, показал, что порядок уровней при этом будет отличаться от того, который имеет место для электронов в пределах оболочки атома. Если воспользоваться обычными

символами $1s, 2p, 3d$ и т. д. для обозначения квантовых состояний, то порядок состояний, по Эльзассеру, будет следующий:

$$1s, 2p, 3d, 2s, 4f, 3p, 5g, 4d, \dots$$

Если рассматривать параболический потенциальный ящик, то движение частиц приобретает характер колебания с частотой ν и энергией

$$W = -U_0 + h\nu(N + 1/2), \quad (6)$$

где U_0 — глубина потенциального ящика, а N — квантовое число, принимающее целочисленное значение.

На рис. 334 сопоставлено положение уровней для прямоугольного потенциального ящика (справа) и для параболического (слева). Числа посередине указывают наибольшее возможное число протонов (наибольшее Z), допустимое по принципу Паули, для всей совокупности уровней, нарисованных ниже данного числа.

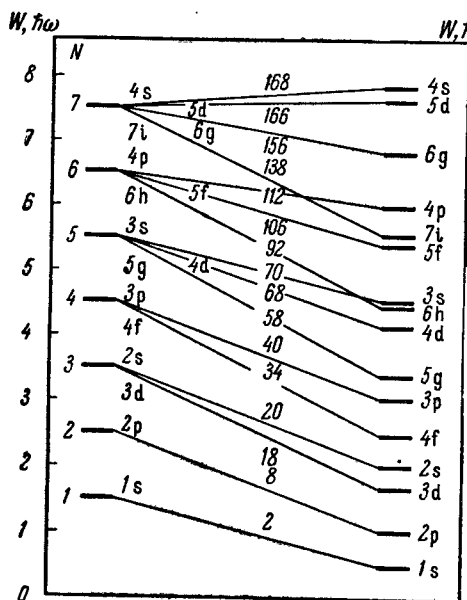


Рис. 334. Положение энергетических уровней ядра.

по принципу Паули, для всей совокупности уровней, нарисованных ниже данного числа. Как видно, при $N=1$ наибольшее возможное число частиц равно 4, из которых две частицы являются протонами. Таким образом, оболочка, характеризуемая квантовым числом $N=1$, замыкается на ядре He^4 , которое действительно обладает высокой степенью устойчивости и для которого все моменты I , μ_I и Q равны нулю. Также совокупность уровней, характеризующих квантовыми числами $N=1$ и $N=2$, заполняется на ядре O^{16} — весьма устойчивом и с равными нулю моментами I , μ_I и Q . То же имеет место для совокупности уровней с $N=1, 2$ и 3 , заполняющихся на ядре Ca^{40} . Однако дальше такое выделение ядер с замкнутыми оболочками не оправдывается. В связи с этим

ряд авторов пытался уточнить оболочечную модель ядра, рассматривая дополнительное спин-орбитальное взаимодействие.

На рис. 335 дана зависимость квадрупольных моментов ядер от числа нуклонов [152]. По оси ординат отложены экспериментальные значения квадрупольных моментов Q , деленные на квадрат радиуса ядер, т. е. на величину $(1,5 \cdot 10^{-13} \text{ A}^{1/3})^2$, где A — атомный вес ядра. Для ядер с нечетным числом протонов значения квадрупольных моментов изображены кружками и даны в зависимости от числа протонов, например для ядра ${}_{13}\text{Al}^{27}$ абсцисса взята равной 13. Крестиками обозначены квадрупольные моменты ядер с нечетным числом нейтронов, причем они даны в зависимости от числа нейтронов, например, для ядра ${}_{36}\text{Kr}^{83}$, содержащего 47 нейтронов, абсцисса взята равной 47. Стрелки указывают места замкнутых оболочек. Кривая дает ряд ясно выраженных максимумов.

Особый интерес представляют попытки вычислить моменты легких ядер.

Происхождение ядерных сил не может считаться полностью выясненным, но по принятой в настоящее время точке зрения они носят „обменный“ характер. Как известно, под „обменными“ силами в квантовой механике подразумеваются силы, возникающие при обмене взаимодействующих систем какой-либо частицей. Так, мы видели, что в электронной оболочке атомов значительную роль играют силы, связанные с обменом электронами.

Внутриядерные силы связаны с обменом электронами и позитронами. Этот обмен происходит в две стадии: сперва нейтрон расщепляется на протон и отрицательный мезон (частицу с зарядом, равным заряду электрона,

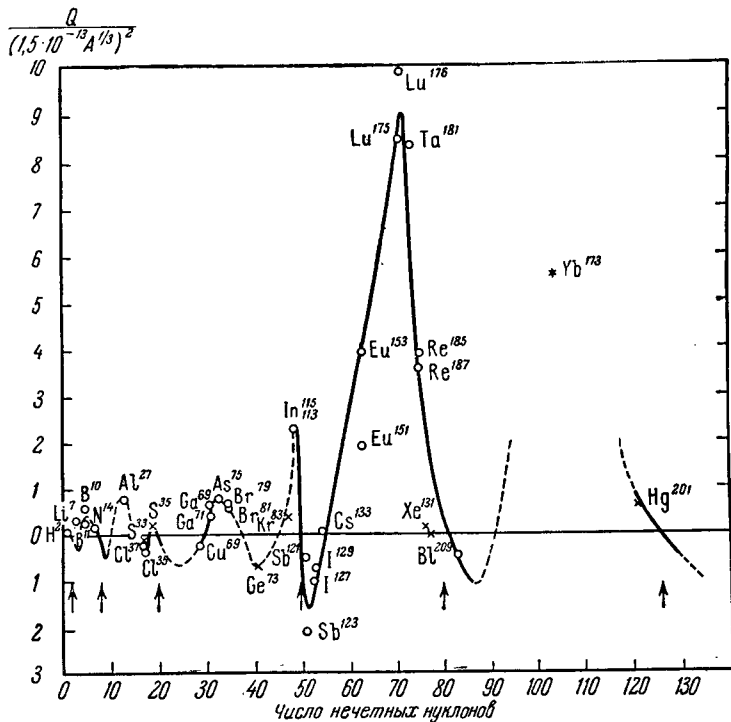


Рис. 335. Зависимость квадрольных моментов ядер от числа нечетных нуклонов.

но с большей массой), а затем мезон распадается на электрон и нейтрино; аналогично протон расщепляется на нейтрон и положительный мезон, который, в свою очередь, распадается на позитрон и нейтрино. Если при этом электрон или позитрон выбрасываются наружу, то имеет место радиоактивный β^- - или β^+ -распад. Если процесс сводится к внутреннему обмену мезонами, то он обуславливает лишь возникновение больших ядерных сил.

Эта теория позволяет произвести расчеты для простейшей ядерной системы — дейтона и получить результаты, хорошо согласующиеся с опытными данными. Такие расчеты были выполнены И. Е. Таммом, С. Альтшулером и др. По подсчетам Рариты и Швингера [105, 153–155], основное состояние дейтона следует рассматривать как суперпозицию 3S_1 - и 3P_1 -состояний. Величина возмущения со стороны 3P_1 -состояния подбирается так, чтобы объяснить наблюдаемый квадрольный момент дейтона. Тогда, исходя из известных моментов протона и нейтрона, можно вычислить магнитный момент дейтона. Рарита

и Швингер пошли обратным путем: по известным моментам протона и дейтона они вычисляли магнитный момент нейтрона, для которого получили значение $\mu_n = -1,9108\mu_{\text{яд}}$, в то время как по экспериментальным данным $\mu_n = -1,9103\mu_{\text{яд}}$. Такое точное совпадение носит, вероятно, случайный характер, но все же, по-видимому, современная теория ядерных сил позволяет правильно связать ряд опытных фактов.

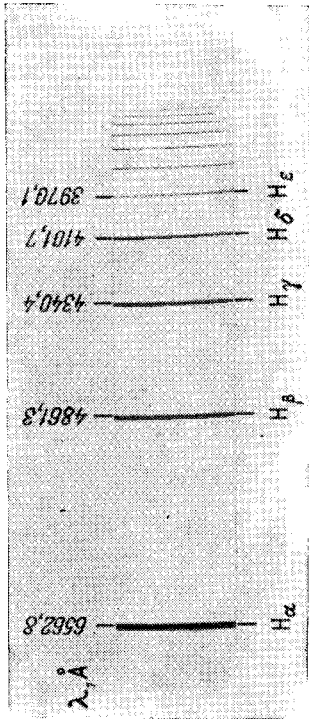
ЛИТЕРАТУРА

1. Копферман Г., Ядерные моменты, пер. с нем., ИЛ, М., 1960.
2. Фриш С. Э., Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.
3. Tolansky S., *Hyperfine Structure in Line Spectra and Nuclear Spin*, London, 1946.
4. Ramsey N. F., *Nuclear Moments*, N. J., 1953.
5. Добрецов Л. Н. и Теренин А. Н., *Naturwiss.*, **16**, 656, 1928.
6. Schüler H., *Naturwiss.*, **16**, 512, 1928.
7. Туркин Ю. Н., *Опт. и спектр.*, **2**, 290, 1957; **7**, 10, 1959.
8. Фриш С. Э., *Физ. журн. Советск. Союза*, **4**, 557, 1933.
9. Meissner K. W. und Luft K. F., *Ann. d. Phys.*, **28**, 667, 1937.
10. Back E. und Goudsmit S., *Zs. f. Phys.*, **43**, 321, 1927; **47**, 174, 1928.
11. White H. E., *Phys. Rev.*, **34**, 1937, 1929.
12. Rasmussen E., *Zs. f. Phys.*, **102**, 229, 1936.
13. Schüler H. und Brück H., *Zs. f. Phys.*, **56**, 291, 1929; **58**, 795, 1929.
14. Kopfermann H., *Zs. f. Phys.*, **75**, 363, 1932.
15. Rose J. L. and Granath L., *Phys. Rev.*, **40**, 760, 1932.
16. Schüler H. und Keyston J. E., *Zs. f. Phys.*, **72**, 432, 1931.
17. Tolansky S., *Proc. Roy. Soc., A* **130**, 559, 1931.
18. Schüler H. und Jones E. G., *Zs. f. Phys.*, **74**, 631, 1932; **76**, 14, 1932.
19. Schüler H. und Schmidt Th., *Zs. f. Phys.*, **98**, 239, 1936.
20. Burger H. C. and van Cittert P. H., *Physica*, **5**, 177, 1938.
21. Wiens J. H., *Phys. Rev.*, **70**, 910, 1946.
22. Schüler H. und Gollnow H., *Zs. f. Phys.*, **113**, 1, 1939.
23. Калитеевский Н. И. и Чайка М. П., *ДАН СССР*, **57**, 1959; *Вестн. ЛГУ*, № 16, 51, 1959.
24. Steudel A., *Zs. f. Phys.*, **152**, 599, 1958.
25. Mrozowski S., *Phys. Rev.*, **67**, 161, 1945.
26. Breit G. and Rabi I., *Phys. Rev.*, **38**, 2002, 1931.
27. Back E. und Wulf J., *Zs. f. Phys.*, **66**, 31, 1930.
28. Zeeman P., Back E. und Goudsmit S., *Zs. f. Phys.*, **66**, 1, 1930.
29. Goudsmit S. und Bacher R. F., *Zs. f. Phys.*, **66**, 13, 1930.
30. Green J. B., *Phys. Rev.*, **37**, 1013; 1687, 1931.
31. Kopfermann H. und Krüger H., *Zs. f. Phys.*, **102**, 527, 1936.
32. Fölsche T., *Zs. f. Phys.*, **105**, 133, 1937.
33. Jackson D. A. and Kühn H., *Proc. Roy. Soc., A* **158**, 372, 1937; **164**, 48, 1938; **165**, 303, 1938; **167**, 205, 1938; **173**, 278, 1939.
34. Rasmussen E., *Zs. f. Phys.*, **107**, 741, 1938.
35. Герасимов Ф. М. и Фриш С. Э., *ЖЭТФ*, **8**, 320, 1938.
36. Fermi E., *Zs. f. Phys.*, **60**, 320, 1930.
37. Breit G., *Phys. Rev.*, **35**, 1447, 1939.
38. Fred M., Tomkins F. S., Brody J. K. and Hamermesh M., *Phys. Rev.*, **82**, 406, 1951.
39. Schüler H., *Ann. d. Phys.*, **76**, 292, 1925; *Zs. f. Phys.*, **66**, 431, 1930.
40. Granath L. P., *Phys. Rev.*, **36**, 1018, 1930.
41. Güttinger P. und Pauli W., *Zs. f. Phys.*, **67**, 743, 1931.
42. Breit G. and Doermann F. W., *Phys. Rev.*, **36**, 1262; 1732, 1930.
43. Bartlett J. H. and Gibbons J. J., *Phys. Rev.*, **49**, 552, 1936; **50**, 315, 1936.
44. Фок В. А., *ДАН СССР*, **1**, 256, 1933.
45. Fermi E. und Segré E., *Zs. f. Phys.*, **82**, 729, 1933.
46. Goudsmit S. und Bacher R. F., *Phys. Rev.*, **34**, 12, 1499, 1501, 1929; **37**, 663, 1931; **43**, 636, 894, 1933.
47. Racah G., *Zs. f. Phys.*, **76**, 431, 1931.
48. Breit G. and Willis L., *Phys. Rev.*, **44**, 470, 1933.
49. Rosenthal J. and Breit G., *Phys. Rev.*, **41**, 459, 1932.

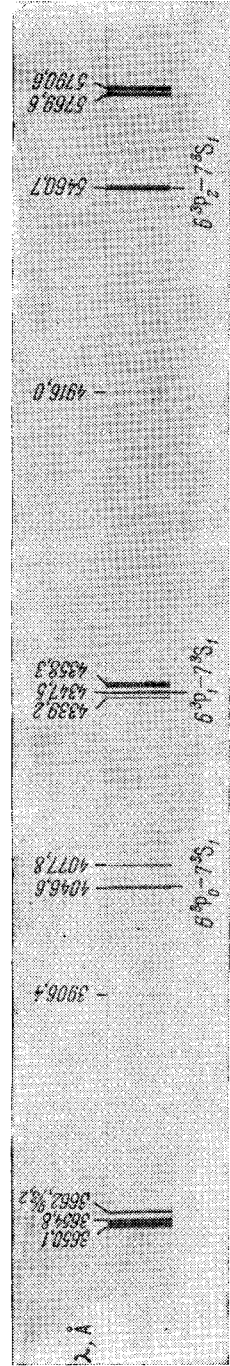
50. Crawford M. and Schawlow A., Phys. Rev., **76**, 310, 1949.
51. Bohr A. and Weisskopf V., Phys. Rev., **77**, 94, 1950.
52. Casimir H., Physica, **2**, 719, 1935; Thylors Tweede Genootshop, **11**, 1936.
53. Фейнберг Е. Л., Электрические моменты ядер, УФН, **19**, 305, 1938.
54. Schüler H. und Schmidt Ph., Zs. f. Phys., **94**, 457, 1935; **95**, 265, 1936; **98**, 239, 430, 1936; **99**, 717, 1936; **100**, 113, 1936; **104**, 468, 1936; **105**, 168, 1937.
55. Van der Sluis K. L. and McNally J. R., J. Optic. Soc. Am., **40**, 336, 1950.
56. Калитеевский Н. И. и Чайка М. П., ДАН СССР, **103**, 49, 1955; Опт. и спектр., **1**, 809, 1956.
57. Van der Berg K. L. and Klinkenberg P., Physica, **20**, 37; 461, 1954.
58. Калитеевский Н. И., Чайка М. П., Пачева И. X. и Фрадкин Э. Е., ЖЭТФ, **37**, 882, 1959; Опт. и спектр., **8**, 13, 1960.
59. Hertz G., Zs. f. Phys., **79**, 108, 1932.
60. Kopfermann H. and Krüger H., Zs. f. Phys., **105**, 389, 1937.
61. Mundie L. G. and Meissner K. W., Phys. Rev., **65**, 265, 1944.
62. Manning T. E., Phys. Rev., **76**, 464, 1949.
63. Manning T. E., Anderson C. E. and Watson W. W., Phys. Rev., **78**, 417, 1950.
64. Geisger F. E., Phys. Rev., **79**, 212, 1950.
65. Steudel A., Zs. f. Phys., **113**, 438, 1952.
66. Brix P., Van Butlar H., Houtermans F. G. und Kopfermann H., Zs. f. Phys., **133**, 192, 1952.
67. Hughes D. S. and Eckart G., Phys. Rev., **36**, 694, 1930.
68. Vinti J. P., Phys. Rev., **56**, 1120, 1939.
69. Bradley L. S. and Kuhn H., Nature, **162**, 412, 1948; Proc. Roy. Soc., A **209**, 325, 1951.
70. Andrew A. and Carter W. W., Phys. Rev., **74**, 838, 1948.
71. Manning T. P., Phys. Rev., **76**, 173, 1949.
72. Донцов Ю. П., Опт. и спектр., **6**, 3, 1959; **8**, 446, 1960.
73. Mgozowski S., Phys. Rev., **57**, 207, 1940; **61**, 605, 1942.
74. Kessler K. G., Phys. Rev., **77**, 559, 1950.
75. Murakawa K., Phys. Rev., **78**, 480, 1950; **79**, 536, 1950.
76. Foster E. W., Proc. Roy. Soc., A **200**, 429, 1950.
77. Fowles G. R., J. Optic. Soc. Am., **44**, 85, 1954.
78. Стриганов А. Р. и Коростылева Л. А., ЖЭТФ, **29**, 393, 1955.
79. Донцов Ю. П., Опт. и спектр., **1**, 612, 1956.
80. Коростылева Л. А., Опт. и спектр., **3**, 536, 1957.
81. Коростылева Л. А. и Стриганова Г. А., Опт. и спектр., **7**, 137, 1959.
82. Донцов Ю. П., Морозова В. А. и Стриганов А. Р., Опт. и спектр., **8**, 741, 1960.
83. Стриганов А. Р. и Донцов Ю. П., Изотопический эффект в атомных спектрах, УФН, **55**, 315, 1955.
84. Brix P. und Frank, Zs. f. Phys., **127**, 289, 1950.
85. Anderson O. E. and White H. E., Phys. Rev., **71**, 911, 1947.
86. Klinkenberg P. F. A., Physica, **11**, 327, 1945; **12**, 33, 1946.
87. Smith D. D., Stukenbrocker G. L. and McNally J. R., Phys. Rev., **84**, 383, 1951.
88. Brix P., Zs. f. Phys., **132**, 579, 1952.
89. Stukenbrocker G. L. and McNally J. R., J. Optic. Soc. Am., **43**, 36, 1953.
90. Conway J. G. and Fred M., J. Optic. Soc. Am., **43**, 216, 1953.
91. Conway J. G. and McLaughlin R. D., Phys. Rev., **94**, 498, 1954.
92. Nöldeke G. und Steudel A., Zs. f. Phys., **137**, 632, 1954.
93. Argoe H., Phys. Rev., **93**, 94, 1954.
94. Bartlett J. H., Nature, **128**, 408, 1931.
95. Rasah G., Nature, **129**, 723, 1932.
96. Breit G., Phys. Rev., **42**, 348, 1932.
97. Смородинский Я. А., ЖЭТФ, **17**, 1034, 1947.
98. Broch E. K., Arch. Math. Naturwidensk., **48**, 25, 1945.
99. Brix P. und Kopfermann H., Zs. f. Phys., **126**, 344, 431, 1949.
100. Bodmer A. R., Proc. Roy. Soc., A **66**, 1041, 1953.
101. Schüler H. und Schmidt Th., Zs. f. Phys., **92**, 148, 1934.
102. Ванюков М. Н. и Фриш С. Э., ДАН СССР, **23**, 39, 1939.
103. McNally J. R. and Smith D. D., J. Optic. Soc. Am., **40**, 878, 1950.
104. Murakawa K., Phys. Rev., **96**, 1543, 1954.
105. Тамм И. Е., ДАН СССР, **21**, № 3, 106, 1938.
106. Иваненко Д. Д. и Родичев В., ДАН СССР, **70**, 801, 1950.

107. Гольдман И. И., ЖЭТФ, 24, 177, 1953.
108. Willets L., Hill D. L. and Ford W., Phys. Rev., 91, 1488, 1953.
109. Bodmer A. R., Proc. Roy. Soc., A 67, 622, 1954.
110. Горди Р., Смит В. и Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия, пер. с англ., Гостехиздат, 1955.
111. Таунс Ч. и Шавлов А., Радиоспектроскопия, пер. с англ., ИЛ, 1959.
112. Смит К. Ф., Молекулярные пучки, пер. с англ., Физматгиз, 1959.
113. Lösche A., Kerninduktion, Berlin, 1957.
114. Rabi I. I. and Cohen V. W., Phys. Rev., 43, 582, 1933; 46, 707, 1934.
115. Rabi I. I., Kellogg J. M. J. and Zacharias J. R., Phys. Rev., 46, 157, 1934.
116. Millman S., Rabi I. I. and Zacharias J. R., Phys. Rev., 53, 384, 1938.
117. Hamilton D. R., Phys. Rev., 56, 30, 1939.
118. Семенов Н. Н., Zs. f. Phys., 30, 151, 1924.
119. Stern O., Zs. f. Phys., 41, 563, 1927.
120. Stern O. und Frisch R., Zs. f. Phys., 85, 4, 1933.
121. Estermann I. und Stern O., Zs. f. Phys., 85, 17, 1933; 86, 132, 1933.
122. Rabi I. I., Millman S., Kusch P. and Zacharias J. R., Phys. Rev., 55, 526, 1940.
123. Kellogg J. M. B. and Millman S., Rev. Mod. Phys., 18, 323, 1946; рус. пер., УФН, 34, 72, 1948.
124. Ramsey N. F., Phys. Rev., 78, 699, 1950.
125. Feld V. T. and Lamb W. E., Phys. Rev., 67, 15, 1945.
126. Logan R. A., Cote R. E. and Kusch P., Phys. Rev., 86, 280, 1952.
127. Nofe J. E., Nelson E. R. and Rabi I. I., Phys. Rev., 71, 914, 1947.
128. Nagle D. A., Julian R. S. and Zacharias J. R., Phys. Rev., 72, 971, 1947.
129. Prodell A. G. and Kusch P., Phys. Rev., 88, 184, 1952.
130. Lamb W. E. and Retherford R. C., Phys. Rev., 79, 549, 1950; рус. пер., УФН, 45, 533, 1951.
131. Triebwasser S., Dayhoff E. S. and Lamb W. E., Phys. Rev., 89, 98, 1953.
132. Сдвиг уровней атомных электронов, Сб. под ред. Д. Д. Иваненко, ИЛ, 1950.
133. Salpeter E. E., Phys. Rev., 89, 92, 1952.
134. Kusch P. and Foley H. M., Phys. Rev., 74, 250, 1948.
135. Franken P. and Koenig S., Phys. Rev., 88, 199, 1952.
136. Margenau H., Phys. Rev., 57, 383, 1940.
137. Koenig S. H., Prodell A. G. and Kusch P., Phys. Rev., 88, 191, 1952.
138. Schwinger J., Phys. Rev., 73, 416, 1947.
139. Karplus R. and Kroll N., Phys. Rev., 77, 536, 1950.
140. Alvarez L. W. and Bloch F., Phys. Rev., 57, 111, 1940.
141. Cohen V. W., Corngold N. R. and Ramsey N. F., Phys. Rev., 93, 941, 1954.
142. Иваненко Д. Д., Nature, 189, 798, 1932; Сб. Атомное ядро, ОНТИ, 1934.
143. Фриш С. Э., Сб. Атомное ядро, Гостехиздат, 1934.
144. Grace N. C., Phys. Rev., 44, 361, 1933.
145. Kallmann H. and Schuler H., Zs. f. Phys., 88, 210, 1934.
146. Тамм И. Е. и Альтшулер С., ДАН СССР, 1, 455, 1934.
147. Inglis D. R. and Landé A., Phys. Rev., 45, 842, 1934.
148. Schüler H., Zs. f. Phys., 107, 12, 1937.
149. Schmidt Th., Zs. f. Phys., 106, 358, 1937.
150. Latham R., Proc. Roy. Soc., A 59, 979, 1947.
151. Elsasser W. M., J. de Phys. et le Radium, 4, 549, 1933.
152. Townes C. H., Foley H. M. and Low W., Phys. Rev., 76, 1415, 1949.
153. Тамм И. Е., Phys. Zs. d. USSR, 10, 507, 1936.
154. Альтшулер С., ЖЭТФ, 5, 244, 1935; 7, 1245, 1937.
155. Rarita W. and Schwinger J., Phys. Rev., 59, 436, 1941.

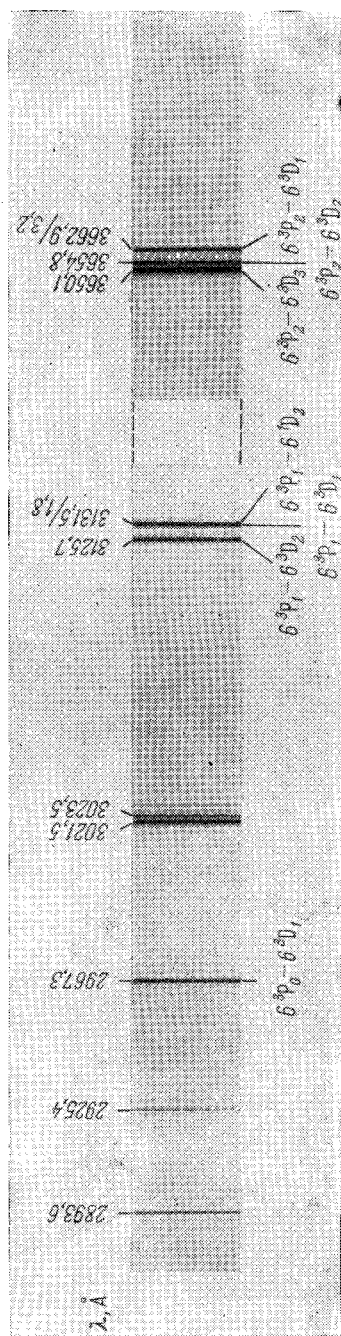
ПРИЛОЖЕНИЯ



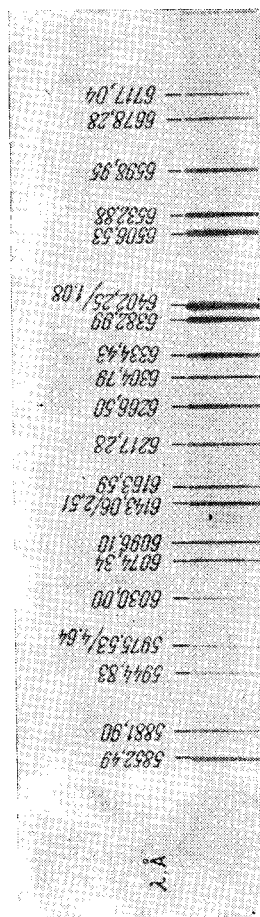
I. Серия Бальмера водорода, H I.



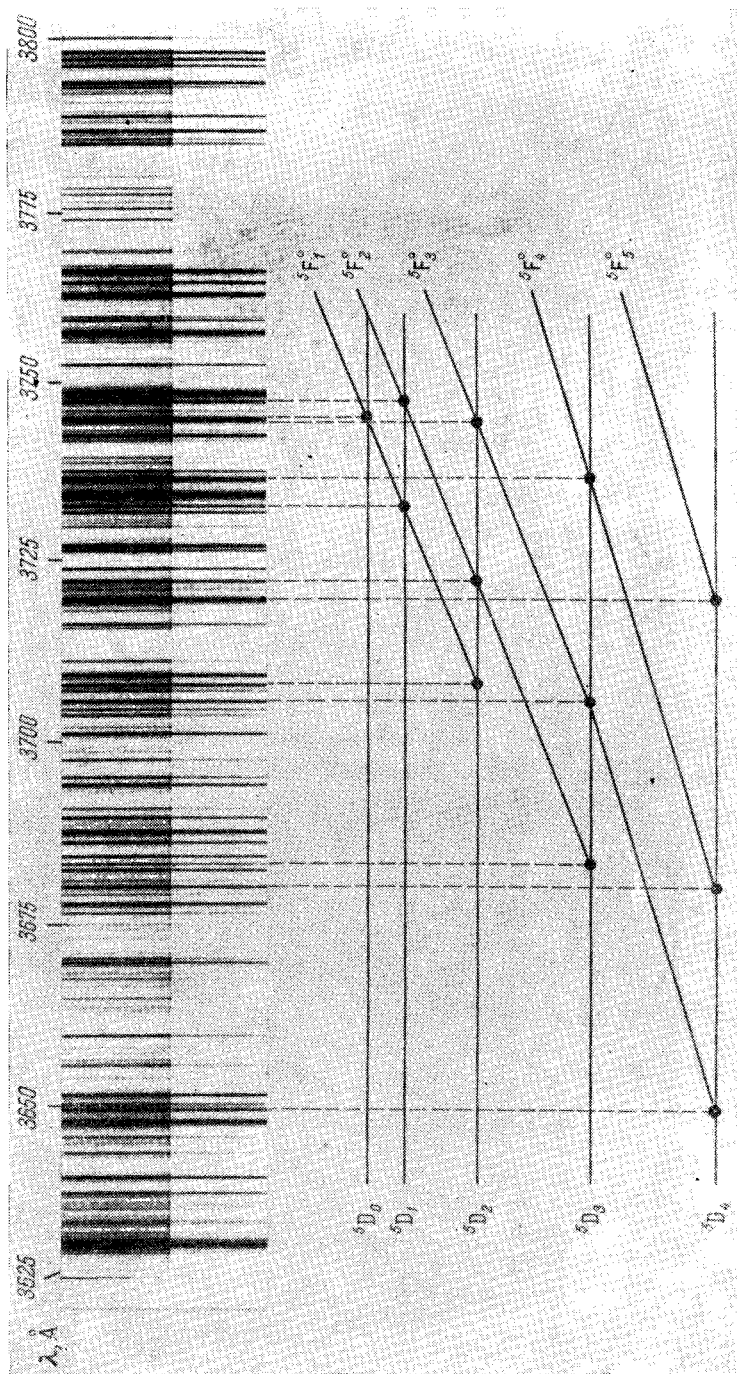
II. Спектр ртути, Hg I; область расположения триплета $^3P_{012}$ 3S_1 .



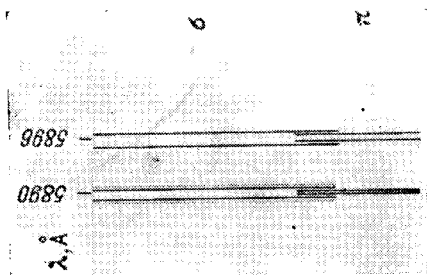
III. Спектр ртути, Hg I; область расположения прилегла $^3P_{012}$, $^3D_{123}$.



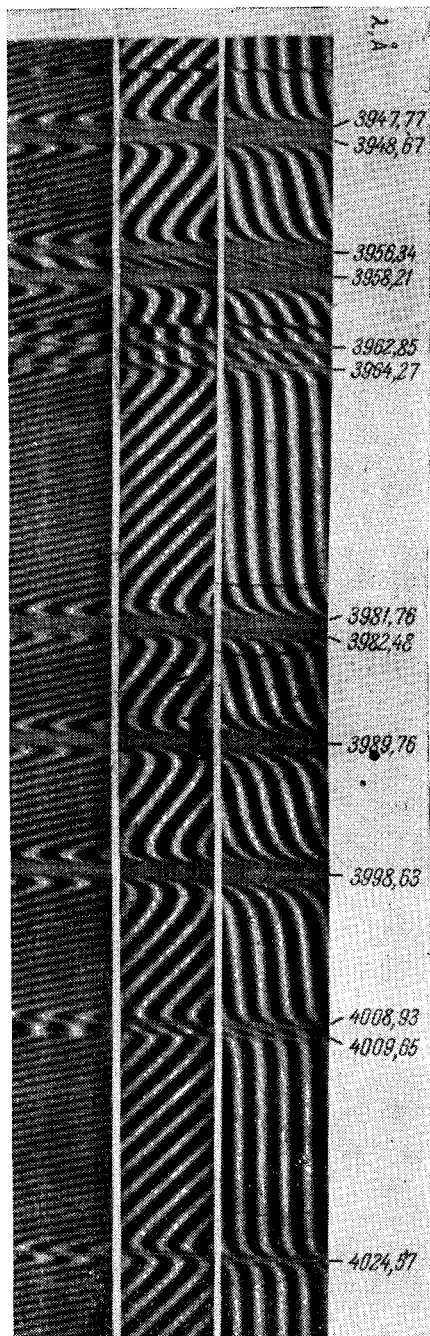
IV. Спектр неона, Ne I; область 5800—6700 Å.



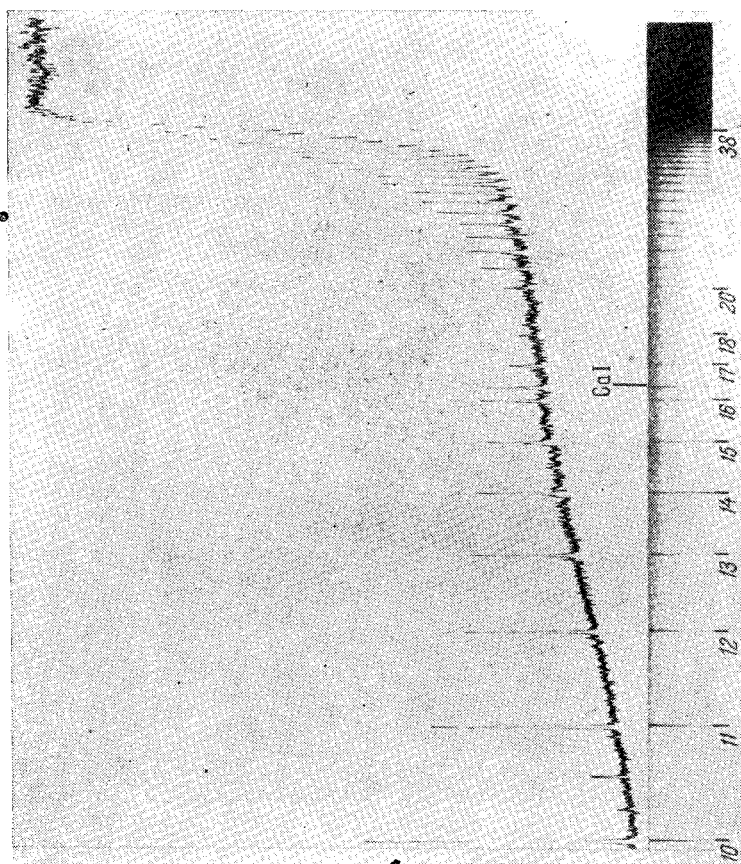
VII. Спектр железа, Fe I; область 3600—3800 Å.



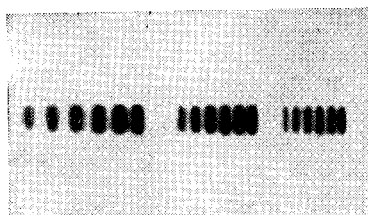
VIII. Эффект Зеемана на D-линиях натрия.



IX. Аномальная дисперсия в парах титана, Ti I.



X. Спектр поглощения бария, Ba I.



XI. Сверхточная структура линий урана, U^{233} .

Таблица I

Основные атомные и спектральные постоянные

Заряд электрона e	$4,8022 \cdot 10^{-10}$ CGSE
Отношение заряда электрона к массе e/m_0	$1,7589 \cdot 10^7$ CGSM/g
Масса электрона m_0	$9,107 \cdot 10^{-28}$ г
Масса протона M_p	$1,672 \cdot 10^{-24}$ г
Отношение массы протона к массе электрона M_p/m_0	1836,13
Масса M_0 , соответствующая единице атомного веса (физическая шкала)	$1,6598 \cdot 10^{-24}$ г
Постоянная Планка h	$6,6238 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек
$\hbar = h/2\pi$	$1,0544 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек
Постоянная Ридберга R_∞ для бесконечно большой массы	$109737,31$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга R_H для водорода	$109678,76$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга R_D для дейтерия	$109708,60$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга R_{He} для ионизованного гелия	$109722,26$ см ⁻¹
Постоянная тонкого строения:	
$\alpha = e^2/\hbar c$	$7,2969 \cdot 10^{-3}$
$1/\alpha$	137,043
α^2	$5,324 \cdot 10^{-5}$
Магнетон Бора μ_0	$0,9272 \cdot 10^{-20}$ эрг/гс
Ядерный магнетон $\mu_{яд}$	$5,0504 \cdot 10^{-24}$ эрг/гс
Магнитный момент протона μ_p (H)	$+2,79267\mu_{яд} = 14,104 \cdot 10^{-24}$ эрг/гс
Зеемановское нормальное расщепление $\Delta\nu_0 = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{e}{m_0}$	$4,6689 \cdot 10^{-5}$ см ⁻¹ ·гс ⁻¹
Радиус 1-й боровской орбиты a_0	$0,52917 \cdot 10^{-8}$ см
Скорость света в пустоте c	$2,99793 \cdot 10^{10}$ см/сек
Постоянная Больцмана k	$1,3804 \cdot 10^{-16}$ эрг/град
Число Авогадро N	$6,0254 \cdot 10^{23}$ г·моль ⁻¹
Длина волны красной линии кадмия (нормаль 1-го порядка) λ_{Cd}	$6438,4696 \cdot 10^{-10}$ м
Длина волны оранжевой линии изотопа криптона $\lambda_{Kr^{86}}$ (в воздухе)	$6056,1252 \cdot 10^{-10}$ м

Таблица II

Соответствие между спектральными и энергетическими единицами и величинами

	ν , см ⁻¹	λ , см	W , эрг	W , эв	W_0 , кал/моль
1 см ⁻¹		1	$1,9857 \cdot 10^{-16}$	$1,23968 \cdot 10^{-4}$	2,8578
1 эрг	$0,50360 \cdot 10^{16}$	$1,9857 \cdot 10^{-16}$		$6,2426 \cdot 10^{11}$	$1,4391 \cdot 10^{16}$
1 эв	8066,63	$12396,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6019 \cdot 10^{-12}$		23 053
1 кал/моль	0,34992	2,8578	$0,69488 \cdot 10^{-16}$	$4,3378 \cdot 10^{-5}$	

Ионизационные потенциалы V_i элементов

Z	Элемент	V_i (e) для спектров									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	H	13,60									
2	He	24,58	54,40								
3	Li	5,39	75,62	122,42							
4	Be	9,32	18,21	153,85	217,66						
5	B	8,30	25,15	37,92	259,30	340,13					
6	C	11,26	24,38	47,87	64,48	391,98	489,8				
7	N	14,53	29,59	47,43	77,45	97,86	551,9	666,8			
8	O	13,61	35,11	54,89	77,39	113,87	138,1	739,1	871,1		
9	F	17,42	34,98	62,65	87,14	114,21	157,1	185,1	953,6		
10	Ne	21,56	41,07	63,5	97,02	126,3	157,9				
11	Na	5,14	47,29	71,65	98,88	138,4	172,1	208,4	264,2	299,8	
12	Mg	7,64	15,03	80,12	109,29	141,23	186,5	224,9	265,9	327,9	367,4
13	Al	5,98	18,82	28,44	119,96	153,77	190,4	241,4	284,5	330,1	398,5
14	Si	8,15	16,34	33,46	45,13	166,73	205,1	246,4	303,1	351,0	401,3
15	P	10,48	19,72	30,16	51,35	65,01	220,4	263,3	309,3	371,6	424,3
16	S	10,36	23,4	35,0	47,29	72,5	88,0	281,0	328,8	378,9	447
17	Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80	96,7	114,3	348,3	400,7	455,3
18	(Ar)	15,76	27,62	40,90	59,79	75,0	91,3	124,0	143,5	422,6	
19	K	4,34	31,81	46	60,90	82,6	99,7	118	155	175,9	503,8
20	Ca	6,11	11,87	51,21	67	84,39	109	128	143,3	188	211,3
21	Sc	6,54	12,80	24,75	73,9	92	111	139	159	180	226
22	Ti	6,82	13,57	27,47	43,24	99,8	120	141	172	193	217
23	V	6,74	14,65	29,31	48	65	129	151	174		
24	Cr	6,76	16,49	30,95	50	73	91	161	185	210	
25	Mn	7,43	15,64	33,69		76		119	196	222	248
26	Fe	7,87	16,18	30,64					151	235	262
27	Co	7,86	17,05	33,49							
28	Ni	7,63	18,15	35,16							
29	Cu	7,72	20,29	36,83							
30	Zn	9,39	17,96	39,70							
31	Ga	6,00	20,51	30,70	64,2						
32	Ge	7,88	15,93	34,21	45,7	93,4					
33	As	9,81	18,63	28,34	50,1	62,6	127,5				
34	Se	9,75	21,5	32	43	68	82	155			
35	Br	11,84	21,6	35,9	47,3	59,7	88,6	103	193		
36	Kr	13,99	24,56	36,9							
37	Rb	4,18	27,5	40							277
38	Sr	5,69	11,03		57						
39	Y	6,38	12,23	20,5		77					
40	Zr	6,84	13,13	22,98	34,33		99				
41	Nb	6,88	14,32	25,04	38,3	50	103	125			
42	Mo	7,10	16,15	27,13	46,4	61,2	68	126	153		
43	Tc	7,28	15,26								
44	Ru	7,36	16,76	28,46							

Термы и их разности Δ для различных значений л и α

α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
+0,00	109737,1	27434,28	12193,01	6858,57	4389,48	3048,25	2239,53	1714,65	1354,78	1097,37	906,92	762,06	649,33
Δ	82302,82	15241,27	6834,44	2469,09	1341,23	808,72	524,88	324,88	257,41	190,45	144,86	112,73	
+0,05	99534,8	26112,94	11799,52	6990,27	4302,99	2998,08	2207,88	1693,41	1339,85	1086,48	898,73	755,75	644,37
Δ	73422,5	14315,82	5106,25	2387,28	1304,91	790,20	514,47	353,56	253,37	187,75	142,98	111,38	
+0,10	90691,8	24883,7	11419,05	6528,08	4219,04	2949,13	2176,89	1672,57	1325,17	1075,75	890,65	749,52	639,46
Δ	65808,1	13464,6	4891,0	2309,0	1289,91	772,24	504,32	347,40	249,42	185,10	141,13	110,06	
+0,15	82977,04	23739,77	11059,42	6371,73	4137,51	2901,37	2146,55	1652,11	1310,72	1065,18	882,68	743,36	634,60
Δ	59237,27	12680,35	4687,69	2294,22	1236,14	754,82	494,44	341,39	245,54	182,50	139,32	108,76	
+0,20	76206,33	22672,95	10716,51	6222,36	4058,33	2854,76	2116,84	1632,02	1296,52	1054,76	874,82	737,28	629,80
Δ	53533,38	11956,44	4494,15	2164,03	1203,57	737,92	484,82	335,50	241,76	179,94	137,54	107,48	
+0,25	70231,75	21676,47	10389,31	6075,41	3981,39	2809,27	2087,75	1612,30	1282,54	1044,49	867,06	731,28	625,06
Δ	48555,28	11287,16	4313,90	2094,02	1172,12	721,52	475,45	329,76	238,05	177,43	135,78	106,22	
+0,30	64933,18	20744,26	10076,87	5934,94	3906,63	2764,86	2059,24	1592,93	1268,78	1034,38	859,40	725,34	620,37
Δ	44188,92	10667,39	4141,93	2026,31	1141,77	705,62	466,31	324,15	234,40	174,98	135,06	104,97	
α	60212,39	19870,91	9778,31	5799,29	3833,95	2721,48	2031,32	1573,91	1255,25	1024,41	851,85	719,48	615,73
+0,35	40341,48	10092,60	3979,02	1965,34	1112,47	690,16	457,41	318,66	230,84	172,56	132,37	103,75	
Δ	55988,33	19051,58	9492,83	5668,24	3763,27	2679,13	2003,96	1555,23	1241,93	1014,58	844,39	713,69	611,14
α	36936,75	9558,75	3824,59	1904,97	1084,14	675,17	448,73	313,30	227,35	170,19	130,70	102,55	
+0,40	52193,63	18281,90	9219,67	5541,58	3694,54	2637,75	1977,16	1536,88	1228,82	1004,90	837,03	707,97	606,61
Δ	33911,73	9062,23	3678,09	1847,04	1056,79	660,59	440,28	308,06	224,74	167,87	129,06	101,36	

α	48772,03	17557,94	8958,13	5419,12	3627,67	2597,33	1950,88	1518,85	1215,92	995,35	829,77	702,32	602,12
Δ	31214,09	8599,81	3539,01	1791,45	1030,34	646,45	432,03	302,93	220,57	165,58	127,45	100,20	
α	45676,21	16876,14	8707,56	5300,67	3562,60	2557,83	1925,13	1501,14	1203,22	985,94	822,60	696,73	597,69
Δ	28800,07	8168,58	3406,89	1738,07	1004,77	635,70	423,99	297,92	217,28	163,34	125,82	99,04	
α	42866,05	16233,30	8467,37	5186,06	3499,27	2519,22	1899,88	1483,74	1190,72	976,66	815,54	691,21	593,30
Δ	26632,75	7765,93	3281,31	1686,79	980,05	619,34	416,14	293,02	214,06	161,12	124,33	97,91	
α	40307,41	15626,50	8236,97	5075,13	3437,61	2481,48	1875,13	1466,63	1178,42	967,51	808,54	685,76	588,96
Δ	24680,91	7389,53	3161,84	1637,52	956,13	606,35	408,50	208,41	210,91	158,97	122,78	96,80	
α	37971,32	15063,10	8015,86	4967,73	3377,56	2444,58	1850,85	1449,82	1166,30	958,49	801,64	680,37	584,67
Δ	22918,22	7037,24	3048,13	1590,17	932,98	593,73	401,03	283,52	207,81	156,85	121,27	95,70	
α	35832,53	14510,69	7803,53	4863,69	3206,58	2338,69	1780,80	1401,09	1131,05	932,17	781,48	664,58	572,08
Δ	21321,84	6707,16	2989,84	1544,61	910,58	581,45	393,75	278,93	204,78	154,75	119,79	94,62	
α	33869,48	13997,08	7599,52	4762,90	3262,10	2373,21	1803,70	1417,06	1142,62	940,82	788,12	669,78	576,23
Δ	19872,40	6397,56	2836,63	1500,80	888,89	569,51	386,64	274,44	201,80	152,70	118,34	93,52	
α	32063,44	13510,26	7403,42	4665,20	3206,58	2338,69	1780,80	1401,09	1131,05	932,17	781,48	664,58	572,08
Δ	18553,18	6106,84	2738,22	1458,62	867,89	557,89	379,71	270,04	198,88	150,69	116,90	92,50	
α	30398,09	13048,41	7214,80	4570,47	3152,46	2304,92	1758,33	1385,39	1119,63	923,63	774,93	659,44	567,97
Δ	17349,68	5833,61	2644,33	1418,01	847,54	546,59	372,94	265,76	196,00	148,70	115,49	91,47	
α	28859,20	12609,84	7033,30	4478,61	3099,70	2271,87	1736,28	1369,96	1108,43	915,22	768,45	654,36	563,90
Δ	16249,36	5576,54	2554,69	1378,91	827,83	535,59	366,32	261,53	193,21	146,77	114,09	90,46	
α	27434,28	12193,01	6858,57	4389,48	3048,25	2239,53	1714,65	1354,78	1087,37	906,92	762,06	649,33	559,88
Δ	15241,27	5344,44	2469,09	1341,23	808,72	524,88	359,87	257,41	190,45	144,86	112,73	89,45	
$n + \alpha =$	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,50	0,45	0,40	0,35
репы	121592,4	135477,9	151885,3	171464,2	195088,2	223953,4	259732,8	304825,9	359732,8	414825,9	470325,9	526325,9	582825,9

Таблица V

Постоянные расщепления для одного электрона

$$\zeta(n, l) = 5,822 \frac{(Z - a')^4}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)} \text{ см}^{-1}$$

Символ электрона	$\frac{\zeta(n, l)}{(Z - a')^4}$	Символ электрона	$\frac{\zeta(n, l)}{(Z - a')^4}$	Символ электрона	$\frac{\zeta(n, l)}{(Z - a')^4}$
2p	0,243				
3p	0,0719	3d	0,0144		
4p	0,0303	4d	0,00606	4f	0,00216
5p	0,0155	5d	0,00310	5f	0,00111
6p	0,00899	6d	0,00180	6f	0,000642
7p	0,00566	7d	0,00113	7f	0,000404

Таблица VI

Постоянные расщепления для конфигураций эквивалентных электронов

Электронная конфигурация		Терм	a
p	p ⁵	² P	$\pm 1^*$
p ²	p ⁴	³ P	$\pm 1/2$
p ³		Все термы	0
d	d ⁹	² D	± 1
d ²	d ⁸	³ P ³ F	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$
d ³	d ⁷	² P ² D ^{**} ₂ ² F ² G ² H ⁴ P ⁴ F	$\pm 2/3$ $\pm 1/6$ $\mp 1/6$ $\pm 3/10$ $\pm 1/5$ $\pm 1/3$ $\pm 1/3$
d ⁴	d ⁶	³ P ₂ ³ D ³ F ₂ ³ G ³ H ⁵ D	$\pm 1/4$ $\mp 1/12$ $\pm 1/24$ $\pm 3/20$ $\pm 1/10$ $\pm 1/4$
d ⁵		Все термы	0

*) Знак "+" относится к случаю, когда число электронов $k < 2l + 1$, знак "-" — когда $k > 2l + 1$.
**) Для случаев, когда имеется несколько одинаковых термов (отмечено цифрой внизу символа терма), приведены средние значения a .

Таблица VII

Термы, соответствующие заданным значениям множителя Ланде g

g		Термы нечетной мультиплетности			
—1	—1,000				9H_1
—1/2	—0,500			7G_1	
—1/3	—0,333				9I_2
0	0,000		5F_1	7H_2	9K_3
1/5	0,200				9L_4
1/4	0,250			7I_3	
1/3	0,333		5G_2		
2/5	0,400			7K_4	
1/2	0,500	3D_1	5H_3	7L_5	
7/12	0,583				9I_3
3/5	0,600		5I_4		9K_4
19/30	0,633				9L_5
2/8	0,667		3F_2	5K_5	9H_2
5/7	0,714			5L_6	
3/4	0,750		5G_3		
23/30	0,767			7H_3 7L_4	
11/14	0,786			7K_5	
4/5	0,800	3H_4		7L_6	
5/6	0,833	3I_5			7G_2
6/7	0,857	3K_6			
7/8	0,875	3L_7			
37/42	0,881				9L_6
9/10	0,900		5H_4 5I_5		
19/21	0,905		5K_6		
51/56	0,911		5L_7		
11/12	0,917		5G_3		
19/20	0,950				9I_4
27/23	0,964			7L_7	
41/42	0,976			7K_6	
1	1,000	Все одиноч- ные термы	5F_2	7I_5	
73/72	1,014		3L_8		
57/56	1,018		3K_7		
43/42	1,024		3I_8		
31/30	1,033		3H_5		
29/23	1,036				9L_7
25/24	1,042			5L_8	
21/20	1,050		5G_4		7H_4
59/56	1,054			5K_7	
45/42	1,071			5I_6	9K_6
13/12	1,083		3F_3		9H_3
11/10	1,100			5H_5	
31/23	1,107				7K_7
10/9	1,111		3L_9		
9/6	1,125		3K_8		

g	g	Термы нечетной мультиплетности	
17/15	1,133	5L_9	9I_5
41/36	1,139		9L_3
8/7	1,143	8I_7	7I_6
23/20	1,150		5G_4
33/72	1,153		5K_3
7/6	1,167	8D_2 3H_6	7G_3 7L_9
33/23	1,179		9K_7
43/36	1,194		7K_3
6/5	1,200	3G_5	7H_5
109/90	1,211		9L_9
17/14	1,214		5H_6
11/9	1,222		5K_9
27/22	1,227		$^7L_{10}$
69/56	1,232		7I_7
26/21	1,238		9I_6
5/4	1,250	8F_4	9H_4 9K_8
113/90	1,256		$^9L_{10}$
139/110	1,264		7K_9
19/15	1,267		5G_5
14/11	1,273		$^7L_{11}$
9/7	1,286		6H_7
31/24	1,292		7H_6
13/10	1,300		7I_3
43/33	1,303		7G_4 $^7K_{10}$
73/56	1,304		9K_9
4/3	1,333		$^9L_{11}$
147/110	1,336	8D_3	9I_7
75/56	1,339		$^9L_{12}$ 9H_5
97/72	1,347		$^9K_{10}$
27/20	1,350		7H_7
15/11	1,364		9I_5
41/30	1,367		$^9K_{11}$
11/3	1,375		7G_5
62/45	1,378		7H_8
29/21	1,381		9I_9
7/5	1,400		9H_6
59/42	1,405		$^9I_{10}$
79/56	1,411		7G_6
10/7	1,429		9H_7
103/72	1,431		7G_7
13/9	1,444		9H_3
3/2	1,500		9H_9
11/7	1,571	$^3P_{21}$	$^5D_{4321}$ $^7F_{654321}$ $^9G_{87654321}$
67/42	1,595		9F_7
3/5	1,600		9F_6
49/30	1,633		7D_5
83/20	1,650		9F_5
			7D_4

Продолжение

g		Термы нечетной мультиплетности	
$5/3$	1,667	$5P_3$	
$17/10$	1,700		$9F_4$
$26/15$	1,733		$9D_5$
$7/4$	1,750	$7P_4$ $7D_3$	
$9/5$	1,800		$9P_5$
$11/6$	1,833	$5P_2$	$9F_3$
$37/20$	1,850		$9D_4$
$23/12$	1,917	$7P_3$	
$39/20$	1,950		$9P_4$
2	2,000	$8S_1$ $5S_2$ $7S_3$ $7D_2$	$9S_1$
$25/12$	2,083		$9D_3$
$13/6$	2,167		$9F_2$
$9/4$	2,250		$9P_3$
$7/8$	2,333		
$5/2$	2,500	$5P_1$	$9D_2$
$8/3$	2,667		
3	3,000		$9F_1$
$7/2$	3,500		
g		Термы четной мультиплетности	
-2	-2,000		$10H_{1/2}$
$-4/3$	-1,333	$8G_{1/2}$	
$-4/5$	-0,800		$10I_{3/2}$
$-2/3$	-0,667	$5F_{1/2}$	
$-2/5$	-0,400	$3H_{3/2}$	
$-2/7$	-0,286		$10K_{5/2}$
0	0,000	$4D_{1/2}$ $6G_{3/2}$ $8I_{5/2}$	$10L_{7/2}$
$2/9$	0,222		$8K_{7/2}$
$2/7$	0,286	$6H_{5/2}$	
$4/11$	0,364		$8L_{9/2}$
$2/5$	0,400	$4F_{3/2}$	
$4/9$	0,444	$6I_{7/2}$	
$32/63$	0,508		$10K_{7/2}$
$18/35$	0,514		$10I_{5/2}$
$6/11$	0,545	$6K_{3/2}$	$10L_{9/2}$
$4/7$	0,571	$4G_{5/2}$	
$8/13$	0,615	$6L_{11/2}$	
$2/3$	0,667	$2P_{1/2}$ $4H_{7/2}$	$6I_{7/2}$
$24/35$	0,686		$3H_{5/2}$
$68/99$	0,687		$8K_{9/2}$

g		Термы четной мультиплетности	
$102/143$	0,713		$8L_{11/2}$
$8/11$	0,727	$4I_{9/2}$	
$10/13$	0,769	$4K_{11/2}$	
$4/5$	0,800	$2D_{9/2}$	$10H_{9/2}$
$52/63$	0,825	$4L_{13/2}$	
$82/99$	0,828		$6H_{7/2}$
$120/143$	0,839		$6I_{9/2}$
$166/195$	0,851		$6K_{11/2}$
$6/7$	0,857		$6L_{13/2}$
$88/99$	0,869	$2F_{5/2}$	$6G_{5/2}$
$8/9$	0,889		$10K_{9/2}$
$10/11$	0,909	$2G_{7/2}$	
$12/13$	0,923	$2H_{9/2}$	
$14/15$	0,933	$2I_{11/2}$	$8L_{13/2}$
$134/143$	0,937	$2K_{13/2}$	$8G_{9/2}$
$16/17$	0,941		$8K_{11/2}$
$20/21$	0,952	$2L_{15/2}$	
$188/195$	0,964		$10I_{7/2}$
$246/255$	0,965	$4K_{13/2}$	
$188/143$	0,965	$4L_{15/2}$	
$32/33$	0,970	$4I_{11/2}$	
$62/63$	0,984	$4H_{9/2}$	$8I_{9/2}$
$256/255$	1,004	$4G_{7/2}$	
$66/65$	1,015		$6L_{15/2}$
$86/85$	1,029		$6K_{12/2}$
$148/143$	1,035	$4F_{5/2}$	$10L_{13/2}$
$22/21$	1,048		$6I_{11/2}$
$18/17$	1,059		$8H_{7/2}$
$152/143$	1,063	$2L_{17/2}$	$8L_{15/2}$
$16/15$	1,067		$10K_{11/2}$
$106/99$	1,071	$2K_{15/2}$	
$14/13$	1,073		$6F_{9/2}$
$348/323$	1,077	$2I_{13/2}$	$6H_{9/2}$
$212/195$	1,087		
$278/255$	1,090	$4L_{17/2}$	$8K_{13/2}$
$12/11$	1,091		
$216/195$	1,108	$2H_{11/2}$	$4K_{15/2}$
$358/323$	1,108		$4I_{13/2}$
$10/9$	1,111	$2G_{9/2}$	$6L_{17/2}$

Продолжение

g		Термы четной мультиплетности			
96/95	1,129			$6K_{15/2}$	$10L_{15/2}$
162/143	1,133		$4H_{11/2}$		$8I_{11/2}$
8/7	1,143	$2F_{7/2}$		$6G_{7/2}$	
33/33	1,152				$10I_{9/2}$
372/323	1,152				$8L_{17/2}$
22/19	1,158		$4L_{19/2}$		
226/195	1,159			$6I_{13/2}$	
116/99	1,172		$4G_{9/2}$		
20/17	1,176		$4K_{17/2}$		
46/39	1,179				$10K_{13/2}$
472/399	1,183			$6L_{19/2}$	
302/255	1,184				$8K_{15/2}$
6/5	1,200	$2D_{5/2}$	$4D_{3/2}$	$4I_{5/2}$	$10H_{5/2}$
172/143	1,203			$6H_{11/2}$	
390/323	1,207			$6K_{17/2}$	$10L_{17/2}$
40/33	1,212				$3H_{3/2}$
162/133	1,218				$8L_{19/2}$
16/18	1,231		$4H_{13/2}$		$8I_{13/2}$
26/21	1,238		$4F_{7/2}$	$6L_{21/2}$	
316/255	1,239			$6I_{15/2}$	
404/323	1,251				$3K_{17/2}$
64/51	1,255				$10K_{15/2}$
44/35	1,257				$8G_{3/2}$
130/143	1,259				$10I_{11/2}$
24/19	1,263			$6K_{19/2}$	$10L_{19/2}$
204/161	1,267				$8L_{21/2}$
14/11	1,273		$4G_{11/2}$	$6G_{9/2}$	
50/39	1,282			$6H_{13/2}$	
22/17	1,294			$6I_{17/2}$	$3I_{15/2}$
513/399	1,298				$8K_{19/2}$
136/143	1,301				$3H_{11/2}$
30/23	1,304				$3L_{23/2}$
422/323	1,307				$10L_{21/2}$
46/35	1,314				$10K_{17/2}$
36/65	1,323			$6F_{5/2}$	
4/3	1,333	$2P_{3/2}$	$4F_{9/2}$	$6H_{15/2}$	$10I_{13/2}$
763/575	1,336				$10H_{7/2}$
432/323	1,337				$10L_{23/2}$
192/148	1,343			$6G_{11/2}$	$8I_{17/2}$

g		Термы четной мультиплетности	
536/399	1,343		$10K_{19/2}$
264/195	1,354	$8H_{13/2}$	
84/25	1,360		$10L_{25/2}$
116/83	1,365		$10I_{15/2}$
86/63	1,365	$8G_{7/2}$	
26/19	1,368	$8I_{19/2}$	
662/483	1,371		$10K_{21/2}$
48/35	1,371	$4D_{5/2}$	
18/13	1,385		
354/255	1,388	$6G_{13/2}$	
32/23	1,391		$10K_{23/2}$
450/323	1,393	$8H_{15/2}$	
46/33	1,394		$10I_{17/2}$
88/63	1,397		$10H_{3/2}$
24/17	1,412	$6F_{7/2}$	
188/133	1,414		$8H_{17/2}$
140/99	1,414		$10I_{19/2}$
204/143	1,427		$8G_{9/2}$
10/7	1,429	$4D_{7/2}$	
142/99	1,434		$10H_{11/2}$
206/143	1,441		$10I_{21/2}$
94/65	1,446	$6F_{9/2}$	
16/11	1,455		$8G_{11/2}$
284/195	1,456	$6F_{11/2}$	
124/85	1,459		$10H_{13/2}$
22/15	1,467		$8G_{13/2}$
474/323	1,467		$10H_{15/2}$
28/19	1,474		$8G_{15/2}$
26/17	1,529		$10H_{17/2}$
392/255	1,537		$10H_{19/2}$
20/13	1,538		$10G_{17/2}$
802/195	1,549		$10G_{15/2}$
222/143	1,552		$8F_{13/2}$
14/9	1,556		$10G_{13/2}$
224/143	1,566	$6D_{9/2}$	
52/33	1,576		$8F_{11/2}$
100/63	1,587		$10G_{11/2}$
156/99	1,596	$6D_{7/2}$	
8/5	1,600	$4P_{5/2}$	
			$8F_{9/2}$
			$10G_{9/2}$
			$10F_{15/2}$

Продолжение

g		Термы четной мультиплетности			
34/21	1,619			$8F_{7/2}$	$10F_{13/2}$
106/65	1,631				
18/11	1,636			$8D_{11/2}$	$10G_{7/2}$
104/63	1,651				
58/35	1,657			$6D_{5/2}$	$10F_{11/2}$
240/143	1,678				$10D_{13/2}$
22/13	1,692				
56/33	1,697			$8D_{9/2}$	
12/7	1,714			$6P_{1/2}$	$8F_{5/2}$
26/15	1,733	$4P_{3/2}$			
58/33	1,758				$10F_{9/2}$
252/143	1,762				$10D_{11G}$
62/35	1,772				$10G_{5/2}$
16/9	1,778				
38/21	1,809			$8P_{3/2}$	
20/11	1,818			$8D_{1/2}$	$10P_{11/2}$
28/15	1,867			$6D_{3/2}$	$10D_{9/2}$
62/33	1,879				
66/35	1,886			$6P_{5/2}$	$10F_{1/2}$
40/21	1,905				
122/63	1,937				
194/99	1,960			$8P_{1/2}$	$10P_{9/2}$
2	2,000	$2S_{1/2}$	$4S_{3/2}$	$6S_{5/2}$	$8S_{7/2}$ $8F_{3/2}$ $10S_{9/2}$
72/35	2,057				$8D_{5/2}$ $10D_{7/2}$
44/21	2,095				$10G_{3/2}$
32/15	2,133				$10P_{7/2}$
20/9	2,222				$10F_{5/2}$
78/35	2,229				
16/7	2,286				$8P_{5/2}$
12/5	2,400			$6P_{3/2}$	$10D_{5/2}$
18/7	2,572				
8/3	2,667		$4P_{1/2}$		
14/5	2,800				$8D_{3/2}$ $10F_{3/2}$
16/5	3,200				
10/3	3,333			$6D_{1/2}$	
4	4,000				$8F_{1/2}$
14/3	4,667				$10G_{1/2}$

Силы осцилляторов линий f

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
H I	1 216	1S — 2P	0,416	
	1 026	1S — 3P	0,079	
	973	1S — 4P	0,029	
	6 564 (H _α)	2S — 3P	0,435	
		2P — 3S	0,014	
		2P — 3D	0,696	
	4 861 (H _β)	2S — 4P	0,103	
		2P — 4S	0,0031	
		2P — 4D	0,122	
	4 341 (H _γ)	2S — 5P	0,042	
		2P — 5S	0,0012	
		2P — 5D	0,041	
18 751	3S — 4P	0,484		
	3P — 4S	0,032		
	3P — 4D	0,619		
	3D — 4P	0,011		
	3D — 4F	1,016		
12 818	3S — 5P	0,121		
	3P — 5S	0,007		
	3P — 5D	0,139		
	3D — 5P	0,0022		
	3D — 5F	0,156		
He I	584	1 ¹ S — 2 ¹ P	0,355	
	537	1 ¹ S — 3 ¹ P	0,072	
	522	1 ¹ S — 4 ¹ P	0,028	
	20 582 V 5 016 3 965	2 ¹ S — 2 ¹ P	0,389	
		2 ¹ S — 3 ¹ P	0,165	
		2 ¹ S — 4 ¹ P	0,051	
	10 830 3 889 3 189	2 ³ S — 2 ³ P	0,542	
		2 ³ S — 3 ³ P	0,057	
		2 ³ S — 4 ³ P	0,021	
	7 281 5 048 6 678; 4 922	2 ¹ P — 3 ¹ S	0,046	
		2 ¹ P — 4 ¹ S	0,0082	
		2 ¹ P — 3 ¹ D	0,725	
		2 ¹ P — 4 ¹ D	0,121	
	7 065 4 713 5 876; 4 472	2 ³ P — 3 ³ S	0,076	
		2 ³ P — 4 ³ S	0,012	
2 ³ P — 3 ³ D		0,623		
2 ³ P — 4 ³ D		0,123		

Продолжение

Элемент	Длина волны λ	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Li I	6708	$2^2S - 2^2P$	0,71	
Na I	5890	$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$	0,76	1,98
	5896	$3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$	0,39	1,00
K I	7645	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	0,69	1,99
	7699	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	0,34	1,00
Rb I	7800	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$	0,80	2,02
	7948	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$	0,40	1,00
Cs I	8521	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	0,80	2,03
	8943	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$	0,40	1,00
Ca II	3934	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	0,83	
	3968	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	0,43	
Sr II	4078	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$	0,76	
	4215	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$	0,39	
Ba II	5554	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	0,66	
	4934	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$	0,33	
Mg I	2852	$3^1S_0 - 3^1P_1$	1,2	
	4571	$3^1S_0 - 3^3P_1$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	
Ca I	4227	$4^1S_0 - 4^1P_1$	1,49	
	6573	$4^1S_0 - 4^3P_1$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
	6162	$4^3P_2 - 5^3S_1$	0,10	
	6122	$4^3P_1 - 5^3S_1$	0,12	
	6103	$4^3P_0 - 5^3S_1$	0,12	
	4455	$4^3P_2 - 4^3D_3$	0,26	
	4435	$4^3P_1 - 4^3D_2$	0,27	
	4425	$4^3P_0 - 4^3D_1$	0,32	
	4456	$4^3P_2 - 4^3D_2$	0,047	
	4436	$4^3P_1 - 4^3D_1$	0,084	
4457	$4^3P_2 - 4^3D_1$	0,0031		

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Ca I	4303	$4^3P_2^o - 4p^2^3P_2$	0,29	
	4299	$4^3P_1^o - 4p^2^3P_1$	0,11	
	4319	$4^3P_2^o - 4p^2^3P_1$	0,10	
	4308	$4^3P_1^o - 4p^2^3P_0$	0,14	
	4283	$4^3P_1^o - 4p^2^3P_2$	0,17	
	4289	$4^3P_0^o - 4p^2^3P_1$	0,40	
Sr I	4607	$5^1S_0 - 5^1P_1$	1,54	
	6893	$5^1S_0 - 5^3P_1$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	
	7070	$5^3P_2 - 6^3S_1$	0,17	
	6878	$5^3P_1 - 6^3S_1$	0,17	
	6791	$5^3P_0 - 6^3S_1$	0,18	
	4962	$5^3P_2 - 5^3D_3$	0,33	
	4872	$5^3P_1 - 5^3D_2$	0,31	
	4968	$5^3P_2 - 5^3D_2$	0,06	
	Ba I	5535	$6^1S_0 - 6^1P_1$	1,40
7911		$6^1S_0 - 6^3P_1$	0,085	
7906		$6^3P_2 - 7^3S_1$	0,31	
7392		$6^3P_1 - 7^3S_1$	0,36	
7195		$6^3P_0 - 7^3S_1$	0,50	
5778		$6^3P_2 - 6^3D_3$	0,91	
5800		$6^3P_2 - 6^3D_2$	0,21	
Zn I		2139	$4^1S_0 - 4^1P_1$	1,2
	3076	$4^1S_0 - 4^3P_1$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
	4810	$4^3P_2 - 5^3S_1$		108
	4722	$4^3P_1 - 5^3S_1$		106
	4680	$4^3P_0 - 5^3S_1$		100
	3346	$4^3P_2 - 4^3D_1$		3
	3345,6	$4^3P_2 - 4^3D_2$		51
	3345,0	$4^3P_2 - 4^3D_3$		285
	3302,9	$4^3P_1 - 4^3D_1$		75
	3302,6	$4^3P_1 - 4^3D_2$		249
	3282	$4^3P_0 - 4^3D_1$		295

Продолжение

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Cd I	2288	$5^1S_0 - 5^1P_1$	1,2	
	3261	$5^1S_0 - 5^3P_1$	0,0018	
	5086	$5^3P_2 - 6^3S_1$		103
	4800	$5^3P_1 - 6^3S_1$		107
	4678	$5^3P_0 - 6^3S_1$		100
	3614	$5^3P_2 - 5^3D_1$		1
	3613	$5^3P_2 - 5^3D_2$		53
	3610	$5^3P_2 - 5^3D_3$		266
	3468	$5^3P_1 - 5^3D_1$		90
	4466	$5^3P_1 - 5^3D_2$		266
	3404	$5^3P_0 - 5^3D_1$		310
Hg I	1849	$6^1S_0 - 6^1P_1$	1,2	
	2537	$6^1S_0 - 6^3P_1$	0,03	
	5461	$6^3P_2 - 7^3S_1$	0,16	
	4358	$6^3P_1 - 7^3S_1$	0,15	
	4047	$6^3P_0 - 7^3S_1$	0,21	
	4078	$6^3P_1 - 7^1S_0$	0,006	
	3650	$6^3P_2 - 6^3D_3$	0,3	
	3131,6	$6^3P_1 - 6^3D_1$	0,2	
	3126	$6^3P_1 - 6^3D_2$	0,1	
	2967	$6^3P_0 - 6^3D_1$	0,4	
3131,8	$6^3P_1 - 6^1D_2$	0,04		
Al I	3944	$3^2P_{1/2} - 4^2S_{1/2}$	0,15	
	3962	$3^2P_{3/2} - 4^2S_{1/2}$	0,15	
	3092	$3^2P_{3/2} - 3^2D_{3/2, 5/2}$	0,23	
	3089	$3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$	0,22	
Ga I	4033	$4^2P_{1/2} - 5^2S_{1/2}$	0,13	
	4172	$4^2P_{3/2} - 5^2S_{1/2}$	0,14	
	2943,6	$4^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	0,19	
	2944,2	$4^2P_{3/2} - 4^2D_{3/2}$	0,038	
	2874	$4^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$	0,32	
In I	4102	$5^2P_{1/2} - 6^2S_{1/2}$	0,14	
	4511	$5^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$	0,16	
	3256	$5^2P_{3/2} - 5^2D_{5/2}$	0,37	
	3258	$5^2P_{3/2} - 5^2D_{3/2}$	0,06	
	3039	$5^2P_{1/2} - 5^2D_{3/2}$	0,36	

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Tl I	3776	$6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$	0,13	
	5350	$6^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	0,14	
	3519	$6^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2}$	0,31	
	3529	$6^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$	0,036	
	2768	$6^2P_{1/2} - 6^2D_{3/2}$	0,27	
Ne I	736	$2p^6 \ ^1S_0 - 3s \ ^1P_1^{\circ}$	0,11	
	744	$2p^6 \ ^1S_0 - 3s \ ^3P_1^{\circ}$	0,011	
	5882	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^3P_1$		0,067
	5945	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^3P_2$		0,09
	6143	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^1D_2$		0,185
	6334	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^3D_2$		0,125
	6402	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^3D_3$	0,5 (?)	0,500
	7032	$3s \ ^3P_2^{\circ} - 3p \ ^3S_1$		0,145
	6074	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^3P_0$		0,14
	6096	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^3P_2$		0,22
	6304	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^1D_2$		0,09
	6383	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^3D_1$		0,26
	6506	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^3D_2$		0,36
	7245	$3s \ ^3P_1^{\circ} - 3p \ ^3S_1$		0,14
	6163	$3s \ ^3P_0^{\circ} - 3p \ ^3P_1$		0,42
	6266	$3s \ ^3P_0^{\circ} - 3p \ ^1P_1$		0,68
	6532	$3s \ ^3P_0^{\circ} - 3p \ ^3D_1$		0,41
	5852	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^1S_0$		0,22
	6598	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^3P_1$		0,285
	6678	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^3P_2$		0,46
6717	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^1P_1$		0,285	
6929	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^1D_2$		0,43	
7174	$3s \ ^1P_1^{\circ} - 3p \ ^3D_2$		0,10	

Продолжение

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения		
			абсол.	относ.	
Ar I	1049	$3p^6 1S_0 - 4s^1 1P_1^{\circ}$	0,20		
	1067	$3p^6 1S_0 - 4s^3 3P_1^{\circ}$	0,05		
	7635	$4s^3 3P_2^{\circ} - 4p^1 D_2$		0,25	
	8015	$4s^3 3P_2^{\circ} - 4p^3 D_2$		0,15	
	8115	$4s^3 3P_2^{\circ} - 4p^3 D_3$	0,5 (?)	0,500	
	9123	$4s^3 3P_2^{\circ} - 4p^3 S_1$		0,20	
	7384	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^3 P_2$		0,20	
	7514	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^3 P_0$		0,28	
	8006	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^1 D_2$		0,10	
	8103	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^3 D_1$		0,20	
	8424	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^3 D_2$		0,30	
	9658	$4s^3 3P_1^{\circ} - 4p^3 S_1$		0,12	
	7724	$4s^3 3P_0^{\circ} - 4p^3 P_1$		0,42	
	7948	$4s^3 3P_0^{\circ} - 4p^1 P_1$		0,66	
	7503	$4s^1 1P_1^{\circ} - 4p^1 S_0$		0,14	
	8264	$4s^1 1P_1^{\circ} - 4p^3 P_1$		0,22	
	8521	$4s^1 1P_1^{\circ} - 4p^1 P_1$		0,33	
	9224	$4s^1 1P_1^{\circ} - 4p^1 D_2$		0,28	
	3949	$4s^3 3P_2^{\circ} - 5p^3 P_1$		0,08	
	4045	$4s^3 3P_1^{\circ} - 5p^3 P_0$		0,09	
	4266	$4s^3 3P_1^{\circ} - 5p^1 D_2$		0,14	
	4272	$4s^3 3P_1^{\circ} - 5p^3 D_1$		0,12	
	4300	$4s^3 3P_1^{\circ} - 5p^3 D_2$		0,08	
	4181	$4s^3 3P_0^{\circ} - 5p^3 P_1$		0,30	
	4510	$4s^1 1P_1^{\circ} - 5p^1 P_1$		0,18	
	Sc I	4055	$a^2 D_{3/2} - y^2 P_{3/2, 1/2}^{\circ}$		965
		4082	$a^2 D_{5/2} - y^2 P_{3/2}^{\circ}$		1000

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Sc I	3997	$a^2D_{3/2} - y^2D_{5/2}^{\circ}$		89,6
	4020	$a^2D_{3/2} - y^2D_{3/2}^{\circ}$		528
	4023	$a^2D_{5/2} - y^2D_{5/2}^{\circ}$		526
	4048	$a^2D_{5/2} - y^2D_{3/2}^{\circ}$		41,4
	5672	$a^4F_{3/2} - z^4G_{11/2}^{\circ}$	0,39	6900
	5687	$a^4F_{7/2} - z^4G_{9/2}^{\circ}$		6500
	5700	$a^4F_{5/2} - z^4G_{7/2}^{\circ}$		6900
	5712	$a^4F_{3/2} - z^4G_{5/2}^{\circ}$		7600
	4738	$a^4F_{5/2} - y^4D_{3/2}^{\circ}$		6800
	4741	$a^4F_{7/2} - y^4D_{5/2}^{\circ}$		6700
	4744	$a^4F_{5/2} - y^4D_{7/2}^{\circ}$		7000
	6379	$a^2D_{3/2} - z^4F_{3/2}^{\circ}$		20,6
	6413	$a^2D_{5/2} - z^4F_{5/2}^{\circ}$		19,5
	Cu I	3247	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	0,74
3274		$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	0,38	
5106		$(3d^9 4s) 2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	0,011	
Ti I	3200	$a^3F_4 - w^3G_5^{\circ}$	0,13	1760
	3192	$a^3F_3 - w^3G_4^{\circ}$		1560
	3186	$a^3F_2 - w^3G_3^{\circ}$		1580
	3214	$a^3F_4 - w^3G_4^{\circ}$		123
	3204	$a^3F_3 - w^3G_3^{\circ}$		129
	3654	$a^3F_4 - y^3G_5^{\circ}$		1860
	3643	$a^3F_3 - y^3G_4^{\circ}$		1770
	3672	$a^3F_4 - y^3G_4^{\circ}$		112
	3658	$a^3F_3 - y^3G_3^{\circ}$		131
	3786	$a^1D_2 - z^1P_1^{\circ}$		3500
	3905	$a^1D_2 - y^1F_3^{\circ}$		5500

Продолжение

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Ti I	3999	$a^3F_4 - y^3F_4^{\circ}$		1 000
	3990	$a^3F_3 - y^3F_3^{\circ}$		921
	3982	$a^3F_2 - y^3F_2^{\circ}$		910
	4025	$a^3F_4 - y^3F_3^{\circ}$		139
	4009	$a^3F_3 - y^3F_2^{\circ}$		169
	3964	$a^3F_3 - y^3F_4^{\circ}$		128
	3963	$a^3F_2 - y^3F_3^{\circ}$		193
	4982	$a^5F_5 - y^5G_6^{\circ}$		6 100
	4991	$a^5F_4 - y^5G_5^{\circ}$		5 900
	4999	$a^5F_3 - y^5G_4^{\circ}$		6 700
	5007	$a^5F_2 - y^5G_3^{\circ}$		5 700
	VI	4882	$a^4F_{9/2} - z^4D_{7/2}^{\circ}$	
4875		$a^4F_{7/2} - z^4D_{5/2}^{\circ}$		952
4865		$a^4F_{9/2} - z^4D_{3/2}^{\circ}$		861
4851		$a^4F_{5/2} - z^4D_{1/2}^{\circ}$		850
4827		$a^4F_{7/2} - z^4D_{7/2}^{\circ}$		218
4831		$a^4F_{5/2} - z^4D_{5/2}^{\circ}$		287
4832		$a^4F_{3/2} - z^4D_{3/2}^{\circ}$		456
3066		$a^4F_{9/2} - w^4F_{9/2}^{\circ}$		13 700
3066,5		$a^4F_{7/2} - w^4F_{7/2}^{\circ}$		9 480
3056		$a^4F_{5/2} - w^4F_{5/2}^{\circ}$		8 700
3054		$a^4F_{3/2} - w^4F_{3/2}^{\circ}$		8 500
3045		$a^4F_{7/2} - w^4F_{9/2}^{\circ}$		973
3043		$a^4F_{5/2} - w^4F_{7/2}^{\circ}$		1 980
3043,5		$a^4F_{3/2} - w^4F_{5/2}^{\circ}$		1 740
Cr I		3579	$a^7S_3 - y^7P_4^{\circ}$	0,34
	3593	$a^7S_3 - y^7P_3^{\circ}$	0,27	
	3605	$a^7S_3 - y^7P_2^{\circ}$	0,19	

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Cr I	4254	$a^7S_3 - z^7P_4^{\circ}$	0,10	
	4274	$a^7S_3 - z^7P_3^{\circ}$	0,076	
	4290	$a^7S_3 - z^7P_2^{\circ}$	0,057	
Mn I	4031	$a^6S_{5/2} - z^6P_{1/2}^{\circ}$	0,056	
	4033	$a^6S_{5/2} - z^6P_{3/2}^{\circ}$	0,040	
	4034	$a^6S_{5/2} - z^6P_{5/2}^{\circ}$	0,027	
	2795	$a^6S_{5/2} - y^6P_{1/2}^{\circ}$	0,58	
	2798	$a^6S_{5/2} - y^6P_{3/2}^{\circ}$	0,42	
	2801	$a^6S_{5/2} - y^6P_{5/2}^{\circ}$	0,29	
Fe I	2984	$a^5D_4 - y^5D_3^{\circ}$		260
	2994	$a^5D_3 - y^5D_2^{\circ}$		222
	3001	$a^5D_2 - y^5D_1^{\circ}$		344
	3008	$a^5D_1 - y^5D_0^{\circ}$		630
	3026	$a^5D_0 - y^5D_1^{\circ}$		1820
	3037	$a^5D_1 - y^5D_2^{\circ}$		450
	3048	$a^5D_2 - y^5D_3^{\circ}$		334
	3059	$a^5D_3 - y^5D_4^{\circ}$		170
	3581	$a^5F_5 - z^5G_6^{\circ}$		1460
	3609	$a^5F_1 - z^5G_2^{\circ}$		2610
	3619	$a^5F_2 - z^5G_3^{\circ}$		1850
	3631	$a^5F_3 - z^5G_4^{\circ}$		1060
	3648	$a^5F_4 - z^5G_5^{\circ}$		665
	3680	$a^5D_4 - z^5F_4^{\circ}$		21
	3706	$a^5D_3 - z^5F_3^{\circ}$		50
3720	$a^5D_4 - z^5F_5^{\circ}$	0,036	190	
3723	$a^5D_2 - z^5F_2^{\circ}$		105	
3737	$a^5D_3 - z^5F_4^{\circ}$		190	

Продолжение

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Fe I	3969	$a^3F_4 - y^3F_3^{\circ}$		510
	4005	$a^3F_3 - y^3F_2^{\circ}$		510
	4046	$a^3F_4 - y^3F_4^{\circ}$		2010
	4064	$a^3F_3 - y^3F_3^{\circ}$		1830
	4072	$a^3F_2 - y^3F_2^{\circ}$		2280
	4132	$a^3F_2 - y^3F_3^{\circ}$		660
	4144	$a^3F_3 - y^3F_4^{\circ}$		600
	4294	$a^3F_4 - z^5G_4^{\circ}$		126
	4337	$a^3F_3 - z^5G_3^{\circ}$		57
	4384	$a^3F_4 - z^5G_5^{\circ}$		1950
	4405	$a^3F_3 - z^5G_4^{\circ}$		1290
	4415	$a^3F_2 - z^5G_3^{\circ}$		600
	5270	$a^5F_5 - z^5D_4^{\circ}$		45
	5328	$a^5F_4 - z^5D_3^{\circ}$		39
	5372	$a^5F_3 - z^5D_2^{\circ}$		33
	5397	$a^5F_4 - z^5D_4^{\circ}$		14
	5406	$a^5F_2 - z^5D_1^{\circ}$		36
	5430	$a^5F_3 - z^5D_3^{\circ}$		22
	5435	$a^5F_1 - z^5D_0^{\circ}$		33
	5447	$a^5F_2 - z^5D_2^{\circ}$		26
5456	$a^5F_1 - z^5D_1^{\circ}$		36	
Co I	3527	$a^4F_{9/2} - z^4F_{9/2}^{\circ}$		983
	3575	$a^4F_{7/2} - z^4F_{7/2}^{\circ}$		696
	3595	$a^4F_{9/2} - z^4F_{9/2}^{\circ}$		636
	3602	$a^4F_{3/2} - z^4F_{3/2}^{\circ}$		767
	3520	$a^4F_{7/2} - z^4F_{9/2}^{\circ}$		240
	3551	$a^4F_{5/2} - z^4F_{3/2}^{\circ}$		296
	3631	$a^4F_{7/2} - z^4F_{9/2}^{\circ}$		60
	3653	$a^4F_{5/2} - z^4F_{7/2}^{\circ}$		93
	3648	$a^4F_{3/2} - z^4F_{5/2}^{\circ}$		130

Элемент	Длина волны λ , Å	Переход	Значения f	
			абсол.	относ.
Co I	3454	$b^4F_{9/2} - y^4G_{11/2}^\circ$	0,27	14 700
	3530	$b^4F_{7/2} - y^4G_{9/2}^\circ$		5 140
	3496	$b^4F_{5/2} - y^4G_{9/2}^\circ$		6 690
	3449,4	$b^4F_{9/2} - y^4G_{9/2}^\circ$		1 310
	3444	$b^4F_{7/2} - y^4G_{7/2}^\circ$		5 760
	3449,2	$b^4F_{5/2} - y^4G_{5/2}^\circ$		3 130
	3489	$a^2F_{7/2} - y^2D_{5/2}^\circ$		11 000
	3518	$a^2F_{5/2} - y^2D_{3/2}^\circ$		11 200
	3569	$a^2F_{7/2} - y^2F_{7/2}^\circ$		14 200
	3587	$a^2F_{5/2} - y^2F_{5/2}^\circ$		14 800
	3704	$a^2F_{3/2} - y^2P_{1/2}^\circ$		1 590
	Ni I	3362	$a^3D_2 - z^3F_2^\circ$	
3434		$a^3D_3 - z^3F_3^\circ$		169
3458		$a^3D_1 - z^3F_2^\circ$		1 180
3515		$a^3D_2 - z^3F_3^\circ$		783
3393		$a^3D_3 - z^3D_3^\circ$		206
3424		$a^3D_1 - z^3D_1^\circ$		450
3446		$a^3D_2 - z^3D_2^\circ$		458
3473		$a^3D_2 - z^3D_3^\circ$		193
3493		$a^3D_2 - z^3P_1^\circ$	0,24	626
3510		$a^3D_1 - z^3P_0^\circ$		963
3525		$a^3D_3 - z^3P_2^\circ$		1 410
3598		$a^3D_1 - z^3P_1^\circ$		282
3610		$a^3D_2 - z^3P_2^\circ$		41
3243		$a^3D_3 - z^1F_3^\circ$		
3356		$a^3D_2 - z^1F_3^\circ$		87
3776		$a^1D_2 - z^3D_2^\circ$		98
3807		$a^1D_2 - z^3D_3^\circ$		152

Таблица IX

Относительные интенсивности в мультиплетах при $[L, S]$ -связи

Дублеты ($S = 1/2$)

J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
$1/2$ $3/2$	40,0 20,0	20,0 100					
$3/2$ $5/2$	64,3 7,2	7,2 100					
$5/2$ $7/2$	74,1 3,7	3,7 100					
$7/2$ $9/2$	79,5 2,3	2,3 100					
$9/2$ $11/2$	83,1 1,5	1,5 100					
$11/2$ $13/2$	85,6 1,1	1,1 100					
$1/2$ $3/2$	50,0 100						
$3/2$ $5/2$	55,6 11,1	11,1 100					
$5/2$ $7/2$	70,0 5,0	5,0 100					
$7/2$ $9/2$	77,1 2,9	2,9 100					
$9/2$ $11/2$	81,5 1,9	1,9 100					
$11/2$ $13/2$	84,4 1,3	1,3 100					

Квартеты ($S = 3/2$)

J	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$
$1/2$								
$3/2$		33,3	4P					
$5/2$		66,7	100					
$1/2$								
$3/2$		20,8	4,6	4P 4D				
$5/2$		20,8	26,7	2,5				
$7/2$			52,5	22,5	100			
$3/2$								
$5/2$		28,8	11,2	0,8	4D 4F			
$7/2$			44,8	14,6	0,6			
$9/2$				68,6	11,4	100		
$5/2$								
$7/2$		42,9	6,9	0,3	4F 4G			
$9/2$			57,4	9,1	0,2			
$11/2$				76,4	6,9	100		
$7/2$								
$9/2$		52,4	4,7	0,1	4G 4H			
$11/2$			65,2	6,2	0,09			
$13/2$				81,0	4,7	100		
$9/2$								
$11/2$		59,1	3,4	0,05	4H 4I			
$13/2$			70,5	4,5	0,04			
$15/2$				84,1	3,4	100		
$1/2$								
$3/2$		7,9	39,7	4P 4P°				
$5/2$		39,7	12,7	42,9	100			
$1/2$								
$3/2$		14,6	14,6	4D 4D°				
$5/2$		14,6	23,3	20,4				
$7/2$			20,4	50,4	16,6	100		
$3/2$								
$5/2$		34,9	8,7	4F 4F°				
$7/2$			8,7	45,0	11,7			
$9/2$				11,7	66,5	9,1	100	
$5/2$								
$7/2$		47,2	5,7	4G 4G°				
$9/2$			5,7	57,3	7,5			
$11/2$				7,5	74,8	5,8	100	
$7/2$								
$9/2$		55,5	4,0	4H 4H°				
$11/2$			4,0	65,1	5,3			
$13/2$				5,3	79,9	4,0	100	
$9/2$								
$11/2$		61,4	2,9	4I 4I°				
$13/2$			2,9	70,4	3,9			
$15/2$				3,9	83,2	2,9	100	

Квintеты (S=2)

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1				5S 5P					
2			42,9	71,4	100				
3			100						5P 5P°
									16,7 48,2 48,2 50,0 100
0									
1			11,1	8,3					
2			25,0	32,4	3,7				
3			19,4	51,9	25,9				
4				100	100				
									5D 5D°
									13,3 23,3 23,3 26,7 26,7 20,0 20,0 100
1			12,7	1,8					
2			25,5	18,2	1,8				
3			43,6	19,1	0,9				
4				68,2	13,6				
5				100	100				
									5D 5F
									20,2 10,1 15,2 15,8 15,8 11,1 100
2			29,7	8,2	0,5				
3			41,2	12,0	0,6				
4				56,7	12,2				
5					0,3				
6					8,5				
					100				
									5F 5F°
									34,3 6,9 10,2 10,2 10,4 7,1 100
3			40,7	5,7	0,22				
4				51,3	8,4				
5				64,7	0,27				
6					8,5				
7					80,9				
					100				
									5G 5G°
									44,1 4,9 4,9 7,3 7,3 7,4 7,4 5,0 100
4			48,7	4,2	0,11				
5				58,4	6,2				
6				70,2	0,13				
7					6,2				
8					84,0				
					100				
									5H 5H°
									51,2 3,7 3,7 5,4 5,4 5,5 5,5 3,7 100
									5I 5I°
									51,2 3,7 3,7 5,4 5,4 5,5 5,5 3,7 100

Параметры H_i для вычисления смешанного контура спектральной линии

$$H(a, \omega) = H_0(\omega) + aH_1(\omega) + a^2H_2(\omega) + a^3H_3(\omega) + a^4H_4(\omega)$$

ω	$H_0(\omega)$	$H_1(\omega)$	$H_2(\omega)$	$H_3(\omega)$	$H_4(\omega)$
0,0	+1,000 000	-1,128 38	+1,000 0	-0,752	+0,50
0,1	+0,990 050	-1,105 96	+0,970 2	-0,722	+0,48
0,2	+0,960 789	-1,040 48	+0,883 9	-0,637	+0,40
0,3	+0,913 931	-0,937 03	+0,749 4	-0,505	+0,30
0,4	+0,852 144	-0,803 46	+0,579 5	-0,342	+0,17
0,5	+0,778 801	-0,649 45	+0,389 4	-0,165	+0,03
0,6	+0,697 676	-0,485 52	+0,195 3	+0,007	-0,09
0,7	+0,612 626	-0,321 92	+0,012 3	+0,159	-0,20
0,8	+0,527 292	-0,167 72	-0,147 6	+0,280	-0,27
0,9	+0,444 858	-0,030 12	-0,275 8	+0,362	-0,30
1,0	+0,367 879	+0,085 94	-0,367 9	+0,405	-0,31
1,1	+0,298 197	+0,177 89	-0,423 4	+0,411	-0,28
1,2	+0,236 928	+0,245 37	-0,445 4	+0,386	-0,24
1,3	+0,184 520	+0,289 81	-0,439 2	+0,339	-0,18
1,4	+0,140 858	+0,313 94	-0,411 3	+0,280	-0,12
1,5	+0,105 399	+0,321 30	-0,368 9	+0,215	-0,07
1,6	+0,077 305	+0,315 73	-0,318 5	+0,153	-0,02
1,7	+0,055 576	+0,300 94	-0,265 7	+0,097	+0,02
1,8	+0,039 164	+0,280 27	-0,214 6	+0,051	+0,04
1,9	+0,027 052	+0,256 48	-0,168 3	+0,015	+0,05
2,0	+0,018 3156	+0,231 726	-0,128 21	-0,010 1	+0,058
2,1	+0,012 1552	+0,207 528	-0,095 05	-0,026 5	+0,056
2,2	+0,007 9071	+0,184 882	-0,068 63	-0,035 5	+0,051
2,3	+0,005 0418	+0,164 341	-0,048 30	-0,039 1	+0,043
2,4	+0,003 1511	+0,146 128	-0,033 15	-0,038 9	+0,035
2,5	+0,001 9305	+0,130 236	-0,022 20	-0,036 3	+0,027
2,6	+0,001 1592	+0,116 515	-0,014 51	-0,032 5	+0,020
2,7	+0,000 6823	+0,104 739	-0,009 27	-0,028 2	+0,015
2,8	+0,000 3937	+0,094 653	-0,005 78	-0,023 9	+0,010
2,9	+0,000 2226	+0,086 005	-0,003 52	-0,020 1	+0,007
3,0	+0,000 1234	+0,078 565	-0,002 10	-0,016 7	+0,005
3,1	+0,000 0671	+0,072 129	-0,001 22	-0,013 8	+0,003
3,2	+0,000 0357	+0,066 526	-0,000 70	-0,011 5	+0,002
3,3	+0,000 0186	+0,061 615	-0,000 39	-0,009 6	+0,001
3,4	+0,000 0095	+0,057 281	-0,000 21	-0,008 0	+0,001
3,5	+0,000 0048	+0,053 430	-0,000 11	-0,006 8	0,000
3,6	+0,000 0024	+0,049 988	-0,000 06	-0,005 8	0,000
3,7	+0,000 0011	+0,046 894	-0,000 03	-0,005 0	0,000
3,8	+0,000 0005	+0,044 098	-0,000 01	-0,004 3	0,000
3,9	+0,000 0002	+0,041 561	-0,000 01	-0,003 7	0,000
4,0	+0,000 0001	+0,039 250	0,000 00	-0,003 29	0,000

Продолжение

ω	$H_1(\omega)$	$H_3(\omega)$	ω	$H_1(\omega)$	$H_3(\omega)$
4,2	+0,035 195	-0,002 57	8,2	+0,008 5852	-0,000 13
4,4	+0,031 762	-0,002 05	8,4	+0,008 1722	-0,000 12
4,6	+0,028 824	-0,001 66	8,6	+0,007 7885	-0,000 11
4,8	+0,026 288	-0,001 37	8,8	+0,007 4314	-0,000 10
5,0	+0,024 081	-0,001 13	9,0	+0,007 0985	-0,000 09
5,2	+0,022 146	-0,000 95	9,2	+0,006 7875	-0,000 08
5,4	+0,020 441	-0,000 80	9,4	+0,006 4967	-0,000 08
5,6	+0,018 929	-0,000 68	9,6	+0,006 2243	-0,000 07
5,8	+0,017 582	-0,000 59	9,8	+0,005 9688	-0,000 07
6,0	+0,016 375	-0,000 51	10,0	+0,005 7287	-0,000 06
6,2	+0,015 291	-0,000 44	10,2	+0,005 5030	-0,000 06
6,4	+0,014 312	-0,000 38	10,4	+0,005 2903	-0,000 05
6,6	+0,013 426	-0,000 34	10,6	+0,005 0898	-0,000 05
6,8	+0,012 620	-0,000 30	10,8	+0,004 9006	-0,000 04
7,0	+0,011 8860	-0,000 26	11,0	+0,004 7217	-0,000 04
7,2	+0,011 2145	-0,000 23	11,2	+0,004 5526	-0,000 04
7,4	+0,010 5990	-0,000 21	11,4	+0,004 3924	-0,000 03
7,6	+0,010 0332	-0,000 19	11,6	+0,004 2405	-0,000 03
7,8	+0,009 5119	-0,000 17	11,8	+0,004 0964	-0,000 03
8,0	+0,009 0306	-0,000 15	12,0	+0,003 9595	-0,000 03

Таблица XI

Функция S Ладенбурга—Леви

$x_0 l$	S	$x_0 l S$	$x_0 l$	S	$x_0 l S$
0	1,000	0	1,00	0,725	0,725
0,10	0,964	0,0964	1,2	0,683	0,820
0,15	0,948	0,142	1,4	0,646	0,905
0,20	0,933	0,187	1,6	0,616	0,985
0,25	0,917	0,229	1,8	0,584	1,050
0,30	0,902	0,270	2,0	0,556	1,112
0,35	0,887	0,311	2,2	0,532	1,170
0,40	0,872	0,348	2,4	0,507	1,218
0,45	0,859	0,387	2,6	0,487	1,267
0,50	0,844	0,421	2,8	0,468	1,311
0,55	0,831	0,457	3,0	0,450	1,350
0,60	0,818	0,491	3,2	0,432	1,385
0,65	0,806	0,524	3,4	0,417	1,415
0,70	0,793	0,555	4,0	0,372	1,488
0,75	0,780	0,585	4,4	0,347	1,530
0,80	0,768	0,620	5,0	0,316	1,580
0,85	0,757	0,640	6,0	0,276	1,656
0,90	0,745	0,675	7,0	0,246	1,720
0,95	0,734	0,700	8,0	0,222	1,778
			9,0	0,202	1,820
			10,0	0,186	1,860

Ядерные моменты *)

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{яд}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24} \text{ см}^2$	Примечания
0	n^0	—	0	1	$1/2$	-1,91298	—	
1	H ¹	99,98	1	0	$1/2$	+2,79267	—	
1	D ²	0,015	1	1	1	+0,85739	+0,00274	
1	T ^{3*}	—	1	2	$1/2$	+2,9788	—	
2	He ³	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2	1	$1/2$	-2,1274	—	
2	He ⁴	99,99	2	2	0	—	—	
3	Li ⁶	7,52	3	3	1	+0,82193	—	$\frac{Q_6}{Q_7} = 1,9 \cdot 10^{-2}$
3	Li ⁷	92,48	3	4	$3/2$	+3,2560	-0,012 (?)	
4	Be ⁹	100	4	5	$3/2$	-1,1773	+0,02	
5	B ¹⁰	18,5	5	5	3	+1,8004	+0,086	$\frac{Q_{10}}{Q_{11}} = 2,084$
5	B ¹¹	81,5	5	6	$3/2$	+2,68798	+0,042	
6	C ¹²	98,89	6	6	0	—	—	
6	C ¹³	1,11	6	7	$1/2$	+0,70216	—	
7	N ¹⁴	99,63	7	7	1	+0,40357	+0,02	
7	N ¹⁵	0,37	7	8	$1/2$	-0,2830	—	
8	O ¹⁶	99,76	8	8	0	—	—	
8	O ¹⁷	0,04	8	9	$5/2$	-1,89295	-0,005	
8	O ¹⁸	0,20	8	10	0	—	—	
9	F ¹⁹	100	9	10	$1/2$	+2,62728	—	
10	Ne ²⁰	90,92	10	10	0	—	—	
10	Ne ²¹	0,26	10	11	$3/2$ (?)	—	—	
10	Ne ²²	8,82	10	12	0	—	—	
11	Na ^{22*}	—	11	11	3	+1,7458	—	
11	Na ²³	100	11	12	$3/2$	+2,2161	+0,10	
11	Na ^{24*}	—	11	13	4	+1,688	—	
12	Mg ²⁴	78,60	12	12	0	—	—	
12	Mg ²⁵	10,11	12	13	$5/2$	-0,8547	—	
12	Mg ²⁶	11,29	12	14	0	—	—	
13	Al ²⁷	100	13	14	$5/2$	+3,63853	+0,150	
14	Si ²⁸	92,27	14	14	0	—	—	
14	Si ²⁹	4,68	14	15	$1/2$	(-) 0,5547	—	
14	Si ³⁰	3,05	14	16	0	—	—	
15	P ³¹	100	15	16	$1/2$	+1,1305	—	
16	S ³²	95,02	16	16	0	—	—	
16	S ³³	0,75	16	17	$3/2$	+0,64274	-0,067	
16	S ³⁴	4,22	16	18	0	—	—	
17	Cl ³⁵	75,4	17	18	$3/2$	+0,82086	-0,085	
17	Cl ^{36*}	—	17	19	2	—	-0,0168	$\frac{Q_{35}}{Q_{37}} = 1,2688$
17	Cl ³⁷	24,6	17	20	$3/2$	+0,68330	-0,067	

*) Магнитные моменты приведены без учета диамагнитного эффекта. Радиоактивные изотопы отмечены *.

Продолжение

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{яд}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24} \text{ см}^2$	Примечания
18	Ar ³⁶	0,34	18	18	0			
18	Ar ³⁸	0,06	18	20	0			
18	Ar ⁴⁰	99,60	18	22	0			
19	K ³⁹	93,08	19	20	3/2	+0,39094		
19	K ⁴⁰ *	0,012	19	21	4	-1,2964		$\frac{Q_{39}}{Q_{41}} = 1,220$
19	K ⁴¹	6,91	19	22	3/2	+0,21506		
20	Ca ⁴⁰	96,97	20	20	0			
20	Ca ⁴²	0,64	20	22	0			
20	Ca ⁴³	0,15	20	23	7/2	-1,3160		
20	Ca ⁴⁴	2,06	20	24	0			
21	Sc ⁴⁵	100	21	24	7/2	+4,7491		
22	Ti ⁴⁶	7,95	22	24	0			
22	Ti ⁴⁷	7,75	22	25	5/2	-0,78710		
22	Ti ⁴⁸	73,45	22	26	0			
22	Ti ⁴⁹	5,51	22	27	7/2	-1,1022		
22	Ti ⁵⁰	5,34	22	28	0			
23	V ⁵⁰	0,24	23	27	6	+3,3413		
23	V ⁵¹	99,76	23	28	7/2	+5,138	+0,3	
24	Cr ⁵⁰	4,31	24	26	0			
24	Cr ⁵²	83,76	24	28	0			
24	Cr ⁵³	9,57	24	29	3/2	-0,47354		
24	Cr ⁵⁴	2,38	24	30	0			
25	Mn ⁵⁵	100	25	30	5/2	+3,4611	+0,4	
26	Fe ⁵⁴	5,84	26	28	0			
26	Fe ⁵⁶	91,68	26	30	0			
26	Fe ⁵⁷	2,17	26	31	?	мало (?)		
27	Co ⁵⁷ *	—	27	30	7/2	+4,6		
27	Co ⁵⁹	100	27	32	7/2	+4,6389	+0,5	
28	Ni ⁵⁸	67,76	28	30	0			
28	Ni ⁶⁰	26,16	28	32	0			
28	Ni ⁶¹	1,25	28	33	?	мало (?)		
28	Ni ⁶²	3,66	28	34	0			
28	Ni ⁶⁴	1,16	28	36	0			
29	Cu ⁶³	69,1	29	34	3/2	+2,2213	-0,16	$\frac{Q_{63}}{Q_{65}} = 1,0806$
29	Cu ⁶⁵	30,9	29	36	3/2	+2,3790	-0,14	
30	Zn ⁶⁴	48,89	30	34	0			
30	Zn ⁶⁶	27,81	30	36	0			
30	Zn ⁶⁷	4,11	30	37	5/2	+0,87353		
30	Zn ⁶⁸	18,56	30	38	0			
31	Ga ⁶⁹	60,2	31	38	3/2	+2,0108	+0,24	$\frac{Q_{69}}{Q_{71}} = 1,5867$
31	Ga ⁷¹	39,8	31	40	3/2	+2,5549	+0,15	
32	Ge ⁷⁰	20,55	32	38	0			
32	Ge ⁷²	27,37	32	40	0			

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu_I/\mu_{яд}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24}$ см ²	Примечания
32	Ge ⁷³	7,67	32	41	9/2	-0,87680	-0,22	
32	Ge ⁷⁴	36,74	32	42	0			
32	Ge ⁷⁶	7,67	32	44	0			
33	As ⁷⁵	100	33	42	3/2	+1,43491	+0,3	
34	Se ⁷⁵ *	—	34	41	5/2			
34	Se ⁷⁶	9,02	34	42	0			
34	Se ⁷⁷	7,58	34	43	1/2	+0,53248		
34	Se ⁷⁸	23,52	34	44	0			
34	Se ⁷⁹ *	—	34	45	7/2		+0,9	
34	Se ⁸⁰	49,82	34	46	0			
34	Se ⁸²	9,19	34	48	0			
35	Br ⁷⁹	50,52	35	44	3/2	+2,0990	+0,33	$\frac{Q_{79}}{Q_{81}} = 1,19707$
35	Br ⁸¹	49,48	35	46	3/2	+2,2626	+0,28	
36	Kr ⁸⁰	2,27	36	44	0			
36	Kr ⁸²	11,56	36	46	0			
36	Kr ⁸³	11,55	36	47	9/2	-0,96706	+0,16	
36	Kr ⁸⁴	56,90	36	48	0			
36	Kr ⁸⁵ *	—	36	49	9/2	-1,00	+0,25	
36	Kr ⁸⁶	17,37	36	50	0			
37	Rb ⁸⁵	72,15	37	48	5/2	+1,3482	+2,8	$\frac{Q_{87}}{Q_{85}} = 2,07$
37	Rb ⁸⁷ *	27,85	37	50	3/2	+2,7414	+1,4	
38	Sr ⁸⁶	9,86	38	48	0			
38	Sr ⁸⁷	7,02	38	49	9/2	-1,0892		
38	Sr ⁸⁸	82,56	38	50	0			
39	Y ⁸⁹	100	39	50	1/2	-0,136825		
40	Zr ⁹⁰	51,46	40	50	0			
40	Zr ⁹¹	11,23	40	51	5/2	+1,3 (?)		
40	Zr ⁹²	17,11	40	52	0			
40	Zr ⁹⁴	17,40	40	54	0			
40	Zr ⁹⁶	2,80	40	56	0			
41	Nb ⁹³	100	41	52	9/2	+6,1435		
42	Mo ⁹²	15,86	42	50	0			
42	Mo ⁹⁴	9,12	42	52	0			
42	Mo ⁹⁵	15,70	42	53	5/2	-0,9290		
42	Mo ⁹⁶	16,50	42	54	0			
42	Mo ⁹⁷	9,45	42	55	5/2	-0,9485		
42	Mo ⁹⁸	23,75	42	56	0			
42	Mo ¹⁰⁰	9,62	42	58	0			
43	Tc ⁹⁹ *	—	43	56	9/2	+5,6572		
44	Ru ⁹⁶	5,68	44	52	0			
44	Ru ⁹⁸	2,22	44	54	0			
44	Ru ⁹⁹	12,81	44	55	5/2			
44	Ru ¹⁰⁰	12,70	44	56	0			
44	Ru ¹⁰¹	16,98	44	57	5/2			

Продолжение

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{\text{яд}}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24} \text{ см}^2$	Примечания
44	Ru ¹⁰²	31,34	44	58	0			
44	Ru ¹⁰⁴	18,27	44	60	0			
45	Rh ¹⁰³	100	45	58	1/2	(-) 0,11		
46	Pd ¹⁰⁴	9,3	46	58	0			
46	Pd ¹⁰⁵	22,6	46	59	5/2	-0,6		
46	Pd ¹⁰⁶	27,2	46	60	0			
46	Pd ¹⁰⁸	26,8	46	62	0			
46	Pd ¹¹⁰	13,5	46	64	0			
47	Ag ¹⁰⁷	51,35	47	60	1/2	-0,11303		
47	Ag ¹⁰⁹	48,65	47	62	1/2	-0,12994		
47	Ag ¹¹¹ *	—	47	64	1/2	(+) 0,144		
48	Cd ¹⁰⁶	1,21	48	58	0			
48	Cd ¹¹⁰	12,39	48	62	0			
48	Cd ¹¹¹	12,75	48	63	1/2	-0,59216		
48	Cd ¹¹²	24,07	48	64	0			
48	Cd ¹¹³	12,26	48	65	1/2	-0,61947		
48	Cd ¹¹⁴	28,86	48	66	0			
48	Cd ¹¹⁶	7,58	48	68	0			
49	In ¹¹³	4,23	49	64	9/2	+5,4962	+1,18	$\frac{Q_{115}}{Q_{113}} = 1,0146$
49	In ¹¹⁵	95,77	49	66	9/2	+5,5074	+1,20	
50	Sn ¹¹⁵	0,34	50	65	1/2	-0,91320		
50	Sn ¹¹⁶	14,24	50	66	0			
50	Sn ¹¹⁷	7,57	50	67	1/2	-0,9949		
50	Sn ¹¹⁸	24,01	50	68	0			
50	Sn ¹¹⁹ *	8,58	50	69	1/2	-1,0409		
50	Sn ¹²⁰	32,97	50	70	0			
50	Sn ¹²²	4,71	50	72	0			
50	Sn ¹²⁴	5,98	50	74	0			
51	Sb ¹²¹	57,25	51	70	5/2	+3,3416	-1,3	$\frac{Q_{123}}{Q_{121}} = 1,27475$
51	Sb ¹²³	42,75	51	72	7/2	+2,5334	-1,8	
52	Te ¹²²	2,46	52	70	0			
52	Te ¹²³	0,87	52	71	1/2	-0,7319		
52	Te ¹²⁴	4,61	52	72	0			
52	* Te ¹²⁵	6,99	52	73	1/2	-0,8825		
52	Te ¹²⁶	18,71	52	74	0			
52	Te ¹²⁸	31,79	52	76	0			
52	Te ¹³⁰	34,49	52	78	0			
53	J ¹²⁷	100	53	74	5/2	+2,7938	-0,61	
53	J ¹²⁹ *	—	53	76	7/2	+2,6030		
54	Xe ¹²⁸	1,92	54	74	0			
54	Xe ¹²⁹	26,44	54	75	1/2	-0,77244		
54	Xe ¹³⁰	4,08	54	76	0			
54	Xe ¹³¹	21,18	54	77	3/2	+0,704	-0,12	
54	Xe ¹³²	26,89	54	78	0			

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{яд}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24} \text{ см}^2$	Примечания
54	Xe ¹⁸⁴	10,44	54	80	0			
54	Xe ¹⁸⁶	8,87	54	82	0			
55	Cs ¹⁸¹ *	—	55	76	5/2	+3,48		
55	Cs ¹³⁸	100	55	78	7/2	+2,5642	-0,03	
55	Cs ¹⁸⁵ *	—	55	80	7/2	+2,723		
55	Cs ¹⁸⁷ *	—	55	82	7/2	+2,834		
56	Ba ¹⁸⁴	2,42	56	78	0			
56	Ba ¹⁸⁵	6,59	56	79	3/2	+0,8306		
56	Ba ¹³⁶	7,81	56	80	0			
56	Ba ¹⁸⁷	11,32	56	81	3/2	+0,9290		
56	Ba ¹⁸⁸	71,66	56	82	0			
57	La ¹⁸⁸	0,09	57	81	5	+3,68	+3	
57	La ¹³⁹	99,91	57	82	7/2	+2,7615	+0,9	$\frac{Q_{138}}{Q_{189}} = 3,0$
58	Ce ¹⁴⁰	88,5	58	82	0			
58	Ce ¹⁴²	11,1	58	84	0			
59	Pr ¹⁴¹	100	59	82	5/2	+3,8	-0,054	
60	Nd ¹⁴²	27,13	60	82	0			
60	Nd ¹⁴⁸	12,20	60	83	7/2	-1,0		
60	Nd ¹⁴⁴	23,87	60	84	0			
60	Nd ¹⁴⁵	8,30	60	85	7/2	-0,62		
60	Nd ¹⁴⁶	17,18	60	86	0			
60	Nd ¹⁴⁸	5,72	60	88	0			
60	Nd ¹⁵⁰	5,60	60	90	0			
61	Pm	—	—	—	—			
62	Sm ¹⁴⁴	3,16	62	82	0			
62	Sm ¹⁴⁷	15,07	62	85	7/2	-0,68		
62	Sm ¹⁴³	11,27	62	86	0			
62	Sm ¹⁴⁹	13,84	62	87	7/2	-0,55		
62	Sm ¹⁵⁰	7,47	62	88	0			
62	Sm ¹⁵²	26,63	62	90	0			
62	Sm ¹⁵⁴	22,53	62	92	0			
63	Eu ¹⁵¹	47,47	63	88	5/2	+3,4	+1,2	
63	Eu ¹⁵⁸	52,23	63	90	5/2	+1,5	+2,6	
64	Gd ¹⁵⁴	2,15	64	90	0			
64	Gd ¹⁵⁵	14,73	64	91	3/2	-0,32	+8 (?)	
64	Gd ¹⁵⁶	20,47	64	92	0			$\frac{Q_{155}}{Q_{157}} = 0,8$
64	Gd ¹⁵⁷	15,68	64	93	3/2	-0,40	+10 (?)	
64	Gd ¹⁵⁸	24,87	64	94	0			
64	Gd ¹⁶⁰	21,90	64	96	0			
65	Tb ¹⁵⁹	100	65	94	3/2	≈ 1,5		
66	Dy ¹⁶⁰	2,29	66	94	0			
66	Dy ¹⁶¹	18,88	66	95	7/2			
66	Dy ¹⁶²	25,53	66	96	0			

Продолжение

2	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{яд}$	Квадрупольный момент, $D \cdot 10^{24} \text{ см}^3$	Примечания
66	Dy ¹⁶³	24,97	66	97	7/2			
66	Dy ¹⁶⁴	28,18	66	98	0			
67	Ho ¹⁶⁵	100	67	98	7/2			
68	Er ¹⁶⁴	1,56	68	96	0			
68	Er ¹⁶⁶	33,41	68	98	0			
68	Er ¹⁶⁷	22,94	68	99	7/2		≈ +10	
68	Er ¹⁶⁸	27,07	68	100	0			
68	Er ¹⁷⁰	14,88	68	102	0			
69	Tm ¹⁶⁹	100	69	100	1/2	-0,20		
70	Yb ¹⁷⁰	3,03	70	100	0			
70	Yb ¹⁷¹	14,31	70	101	1/2	+0,45		
70	Yb ¹⁷²	21,82	70	102	0			
70	Yb ¹⁷³	16,13	70	103	5/2	-0,66	+4,0	
70	Yb ¹⁷⁴	31,84	70	104	0			
70	Yb ¹⁷⁶	12,73	70	106	0			
71	Lu ¹⁷⁵	97,40	71	104	7/2	+2,9	+6,5	
71	Lu ¹⁷⁶	2,60	71	105	7	+4,2	+8	
72	Hf ¹⁷⁶	5,15	72	104	0			
72	Hf ¹⁷⁷	18,39	72	105	3/2?			
72	Hf ¹⁷⁸	27,08	72	106	0			
72	Hf ¹⁷⁹	13,78	72	107	3/2(?)			
72	Hf ¹⁸⁰	35,44	72	108	0			
73	Ta ¹⁸¹	100	73	108	7/2	+2,1	+6,0	
74	W ¹⁸²	26,4	74	108	0			
74	W ¹⁸³	14,4	74	109	1/2	+0,087		
74	W ¹⁸⁴	30,6	74	110	0			
74	W ¹⁸⁶	28,4	74	112	0			
75	Re ¹⁸⁵	37,07	75	110	5/2	+3,1438	+2,9	$\frac{Q_{185}}{Q_{187}} = 1,06$
75	Re ¹⁸⁷ *	62,93	75	112	5/2	+3,1760	+2,7	
76	Os ¹⁸⁶	1,59	76	110	0			
76	Os ¹⁸⁷	1,64	76	111	?			
76	Os ¹⁸⁸	13,3	76	112	0			
76	Os ¹⁸⁹	16,1	76	113	3/2	+0,65066	+2,0	
76	Os ¹⁹⁰	26,4	76	114	0			
76	Os ¹⁹²	41,0	76	116	0			
77	Ir ¹⁹¹	38,5	77	114	3/2	+0,17	+1,5	
77	Ir ¹⁹³	61,5	77	116	3/2	+0,17	+1,5	
78	Pt ¹⁹⁴	32,8	78	116	0			
78	Pt ¹⁹⁵	33,7	78	117	1/2	+0,60036		
78	Pt ¹⁹⁶	25,4	78	118	0			
78	Pt ¹⁹⁸	7,23	78	120	0			
79	Au ¹⁹⁷	100	79	118	3/2	+0,14	+0,6	
80	Hg ¹⁹⁸	10,02	80	118	0			
80	Hg ¹⁹⁹	16,84	80	119	1/2	+0,49930		

Z	Элемент	Распространенность, %	Число протонов	Число нейтронов	Спиновый момент, I	Отношение магнитного момента к ядерному магнетону, $\mu/\mu_{яд}$	Квадратный момент, $Q \cdot 10^{24} \text{ см}^2$	Примечания
80	Hg ²⁰⁰	23,13	80	120	0			
80	Hg ²⁰¹	13,22	80	121	$3/2$	-0,607	+0,5	
80	Hg ²⁰²	29,80	80	122	0			
80	Hg ²⁰⁴	6,85	80	124	0			
81	Tl ²⁰³	29,50	81	122	$1/2$	+1,5960		
81	Tl ²⁰⁵	70,50	81	124	$1/2$	+1,6116		
82	Pb ²⁰⁴	1,48	82	122	0			
82	Pb ²⁰⁶	23,6	82	124	0			
82	Pb ²⁰⁷	22,6	82	125	$1/2$	+0,58367		
82	Pb ²⁰⁸	52,3	82	126	0			
83	Bi ²⁰⁹	100	83	126	$9/2$	+4,0368	-0,4	
84	Po *							
85	At							
86	Rn *							
87	Fr *							
88	Ra *							
89	Ac ²²⁷ *		89	138	$3/2$			
90	Th ²³² *	100	90	142	0			
91	Pa ²³¹ *		91	140	$3/2$			
92	U ²³³ *	—	92	141	$5/2$			
92	U ²³⁵ *	0,71	92	143	$7/2$			
92	U ²³⁸ *	99,28	92	146	0			
93	Np ²³⁷ *	—	93	144	$5/2$	$\approx 2,5$		
93	Np ²³⁹ *	—	93	146	$1/2$			
94	Pu ²³⁹ *	—	94	145	$1/2$	$\approx 0,4$		
94	Pu ²⁴¹ *	—	94	147	$5/2$	$\approx +1,4$		
95	Am ²⁴¹ *	—	95	146	$5/2$			
95	Am ²⁴³ *	—	95	148	$5/2$			

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизация** 181
Адиабатическая инвариантность 214
Актиниды 237, 303
Атомная система едннц 22
- Вероятность перехода** 393, 403, 420
 — — экспериментальное определение 397, 400
 — состояния 89, 93, 103, 111
Вероятности плотность 93
 — ток 116
Вибратор классический 390
Возбуждене атома при столкновениях с атомами 454
 — — — — — ионами 454
 — — — — — электронами 16, 433
 — — ударами второго рода 459
 — двух электронов 171
 — ионных линий 442
 — линии термическое 428
 — прямое 429
 — ступенчатое 429, 442
Возмущенне в сериях 216
 — сверхтонких подуровней 549
Волна де Бройля 87
Волновое число 9, 467
Время жизни 394, 425, 477
 — затухания 391
Вырождение 33, 101
- Гиромагнитное отношение** 58, 335
 — — аномальное 335, 576
Гомологичные элементы 225, 238
- Дисперсия аномальная** 57, 400
Дублеты иррегулярные 319
 — регулярные 141, 319
 — спектральные 48, 57, 59, 136
 — щелочных металлов 59, 63, 136
 — экранирования 319
- Закон Мозеля** 27, 51, 56, 232, 310, 318
 — Престона 334
 — Рунге 334
Запрещенные линии 53, 230, 244, 253, 437
Заряд эффективный 49, 310
Зарядовое число 18
Зеемана эффект 41, 331
 — — в сильных полях 353
 — — в слабых полях 334
 — — средних полях 360, 365
 — — квадратичный 359
 — — на квадрупольных линиях 351
 — — простой 331
 — — сложный (аномальный) 334
- Зеемана эффект на линиях с различными типами связи** 374
 — — — — — сверхтонкой структурой 533
- Излучатель Больцмана** 428
 — Планка 428
Излучение вынужденное (индуцированное) 394
 — дипольное 390, 419
 — каскадное 433, 445
 — квадрупольное 427
 — магнитно-дипольное 427
 — резонансное 17, 27, 166, 436
 — спектральных линий 14, 390, 418
 — спонтанное 394
Излучения мощность 390
Изоэлектронный ряд 27, 51, 55, 310
Интенсивность линий 406, 411, 433
 — — водорода 425
 — — запрещенных 437
 — — измеряемая 413
 — — интегральная 415
 — — интеркомбинационных 74, 405
 — — поглощения 392, 396, 516
 — компонент при эффекте Зеемана 346, 370
 — — — — Штарка 380
 — — — — — сверхтонких 523
 — по квантовой механике 418
 — резонансного излучения 436
Интеркомбинационные линии 74
Ионизация атома 17, 28, 55
 — — при эффекте Штарка 383
- Квадрупольная линия** 351, 427
Квантовая механика 87, 98, 147
 — теория столкновений 466
Квантование пространственное 35
 — энергии 21, 91
Квантовое число 21
 — — азимутальное 31
 — — главное 32, 100
 — — магнитное 36
 — — побочное 101
 — — радиальное 31
 — — эффективное 45, 48, 49, 79
Квантовые числа L, S, J 65, 181
 — условия Бора 21
 — — Зоммерфельда 29
Квантовый дефект 133, 135
 — обмен 159
Контур дисперсионный 491
 — доплеровский 482
 — естественный 478

- Контур ионной линии 487
 — линии поглощения 514
 — смешанный 485
 Кривая роста 399
 Крыло линии 500
 Ланде множитель 336, 340, 349, 350
 Лантаниды 288
 Лармора теорема 39
 Магнетон Бора 37
 — ядерный 541
 Масса приведенная 25, 103
 Математическое ожидание 111
 Матрица 92
 Метод вариационный 198
 — крюков 401
 — операторный 108
 — радиочастотный 566, 573
 — самосогласованного поля 201
 Методы расчета приближенные Слетера 196
 — — — Томаса—Ферми 208, 228
 — — — Фока 201
 — — — Хартри 201
 Момент атома полный 61, 65, 122
 — атомной оболочки 65
 — дипольный 419
 — магнитный атома 116
 — — нейтрона 577
 — — протона 542, 568
 — — электрона 59, 60, 65
 — — ядра 541
 — орбитальный 21, 60, 65, 116, 122
 — спиновый электрона 59, 122
 — — ядра 521, 570
 — квадрупольный 551
 Мультиплет спектральный 57, 67, 84, 174, 184, 188, 313
 Мультиплета центр тяжести 190
 Мультиплетность термов 66, 182, 188
 Направление преимущественное 35
 Небуля линии 244
 Нормировка решения 92
 Оболочка двухквантовая 52, 229
 — достраиваемая 263, 288
 — замкнутая 53, 229, 230, 253
 — одноквантовая 52, 229
 — трехквантовая 53, 231
 Объемный эффект ядер 564
 Одиночки 69, 158
 Оператор квадрата момента количества движения 111, 114, 122
 — количества движения 110
 — собственного момента электрона 120
 — составляющих момента количества движения 111, 113
 — энергии 111
 Орбита круговая 19
 — непроницающая 46
 — проникающая 47
 — эллиптическая 29
 Ортогелий 69
 Ортогональности условие 92
 Остов атомный 46
 Парагелий 69
 Пашена — Бака эффект 353, 366
 — — — частичный 365, 367
 Переход индуцированный 394, 417
 — спонтанный 394
 Переходы каскадные 429, 445
 Периодическая система Менделеева 50, 226
 Поверхность узловая 93, 106
 Поглощение полное 399, 516
 — спектральных линий 15, 392, 516
 — — отрицательное 417
 Поглощения коэффициент 391
 Полиномы Лагерра 101
 — Лежандра, присоединенные 100
 Поляризация атомного остова 46, 132
 — линий 41, 362, 378, 454
 Постоянная расщепления 164, 189
 — тонкой структуры 124
 Потенциал возбуждения 17, 259
 — ионизационный 17, 28, 55, 166, 259
 — критический 439, 444
 — резонансный 27
 Правила отбора 15, 66, 175
 — — для квантовых чисел L, S, J 66, 161, 183
 — — — эффекта Зеемана 41, 332, 337, 354
 — — — — Штарка 378
 — — — , нарушения в магнитном поле 368
 — — — — электрическом поле 385
 Правило Доргело — Бюргера 410
 — Гунда 174
 — интенсивностей 64, 411
 — — для сверхтонких компонент 523
 — интервалов 66, 164, 189
 — Лапорте 176
 — сумм 190
 — — для множителя Ланде g 362
 — — Томаса—Куна 423
 — частот Бора 15
 Предел серии 9, 12
 — смещенных термов 178
 Прецессия момента количества движения 163, 213, 335, 348
 — орбиты 34, 39
 Приближение Борна 469
 Принцип комбинаций 13
 — неопределенности (Гейзенберга) 97
 — Паули 154, 172, 225
 — соответствия 43
 — суперпозиции 94
 Проекция момента количества движения 36, 60
 Радиус водородной орбиты 21
 — Вейскопфа 494
 Регулярное решение 91
 Редкие земли 233, 288
 Решение антисимметричное 156, 158
 — симметричное 156, 158
 Реабсорбция света 412
 Самопоглощение света 398, 412
 Сверхтонкая структура линий 521
 — —, влияние изотопии 528

- Сверхтонкая структура, влияние квадрупольного момента ядра 551
 Свечение резонансное 17
 Свойства атомных ядер 578
 Связь [L, S] 65, 212
 — [j, j] 212, 255
 — аномальная 212
 — нормальная 65, 212
 Сдвиг линий ионных 25, 486
 — спектральных линий 498, 505, 513
 — — — изотопический 26, 558
 — уровней изотопический 557
 — — — лэмбовский 130, 575
 — — — специфический 560
 Серия Бальмера 9, 10, 23
 — Бергмана 13
 — главная 12, 63, 70
 — диффузная 12
 — дублетная 63
 — Лаймана 23
 — одиночная 69
 — Пашена 24
 — побочная 12, 63, 70
 — резкая 12
 — спектральная 9, 11
 — триpletная 70
 Сечение атома эффективное 431, 444, 467
 — — при ударах второго рода 460
 Сила осциллятора 391, 401, 404, 420
 — — экспериментальное определене 397, 400
 Собственные значения оператора 109
 — — параметра 91
 — — функции 91
 Состояние вырожденное 33, 101
 — метастабильное 72
 Спектр азота 247
 — актиния 303
 — алюминия 240
 — аргона 256, 262
 — бария 166
 — бериллия 167, 169
 — бора 238
 — брома 252
 — ванадия 274
 — висмута 247
 — водорода 9, 23, 126
 — вольфрама 276
 — гадолиния 296, 302
 — галлия 240
 — гафния 271
 — гелия 72, 160, 162
 — — ионизованного 24, 130
 — германия 245
 — гольмия 295
 — дейтерия 26, 126
 — диспрозия 296
 — европия 296, 299
 — железа 80, 282
 — золота 280
 — индия 240
 — нода 252
 — иттербия 293
 — иттрия 266
 — кадмия 167, 169
 — калия 134, 313, 233
 Спектр кальция 168, 176, 180, 313
 — кислорода 248
 — кобальта 286
 — кремния 243
 — криптона 256
 — ксенона 256, 261, 326
 — лантана 266, 292
 — лития 16, 48, 134
 — лютеция 292
 — магния 167, 169, 175, 177
 — марганца 278
 — меди 280
 — молибдена 276
 — натрия 62, 64, 134
 — неодима 295
 — неона 254, 259
 — никеля 287
 — олова 243
 — платины 288
 — плутония 309
 — празеодима 295
 — ртуты 73, 167, 169
 — рубидия 134, 141, 237
 — самария 296
 — свинца 76, 243
 — серебра 280
 — серы 248
 — скандия 267, 313
 — стронция 166
 — сурьмы 247
 — таллия 241
 — тантала 276
 — теллура 248
 — тербия 299
 — титана 268, 313
 — тория 303
 — трития 26
 — тулия 295
 — углерода 244
 — урана 307
 — фосфора 247
 — фтора 252
 — хлора 252
 — хрома 277
 — цезия 138, 141, 237
 — церия 249
 — цинка 167, 169
 — циркония 268
 — эрбия 295
 Спектров анализ 79
 — — по эффекту Зеемана 369
 Спектры актинидов 303
 — атомов с двумя валентными электронами 68, 160, 169
 — — — достраивающейся d-оболочкой 263, 314
 — — — f-оболочкой 288, 304
 — — — замкнутой оболочкой 253
 — — — одним валентным электроном 45, 60
 — Бейтлера 324
 — галогенов 252
 — инертных газов 253
 — ионов, сходных с алюминием 242
 — — — бором 238, 242
 — — — водородом 24, 27

- Спектры ионов, сходных с гелием 165
 — — — — калием 232
 — — — — кальцием 232
 — — — — кислородом 252
 — — — — криптоном 262
 — — — — литием 51, 134
 — — — — натрием 52, 134
 — — — — рубидием 237
 — — — — фтором 252
 — — — — цезием 237
 — поглощения оптические 322
 — — рентгеновы 322
 — промежуточные между рентгеновыми и оптическими 324
 — редких земель 290
 — рентгеновы 56, 315
 — сложных атомов 79
 — трансурановых элементов 309
 — триплетные 70
 — элементов группы железа 281
 — — — урана 303
 — — с одним и двумя р-электронами 237
 — — — тремя и большим числом р-электронов 247
 — щелочноземельных металлов 166
 — щелочных металлов 44, 54, 62, 131
 Спин электрона 58, 157
 — ядерный 521, 541
 Спин-орбитальное взаимодействие 124, 163, 189
 Статистика Бозе—Эйнштейна 580
 — Больцмана 395
 — Ферми—Дирака 580
 Статистический вес 395
 Столкновения неупругие 431, 444, 454, 466
 — упругие 431
 Схема векторная для двух электронов 68, 163
 — — — одного электрона 60, 123
 — — — общая 65, 181
 — Рессель — Саундерса 65
 Температура электронная 432
 Терм спектральный 11, 14, 74
 Термы дублетные 62, 136
 — квартетные и т. д. 182, 184
 — нечетные 161
 — одиночные 69, 158
 — отрицательные 178
 — рентгеновы 316
 — смещенные 178
 — триплетные 69, 158
 — четные 161
 Теория Бора 18, 57
 — Зоммерфельда 34
 — расширения линий квантовая 501
 — — — Лоренца 489
 — — — стационарная 503
 — — — статистическая 489, 495
 — — — ударная 489
 — — — Хольцмарка 495
 Тонкая структура линий водорода 35, 126
 — — — ионизованного гелия 126
 Точки узловые 104
 Удары первого рода 429, 444, 454
 — второго рода 73, 429, 459
 Уравнение Шредингера 90, 98
 — — временное 94
 — — для многих тел 147
 Уровень рентгеновский 316
 — энергетический 15
 Уровней нормальный порядок 136
 — расщепление в магнитном поле 40, 331, 334
 — — — электрическом поле 375, 383
 — — — мультиплетное 183, 188
 — — — сверхтонкое 521
 — — — тонкое 123
 Уровни обращенные 136, 193
 Флагообразная структура линий 527
 Флуоресценция 17
 — сенсibilизированная 459
 Формула Бальмера 9, 23
 — Дирака 124
 — Ланде 143
 — Саха 428
 — Фойгта для контура линии 485
 Фотоионизация 29
 Функция амплитудная 89
 — возбуждения 438, 444
 — — оптическая 438
 — волновая 88, 95
 — нормированная 92
 — радиальная 99, 104
 — Слетера 196
 Функции ортогональные 92
 — угловые 99, 105
 Ширина линии 392, 476, 506
 — — доплеровская 481
 — — естественная 476
 — — связи 505
 — спектральных дублетов 139, 143
 — — мультиплетов 189
 Штарка эффект 375
 — — в слабом поле 381
 — — квадратичный 380, 383, 387
 — — линейный 377
 — — на линиях водорода 375, 379
 — — — — неводородных атомов 383
 Штерна—Герлаха опыт 37
 Экранирования величина 51, 136, 310
 Электрон валентный 44, 49
 Электроны эквивалентные 171, 184, 290
 Энергия атома водорода 19, 32, 100, 123
 — — гелия 152, 158, 161
 — — круговой орбиты 19
 — — обменная 157
 — — стационарного состояния 21, 33
 — — эллиптической орбиты 33
 Эйнштейна коэффициенты 394
 Юленбека—Гаудсмита гипотеза 59
 Ядро атомное 578

**Замеченные опечатки в книге С. Э. Фриша
„Оптические спектры атомов“**

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
144	Заголовок табл. 35	Значения ΔP_J	Значения $\Delta^2 P_J$
179	Табл. 46, головка 4-й колонки	$3p \ ^2S - 3p \ ^2P$	$3s \ ^2\dot{S} - 3p \ ^2P$
263	5 сн.	от 2 до 10	от 1 до 10
312	Подпись к рис. 168	Be III	B III
355	20 св.	три	четыре
379	16 св.	Престона	Рунге
446	Табл. 100, 2-я колонка, 4-я строка св.	$6 \ ^3P_1 - 7 \ ^1S_0$	$6 \ ^1P_1 - 7 \ ^1S_0$
516	1 сн.	$\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{2} \Delta\nu$	ν , лежащих в интер- вале $\nu_0 \pm \frac{1}{2} \Delta\nu$,