



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ

| Группа \<br>Период | I                          |   |   | II |   |   | III |   |   | IV |  |   |
|--------------------|----------------------------|---|---|----|---|---|-----|---|---|----|--|---|
|                    | 0                          | a   | b | c  | a   | b | c   | a   | b | c  | a  | b |
| 0                  | 0 n<br>Нейтрон<br>1,00870  | 1 H<br>Водород<br>1,0080  |   |    |   |   |     |   |   |    |  |   |
| 1                  | 2 He<br>Гелий<br>4,003     | 3 Li<br>Литий<br>6,940  |   |    | 4 Be<br>Бериллий<br>9,013   |   |     | 5 B<br>Бор<br>10,82   |   |    | 6 C<br>Углерод<br>12,010                                   |   |
| 2                  | 10 Ne<br>Неон<br>20,183    | 11 Na<br>Натрий<br>22,997   |   |    | 12 Mg<br>Магний<br>24,32  |   |     | 13 Al<br>Алюминий<br>26,97  |   |    | 14 Si<br>Кремний<br>28,06                                  |   |
| 3                  | 18 Ar ←<br>Аргон<br>39,944 | 19 K<br>Калий<br>39,096<br><br>29 Cu<br>Медь<br>63,54   |   |    | 20 Ca<br>Кальций<br>40,08<br><br>30 Zn<br>Цинк<br>65,38   |   |     | 21 Sc<br>Скандий<br>45,10<br><br>31 Ga<br>Галлий<br>69,72   |   |    | 22 Ti<br>Титан<br>47,90<br><br>32 Ge<br>Германий<br>72,60  |   |
| 4                  | 36 Kr<br>Криптон<br>83,7   | 37 Rb<br>Рубидий<br>85,48<br><br>47 Ag<br>Серебро<br>107,880  |   |    | 38 Sr<br>Стронций<br>87,63<br><br>48 Cd<br>Кадмий<br>112,41   |   |     | 39 Y<br>Иттрий<br>88,92<br><br>49 In<br>Индий<br>114,76   |   |    | 40 Zr<br>Цирконий<br>91,22<br><br>50 Sn<br>Олово<br>118,70 |   |
| 5                  | 54 Xe<br>Ксенон<br>131,3   | 55 Cs<br>Цезий<br>132,91<br><br>62 Sm<br>Самарий<br>150,43<br><br>69 Tm<br>Тулий<br>169,4<br><br>79 Au<br>Золото<br>197,2 |   |    | 56 Ba<br>Барий<br>137,6<br><br>63 Eu<br>Европий<br>152,0<br><br>70 Yb<br>Иттербий<br>173,04<br><br>80 Hg<br>Ртуть<br>200,61 |   |     | 57 La<br>Лантан<br>138,92<br><br>64 Gd<br>Гадолиний<br>156,9<br><br>71 Lu<br>Лютеций<br>174,99<br><br>81 Tl<br>Таллий<br>204,39 |   |    | 72 Hf<br>Гафний<br>178,6<br><br>82 Pb<br>Свинец<br>207,21  |   |
| 6                  | 86 Rn<br>Радон<br>222      | 87 Fr<br>Франций<br>223<br><br>94 Pu<br>Плутоний<br>239   |   |    | 88 Ra<br>Радий<br>226,05<br><br>95 Am<br>Америций<br>241  |   |     | 89 Ac<br>Актиний<br>227<br><br>96 Cm<br>Кюрий<br>242  |   |    |  |   |

Лантаниды, как и актиниды, даны по Шенку [Zs. angew. Chem. 63, 141 (1951)].  
Значения атомных весов взяты из журнала Amer. Chem. Soc. 72, 1431 (1950).



**СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ**

|                             | V                                      |   |   | VI                          |   |   | VII                        |   |   | VIII   |  |  |
|-----------------------------|--|---|---|-----------------------------|---|---|----------------------------|---|---|--|--|--|
| с                           | а                                      | б | с | а                           | б | с | а                          | б | с |  |  |  |
|                             |  |   |   |                             |   |   |                            |   |   |  |  |  |
|                             | 7 N<br>Азот<br>14,008                  |   |   | 8 O<br>Кислород<br>16,000   |   |   | 9 F<br>Фтор<br>19,00       |   |   |  |  |  |
|                             | 15 P<br>Фосфор<br>30,98                |   |   | 16 S<br>Сера<br>32,066      |   |   | 17 Cl<br>Хлор<br>35,457    |   |   |  |  |  |
|                             | 23 V<br>Ванадий<br>50,95               |   |   | 24 Cr<br>Хром<br>52,01      |   |   | 25 Mn<br>Марганец<br>54,93 |   |   | 26 Fe<br>Железо<br>55,85                                 |  |  |
|                             | 33 As<br>Мышьак<br>74,91               |   |   | 34 Se<br>Селен<br>78,96     |   |   | 35 Br<br>Бром<br>79,916    |   |   | 27 Co ↔ 28 Ni<br>Кобальт      Никель<br>58,94      58,69 |  |  |
|                             | 41 Nb Ниобий<br>(также Колумбий) 92,91 |   |   | 42 Mo<br>Молибден<br>95,95  |   |   | 43 Tc<br>Технеций<br>99    |   |   | 44 Ru<br>Рутений<br>101,7                                |  |  |
|                             | 51 Sb<br>Сурьма<br>121,76              |   |   | 52 Te<br>Теллур<br>127,61   |   |   | 53 I<br>Иод<br>126,92      |   |   | 45 Rh<br>Родий<br>102,91                                 |  |  |
|                             | 59 Pr<br>Празеодим<br>140,92           |   |   | 60 Nd<br>Неодим<br>144,27   |   |   | 61 Pm<br>Прометий<br>147   |   |   | 46 Pd<br>Палладий<br>106,7                               |  |  |
| 58 Ce<br>Церий<br>140,13    | 66 Dy<br>Диспрозий<br>162,46           |   |   | 67 Ho<br>Гольмий<br>164,940 |   |   | 68 Er<br>Эрбий<br>167,2    |   |   |  |  |  |
| 65 Tb<br>Тербий<br>159,2    | 73 Ta<br>Тантал<br>180,88              |   |   | 74 W<br>Вольфрам<br>183,92  |   |   | 75 Re<br>Рений<br>186,31   |   |   | 76 Os<br>Осмий<br>190,2                                  |  |  |
|                             | 83 Bi<br>Висмут<br>209,00              |   |   | 84 Po<br>Полоний<br>210     |   |   | 85 At<br>Астатин<br>210    |   |   | 77 Ir<br>Иридий<br>193,1                                 |  |  |
|                             | 83 Bi<br>Висмут<br>209,00              |   |   | 84 Po<br>Полоний<br>210     |   |   | 85 At<br>Астатин<br>210    |   |   | 78 Pt<br>Платина<br>195,23                               |  |  |
| 90 Th<br>Торий<br>232,12    | ←→91 Pa<br>Протактиний 231             |   |   | 92 U<br>Уран<br>238,07      |   |   | ←→93 Np<br>Нептуний<br>237 |   |   |  |  |  |
| 97 Bk<br>Берклий<br>243 (?) | 98 Cf<br>Калифорний ?                  |   |   |                             |   |   |                            |   |   |  |  |  |

# ATOMBAU UND SPEKTRALLINIEN

von  
ARNOLD SOMMERFELD

I BAND

FRIEDR. VIEWEG & SOHN  
BRAUNSCHWEIG 1951

А. ЗОММЕРФЕЛЬД

# СТРОЕНИЕ АТОМА И СПЕКТРЫ

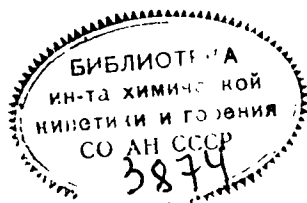
ТОМ I

Перевод с немецкого

К. П. ГУРОВА

Под редакцией

проф. Н. Б. БОРОВСКОГО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1956

#### АННОТАЦИЯ

**Классическая монография по квантовой механике, завершающая серию монографий, суммирующих большой этап развития этой весьма важной области физики. Автор является одним из создателей квантовой механики. Ему принадлежат решения многих её задач.**

**В первом томе рассматривается теория атома. Рассчитана на студентов, аспирантов и научных работников.**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Предисловие редактора перевода . . . . .  | 10  |
| Глава I. Предварительные сведения . . . . .   | 11  |
| § 1. Обзор развития электродинамики . . . . .   | 11  |
| § 2. Атомизм электричества; нон и электрон . . . . .  | 12  |
| § 3. Катодные и каналовые лучи . . . . .  | 17  |
| § 4. $\alpha$ - и $\beta$ -лучи . . . . .   | 22  |
| § 5. Рентгеновские и $\gamma$ -лучи . . . . .   | 27  |
| § 6. Фотоэлектрический эффект. Предварительные сведения из квантовой теории . . . . .   | 37  |
| § 7. Волновая и квантовая теории. Эффект Комптона . . . . .   | 44  |
| § 8. Радиоактивность . . . . .  | 51  |
| Глава II. Спектр водорода . . . . .   | 59  |
| § 1. Заряд ядра и атомный номер; атом как планетарная система . . . . .   | 59  |
| § 2. Эмпирические сведения о спектрах водорода, комбинационный принцип . . . . .  | 65  |
| § 3. Введение в квантовую теорию. Осциллятор и ротатор . . . . .  | 72  |
| § 4. Боровская теория серии Бальмера . . . . .  | 79  |
| § 5. Учёт движения ядра . . . . .   | 85  |
| § 6. Введение в механику Гамильтона . . . . .   | 90  |
| § 7. Эллиптические орбиты для атома водорода . . . . .  | 102 |
| § 8. Пространственное квантование кеплеровских орбит. Теория магнетона . . . . .  | 111 |
| Глава III. Естественная система элементов . . . . .   | 120 |
| § 1. Малые и большие периоды; атомный вес и порядковый номер . . . . .  | 120 |
| § 2. Радиоактивные превращения и теория изотопов . . . . .  | 124 |
| § 3. Периферийные и центральные свойства атома. Химическая систематика. Конфигурация благородных газов . . . . .  | 131 |
| § 4. Введение в теорию периодической системы; принцип Паули . . . . .   | 136 |
| § 5. Построение элементов в периодической системе . . . . .   | 141 |
| § 6. Некоторые сведения из ядерной физики . . . . .   | 149 |
| Глава IV. Рентгеновские спектры . . . . .   | 158 |
| § 1. Открытие Лауэ . . . . .  | 158 |
| § 2. Методы измерений длин волн . . . . .   | 166 |
| § 3. Общий обзор $K$ -, $L$ - и $M$ -серий и соответствующих границ возбуждения . . . . .   | 177 |
| § 4. $K$ -серия. Следствия для периодической системы элементов . . . . .  | 183 |
| § 5. $L$ -серия. Дублетные соотношения . . . . .  | 190 |
| § 6. Граница возбуждения и край поглощения. Закономерности в поведении коэффициента поглощения . . . . .  | 202 |
| § 7. Общая систематика рентгеновских спектров; таблица термов. Правила отбора; рентгеновские искровые спектры; связь с периодической системой . . . . . | 211 |
| Глава V. Теория тонкой структуры . . . . .  | 224 |
| § 1. Релятивистское рассмотрение кеплеровского движения . . . . .   | 224 |
| § 2. Общие следствия. Расщепление и релятивистская поправка . . . . .   | 230 |
| § 3. Сравнение с опытом . . . . .   | 234 |

|   |  |            |
|---|--|------------|
| § 4.  | Релятивистский дублет в рентгеновской области . . . . .  | 243        |
| § 5.  | Экранирующие, или иррегулярные, дублеты . . . . .  | 249        |
| § 6.  | Спектроскопические универсальные единицы измерения; спектроскопическое подтверждение теории относительности . . . . .  | 253        |
| <b>Глава VI. Поляризация и интенсивность спектральных линий . . . . .</b> |  | <b>259</b> |
| § 1.  | Принцип соответствия Бора в случае атома водорода . . . . .  | 259        |
| § 2.  | Орбиты водородного электрона при эффекте Штарка . . . . .  | 265        |
| § 3.  | Расщепление бальмеровских линий при эффекте Штарка . . . . .   | 275        |
| § 4.  | Нормальный эффект Зеемана . . . . .  | 283        |
| § 5.  | Аномальный эффект Зеемана . . . . .  | 290        |
| § 6.  | Адиабатическая гипотеза . . . . .  | 299        |
| <b>Глава VII. Общие закономерности серий . . . . .</b>                    |  | <b>309</b> |
| § 1.  | Эмпирический материал, касающийся <del>схемы серий</del> . . . . .   | 309        |
| § 2.  | Представление серий математическими формулами. Принцип отбора для азимутального квантового числа . . . . .   | 316        |
| § 3.  | Изучение схемы серий методом электронных ударов . . . . .  | 325        |
| § 4.  | Квантовая теория серийной формулы. <del>Проникающие и непроникающие орбиты</del> . . . . .   | 338        |
| § 5.  | Применение представления термов рентгеновских спектров . . . . .   | 345        |
| § 6.  | Величины термов; взаимосвязь с периодической системой . . . . .  | 347        |
| § 7.  | Серийные системы с различными границами, с различным строением атомного остова . . . . .   | 351        |
| § 8.  | Искровые спектры различного порядка. «Оголённый» атом я присутствующие ему закономерности . . . . .  | 355        |
| <b>Глава VIII. Сложная структура серий термов . . . . .</b>               |  | <b>365</b> |
| § 1.  | Внутренние квантовые числа; теория мультиплетов . . . . .  | 365        |
| § 3.  | Чередование чётных и нечётных термов в периодической системе . . . . .   | 375        |
| § 4.  | Связь Расселла — Саундерса. Система термов для заданной конфигурации при двух внешних электронах . . . . .   | 384        |
| § 4.  | Многоэлектронные конфигурации. Группа железа и группа редких земель. Спектры благородных металлов в сравнении со спектрами щелочных элементов. Спектр железа . . . . . | 395        |
| § 5.  | Другие связи . . . . .   | 409        |
| § 6.  | Аномальный эффект Зеемана мультиплетов . . . . .   | 414        |
| § 7.  | Эффект Пашена — Бака . . . . .   | 427        |
| § 8.  | К теории магнетона . . . . .   | 442        |
| § 9.  | Интенсивность спектральных линий . . . . .   | 456        |
| § 10.   | Расщепления мультиплетных термов. Сверхтонкая структура . . . . .  | 471        |
| <b>Глава IX. Полосатые спектры . . . . .</b>                              |  | <b>485</b> |
| § 1.  | Исторические сведения. Единство в представлениях десандровского и бальмеровского термов . . . . .  | 485        |
| § 2.  | Инфракрасные полосы поглощения. Вращательные и вращательно-колебательные спектры . . . . .   | 488        |
| § 3.  | Полосы в видимой области спектра. Истолкование кантов . . . . .  | 496        |
| § 4.  | Правило для кантов полос и системы полос . . . . .   | 501        |
| § 5.  | Многолинейчатые спектры . . . . .  | 505        |
| § 6.  | Прецессионное движение молекул . . . . .   | 510        |
| § 7.  | Мультиплетная структура полосатых спектров . . . . .   | 513        |
| <b>Математические дополнения . . . . .</b>                                |  | <b>520</b> |
| 1.  | Рассеяние связанным электроном . . . . .   | 520        |
| 2.  | Доказательство инвариантности уравнений Гамильтона относительно преобразований в любую систему координат. Касательные преобразования . . . . .                         | 523        |
| 3.  | Относительно соотношения между кинетической и потенциальной энергиями в кудоновском поле . . . . .   | 528        |
| 4.  | Оценка отдельных интегралов по комплексному контуру . . . . .  | 529        |

---

|   |            |
|---|------------|
| 5. Дальнейшие подробности, касающиеся механики Гамильтона, угловых координат, теории возмущений, сил, не имеющих потенциала . . . . . | 534        |
| 6. Теория Гамильтона в релятивистской механике . . . . .  | 541        |
| 7. Принцип соответствия Бора . . . . .  | 544        |
| 8. Сохранение момента количества движения при излучении . . . . .   | 556        |
| 9. Эффект Штарка второго порядка . . . . .  | 567        |
| 10. Адиабатическая инвариантность фазового интеграла . . . . .  | 569        |
| 11. Относительно спектров водородоподобных атомов. Замечания об атомном дополнительном поле при непроникающих орбитах . . . . .       | 571        |
| 12. Расщепление мультиплетных термов . . . . .  | 573        |
| 13. Квантование ангармонического осциллятора при наличии одновременного вращения . . . . .  | 583        |
| <b>Алфавитный указатель . . . . .</b>   | <b>587</b> |

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Книга А. Зоммерфельда «Строение атома и спектры» выходит в переводе на русский язык второй раз. Первый раз этот перевод, выполненный со второго немецкого издания, вышел в 1927 г.; второй раз перевод с немецкого издания, значительно расширенного и переработанного, выходит почти через 30 лет.

За эти годы в развитии теоретической и экспериментальной физики произошли огромные сдвиги, созданы совершенно новые разделы физики атома и атомного ядра. Эти достижения отражены в большом числе монографий и учебников, вышедших у нас в Советском Союзе и за рубежом. Поэтому если первое издание перевода книги А. Зоммерфельда сыграло большую роль как одна из первых книг по новейшим вопросам строения атомов и спектров, то настоящий перевод с издания 1952 г. представляет большой интерес как подробное учебное пособие для широкого круга читателей: студентов младших курсов вузов, преподавателей вузов и средних школ.

Значение книги А. Зоммерфельда определяется тем, что, во-первых, она написана одним из крупнейших современных физиков-теоретиков, которому принадлежит разработка ряда разделов теории строения атома и спектров, тонкой структуры спектров, релятивистской теории характеристических рентгеновских спектров, квантовой теории непрерывного спектра и т. д., и, во-вторых, тем, что в ней даны подробные выводы основных закономерностей строения атомов и спектров в рамках классической и боровской квантовой механики. Выводы даны настолько подробно (с включением необходимых методов решения в математические приложения), что, пользуясь книгой, не приходится прибегать к специальным руководствам других авторов. Наконец, в книге удачно сочетаются достаточно строгие математические доказательства с ясной физической интерпретацией с единой точки зрения сложных явлений микромира атома. Кроме того, в книге собран богатый фактический материал по истории развития атомной физики.

Книга не свободна от некоторых недостатков. Как и большинство зарубежных авторов, А. Зоммерфельд почти совершенно не освещает результатов работ русских и советских ученых (Д. И. Менделеева, Н. А. Умова, А. Г. Столетова, П. Н. Лебедева, Д. С. Рождественского, В. П. Линника и др.).

Недостаточно полно освещены новейшие опытные результаты по тонкой и сверхтонкой структуре спектров атомов и др. Вместе с тем для пояснения рассматриваемых теоретических выводов приводимый экспериментальный материал в подавляющем большинстве случаев достаточен. Поэтому в настоящем переводе при редактировании мы ограничились лишь небольшим числом примечаний.

---



## Г Л А В А I

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

#### § 1. ОБЗОР РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ

В первой половине XIX века электродинамика представляла собой ряд различных элементарных законов. Копируя ньютоновские законы тяготения, они утверждали наличие непосредственного дальнего действия, которое с места нахождения одного электрического заряда, или магнита, «перепрыгивая» через всё промежуточное пространство, действует на место нахождения другого электрического заряда или магнита.

Во второй половине XIX века возникло представление, согласно которому электромагнитное поле при своём непрерывном расширении распространяется от точки к точке в пространстве и во времени; это была «*полевая теория*», противоположная «*теории дальнего действия*». Эта теория была заложена трудами Фарадея, разработана Максвеллом и увенчана Герцем. Согласно этим представлениям электромагнитное поле постепенно распространяется в пространстве и во времени. Уравнения Максвелла показывают, как векторы электрического и магнитного полей устанавливаются перпендикулярно друг к другу, как в каждом месте поля вследствие изменения магнитной напряжённости возникает электрическая напряжённость, как электрический ток создаёт вокруг себя магнитное поле. Промежуточная среда, в том числе и непроводящая, обладает определённой «пропускной способностью» (проницаемостью) и восприимчивостью (диэлектрическая способность как относительно магнитных, так и электрических силовых линий); соответственно этому в каждом месте пространства свойства среды в этом месте влияют на характер дальнейшего распространения электромагнитного поля.

Это воззрение отпраздновало свой полный триумф, когда Герц смог причислить к электромагнитным явлениям такое явление природы, как свет, который был в то время полной загадкой. После того как Максвелл высказал догадку, что свет является векторным полем (он смог вычислить скорость света, исходя только из чисто электрических измерений Кольрауша). Герц произвёл свой опыт с «потокм электрической напряжённости», который прямо продемонстрировал, как излучение отражается, преломляется, фокусируется подходящим вогнутым зеркалом и распространяется в пространстве со скоростью света. Воспроизведённые Герцем электрические волны имели длину волны порядка нескольких метров. От них почти через непрерывную цепь явлений, связанных с тепловым излучением, или инфракрасными волнами, можно перейти к собственно световым волнам, длина волны которых всё ещё составляет несколько микрон ( $\mu$ ). В качестве наибольшего и наиболее грубого звена этой цепи в дальнейшем (причем непосредственно исходя из опытов Герца) были добавлены волны беспроволочной телеграфии, длина волн которых исчисляется километрами (с кораблей

посылают сообщения при помощи 12-километровых волн); как мы увидим в дальнейшем, на другом конце этой цепи она замыкается наиболее малым и тонким звеном — рентгеновским излучением и ему подобным, но более коротковолновым  $\gamma$ -излучением, а также волновыми излучениями, в общем случае встречающимися при ядерных процессах.

Герц умер 1 января 1894 г. в возрасте 37 лет. Можно было бы думать, что работы Герца в последние годы его короткой жизни, а также работы его последователей были посвящены дальнейшим экспериментам с волнами для уточнения и упрочения теории электромагнитных волн. Однако уже последняя экспериментальная работа Герца «Относительно прохождения катодных лучей через тонкие металлические слои» (1891 г.) была нацелена в другом направлении.

В теории поля главное внимание стали обращать не на разъяснение причины отклонения силовых линий и обсуждения регулярного распространения поля; теперь стало существенным изучить сингулярности поля, заряды. Лучшие возможности для такого изучения представляет *катодная трубка*, высоко эвакуированная заряженная трубка, ещё более сильно выкачанная, чем так называемая *трубка Гейслера*. Здесь получается электричество в «чистом виде», не отягощённое обычным веществом и к тому же прямолинейно движущееся с предельной скоростью: катодные лучи — корпускулярные потоки отрицательного электричества. Правда, сам Герц, а также вначале и его выдающийся ученик Ленард придерживались прямо противоположного представления, считая, что эти лучи имеют волновой характер; однако Герц сознавал значение в будущем исследований с катодными лучами. Этому он содействовал собственными руками, поскольку сам отвлек внимание людей от только что созданных своих работ и нацелил учёных следующего поколения на решение новых задач: не распространение силовых линий, а источник их возникновения — заряд будет наиболее интересен для последующего. Завершение Герцем собственно максвелловской теории придало последней колоссальную практическую ценность (например, для электротехники, радиотелеграфной связи), причём теория в завершённом виде позволяет в этих случаях удобным способом определять среднее значение электрических величин. Однако для более глубокого проникновения в отдельные детали, для более ясного понимания элементарных актов требуется более углублённое представление. Место *максвелловской электродинамики* занимает *лоренцовская электродинамика*, а место непрерывного поля — дискретный атомизм электричества. Таким образом, вместо *теории дальнего действия и теории полевого взаимодействия* появляется атомистическое представление электромагнетизма — *электронная теория*.

## § 2. АТОМИЗМ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА; ИОН И ЭЛЕКТРОН

*Атомизм вещества* был установлен настолько глубоко, насколько это удавалось химической науке; без такого атомизма теряет свой смысл фундаментальный закон химии — закон кратных отношений. Однако нельзя сказать, что не было противников атомистических воззрений. Таким противником был Гёте; однако факты — в особенности факт возможности разложения вещества — свидетельствовали против Гёте, разрушали чисто мысленные человеческие построения. Точно так же и довольно крупный учёный и философ Мах <sup>1)</sup> рассматривал «атомистическую гипотезу» как нечто переходящее.

<sup>1)</sup> Мах — немецкий философ и физик-теоретик конца XIX века, один из создателей идеалистической теории «принципиальной координации субъекта и объекта», родоначальник современной буржуазной теории индетерминизма. Уничтожающей

Он предпочитал описывать процессы, исходя из представлений о непрерывности вещества и непрерывных законов взаимодействия. Последним (среди достойных внимания) противником представления об атоме был энергетик Оствальд.

В настоящее время ввиду убедительных успехов применения атомистических взглядов во всех областях физической науки замолкли всякие возражения против атомистических воззрений. Этому во многом содействовало исчерпывающее объяснение броуновского движения, чем со всей очевидностью была подтверждена та часть атомистической гипотезы, которая касалась наличия теплового движения в жидкости. Не менее внушительным свидетельством в пользу атомистического строения твёрдого тела явилось открытие Лауэ, о котором мы будем говорить в гл. IV.

Из атомизма вещества вытекает как необходимое следствие *атомизм электричества*. Это одновременно было высказано Гельмгольцем и Стонеем. В своем докладе на Фарадеевском чтении в 1881 г. Гельмгольц, основываясь на открытом и математически сформулированном Фарадеем правиле электролиза, сказал <sup>1)</sup>: «Если принять существование атомов химических элементов, то нельзя удержаться от того, чтобы не сделать дальнейшего заключения, что также и электричество, как положительное, так и отрицательное, распадается на определённые элементарные кванты, которые ведут себя как атомы электричества. Каждый ион <sup>2)</sup>, до тех пор пока он движется в жидкости, каждой своей валентностью остаётся связан с электрическим эквивалентом».

В самом деле, правило Фарадея гласит: *одно и то же количество электричества при своем разряде в различных электролитах всегда выделяет химически эквивалентные количества продуктов разложения*. Химически эквивалентные количества означают количества одновалентных элементов, весовые отношения которых равны отношениям атомных весов соответствующих элементов. Например,

$$1 \text{ г Н}^{\text{в}}); \quad 35,5 \text{ г Cl}; \quad 107,9 \text{ г Ag}.$$

Для выделения указанных количеств (химических эквивалентов), согласно правилу Фарадея, всегда требуется одно и то же количество электричества, пропускаемого через электролиты, а именно «эквивалентный заряд»:

$$F = 96\,494 \text{ кулона}^{\text{4)}} = 9649 \text{ CGSM}.$$

Постоянство весовых отношений: 1 г Н; 35,5 г Cl и 107,9 г Ag можно понять, исходя из *атомизма вещества*: в 1 г Н содержится столько же атомов Н, сколько атомов Cl содержится в 35,5 г Cl и сколько атомов Ag содержится в 107,9 г Ag. Одинаковость эквивалентного заряда, необходимого

критике «философия» Маха была подвергнута В. И. Лениным в труде «Материализм и эмпириокритицизм». (*Прим. ред.*)

<sup>1)</sup> Н. Л. F. Helmholtz, Vorträge und Reden, Bd 2, стр. 272. Параллельная работа Стонея опубликована в феврале 1881 г. (Proc. Dublin Phil. Soc.; см. также Phil. Mag., Bd. 11).

<sup>2)</sup> Как известно, ионами являются «странствующие» при электролизе составные части электролитов; «катионы» образуют положительный поток, т. е. положительно заряженные составные части, движущиеся, так сказать, «по течению», а «анионы» — отрицательно заряженные — составные части, движущиеся «против течения». Например, у HCl катионом является H, а анионом — Cl.

<sup>3)</sup> Для простоты мы здесь говорим о воображаемом атоме водорода с атомным весом 1. В действительности же, как известно, атомный вес H равен 1,008. К этому различию мы ещё вернёмся в гл. II, § 5.

<sup>4)</sup> Кулон равен одной десятой единицы заряда в так называемой абсолютной электромгнитной системе.

для выделения всех этих продуктов, тогда сразу следует из *атомизма электричества*: эквивалентный заряд  $F$  состоит из столько же атомов электричества или «элементарных зарядов  $e$ », сколько атомов H содержится в 1 г H или атомов Cl в 35,5 г Cl, или атомов Ag в 107,9 г Ag. С каждым одновалентным атомом (или, более общо, ионом) связан один элементарный заряд  $e$ , с каждым двухвалентным атомом (или ионом) — два элементарных заряда и т. д. Как атомизм вещества непосредственно вытекает из *химических* основных положений, так и атомизм электричества непосредственно вытекает из *электрохимических* основных положений.

Для более краткого способа описания введём ещё два новых термина. Под термином «моль» подразумевается (по Оствальду) такое количество граммов вещества, которое равно молекулярному весу этого вещества. Так, 1 моль  $H_2O = 18$  г, 1 моль  $H_2 = 2$  г. (Для одноатомных элементов вместо моля говорят о грами-атоме, например 1 грами-атом H = 1 г.) Далее, под *числом Лошмидта*  $L$  понимают такое количество молекул (или соответственно атомов), которое содержится в 1 моле (или соответственно в 1 грами-атоме) вещества. Так, в случае воды это число  $L$  определяется из уравнения  $18 \text{ г} = L m_{H_2O}$ , а в случае водорода — из уравнения  $1 \text{ г} = L m_H$ , где  $m_H$  — измеренная в граммах масса атома водорода, а  $m_{H_2O}$  — измеренная в граммах масса молекулы воды. Относительно названия числа следовало бы ещё заметить, что чаще вместо «число Лошмидта» говорится «число Авогадро», потому что это же число играет роль в законе Авогадро для газов. Однако, поскольку Лошмидт был первым, кто успешно сумел определить это число (исходя из газокинетических соображений), кажется более справедливым связывать это число с его именем. Возражения против этого, заключающиеся в том, что Лошмидт при определении числа  $L$  отнёс это число не к одному молю, а к одному кубическому сантиметру, являются чисто формальными. В случае необходимости можно определённое выше число  $L$  для большей точности называть «числом Лошмидта, отнесённым к одному молю».

Как мы видим, эквивалентный заряд  $F$  содержит столько же элементарных зарядов, сколько атомов H (с массой  $m_H$ ) содержится в 1 г водорода; теперь мы можем сказать, что заряд  $F$  состоит из  $L$  элементарных зарядов  $e$ . Таким образом, можно написать:

$$[9649 \text{ CGSM} = Le, \quad 1 \text{ г} = L m_H,$$

откуда следует

$$\frac{e}{m_H} = 9649 \frac{\text{CGSM}}{\text{г}}, \quad \frac{1 \text{ г}}{m_H} = L. \quad (1)$$

Отношение заряда к массе называется *удельным зарядом соответствующего иона*. Для положительного иона водорода этот удельный заряд, таким образом, равен 9649, для двухвалентного положительного иона меди получим:

$$\frac{2e}{m_{Cu}} = \frac{2 \cdot 9649}{63,6},$$

для одновалентного отрицательного иона хлора

$$-\frac{e}{m_{Cl}} = -\frac{9649}{35,5}$$

и т. д.

Как уже отметил Гельмгольц, явление электролиза показывает, что как положительное, так и отрицательное электричество состоит из совокупности элементарных зарядов  $\pm e$ . Однако в других отношениях имеется большое различие между положительным и отрицательным электричеством. *Положи-*

*тельное электричество стабильно только в виде ионов, т. е. связано с обычным веществом; как мы видели, в электролизе отрицательное электричество встречается также прежде всего в виде ионов; однако известно и его свободное состояние, когда оно полностью освобождено от обычного вещества, находится, так сказать, в форме «свободного» электричества.* Выяснение этого факта является важнейшим результатом опытов с катодными лучами, на что мы указывали уже в предыдущем параграфе и к чему мы более подробно вернёмся в следующем параграфе.

Особое положение отрицательного электричества, его существование в виде чистых электрических атомов потребовало для него ввести особое наименование. Следуя Стонею, атом отрицательного электричества называют электроном. С другой стороны, наименьший положительный ион, т. е. ион Н, по предложению Резерфорда, называют *протоном*; последний, несмотря на свою связь с массой обычного вещества, играет роль *атома положительного электричества*.

Когда мы характеризуем электрон освобождённым от обычного вещества, то это не значит, что он не обладает свойством инертности. Более того, существование чистого электрического заряда предусматривает наличие у него как энергии каждого типа, так и *взаимодействия* с массами. Масса такого характера, связанная с электроном, обозначалась раньше как «электромагнитная масса». Однако, как показало новейшее углубление основных физических понятий в свете теории относительности, это обозначение узко: не только электрический заряд обуславливает наличие массы, но и энергия связи, которая связывает воедино заряды и препятствует (неизвестным нам способом) взрыву. Поэтому в настоящее время предпочитают говорить просто об *электронной массе*  $m$  и за таковую принимают массу, проявляющуюся в опытах с катодными лучами.

От обычных масс атомов и ионов масса электрона отделена по своей величине широкой пропастью. Масса электрона примерно в 1840 раз меньше  $m_H$ , т. е. массы самого лёгкого атома. Соответственно *удельный заряд электрона* (отношение элементарного заряда  $e$  к массе электрона  $m$ ) во столько же раз больше *удельного заряда атома водорода*. На основании оптических исследований (измерений спектральных линий, см. гл. II, а также расщепления линий в магнитном поле, см. гл. IV) к настоящему времени в качестве наиболее точного значения для этого отношения считается значение (в электромагнитных единицах)

$$\frac{e}{m} = 1,759 \cdot 10^7. \quad (2)$$

Прямые измерения по отклонению катодных лучей в магнитном или электрическом поле (см. § 3) приводят к несколько большему значению, а именно:

$$\frac{e}{m} = 1,769 \cdot 10^7. \quad (2a)$$

Однако мы имеем достаточное основание, чтобы значение (2) считать наиболее точным.

Точно так же и из анализа характера преломления света в прозрачных телах (твёрдые тела и газы) сообразно теории Друде устанавливается новое значение для отношения  $e/m$ , которое по порядку величины совпадает с двумя указанными. Электроны играют большую роль в металлических проводниках, а также в радиоактивных процессах при возникновении рентгеновских лучей, в фотоэлектрическом эффекте и т. д. Отсюда можно заключить, что *электрон является универсальным «строительным кирпичиком» всех веществ.* Течёт ли он медленно в электрическом токе или же с исключительно

большой скоростью пролетает через пространство в пучке катодных лучей, испускается ли он при радиоактивном распаде или фотоэлектрическом процессе, колеблется ли он в наших электрических лампочках (или на сегодня лучше было бы сказать «скачет»), регулирует ли он ход световых лучей в микроскопе (электронный микроскоп) — всегда он остаётся одной и той же физической единицей, элементарной субстанцией<sup>1)</sup>, её тождественность во всех случаях подтверждается сохранением заряда к массе<sup>2)</sup>, в частности одинаковым отношением заряда к массе.

Если теперь, исходя из высказанных выше положений, попытаться представить себе образ электрона, то в этой попытке мы потерпим фиаско. Если хотим представить себе покоящийся электрон, то мы сможем только сказать, что электрон точно так же, как каждый отрицательный заряд, есть не что иное, как место, откуда исходят во все стороны электрические силовые линии, прямолинейно направленные и равномерно расходящиеся во все стороны. Однако, согласно теории относительности, точно такое же представление является определяющим понятием и для любого движущегося электрона, поскольку его силовые линии можно рассматривать с точки зрения движущегося вместе с электроном наблюдателя, так что допустимо принять, что силовые линии распространяются в пространстве, участвующем в движении электрона. В случае, когда электрон движется относительно наблюдателя, измеряющего его поле, электрические силовые линии опять всегда будут распространяться прямолинейно, но только в средней плоскости, перпендикулярной к направлению движения, они будут сжаты, кроме того, они будут сопровождаться магнитными силовыми линиями.

Имеющиеся некоторые указания на определённую *протяжённость* электрона, согласно современным воззрениям, лучше не принимать во внимание; такую протяжённость можно было бы вычислить, только приняв, что

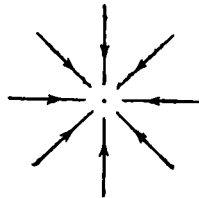


Рис. 1а. Электрон.

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} &= 1,759 \cdot 10^7; \\ e &= 1,601 \cdot 10^{-20}; \\ m &= 0,910 \cdot 10^{-27}. \end{aligned}$$

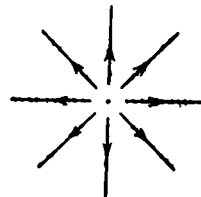


Рис. 1б. Протон.

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} &= 9652; \\ e &= 1,601 \cdot 10^{-20}; \\ m &= 1,672 \cdot 10^{-24}; \\ L &= 6,024 \cdot 10^{23}. \end{aligned}$$

масса электрона электромагнитного происхождения, но такое предположение неверно из-за наличия энергии связи (см. выше); к тому же при этом пришлось бы подумать, какое произвольное допущение следует сделать: распространён ли заряд электрона  $e$  по всему объёму шарика или же только по его поверхности, насчёт чего опыт нам не может дать каких-либо сведений. Желательно иногда упомянуть об *субатомных размерах* электрона,

1) Выражения — «универсальный строительный кирпичик» (для определения свойств электрона), «элементарная субстанция» неудачны. Здесь автор (Зоммерфельд) невольно пытается свести всё многообразие форм материи, материальный мир к одному «первоначальному веществу». (Прим. ред.)

2) Вместо «одинаковые массы» точнее говорить «одинаковые массы покоя», см. § 4, уравнение (2).

которые, насколько об этом дают возможность судить вычисления, примерно в  $10^6$  раз меньше размеров обычных атомов.

Совершенно аналогичным нарисованной картине для электрона получается описание протона. При этом только силовые линии, как выходящие из положительного заряда, оказываются противоположно направленными, чем в случае электрона; эти линии также прямолинейные и равномерно распределённые по направлениям, если здесь то же предположить о наблюдателе, относительно которого протон покоится. Протяжённость протона также имеет субатомные (ядерные) размеры. Если мы этот размер протона попытаемся, как и в случае электрона, вычислить, исходя из чисто электромагнитных соображений, то мы получили бы в результате величину даже меньшую, чем при аналогичном расчёте в случае электрона.

Наше описание снабдило нас характеристическими значениями удельного заряда, а также абсолютными значениями заряда и массы; тем самым оно представило нам признак для установления свойств электрона и протона. Относительно происхождения этих численных значений частично мы расскажем уже в следующем параграфе. Относительно численных значений  $m_e$  и  $L$  см. также примечание на стр. 88 (приведённое выше численное значение  $m_e$  отвечает мыслимому атому водорода с атомным весом 1).

### § 3. КАТОДНЫЕ И КАНАЛОВЫЕ ЛУЧИ

Катод вакуумной трубки — это тот электрод, к которому течёт ток положительно заряженных частиц и, следовательно, из которого вытекает ток отрицательно заряженных частиц. То обстоятельство, что катодные лучи исходят с катода, указывает, что речь идёт о потоке отрицательного электричества. При высоком вакууме и достаточном напряжении этот поток ведёт себя не как поток в обыкновенной трубке Гейслера, где поток распространяется, сообразуясь с формой трубки, а распространяется прямолинейно, нормально от катода. Если сразу учесть результаты всех опытов с катодными лучами за десятилетие (от опытов Гитторфа до опытов Томсона и Ленарда), то можно прямо говорить о катодном пучке частиц, или, точнее, о катодном пучке электронов. Скорость, приобретаемая электронами, определяется градиентом напряжения у катода, а именно: кинетическая энергия электрона равна работе, производимой над электроном приложенным напряжением. Поскольку кинетическая энергия пропорциональна массе электрона  $m$ , а производимая работа — заряду электрона  $e$ , скорость электрона определяется разностью потенциалов, приложенной к катодной трубке, причём эта разность потенциалов задаётся в единицах  $10^9$  в (множитель  $10^9$  является как множитель пересчёта к абсолютной электромагнитной системе единиц, если разность потенциалов была измерена в вольтах). Соответствующая формула, которая является не чем иным, как формулировкой закона сохранения энергии в механике, имеет вид

$$\frac{m}{2} v^2 = eV, \quad v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V}. \quad (1)$$

Наиболее удобным для нас прибором для получения катодных лучей является трубка Венельта (рабочее напряжение 110 в, давление воздуха около 0,1 мм Hg, на катод нанесено CaO, что облегчает выход электронов при накаливании). Забегая вперёд, отметим, что свечение (весьма эффективное) в трубке лишь косвенно обусловлено катодными лучами; точнее говоря, имеющийся в трубке остаток газового наполнения возбуждается катодными

лучами и начинает светиться. При помощи этой трубки были установлены следующие механические закономерности.

1. *При отсутствии внешнего поля частица описывает прямолинейную траекторию, причём движется с постоянной скоростью.* Это показано на рис. 2а, где катодный пучок прямолинейно распространяется от катода  $K$  к антикатоде  $AK$ . (На этом и последующем снимках выше катодного пучка можно видеть зеркальное отражение пучка, создаваемое на стеклянной стенке трубки.) В общем случае антикатод не находится под напряжением и отличается от анода. Расширение («рассеяние») катодного пучка по мере удаления от катода связано с наличием в трубке остатка газового наполнения. Заслуживающим внимания является относительно высокая скорость электронов при относительно низком напряжении в 110 в., а именно из (1) следует

$$v = 6 \cdot 10^8 \text{ см/сек} = \frac{1}{50} c,$$

где  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/сек — скорость света.

2. *Под действием центробежной силы, т. е. внешней силы, всюду направленной перпендикулярно к траектории, частица описывает круговую траекторию, причём движется с постоянной скоростью.* При этом центробежная сила равна силе инерции, направленной перпендикулярно к траектории, т. е. так называемой «центробежной силе». На опыте требуемую центробежную силу создаёт магнитное поле от обычного постоянного магнита в виде бруска  $MM$ . Магнитное поле действует на движущийся заряд («элемент тока») силой, которая перпендикулярна к направлению магнитных силовых линий и направлению движения. На рис. 2б

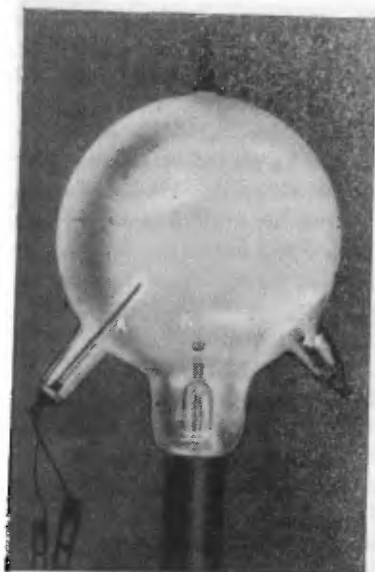


Рис. 2а. Трубка Венельта. Прямолинейное движение электронов при отсутствии силового поля.

магнитные силовые линии направлены от рисунка к читателю, так что направление центробежной силы лежит в плоскости рисунка. Можно видеть, что под влиянием этой силы катодный пучок искривляется в круг (или в спираль, если первоначальные направления катодных лучей и магнитного поля не были строго перпендикулярны относительно друг друга; другими словами, получается кривая с переменным радиусом кривизны, как в нашем случае, поскольку магнитное поле не является однородным). Легко понять, почему круг увеличивается или уменьшается, когда приближают или удаляют магнит. Математически это объясняется видом формулы

$$evH = m \frac{v^2}{\rho}, \quad (2)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\rho$  — радиус круга (или, в общем случае, радиус кривизны). Слева стоит центробежная сила, вызванная магнитным полем, справа — сила инерции электрона, или, короче говоря, центробежная сила. Как можно видеть, сюда также существенным образом входит отношение  $e/m$ . Из (2) получаем:

$$v = \frac{e}{m} \rho H. \quad (2a)$$



3. В однородном и параллельном силовом поле, например в таком, как поле земного притяжения, частица описывает параболу, причём форма последней зависит от ускорения силы тяжести (или, в общем случае, от ускорения в рассматриваемом поле). Такое требуемое поле в нашей трубке можно создать, отрицательно зарядив антикатод, например, соединив его с катодом. Созданное таким путём поле будет ограничено окрестностью антикатада, причём в этой окрестности оно будет достаточно однородным. Катодные лучи, которые раньше шли к антикатоде и на нём заканчивались, теперь будут параболически искривляться обратно под действием электрического поля (рис. 2в). (Перед антикатодом находится тёмное пространство, которое несколько нарушает параболическую закономерность.) Обозначая через  $F$  напряжённость поля, для соответствующего ускорения имеем:

$$g = \frac{e}{m} F. \quad (3)$$

Этот опыт и подобные ему, очевидно, представляют возможности для определения отношения  $e/m$  различными способами. Например, объединяя (1) и (2а),

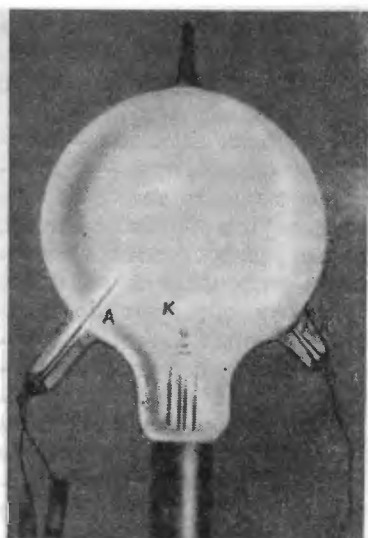


Рис. 2в. Трубка Венделя. Движение электронов по параболе в однородном электрическом поле.

можно исключить  $v$  и затем вычислить  $e/m$   $H$  и  $V$ . Впервые полученное таким путём значение означало **открытие электрона**: поскольку это значение оказывалось почти в 2000 раз больше значения  $e/m_{\text{H}}$ , устанавливаемого в опытах по электролизу, это свидетельствовало о существовании микро-

массы, почти в 2000 раз меньшей, чем масса атома водорода.

Прохождение катодных лучей через тончайшие металлические фольги изучалось уже Герцем. Его ученик Ленард был первым, кто «освободил» катодные лучи от «заточения» в трубке и выпустил их в свободное воздушное пространство через тонкую металлическую фольгу (окошко Ленарда). Хотя здесь катодные лучи вскоре исчезают из-за препятствий на их пути (молекулы воздуха), однако всё же это свидетельствует о их самостоятельном существовании, независимом от их возбудителя — трубки. Систематизированные опыты по поглощению показали, что поглощение полностью определяется только *массой* атома поглощающей среды, а не агрегатным состоянием последней, химическим составом или физическими свойствами; в противоположность этому газокинетические представления считают решающими для соударений и,

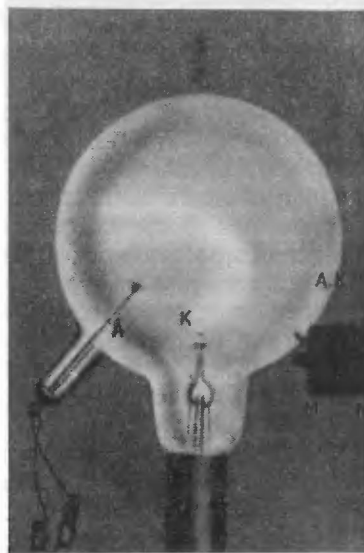


Рис. 26. Трубка Венделя. Круговое движение или движение по спирали электронов в магнитном поле, создаваемом постоянным магнитом  $MM$ .

следовательно, для захвата частиц из катодного пучка суммарное, *поперечное сечение* атомов. Сравнение газокинетических соотношений и соотношений, имеющих место в действительности, привело Ленарда к следующим представлениям о строении вещества: только исчезающе малые части пространства, заполненные «строительными кирпичиками» вещества, действительно являются непроницаемыми (по крайней мере, для быстрых катодных лучей); через все остальные промежуточные участки пространства электроны могут проходить беспрепятственно. Непроницаемые центры Ленард назвал *динамидами*<sup>1)</sup>. Они рассматриваются как источники электрического поля, причём их воздействие на электроны является притяжением, которое, однако, при больших скоростях электронов перестаёт сказываться уже на умеренных расстояниях от силовых центров динамид. При малых скоростях эффективная область притяжения возрастает вплоть до величины, предсказываемой газокинетической теорией. Чтобы согласовать свои положения с наблюдаемой закономерностью поглощения в случае быстрых катодных лучей, Ленарду потребовалось предположить, что число динамид, приходящихся на один атом, пропорционально массе последнего, а следовательно, и его атомному весу.

Все представления, развитые Ленардом ещё в 1903 г., поразительным образом совпадают с представлениями теории ядра, построенной Резерфордом в 1913 г. на основе совершенно другого опытного материала (см. гл. II, § 1). Для того чтобы результаты Ленарда перевести на современный язык, надо лишь вместо *динамид* говорить о *ядре*, а вместо *числа динамид, приходящихся на один атом*, — о *заряде ядра*. Пропорциональность числа динамид, приходящихся на один атом, массе последнего означает тогда пропорциональность заряда ядра атомному весу (см. гл. II, § 1). Различие между этими двумя представлениями (причём оказавшееся весьма существенным для успешности развития теории Резерфорда) заключается лишь в том, что у одного элемента с атомным номером  $Z$  (атомный вес приблизительно равен  $2Z$ ) по Ленарду предполагается наличие  $Z$  отдельных, могущих быть пространственно разделёнными динамид, а по Резерфорду в противоположность этому предполагается существование только одного-единственного  $Z$ -кратно заряженного ядра.

Противоположность электрон — протон или, вообще, электрон — положительный ион проявляется в противоположности ка *одные лучи* — каналовые лучи. *Частицы каналовых лучей* приобретают *корость* также за счёт градиента напряжения перед катодом; однако они движутся обратно к катоду, т. е. в направлении, противоположном направлению распространения катодных лучей (Гольдштейн, 1886 г.). Следовательно, эти частицы заряжены противоположно частицам катодных лучей, т. е. они образуют *положительно заряженный поток*. Поскольку на их пути стоит катод, для возможности их дальнейшего распространения в катод должны быть просверлены дырки («каналы»). Как и катодные лучи, каналовые лучи также распространяются прямолинейно, отклоняются магнитным и электрическим полями, причём это отклонение имеет прямо противоположный характер, чем в случае катодных лучей, благодаря противоположному знаку заряда каналовых лучей. Кроме того, у каналовых лучей такое отклонение намного меньше, чем у катодных лучей. Если из опытов по отклонению определить удельный заряд частиц каналовых лучей, то окажется, что найденное значение имеет порядок величины электрохимического эквивалента; при этом в случае, когда трубка наполнена водородом (водородные каналовые лучи),

<sup>1)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 714 (1903).

значение искомого удельного заряда оказывается в точности равным значению  $e/m_H$  (см. рис. 16); при наполнении трубки парами ртути (атомный вес ртути равен 200) значение удельного заряда оказывается в 200 раз меньшим и т. д. Впрочем, в последнем случае получается также и больший результат, кратный (по Томсону вплоть до восьмикратного) заряду атома ртути; в первом же случае, наоборот, наряду с полным значением эквивалентного заряда получается также половинное значение, что отвечает заряженной молекуле водорода (имеются молекулярные ионы наряду с атомными ионами).

Вообще, результаты изучения каналовых лучей не так характерны, просты и ясны, как в случае катодных лучей. Это связано, между прочим, с легкой нейтрализацией ионов каналовых лучей (Вин). Они нейтрализуются уже на катодном участке своего пути путём захвата электрона, но при последующем соударении, теряя один или несколько электронов, они снова заряжаются положительно (случайно они могут заряжаться и отрицательно, путём дополнительного захвата электронов). В связи с этим явления, наблюдаемые у каналовых лучей, весьма разнообразны и поучительны, поскольку, исследуя каналосые лучи, можно наблюдать собственное излучение ионов (Штарк). Явления свечения каналовых лучей предоставляют современной физике неоценимый материал для прямого исследования интересующей её проблемы (см. гл. VI об эффекте Штарка).

Противоположный характер иона и электрона проявляется также в скоростях каналовых и катодных лучей. Относительно большая масса иона каналовых лучей обуславливает меньшую скорость, чем скорость (при том же направлении в трубке) электрона катодных лучей, имеющего меньшую массу. Соответствующие скорости относятся друг к другу (по теории), как корни квадратные из значений масс электрона и иона, поскольку формула (1) справедлива также и в случае каналовых лучей, т. е. пригодна для определения скорости ионов. Например, при напряжении 30 000 в скорость катодных лучей достигает  $10^{10}$  см/сек  $= c/3$ , для каналовых же лучей наибольшая достижимая скорость лишь незначительно может превысить значение  $2 \cdot 10^8$  см/сек.

До сих пор как в случае электрона, так и иона речь шла только об измерении удельного заряда. В противоположность этому в конце предыдущего параграфа мы упомянули об абсолютном значении элементарного заряда, одинакового иона и электрона, как о неизменной и универсальной величине. В связи с этим следует ещё обсудить, как можно определить само значение элементарного заряда. Само собой разумеется, что тогда (путём сравнения удельных зарядов) можно будет вычислить массу электрона  $m$ , абсолютное значение массы атома водорода  $m_H$ , а также число Ломшидта  $1/m_H$  и массы всех остальных атомов. Полученные таким путем значения  $m$ ,  $m_H$  и  $L$  были указаны в подписях рис. 1а и 1б.

Путь к определению элементарного заряда был длинен и труден. Пионером в решении этого вопроса, как и в других вопросах электронной теории, был Томсон. В ходе нашего изложения теории спектральных линий будет приведено спектроскопическое определение величины  $e$ , которое в настоящее время считается наиболее надёжным численным значением элементарного заряда (см. гл. IV, § 2 и гл. V, § 6). До этого наиболее заслуживающим доверия считался метод, которым особого успеха добился Милликен<sup>1)</sup>. Этот метод заключается в следующем.

«Макроион» в виде заряженной частицы малой массы (лучше всего масляная капля из-за её сферической формы), состоящей из многих атомов,

<sup>1)</sup> R. Millikan, Phil. Mag. 34, 1 (1917).

поддерживается во взвешенном состоянии электрическим полем, действующим против силы тяжести; другими словами, частица может опуститься вниз лишь при уменьшении поля или изменении заряда. Заряд частицы можно изменять на один или несколько элементарных зарядов  $e$  путём облучения радиоактивным или рентгеновским излучением. Многократно наблюдая за временем опускания одной и той же частицы, получают необходимые данные для одновременного вычисления массы частицы и её заряда. Результаты большой серии измерений, выполненных Милликеном в течение нескольких лет, приводят к следующему значению  $e$ :

$$e = (4,774 \pm 0,004) \cdot 10^{-10}. \quad (4)$$

Более новые и различные экспериментальные методы дают значение

$$e = 4,803 \cdot 10^{-10}. \quad (4a)$$

Здесь элементарный заряд выражен в так называемых *электростатических* единицах. Его значение в *электромагнитных* единицах, обычно используемых для выражения удельного заряда, можно отсюда получить делением на  $c = 3 \cdot 10^{10}$  [точное значение  $c$  равно  $(2,99793 \pm 0,00003) \cdot 10^{10}$  см/сек]:

$$e = 1,601 \cdot 10^{-20}. \quad (5)$$

Последнее значение нами указано на рис. 1а и 1б.

#### § 4. $\alpha$ - и $\beta$ -ЛУЧИ

Существуют не только искусственно создаваемые катодные и каналовые лучи, но и естественные, испускаемые радиоактивными элементами при их распаде: *положительно заряженные  $\alpha$ -лучи, соответствующие каналовым лучам, и отрицательно заряженные  $\beta$ -лучи, соответствующие катодным лучам.* Эти естественные корпускулярные лучи обладают большей проникающей способностью, чем искусственные. Они непосредственно свидетельствуют о мощном источнике энергии, скрытом внутри атомов, по сравнению с которым энергия возбуждения искусственных лучей даже в наиболее современных, технически совершенных трубках ничтожно мала<sup>1)</sup>.

Скорость  $\alpha$ -частиц, испускаемых радием С, составляет  $2 \cdot 10^9$  см/сек. Эта скорость примерно в 10 раз больше максимально достижимой в трубках скорости каналовых лучей. Как следует из формулы (1) предыдущего параграфа, для создания такой скорости необходима энергия, в 100 раз бóльшая, а если принять во внимание носителя (см. ниже)  $\alpha$ -частицы, даже в 400 раз бóльшая, чем в случае каналовых лучей. В то время как рассмотренные раньше каналовые лучи ускоряются напряжением  $30\,000$  в =  $30$  кв (киловольт), для возбуждения в трубках лучей с энергией  $\alpha$ -частиц нам потребовалось бы напряжение  $12\,000$  кв. К подобным же результатам приводит сравнение катодных лучей с  $\beta$ -лучами. Искусственные катодные лучи создаются со скоростями от  $\frac{1}{3}$  с до  $\frac{1}{2}$  с. В то же время известны  $\beta$ -лучи, скорость которых лишь на  $1\%$  меньше скорости света. Поскольку, как мы увидим, скорость света  $c$  есть предельная скорость для частиц, обладающих отличной от нуля массой покоя, к которой можно приблизиться лишь при неограниченном возрастании затрачиваемой на это энергии, то для получения  $\beta$ -лучей со скоростями, лишь на  $1\%$  отличающимися от скорости света,

<sup>1)</sup> Это утверждение неверно. На современных ускорителях — синхрофазотронах — получаются протоны с энергией, превышающей  $500\,000$  электрон-вольт, а в ближайшее время в строй вступают ускорительные установки на  $10$  миллиардов электрон-вольт. (Прим. ред.)

потребовалось бы напряжение того же порядка величины, как только что определённое для α-лучей.

Очевидно, что при больших скоростях, приближающихся к скорости света, удобнее скорость β-частиц выражать не через её абсолютное значение  $v$ , а через её относительное (по сравнению с  $c$ ) значение, которое всегда является правильной дробью и обозначается буквой β:

$$\beta = \frac{v}{c}, \quad 0 < \beta < 1. \quad (1)$$

Из опытов по отклонению α- и β-лучей для удельного заряда получаются те же результаты, что и изложенные раньше. В случае α-лучей значение удельного заряда оказывается равным половине эквивалентного заряда  $e/m_H$ ; в случае β-лучей получается существенно большая величина, а именно порядка удельного заряда электрона  $e/m$ . Последний результат подтверждает приведённое выше высказывание, что β-лучи — это быстрые катодные лучи. Однако первый результат поставил физиков в затруднение. Сообразуясь только с опытами по отклонению, нельзя было сразу же однозначно решить, какова природа α-частиц. Это удалось сделать лишь после того, как сумели фиксировать действие отдельной α-частицы и благодаря этому научились подсчитывать число α-частиц. Решение вопроса заключалось в том, что необходимо было остановить свой выбор на одной из следующих трёх возможностей, согласующихся с полученным значением удельного заряда:

- 1)  $e/m_H$ , т. е. α-частицы представляют собой однократно заряженные молекулы водорода;
- 2)  $e/m_{\alpha}$ , т. е. α-частицы представляют собой однократно заряженные атомы неизвестного до того времени элемента  $x$  с атомным весом 2;
- 3)  $2e/m_{He}$ , т. е. α-частицы представляют собой двукратно заряженные атомы гелия (атомный вес равен 4,00).

Экспериментальные исследования подтвердили третье предположение. Таким образом, *радиоактивные элементы обладают способностью производить двукратно положительно заряженные атомы гелия*. Изучая спектры гелия, в этом можно непосредственно убедиться.

Отсюда понятно различие в свойствах α- и β-лучей. Благодаря большой массе α-частиц ( $m_{He} = 4m_H$ ) орбиты α-лучей очень устойчивы. Они разрушаются встречающиеся на их пути препятствия в форме молекул воздуха; при этом молекулы воздуха ионизируются, т. е. расщепляются на положительно и отрицательно заряженные ионы. На каждом миллиметре своего пути в атмосфере α-лучи образуют несколько тысяч ионов. В противоположность этому β-частицы благодаря своей ничтожно малой массе гораздо легче отклоняются от своей первоначальной орбиты. Они сравнительно слабо воздействуют на находящиеся поблизости от их пути молекулы, образуя от 5 до 10 ионов на 1 мм в зависимости от скорости β-частиц.

Эти свойства α- и β-лучей были сделаны наглядными и фотографически зафиксированными прекрасными снимками Вильсона <sup>1)</sup>. Эти снимки часто воспроизводятся: они помещены также в настоящей книге и будут здесь обсуждены. Метод Вильсона заключается в следующем.

Радиоактивный препарат помещается вблизи от камеры, наполненной пересыщенным паром; в эту камеру через специальное входное окошко попадают α- и β-частицы. Совершенно аналогично тому, как ионы газа

<sup>1)</sup> Полностью новейшие снимки Вильсона воспроизводятся в Proc. Roy. Soc. 104, 1 и 192 (1923).

в атмосфере вызывают дождь, образуемые  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицами ионы газа служат центрами конденсации для пересыщенного пара; при мгновенном увеличении объема влажного воздуха на этих центрах конденсации пересыщенный пар быстро оседает в виде капелек. Таким образом фогографируется скопление водяных капель.

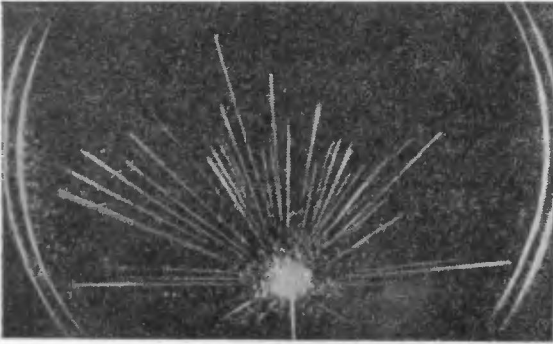


Рис. 3а. Вильсоновский снимок  $\alpha$ -частиц, испускаемых радиоактивным препаратом, помещённым на конце иглы.

Траектория  $\alpha$ -частицы проявляется в виде толстого штриха, кажущегося сплошным, а в действительности состоящего из отдельных капелек тумана (сильная ионизация). В большинстве случаев частица (благодаря своей большой массе) сохраняет прямолинейное направление распространения. На рис. 3а показан пучок  $\alpha$ -частиц, испускаемый во все стороны радиоактивным препаратом. На рис. 3б показаны окончания траекторий. На большинстве траекторий в конце, где скорость частиц уже мала, имеется бросающийся в глаза излом. На это обстоятельство, кажущееся случайным побочным явлением, мы обращаем здесь внимание потому, что оно приводит к далеко идущим следствиям (см. гл. II, § 1). Наоборот, траектория  $\beta$ -частицы часто и резко меняет направление (благодаря малой массе частицы) и фиксируется на фотографии только отдельными, относительно редко расположенными каплями (слабая ионизация). На рис. 4 видны, кроме диффузно-распределенных капелек тумана, две такие  $\beta$ -траектории, из которых одна сильно изогнута. На рис. 5, кроме одной толстой, сильно увеличенной и на конце имеющей загиб  $\alpha$ -траектории, можно заметить несколько следов  $\beta$ -частиц.

Для пояснения природы  $\beta$ -частиц мы хотим представить ещё один результат эксперимента, а именно: один примерно шестикратно увеличенный снимок из серии снимков Кауфмана <sup>1)</sup>, проводившего опыты с  $\beta$ -лучами (рис. 6). Испускаемый радиоактивным препаратом пучок  $\beta$ -частиц после прохождения через тонкую диафрагму подвергался одновременному действию электрического и магнитного полей. Силовые линии обоих полей были направлены параллельно как относительно друг друга, так и относительно фотографической пластинки. Электрическое поле отклоняло  $\beta$ -частицу направо (рис. 6), а при перемене направления поля — налево; магнитное поле отклоняло её в перпендикулярном направлении (на рисунке — вверх). Величины

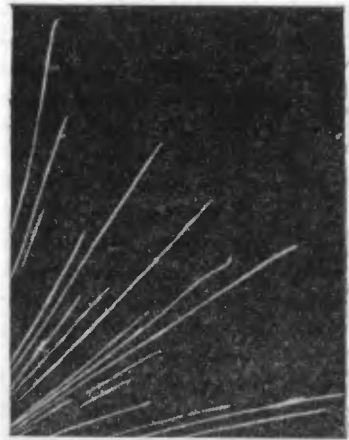


Рис. 3б. Вильсоновский снимок  $\alpha$ -частиц. Большие массы, ничтожные отклонения, сильное ионизирующее действие. В конце большинства траекторий отчетливо видны изгибы.

<sup>1)</sup> W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 19, 487 (1906).

обоих отклонений зависят от скорости частиц: чем больше скорость, тем меньше отклонение. Таким образом, для каждой скорости  $\beta$ -частицы получаются различные отклонения, т. е. на фотографии фиксируются различные точки (или пары точек — справа и слева, если электрическому полю поочередно придавать прямое и обратное направление). Далее, поскольку в пучке  $\beta$ -частиц встречаются все скорости почти вплоть до скорости света, то получается сплошная кривая из точек, фиксирующих на фотографии отклонение этих частиц, или даже две ветви, симметрично расположенные относительно центра, т. е. точки, где фиксируется пучок в отсутствии полей. Последняя, однако, проявляется и на фотографии, полученной при наличии полей; можно думать, что это обусловлено действием  $\gamma$ -лучей, которые не отклоняются полем (см. § 5). При помощи формул (2) и (3) предыдущего параграфа можно легко вычислить, что ветви кривой должны быть двумя соприкасающимися параболой, имеющими вертикальную касательную в точке, где фиксируется неотклонённое пятно, если при расчётах массу электрона  $m$  считать постоянной, т. е. одной и той же при всех скоростях.

В действительности же ветви кривой не касаются друг друга, а сближаются, оставаясь наклонёнными друг к другу под некоторым определённым углом.

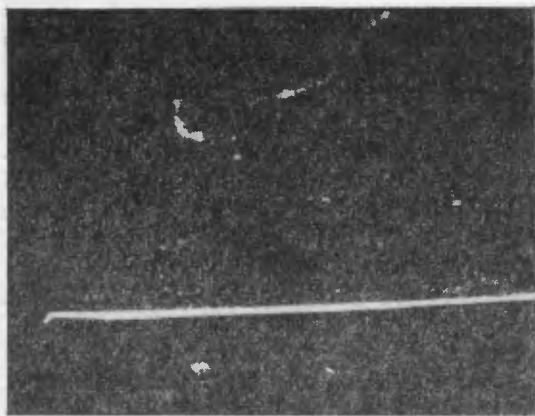


Рис. 5. Вильсоновский снимок сразу  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы. В конце трека  $\alpha$ -частицы отчетливо виден изгиб.



Рис. 4. Вильсоновский снимок  $\beta$ -частиц. Малые массы, большие отклонения, ничтожное ионизирующее действие.

Отсюда можно заключить, что масса электрона зависит от его скорости, причём неограниченно возрастает, когда его скорость приближается к скорости света.

Такой результат вызвал понятное удивление: как никак, он опровергал старую догму о постоянстве массы. Однако, несмотря на это, Кауфман хотел из своего снимка получить даже большее: он пытался, анализируя снимок, определить также и правило, по которому масса электрона изменяется с изменением его скорости. В этом отношении друг другу были противопоставлены две теории, которые приводили к различным формулировкам такого правила: более старая теория абсолютного эфира (первоначальная теория Лоренца, в построении

теория абсолютного эфира (первоначальная теория Лоренца, в построении

которой, кстати сказать, очень многое сделал Абрагам) и её юная соперница — теория *относительности*, созданная Эйнштейном. По последней теории искомое правило имело особо простую математическую формулировку, а именно

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2)$$

Здесь  $\beta$  — объяснённая формулой (1) величина, т. е. относительная (по сравнению со скоростью света  $c$ ) скорость;  $m_0$  — «масса покоя», отвечающая скорости  $\beta = 0$ ;  $m$  — масса движущегося электрона. Теория относительности считает эту формулу действительной не только для массы электрона, но и для любой массы материального тела. *Любая масса с увеличением  $\beta$  должна увеличиваться и при  $\beta = 1$  становится бесконечно большой.* Из этого вытекает положение, уже отмеченное в начале настоящего параграфа, что скорость света является предельным, недостижимым случаем для скоростей всех материальных тел, к которому можно приблизиться лишь асимптотически и который никогда нельзя превзойти.



Рис. 6. Кауфмановский снимок отклонённых  $\beta$ -лучей. Электрическое и магнитное поля параллельны друг другу и плоскости фотографической пластинки.

Отсюда понятно, что опыты по отклонению  $\beta$ -лучей долгое время рассматривались как экспериментальный решающий довод за или против учения об относительности движения, что тем самым должно было бы привести к принятию определённых представлений относительно пространства, времени, движения и эфира. Что же касается опытов Кауфмана, то, во всяком случае, их точность была недостаточна для такого решения. Последующие опыты различных учёных всё в большей и большей степени подтверждали правильность релятивистской формулы (2) для массы. В этой

книге, рассматривая вопросы спектроскопические, мы тоже приведём подтверждение этой формулы, причём способом, который по достоверности оставляет далеко позади все остальные методы (см. гл. VI, § 6).

На этом мы могли бы закончить рассмотрение корпускулярных лучей. Однако мы коснемся ещё общего вопроса о природе электричества. Следует ли электричество считать *унитарным* или *дуалистическим*? Является ли оно *субстанцией* или *энергией*, «*телом*» или «*силой*»?

Вопрос об унитарности или дуалистичности раньше был поднят в связи с гальваническим током. Течёт ли по проводу лишь одно-единственное электричество или же текут два противоположных электричества в противоположных направлениях? Такой спор долгое время был бесплодным. Только при помощи новейших тонких приборов и усовершенствования эксперимента Толмен <sup>1)</sup> смог добиться цели. В настоящее время мы можем утверждать, что в проводнике течёт отрицательное электричество; любой ток в металлах есть поток электронов. Следовательно, в этой области наше представление *унитарно*.

Однако атомная физика мыслит более широко. Положительный заряд есть нечто большее, чем отсутствие отрицательного заряда. Таким образом, имеется два электричества, различных не только по своему знаку, но и по своему характеру. Их стабильными представителями являются *электрон* и *протон*.

Точно так же, как обычное отрицательное электричество состоит из отрицательных электронов, всё вещество, согласно старой гипотезе Проута

<sup>1)</sup> R. C. Tolman, Phys. Rev. 21, 525 (1923).



и новейшим результатам ядерной физики, составлено из протонов, *нейтронов* и электронов. При этом под нейтроном понимается элементарная частица, которая, грубо говоря, отличается от протона лишь тем, что её положительный заряд нейтрализован. Не надо думать, что нейтрон введён лишь чисто гипотетически; с ним экспериментируют так же, как с протоном и электроном, причём очень успешно, как свидетельствуют опыты Ферми, связанные с проблемой деления ядра.

Различие между отрицательным и положительным электричеством заключается также в следующем. Мы могли бы (по крайней мере, мысленно) произвольно высоко отрицательно зарядить атом (или любое тело), т. е. придать ему произвольно много отрицательных электронов. Однако положительный заряд мы смогли бы, не изменяя существенно массы, увеличивать лишь до известного предела; другими словами, мы могли бы отнять у атома максимум столько электронов, сколько он содержал их в себе. Как мы увидим, в случае атома He этот предел достигается уже при двух положительных зарядах, а в случае атома H — уже при одном положительном заряде. Дальнейшее увеличение положительного заряда было бы возможным только при одновременном увеличении массы, т. е. путём добавления положительных частиц значительной массы.

Вышеизложенное даёт также ответ и на другой вопрос: следует ли электричество считать субстанцией? В настоящее время для нас достоверно, что отрицательное электричество материально. Оно является универсальным элементарным веществом, которое находится в равноправном положении с другим элементарным веществом — положительно заряженной материей. Если неизменность состояния рассматривать как признак субстанций, то скорее заряд (как положительный, так и отрицательный) является субстанциональной величиной, чем само вещество (масса электрона или обычная масса). В самом деле, на примере опытов Кауфмана мы видели, что каждая масса изменяется с изменением присущего ей состояния движения (правильнее сказать, состояния движения относительно неизменного наблюдателя). Относительно такого изменения заряда в теории относительности нет даже и речи. *Благодаря своей полной неизменности заряд, а не масса оказывается истинной субстанцией. При этом заряд и масса неразрывно соединены вместе, отрицательный заряд — с массой электрона, положительный заряд — с массой протона.* Нейтрон обладает массой без заряда.

## § 5. РЕНТГЕНОВСКИЕ И $\gamma$ -ЛУЧИ

Открытие Рентгеном нового излучения произошло в январе 1895 г. Работая с высоковакуумированной катодной трубкой, он наблюдал появление проникающих лучей, которые исходили из тех мест трубки, где катодные лучи встречались со стеклянными стенками. От места своего возникновения эти лучи распространялись во все стороны прямолинейно, причём не отклонялись под действием магнита. На этом основании уже Рентген считал свои «X-лучи» волновым излучением. Были ли это продольные или же поперечные волны — первоначально оставалось нерешённым. Усовершенствование техники привело к выяснению того, что рентгеновские лучи возникают не обязательно в стеклянных стенках, а в поставленном на пути катодного пучка *антикатоде*, изготовленном лучше всего из металла с высокой точкой плавления (например, платина, вольфрам, молибден и т. п.). На таком металле падающий катодный пучок затормаживается. Придавая катоду специальную форму, добиваются такой фокусировки катодного пучка, чтобы латно от пучка на антикатоде было по возможности меньше.

Ответ на вопрос, какие волны представляют X-лучи — продольные или поперечные, впервые был дан Баркла через десять лет после открытия Рентгена. Уже в первоначальных работах Рентгена было установлено, что все тела, в особенности металлы, при облучении их первичными рентгеновскими лучами способны испускать новые (вторичные) рентгеновские лучи. Баркла же обнаружил, что *первичные* рентгеновские лучи *частично*, а *вторичные полностью поляризованы*. Доказательство было осуществлено при помощи *третичных* рентгеновских лучей, т. е. вторичных по отношению к вторичным лучам. По причинам, которые были выяснены позже, Баркла использовал в качестве излучателя вторичных лучей не металлы, а тела, построенные исключительно из легких атомов (уголь, парафин, бумага). Здесь следует сделать отступление и упомянуть ещё об одном виде взаимодействия рентгеновских лучей с веществом. Речь идёт об открытых Дорном в 1900 г. *вторичных катодных лучах*, которые появляются одновременно со вторичными рентгеновскими лучами, причём их скорость имеет тот же порядок величины, что и скорость первичных катодных лучей, возбуждавших первичные рентгеновские лучи.

Поляризация означает предпочтение только одной из двух взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через направление луча. При продольных колебаниях, происходящих в направлении распространения луча, господствует симметрия, и поэтому такое предпочтение немислимо. Наоборот, при поперечных колебаниях направление распространения луча и направление колебаний определяют преимущественную плоскость. Только в том случае, когда нельзя выделить определённое направление распространения, поперечно колеблющиеся лучи могли бы быть неполяризованными. При этом под направлением колебания понимается не направление движения каких-либо материальных частиц или среды, а лишь направление участвующего в волновом процессе электрического вектора напряжённости; с этим вектором, перпендикулярно к нему, связывается вектор магнитной напряжённости.

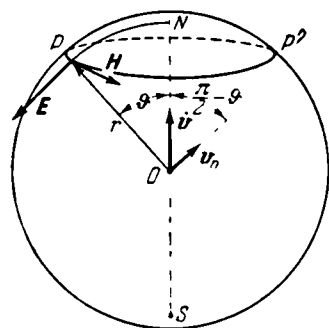


Рис. 7. Поле неравномерно движущегося заряда (в точке  $O$ , ускорение равно  $\dot{v}$ ) согласно классической электродинамике.

Прежде всего сделаем здесь общие вводные замечания относительно того, как происходит возбуждение электромагнитных колебаний. При этом мы будем придерживаться основных положений классической электродинамики и электронной теории. То, что новейшее развитие теории привело к частичному отказу от ряда из этих положений, пока что не должно нас беспокоить.

Неравномерно движущийся заряд  $e$  излучает энергию; он возбуждает электромагнитное поле, которое распространяется со скоростью света. (Равномерно движущийся заряд, например частица из катодного пучка, увлекает электромагнитное поле с собой и поэтому не излучает.) В общем случае излучение пропорционально ускорению  $\dot{v}^1$ ; в частности, в направлении  $r = OP$  (см. рис. 7, где  $O$  — положение заряда,  $P$  — положение наблюдателя) эта величина пропорциональна компоненте ускорения  $\dot{v}_n$ , которая лежит в плоскости, проходящей через  $\dot{v}$  и  $r$ , и перпендикулярна к  $r$ . Окружим точку  $O$  сферой, проходящей через точку  $P$ , и от-

<sup>1)</sup> Следуя Ньютону, производные по времени будем обозначать точкой сверху:  $\dot{v} = \frac{dv}{dt}$ .

метим на ней точки  $N$  и  $S$ , северный и южный полюсы, в которых продолжение вектора ускорения встречается со сферой. Положение точки  $P$  на сфере определяется углом  $\vartheta$  (угол, дополнительный к географической широте); тогда

$$\dot{v}_n = \dot{v} \sin \vartheta.$$

Вектор электрической напряжённости лежит в меридиональной плоскости  $ONP$ , а вектор магнитной напряжённости направлен по касательной к широтному кругу  $PP'$ . Обе эти величины равны друг другу, если  $E$  измерять в электрических («электростатических»), а  $H$  — в магнитных («электромагнитных») системах измерения, а именно:

$$E = H = \frac{e\dot{v}_n}{c^2 r} \quad (1)$$

(заряд  $e$  измеряется, как и  $E$ , в электростатических единицах). Выражаемую этой формулой зависимость от  $r$  легко было предвидеть. При излучении через каждую сферическую поверхность проходит один и тот же поток энергии. Поскольку площадь сферы растёт с ростом  $r$ , как  $r^2$ , удельный поток энергии  $S$ , так называемый вектор потока, уменьшается, как  $r^{-2}$ . Далее, величина  $S$  равна произведению  $E$  на  $H$  (по крайней мере, в случае, когда векторы  $E$  и  $H$  перпендикулярны друг к другу), взятому с множителем  $c/4\pi$  (обусловленным выбором единиц измерения).

Таким образом, в нашем случае<sup>1)</sup>

$$S = \frac{c}{4\pi} EH = \frac{e^2 \dot{v}_n^2}{4\pi c^3 r^2} = \frac{e^2 \dot{v}^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2 \vartheta. \quad (2)$$

Отсюда получается величина полного потока

$$S = \frac{2}{3} \frac{e^2 \dot{v}^2}{c^3}. \quad (3)$$

Наше представление поля по формуле (1) есть необходимое следствие основных законов электродинамики; оно указывает на *поперечный характер поля* ( $E$  и  $H$  перпендикулярны к  $r$ , т. е. к направлению луча  $S$ ); кроме того, оно показывает, что в *продольном направлении*, т. е. в *направлении ускорения*  $\dot{v}$ , излучение *отсутствует* ( $\sin \vartheta = 0$ ). Точно такое же положение вещей имеет место в беспроволочной телеграфии. В направлении антенны (направление переменного тока отвечает нашему  $\dot{v}$ ) излучение равно нулю; излучение максимально в направлении, перпендикулярном к антенне. Вектор напряжённости магнитного поля  $H$  здесь направлен так же, как в случае переменного тока, текущего по проводу: магнитные силовые линии окружают провод по кругам (аналогично широтному кругу  $PP'$  на рис. 7).

Эти общие вводные соображения дают нам возможность следующим образом представить себе возникновение вторичных рентгеновских лучей. Каждое тело (твёрдое, жидкое или газообразное) состоит из электронов (и положительно заряженной материи). На рис. 8 пусть  $I$  указывает направление первичных лучей, идущих от  $R$  (рентгеновская трубка) к  $K$  (рассеивающее тело). Предположим сначала, что первичные лучи не поляризованы.

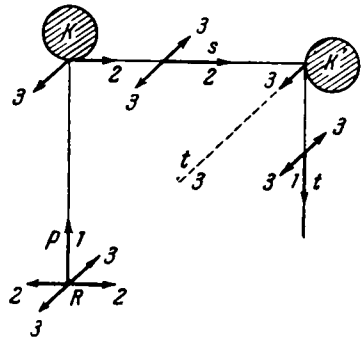


Рис. 8. Поперечная природа рентгеновских лучей. Из трубки  $R$  выходят неполяризованные лучи (направления колебаний 2 и 3). Вторичные лучи из  $K$  в направлении 2 имеют направление колебаний 3. Третичные лучи из  $K'$  в направлении 1 снова имеют направление колебаний 3 и, следовательно, исчезающую интенсивность в направлении 3.

<sup>1)</sup>  $S$  — вектор потока или вектор Умова — Пойнтинга. (Прим. ред.)

Разложим тогда вектор электрической напряжённости на две составляющие по взаимно перпендикулярным направлениям 2 и 3, которые перпендикулярны также к направлению 1 (такое разложение показано на рис. 8 слева внизу). Составляющая напряжённости по направлению 3, достигая верхней плоскости, где расположено тело  $K$ , заставляет электроны последнего двигаться в направлении 3. Такое движение является источником новых лучей. Как мы видели, у этих лучей максимальная интенсивность приходится на направление 2, а по направлению 3 их интенсивность равна нулю. Точно так же и составляющая напряжённости по направлению 2 приводит в движение электроны тела  $K$ ; возникающее при этом излучение имеет нулевую интенсивность в направлении 2 и максимальную — в направлении 3. Отсюда следует, что вторичные лучи  $s$ , распространяющиеся в направлении 2, создаются электронными колебаниями в направлении 3, так что в этих лучах колебания также происходят в направлении 3. Они, следовательно, полностью поляризованы. То же самое имеет место для вторичных лучей, распространяющихся по направлению 3 и колеблющихся по направлению 2, и вообще для всех лучей, распространяющихся в направлениях, перпендикулярных к направлению 1. Лучи, распространяющиеся в направлениях под косым углом к направлению 1, являются частично поляризованными.

Однако, как узнать о полной поляризации вторичных лучей  $s$ , не имея николей, пригодных для рентгеновских лучей? Для этого процесс повторяют; вторичные лучи  $s$  попадают на второе рассеивающее тело  $K'$  и образуются третичные лучи. В теле  $K'$  электроны колеблются исключительно в направлении 3. Излучение имеет максимальную интенсивность в направлении  $K'I$  и совершенно отсутствует в направлении  $K'3$ . Таким образом, рассматривая излучение первичных  $p$ , вторичных  $s$ , третичных  $t$  лучей в направлениях 1, 2, 3, можно доказать полную поляризованность вторичных лучей и поперечный характер первичных лучей.

В опытах Баркла рассеивающие тела  $K$  и  $K'$  были сделаны из угля. Измерение интенсивности третичных лучей производилось электроскопически благодаря ионизирующему действию в воздушном пространстве конденсатора — ионизационной камере, которая очень чувствительна к рентгеновским лучам (это было выяснено уже в первоначальных работах Рентгена). В случае отсутствия поляризации первичных лучей вторичные лучи при измерении таким методом должны были бы давать в направлениях  $K2$  и  $K3$  одинаковые интенсивности.

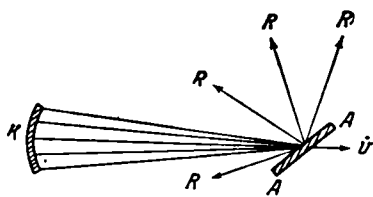


Рис. 9. Схематическое представление торможения на антикатоде  $A$  приходящих с катода  $K$  катодных лучей. Рентгеновские лучи испускаются от антикатада  $A$  во всех направлениях.

Однако, как установили Баркла и позже Басслер, в действительности уже у вторичных лучей наблюдается неодинаковая интенсивность по различным направлениям. Это уже указывает на частичную поляризацию первичных лучей.

Последнее обстоятельство позволяет нам глубже проникнуть в процесс возникновения первичных рентгеновских лучей. Пусть  $K$  — катод (рис. 9),  $AA$  — антикатод. При падении на антикатод катодные лучи тормозятся; направление их движения при замедлении показано на рис. 9 стрелкой и отмечено буквой  $\phi$ . Такое замедление (изменение скорости) обуславливает излучение, которое тем более коротковолновое и тем более интенсивное, чем резче происходит торможение. В этом мы должны видеть причину появления рентгеновских лучей. Возникающее поле описывается при помощи при-

ведённого раньше рис. 7. Указанное там направление  $SN$  заменяется теперь на направление катодных лучей. Вектор электрической напряжённости лежит в меридиональной плоскости, т. е. он лежит в плоскости  $KAR$ , проходящей через направления распространения катодных и рентгеновских лучей. Таким образом, путь рентгеновских лучей непосредственно указывает преимущественную плоскость, в которой расположен вектор электрической напряжённости. *Наблюдения* (Баркла и других) *подтвердили предсказанное таким путём положение плоскости поляризации.*

В нашем рассмотрении следовало бы даже ожидать полной поляризации первичных рентгеновских лучей, если торможение прямолинейное, т. е. происходит в направлении вылета  $\dot{\varphi}$  (рис. 9). Однако этого не бывает. При попадании на антикатод и в процессе торможения в материале антикатада катодные лучи изменяют своё направление. Благодаря этому, кроме направления вылета  $\dot{\varphi}$ , одновременно появляются также и другие направления. Однако существует ещё одна важная причина отсутствия полной поляризации.

Баркла обнаружил, что любой материал при облучении его катодными лучами испускает собственное, присущее только ему излучение («*собственное излучение*», «*характеристическое излучение*», «*флуоресцентное излучение*»). В то время как рассматривавшееся до сих пор излучение («*тормозное излучение*») можно было бы сравнить с вынужденными колебаниями в механике (как принудительное следствие процесса торможения), собственное излучение отвечает свободным колебаниям в механике: электроны материала, антикатада, увлекаемые катодными лучами, выходятся из положения равновесия покоя (т. е. с устойчивых орбит) и стремятся вернуться обратно в эти положения. При этом они излучают только одну частоту, характеристическую для данного вещества антикатада. Это обстоятельство обуславливает подобие явления с оптической флуоресценцией, где также при облучении различными частотами всегда испускается одна и та же частота, характеристическая для облучаемого материала. Таким образом, хотя процесс и вызывается катодными лучами, но протекает самопроизвольно, в частности, не накладывается никаких условий на направление распространения. Следовательно, *собственное излучение является неполяризованным, а всё излучение в целом (тормозное излучение плюс собственное излучение) также и по этой причине поляризовано только частично.*

Упомянутыми опытами по поляризации было установлено, что рентгеновские лучи представляют собой волновое излучение с поперечными колебаниями. Говоря в настоящее время о рентгеновском излучении, тем самым лишь подчеркивают его отличие от видимого света в проникающей способности; рентгеновские лучи гораздо жёстче. Это общее характерное для рентгеновских лучей свойство отчётливо продемонстрировано на снимке Вильсона (рис. 10). В противоположность прежним фотографиям (рис. 3, 4 и 5) на рис. 10 не видно каких-либо прямолинейных или искривлённых траекторий, а намечен лишь волновой пучок, распространяющийся через камеру в горизонтальном направлении. Об этом свидетельствуют отчётливо видные на фотографии извилистые следы вторичных катодных лучей (см. стр. 28), т. е. электронов, вырываемых рентгеновскими лучами из молекул воздуха или водяного пара, которые летят в разные стороны от направления распространения пучка, совершая извилистый путь и конденсируя водяной пар.

Понятие «жёсткости» заменяет у рентгеновских лучей то, что у обычного света мы называем цветом. Значительная жёсткость означает высокую частоту колебания и малую длину волны; незначительная жёсткость, или «мягкость», означает более низкую частоту или большую длину волны. Не-

представляет трудности обосновать такую словесную терминологию в случае характеристического излучения. Мы обозначаем последним термином самопроизвольное излучение и склонны его приписывать характеристическому для материала антикатада колебанию (или ряду таких колебаний). Экспериментальные результаты целиком это подтверждают. Собственные излучения являются не только «характеристическим излучением», но и «однородным излучением». Оно состоит из небольшого числа строго определённых колебаний, каждое из которых отвечает однородному монохроматическому излучению. В гл. IV, изучая спектральное разложение рентгеновских лучей, мы увидим, что собственное излучение представляется *линейчатым спектром*.

В дополнение к предыдущему отметим следующую особенность: с увеличением атомного веса вещества, испускающего собственное излучение, возрастают жёсткость и интенсивность последнего. Антикатод, изготовлен-

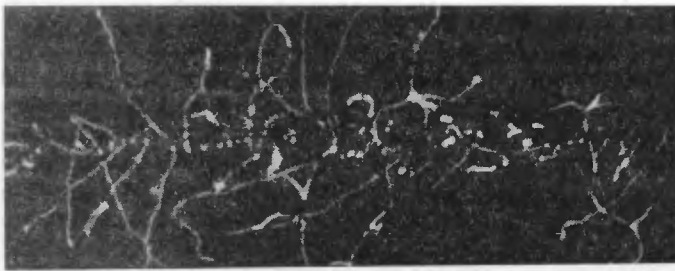


Рис. 10. Вильсоновский снимок вторичных катодных лучей, возбуждаемых в водяных парах первичным рентгеновским пучком (распространяющимся справа налево).

ный из тяжёлых металлов, даёт значительное и жёсткое рентгеновское собственное излучение. Уголь, парафин и т. п. дают слабое и мягкое излучение, которое в воздухе уже поглощается на пути в несколько сантиметров, и для такого излучения вряд ли пригодно название рентгеновских лучей. Поэтому теперь нам понятно, почему Баркла в его поляризационных опытах не мешало собственное излучение рассеивающего тела; он использовал вещество с малым атомным весом. С другой стороны, рентгеновская техника должна была использовать антикатоде из тяжёлых металлов, чтобы можно было, кроме тормозного излучения, получать и собственное излучение.

В случае *тормозного излучения* наше объяснение жёсткости (спектрального состава) не так просто. Действительно, одиночный процесс торможения не является периодическим процессом. Поэтому кажется, что понятия период колебаний и длина волны здесь не имеют места. Однако, как известно из математики, и непериодический, одиночный процесс можно представить в виде наложения чисто периодических процессов. Так, например, треск может быть воспроизведён непрерывной последовательностью музыкальных тонов с подходящим образом выбранными силами и фазами (интегральное представление Фурье произвольной функции). Физическая реализация такого математического представления называется *спектром* процесса. Сразу же бросается в глаза, что в тех случаях, когда возможно начертить спектр процесса, такое спектральное выражение даже предпочтительнее первоначального благодаря его количественной определённости. Такая точка зрения применительно к рентгеновским лучам привела к открытию Лауэ. С тех пор говорят о спектре, частоте колебания, длине волны также и в случае тормозного излучения. Однако спектр здесь не представляет собой

линейчатый спектр, как в случае собственного излучения, а является *непрерывным спектром*. Он эквивалентен спектру белого цвета и поэтому также называется *белым рентгеновским спектром*. Различие между белым рентгеновским спектром и белым солнечным спектром заключается лишь в порядке величин существенных областей длин волн, т. е. областей максимальных интенсивностей. Средняя длина волны такой области у рентгеновского спектра примерно в 10 000 раз меньше, чем у солнечного спектра.

Как мы видели, жёсткость собственного излучения зависит от атомного веса материала антикатада. *В противоположность этому жёсткость тормозного излучения главным образом зависит от напряжения, приложенного к трубке*, или, что, согласно формуле (1) § 3 то же самое, от скорости падающего катодного потока; при этом известно, что жёсткость возрастает с ростом напряжения. На спектральном языке это означает, что *с увеличением напряжения максимальные интенсивности смещаются в сторону коротких длин волн*. В следующем параграфе мы продолжим обсуждение этого фундаментального правила; при этом там мы откажемся от введённой здесь классической точки зрения, а будем опираться на квантовую теорию.

Для нашей основной темы книги — строение атома и спектры — собственное излучение с его линейчатым спектром, характеристическим для излучаемого атома, гораздо важнее, чем тормозное излучение с его непрерывным спектром, в основном задаваемым напряжением на трубке. Однако мы здесь прежде всего обсудим ещё один опыт, касающийся последних лучей, результаты которого можно понять на основе классической механики и электродинамики.

Нас интересует полная величина *рассеянного вторичного излучения*, испускаемого за единицу времени телом (излучателем), находящимся на пути первичного рентгеновского излучения. В противоположность одновременно испускаемому вторичному собственному излучению вторичное рассеянное излучение имеет ту же жёсткость, или, точнее говоря, тот же непрерывный спектр, что и первичное излучение (см. в связи с этим § 7). Интенсивность этого излучения, отнесённая к одному излучающему электрону, вычисляется, согласно классической теории, по формуле (3). Мы перепишем здесь эту формулу, относя её к единице объёма излучателя и обозначая через  $n$  число атомов в единице объёма и через  $Z$  число электронов, приходящихся на один атом (предполагается, что излучателем является химический элемент; в случае химического соединения следовало бы учитывать различие между разными атомами). Формула (3) будет иметь вид

$$S = \frac{2}{3} \frac{e^2 v^2}{c^3} n Z. \quad (4)$$

Эта формула получается в предположении, что количества энергии, излучаемые отдельными электронами атома, просто складываются друг с другом, что для обычного света не соответствует действительности (см. дополнение 1 в конце книги); при возбуждении рентгеновскими лучами это предположение также действительно не для всех направлений рассеянного излучения (см. снова дополнение 1).

Ускорение  $\dot{\varphi}$  отдельного электрона зависит от напряжённости  $E_p$  электрического поля первичного рентгеновского излучения:

$$m\dot{\varphi} = -eE_p. \quad (5)$$

Такая формула получается, если считать электрон свободным. Если же он в положении покоя является связанным, то появится возвращающая

упругая сила. Однако при достаточно жёстких рентгеновских лучах можно эту силу не принимать во внимание; для оптических же частот её учёт обязателен (см. дополнение 1). Подставляя (5) в формулу (4), получим:

$$S = \frac{2}{3} \frac{e^4}{m^2 c^3} E_p^2 n Z. \quad (6)$$

С другой стороны, найдём энергию  $P$  первичного излучения, которое попадает на единицу поверхности радиатора за единицу времени и обуславливает вторичное излучение. Эта энергия равна [см. формулу (2), где теперь  $H = E = E_p$ ]

$$P = \frac{c}{4\pi} E_p^2. \quad (7)$$

Из формул (6) и (7) следует

$$\frac{S}{P} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} n Z. \quad (8)$$

Энергия  $S$  возникает за счёт энергии  $P$ , и её ослабление происходит «из-за рассеяния». Отношение  $S/P$  называется коэффициентом поглощения через рассеяние и обозначается через  $s$ . От него можно перейти к массовому коэффициенту поглощения (на единицу массы), если разделить  $s$  на плотность  $\rho$ . В то время как  $s$  указывает рассеяние единицей объёма,  $s/\rho$  — единицей массы. Далее,

$$\rho = n m_H M = n \frac{M}{L}, \quad (9)$$

где  $M$  — атомный вес, равный для водорода единице, так что  $m_H M$  есть масса отдельного атома, а  $n m_H M$  — масса атомов, находящихся в единице объёма, т. е. эта величина обозначается как плотность  $\rho$ ;  $L = 1/m_H$  есть число Лошмидта, отнесённое к 1 молю (см. стр. 14).

Из соотношений (8) и (9) получается формула Томсона

$$\frac{s}{\rho} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4 L}{m^2 c^4} \frac{Z}{M} = K \frac{Z}{M}. \quad (10)$$

Множитель  $K$  является универсальной величиной, не зависящей от природы излучателя. Численное значение этого множителя можно определить по данным, приведённым в подписях к рис. 1а и 1б. При этом следует заметить, что теперь величина  $e$  определена в электростатических единицах, так что, согласно замечанию в конце § 3, чтобы перейти к электромагнитным единицам, нужно  $e$  разделить на  $c$ . Подставляя указанные данные в (10), имеем:

$$\frac{e}{mc} = 1,76 \cdot 10^7, \quad \frac{eL}{c} = 9,64 \cdot 10^3, \quad \frac{e}{c} = 1,60 \cdot 10^{-20},$$

так что

$$K = 0,40. \quad (11)$$

Далее, из (10) можно определить отношение  $Z/M$ , если коэффициент  $s/\rho$  известен из наблюдений. Такие наблюдения были выполнены Баркла (в случае воздуха) и Задлером (в случае C, Al, Cu, Ag). Для воздуха, C и Al они дают значение (в сантиметрах и граммах)

$$\frac{s}{\rho} = 0,2. \quad (12)$$

Для Cu и Ag были найдены бóльшие значения <sup>1)</sup> (0,4 и 1,5); однако эти значения не следует рассматривать как относящиеся к чистому рассеянию; на-

<sup>1)</sup> Существенно меньшие чем 0,2 значения получаются, если облучают очень жёсткими лучами. К этому вопросу мы вернёмся в дополнении 1 в конце книги.



ряду с рассеянным вторичным излучением встречается также вторичное собственное излучение, которое увеличивает потерю энергии первичного излучения и тем самым повышает величину коэффициента поглощения. Итак, можно сказать, что измерения в случае малых атомных весов дают для величины  $s/\rho$  одно предельное значение 0,2; измерения в случае больших атомных весов не противоречат предположению, что это же значение в определённом приближении действительно и в общем случае, если интересоваться только поглощением через рассеяния. Из (10), (11) и (12) получается замечательный результат

$$\frac{Z}{M} = \frac{0,2}{0,40} = \frac{1}{2}, \quad (13)$$

т. е. число электронов в атоме равно половине величины атомного веса.

Вернёмся ещё раз к первичным лучам и поинтересуемся, возможно ли приближённо выяснить из опытов причину их возникновения (торможение на антикатоде). Для этого прежде всего необходимо немного обобщить формулу (1). Эта формула относится к излучению отдельного электрона, имеющего ускорение  $\dot{v}$ ; однако при этом не учитывается величина рассматриваемой скорости по сравнению со скоростью света  $c$ . Поэтому эта формула без дальнейшего уточнения неприменима для быстрых катодных лучей (например, при  $\beta = \frac{v}{c} = \frac{1}{3}$ ); если  $\beta$  не мало, эту формулу следует изменить на следующую<sup>1)</sup>:

$$E = H = \frac{e\dot{v}_n}{c^2 r (1 - \beta \cos \vartheta)^3} = \frac{e\dot{v}}{c^2 r (1 - \beta \cos \vartheta)^3} \sin \vartheta. \quad (14)$$

Здесь  $\vartheta$  — угол (см. рис. 7) между направлением распространения рентгеновских лучей и вектором  $\dot{v}$ , направление которого совпадает с направлением порождающих излучение катодных лучей. (Относительно учета выбора системы единиц действительно сказанное на стр. 29). Вместо формулы (2) для потока энергии  $S$ , проходящего через единичную площадку под углом  $\vartheta$  за единицу времени, получается выражение

$$S = \frac{e^2 \dot{v}^2}{4\pi c^3 r^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{(1 - \beta \cos \vartheta)^6}. \quad (15)$$

Эта формула описывает по классической электродинамике излучение в любой момент процесса торможения, под  $\beta$  здесь понимается отношение существующей в рассматриваемый момент скорости  $v$  к скорости света  $c$ . Можно ещё указать, что современная квантовая теория для элементарного процесса приводит в основном к такой же формуле. При этом под «элементарным процессом» понимается торможение электрона на отдельном атоме антикатада, причём предполагается, что скорость в результате торможения уменьшается от начального значения  $v_1$  до конечного значения  $v_2$ . Детально это будет рассмотрено в т. II, гл. VII.

В то время как раньше приходилось использовать только массивные антикатоды, с недавнего времени представилась возможность приблизиться к идеальному случаю элементарного процесса путём употребления тонких (толщиной в несколько микрон) металлических фольг. На рис. 11 пунктирными линиями  $a$  и  $b$  показаны две кривые, полученные Куленкампом<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Эта формула получается из формулы (1) в результате релятивистского преобразования.

<sup>2)</sup> В. Kulenkampf, Ann. d. Phys. 87, 632 (1926).

в частности показан тот результат, когда  $v_2 = 0$  (коротковолновая граница непрерывного спектра; см. стр. 43). Кроме того, на рис. 11 показаны теоретические кривые для  $\beta = \frac{1}{20}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$ . Экспериментальные кривые  $a$  и  $b$  отвечают  $\beta = 0,124$  и  $\beta = 0,182$ .

Конечно, рисунок надо пространственно дополнить, вращая кривые вокруг направления катодных лучей. Для  $\beta \approx 1$  получили бы грушеобразные поверхности с максимумом вблизи  $\vartheta = 0$ . Точно же при  $\vartheta = 0$ , а также при  $\vartheta = 180^\circ$ , согласно формуле (15), интенсивность излучения при всех обстоятельствах должна быть равна нулю, что уже было обсуждено при рассмотрении вторичного излучения. Для квантовомеханической проверки этого обстоятельства необходимо прибегнуть к релятивистски уточнённом Дираком волновому уравнению (см. т. II, гл. VII, § 7). Относительно масштабных соотношений на рис. 11 следует заметить, что все теоретические кривые вычерчены для одинакового  $v$ , а произвольный масштаб обеих экспериментальных кривых выбран так, чтобы масштабы этих кривых можно было приравнять масштабам соответствующих теоретических кривых. Максимумы теоретических и экспериментальных кривых на рис. 11 отмечены кружками. Можно видеть, что экспериментальные максимумы удовлетворительно вписываются в последовательность теоретических максимумов.

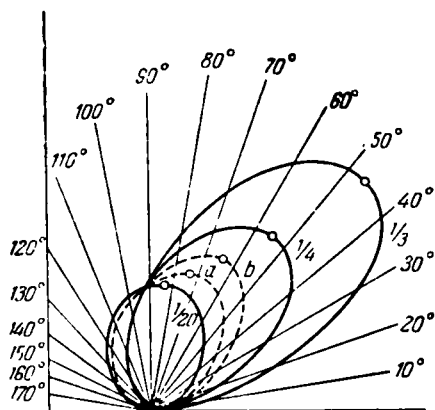


Рис. 11. Полярная диаграмма (радиус-вектор — интенсивность) распределения интенсивности в рентгеновском тормозном излучении согласно формуле (15) (сплошные кривые; около кривых указаны значения  $\beta$ ); для сравнения начерчены экспериментальные кривые Кулеикампфа (пунктирные кривые; кривая  $a$  соответствует значению  $\beta = 0,124$ ; кривая  $b$  — значению  $\beta = 0,182$ ). Между  $90^\circ$  и  $180^\circ$  кривые  $b$  и  $\beta = 1/4$  для большей наглядности рисунка не приведены.

Смещение максимума вперёд было предсказано теоретически автором настоящей книги еще в 1909 г.<sup>1)</sup> Наряду с различием в интенсивности проявляется ещё различие в жёсткости первичных лучей.

Как  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучи аналогичны каналовым и катодным лучам, так и  $\gamma$ -лучи аналогичны рентгеновским лучам. Как и последние,  $\gamma$ -лучи не отклоняются магнитным и электрическим полями. Они нам уже встречались на рис. 6 (неотклонённые следы). В принципе  $\gamma$ -лучи также можно разложить в спектр. Они дают линейчатый спектр, спектральная область которого примыкает к наиболее жёсткому собственному рентгеновскому излучению, а в коротковолновую сторону распространена примерно до длин волн, в 20 раз более коротких<sup>2)</sup>. Следовательно, различие в жёсткости между рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами не так велико, как между видимым светом и рентгеновским излу-

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Phys. Zs. 10, 969 (1909).

<sup>2)</sup> В настоящее время для разложения в спектр  $\gamma$ -излучения, также как и рентгеновского характеристического, широко используются изогнутые по цилиндрической поверхности кристаллы. Длины воли  $\gamma$ -излучения определены вплоть до величин  $9\text{X}$ .

Сейчас  $\gamma$ - и рентгеновское излучения значительно перекрываются; «мягкое»  $\gamma$ -излучение доходит до длин волн порядка  $1\text{Å}$ , а «жёсткое» рентгеновское до  $\sim 0,0001\text{Å}$ . (Прим. ред.)

чением (по длине волны последние будут отличаться от видимого света в  $10^{-4}$  раз). Имеется ли у  $\gamma$ -лучей, кроме линейчатого спектра, также и *непрерывный*, ещё не установлено. Опыты Майера <sup>1)</sup> и Коварика <sup>2)</sup> свидетельствуют о том, что  $\gamma$ -лучи подобны рентгеновским, но ещё более жёсткие.  $\gamma$ -лучи также вызывают вторичное рассеянное волновое излучение и вторичные  $\beta$ -лучи. Для радиотерапии важны только  $\gamma$ -лучи и, вероятно, вторичные  $\beta$ -лучи, возникающие в облучаемой больной ткани, которая благодаря этому разрушается (см. рис. 10, на котором соответствующий процесс представлен для воздуха, пронизываемого рентгеновским излучением). В частности, в медицине используются  $\gamma$ -лучи от RAC и MsTh2 (см. табл. 1 в последнем параграфе настоящей главы).

Во всяком случае не имеется никакого сомнения в тождественности природы  $\gamma$ -лучей и рентгеновских лучей.

Прежде предполагалось, что также и *космические лучи* следует причислить к  $\gamma$ -лучам (вместо космические лучи говорят ультралучи, сверх-лучи или — в честь учёного, их открывшего, — лучи Гесса). Однако более тщательные исследования последних лет (в числе которых были и исследования на стратостате и при помощи стратосферных шаров-зондов) с большой достоверностью указывают на то, что первичные космические лучи являются корпускулярными, в частности состоят из протонов. Кроме очень жёстких  $\gamma$ -лучей, из этих лучей благодаря сложным вторичным процессам в атмосфере возникают ещё электроны, позитроны, вторичные протоны и частицы нового типа — *мезоны* <sup>3)</sup>, обнаруженные экспериментально Андерсоном, который их первоначально назвал *мезотронами*. Их масса примерно равна 200 массам электрона. Теоретически их существование было постулировано Юкавой. Энергия космических лучей более чем на 10% превосходит энергию радиоактивных излучений, так что при их помощи следует ожидать существенного расширения нашего знания природы элементарных частиц. Общий обзор современного состояния проблемы дан в докладе Гейзенберга <sup>4)</sup>.

## § 6. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Как и новейшее развитие учения о катодных лучах (см. § 2), так и изучение фотоэлектрического эффекта берёт начало с работы Герца («Относительно влияния ультрафиолетового света на электрический разряд», 1887 г.). Опираясь на результаты Герца, Галлвакс показал, что металлическая пластинка при облучении коротковолновым излучением заряжается положительно; Ленард объяснил, что основу этих явлений представляют отрицательно заряженные корпускулярные лучи — *«фотоэлектрические катодные лучи»*. Их удельный заряд  $e/m$  оказался равным удельному заряду обыкновенных катодных лучей; однако их скорость оказалась намного меньшей, чем скорость обычных катодных лучей. Если сравнить фотоэлектрические катодные лучи с катодными лучами в трубке Венельта, где создаются наиболее медленные, доступные для изучения катодные лучи при напряжении на трубке 110 в, то фотоэлектрические лучи в этом смысле отвечали бы напряжению

<sup>1)</sup> E. Meyer, Ann. d. Phys. 37, 700 (1912); см. также E. Buchwald, Ann. d. Phys. 39, 41 (1912).

<sup>2)</sup> Kovarik, Phys. Rev. 14, 179 (1919).

<sup>3)</sup> Мезоны ( $\pm \pi$ ) на современных ускорительных установках удаётся получать искусственным путём. (Прим. ред.)

<sup>4)</sup> W. Heisenberg, Vorträge über kosmische Strahlung, Max Planck-Institut, Berlin, 1943.

только 1—2 в; следовательно, их скорость ещё в 10 раз меньше, чем скорость наиболее медленных катодных лучей в трубке Венельта.

Наибольшее значение имеют следующие установленные Ленардом <sup>1)</sup> правила. *Интенсивность* возбуждающего света не существенна для *скорости* фотоэлектрических катодных лучей; интенсивность определяет лишь *число* испускаемых электронов; это число строго пропорционально величине интенсивности. Скорость же испущенного электрона зависит в первую очередь от *цвета* возбуждающего света. Ультрафиолетовые лучи порождают наиболее быстрые фотоэлектроны; это свойство ультрафиолетового излучения впервые было также открыто Герцем. Красное излучение вызывает фотоэлектроны лишь такой ничтожной скорости, что в большинстве металлов (у непроводников трудно установить наличие фотоэлектрического эффекта) создаваемые фотоэлектроны застревают на поверхности. Только щелочные металлы представляют в этом отношении исключение, что связано и с их отличными химическими свойствами (электроположительный характер).

Рентгеновские лучи вызывают ещё более интенсивное фотоэлектрическое действие, чем ультрафиолетовые.

Чтобы лучше разъяснить все эти принципиальные и в то же время несколько странные утверждения, можно было бы прибегнуть к хорошо известным термодинамическим представлениям. Термодинамика изучает условия для превращения теплоты в работу, в частности также для получения кинетической энергии. Термодинамика учит, что температурой определяются направленность теплового процесса и его ход. Тело с высокой температурой обладает большими энергетическими возможностями, более работоспособно, чем тело с низкой температурой. Работа может рассматриваться как теплота от тела бесконечно высокой температуры, как теплота, безусловно могущая быть использованной.

Точно так же рассматривается фотоэлектрический эффект, где считается, что возбуждение кинетической энергии происходит за счёт запаса энергии у падающего излучения (его поглощаемой части). Следовало бы ожидать, что более интенсивное излучение фотоэлектрически более действенно, чем менее интенсивное. Однако мы видели, что это не так. Эффективность светового излучения определяется не его *интенсивностью*, а его *частотой*. В этом отношении голубой свет оказывает большее действие, чем красный. Интенсивность определяет только количественно, а не качественно фотоэлектрическое действие. Такое странное явление выходило за рамки обычных теоретических представлений и не могло быть объяснено классической механикой и оптикой. Этот процесс нашёл свое объяснение в *квантовой теории*.

Квантовая теория есть детище XX века. Днём её рождения является 14 декабря 1900 г., когда Макс Планк на заседании немецкого физического общества дал вывод найденной им несколько ранее формулы «чёрного излучения», основываясь на совершенно новых физических идеях. Под «чёрным излучением» понимают, как известно, такое равновесное тепловое излучение, которое создаётся в замкнутой полости внутри любого тела со стенками, всюду имеющими одинаковую температуру. Название «чёрное» связано с тем, что излучение такой же интенсивности и спектрального состава испускается чёрным (т. е. не отражающим) телом, имеющим такую же температуру.

Поэтому задача исследования излучения связана, с одной стороны, с термодинамикой, с законами теплового равновесия, а с другой стороны,

<sup>1)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys. 8, 149 (1902).

Следует иметь в виду выдающиеся работы А. Г. Столетова по фотоэффекту и его закон пропорциональности числа фотоэлектронов, падающих на материал, интенсивности излучения. (*Прим. ред.*)

с электродинамикой, с законами возникновения, распространения и поглощения световых и тепловых колебаний. Планк потратил несколько лет подряд, пытаясь внести в электродинамику термодинамические принципы. Чтобы при этом не потерять согласия с опытными фактами, в конце концов он был вынужден ввести новое понятие, бывшее чужеродным для существовавшего тогда «волнового мышления»; именно он был вынужден выдвинуть гипотезу о квантовании энергии. Он ввёл условие, что энергия излучения любой частоты  $\nu$  может испускаться и поглощаться только порциями, кратными элементарному кванту энергии, равному

$$e = h\nu. \quad (1)$$

Величина  $h$  есть планковский квант действия. Из измерений излучения Планк вскоре смог численно определить величину  $h$ <sup>1)</sup>:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}. \quad (2)$$

(Её размерность: энергия  $\times$  время, т. е. получается такая же размерность, как и у механического «действия», вводимого в принципе наименьшего действия.)

Это условие по своей сущности есть посягательство на уже привившиеся волновые представления. Если волновая энергия непрерывно распространяется, «растекаясь» в пространстве, то как же тогда она сможет оказаться в одном месте, где она поглощается, как может она сгуститься в квант конечной величины? Далее, как может испускаться конечный квант, если, согласно правилам классической электродинамики [см., например, формулу (2) § 5], каждое изменение движения излучающего колеблющегося центра сопровождается мгновенным излучением?

Гипотеза о кванте энергии есть также вторжение в классическую статистику, т. е. в методы, при помощи которых, например, в кинетической теории газов определяют среднее значение из очень большого количества по отдельности неизвестных переходов. Как и любая задача, связанная с тепловым процессом, проблема равновесного излучения в конечном счёте есть статистическая задача. Наблюдаемое излучение складывается из громадного числа отдельных излучений и отдельных переходов в излучающем теле. Исследования Планка показывают, что классическая статистика не может привести к блестяще подтверждённой опытом планковской формуле излучения; более того, классическая статистика даёт спектральное распределение для теплового излучения, которое находится в резком противоречии с опытными фактами.

Основателю квантовой теории бросилась в глаза статистическая сторона характера излучения. Лежащие в основе излучения атомные элементарные процессы он преднамеренно схематизировал, оперируя во всех своих рассуждениях с «гармоническими осцилляторами», т. е. с моделью, в которой испускание и поглощение излучения происходят по-иному, чем в настоящем атоме. Эйнштейн (и наряду с ним Штарк) первым пришёл к выводу, что квантовые представления должны быть справедливыми не только в случае статистического равновесного излучения, но также и для атомных элементарных процессов. Свою работу, посвящённую радикальному расширению области применимости квантовых представлений, Эйнштейн озаглавил следующим образом: «Современная точка зрения, касающаяся возникновения и превращения света»<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Современное общепринятое значение равно  $h = 6,622 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ .

<sup>2)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 132 (1905); см. также Ann. d. Phys. 20, 199 (1906).

Прежде всего, не обращая внимания на встречающиеся трудности, опишем, следуя Эйнштейну, фотоэлектрический эффект следующим образом. Фотоэлектрически действующее излучение поглощается в виде кванта энергии  $h\nu$ , согласно формуле (1), который идёт на сообщение электрону в металле кинетической энергии  $h\nu$  (сообразно частоте излучения), в результате электрон вылетает из металла. При этом наблюдатель обнаружит электрон с энергией, меньшей первоначально приобретённой электроном, так как последний, будучи более или менее связан в металле, проходя через поверхность металла, должен совершить работу для своего выхода. Именно необходимость совершения этой работы выхода  $P$  является причиной того, что свободные электроны удерживаются в металле при отсутствии фотоэлектрического возбуждения. Для различных проводников величина работы выхода несколько различна. Различие в величине  $P$  для двух различных металлов наглядно проявляется в столбе Вольта; эта разность равна так называемой контактной разности потенциалов для двух металлов. Таким образом, для кинетической энергии вылетающего электрона получаем выражение ( $m$  — масса электрона)

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - P. \quad (3)$$

Если эту формулу рассматривать не только как описывающую обычный фотоэлектрический эффект на поверхности металла, но и как соответствующий эффект в отдельном атоме (непроводника или газа), то  $P$  будет означать не работу выхода с поверхности металла, а работу вылета из атома (так называемая работа ионизации).

Когда Эйнштейн устанавливал формулу (3), в его распоряжении для обоснования формулы были лишь качественные результаты: увеличивающаяся скорость вылета фотоэлектрона при увеличивающейся частоте возбуждающего света (большем  $h\nu$ ) и увеличивающемся электроположительном характере металла (меньшем  $P$ ); ультрафиолетовый свет более эффективен, чем красный; калий, имеющий наиболее ярко выраженный электроположительный характер, более чувствителен к фотоэлектрическому действию, чем медь или серебро. В количественном же отношении Эйнштейн мог лишь утверждать, что формула даёт правильный порядок величин. Длина волны голубого света равна

$$\lambda = 0,4 \quad \mu = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см.}$$

Ей соответствуют частота (число колебаний в 1 сек)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3}{4} \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$$

и квант энергии [по формуле (1)]

$$h\nu = 6,62 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3}{4} \cdot 10^{15} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Такой же величины по формуле (3) будет кинетическая энергия вылетающего электрона, если сначала пренебречь работой выхода  $P$ . Вычисляя затем величину напряжения  $V$ , которое способно создать эту же кинетическую энергию  $\frac{1}{2} m v^2$  в катодной трубке, получим:

$$eV = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Взяв для  $e$  значение в электромагнитной системе единиц  $e = 1,6 \cdot 10^{-20}$ , получаем:

$$V = 3 \cdot 10^8 \text{ CGSM} = 3 \text{ в.}$$

Такой же порядок величин (точнее, от 1 до 2 *v*) имеет также контактная разность потенциалов между двумя металлами, значительно удалёнными друг от друга в столбе Вольта, а следовательно, и наша работа выхода (так сказать, контактная разность потенциала металла относительно вакуума). Поэтому, согласно формуле (3) и с учётом вычисленного значения работы выхода *P*, для кинетической энергии вылетающего электрона остаётся снова величина от 1 до 2 *v*, что соответствует по порядку величины вышеуказанным измерениям.

Получаемый порядок величин изменяется, если перейти от видимого света к рентгеновским лучам. Как мы уже указали в предыдущем параграфе, длины волн рентгеновского излучения почти в  $10^4$  раз меньше, чем в спектральной области видимого света. Следовательно, его частота примерно в  $10^4$  раз больше. Производя здесь соответствующие расчёты, как и выше, для кинетической энергии или эквивалентного напряжения, вместо 3 *v* получим 30 *kв*, т. е. обычное напряжение на катодной трубке, в которой создаются рентгеновские лучи умеренной жёсткости. Очевидно, что при таком напряжении работой выхода *P* в несколько вольт можно пренебречь. Мы приходим тем самым к такой же энергии, что и энергия, отвечающая вторичным катодным лучам (см. стр. 28); последняя, как мы отметили, равна энергии соответствующих первичных катодных лучей. Тем самым показывается, что вторичные катодные лучи можно рассматривать как результат фотоэлектрического действия первичных рентгеновских лучей и что их энергия по порядку величины правильно определяется формулой Эйнштейна.

Через десять лет после установления Эйнштейном его формулы стало ясно, что эта формула является не только верным по порядку величины выражением фотоэффекта, но даёт точные значения. В частности, это показал Милликен <sup>1)</sup> строгим определением значения максимальной энергии, которая может быть создана монохроматическим светом (свет от одной спектральной линии). Если представить изменение максимальной энергии в зависимости от используемой спектральной линии в виде диаграммы, по оси ординат которой отложена энергия, а по оси абсцисс — частота используемой для возбуждения этой энергии спектральной линии, то получаемая прямая линия будет иметь наклон, величина которого задаётся постоянной *h*.

Из формулы Эйнштейна прямо получается максимальное (а не несколько усреднённое) значение энергии фотоэлектрона. Этого и следовало ожидать согласно квантовым представлениям. Это означает, что квант энергии есть максимальная энергия, предоставляемая электрону при фотоэффекте. Энергия эта за счёт вторичных процессов, связанных с потерей энергии в металле, может быть уменьшена, но никогда не может быть превзойдена. Поэтому мы будем рассматривать максимальную энергию при фотоэффекте как заданную величину, устанавливаемую квантовой теорией. Для этой энергии формула Эйнштейна действительно даёт абсолютно точное значение.

Это продемонстрировано нами на рис. 12 (заимствованном у Милликена) для случая лития; совершенно аналогичный результат получается в случае натрия. В качестве источника света Милликен использовал последовательно пять линий ртути. Соответствующие этим частотам точки на рисунке отмечены кружками. Частота наиболее коротковолновой линии, так называемой резонансной линии ртути  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$  ( $\text{\AA}$  — ангстрем, единица измерения длины, равная  $10^{-8} \text{ см}$ ), составляет  $\nu = 118 \cdot 10^{18}$ . Это значение, а также значения

<sup>1)</sup> R. A. Millikan a n, Phys. Rev. 7, 356 (1916).

остальных частот можно определить по шкале, выписанной на рисунке сверху. Перед пластинкой лития помещён улавливающий экран, соединённый с электрометром; этот экран улавливает фотоэлектрические катодные лучи, излучаемые пластинкой. Пластинка и улавливающий экран помещены в вакууме. Если пластинку зарядить положительно, то испущенные пластинкой электроны будут находиться под действием возвратной силы. Оказывается достаточно некоторого определённого заряда, чтобы возвратить обратно к пластинке даже электроны, вылетевшие из пластинки с наивысшей скоростью и перпендикулярно к ней. Соответствующая этому заряду выраженная в вольтах разность потенциалов сразу же даёт максимальную кинетическую энергию вылетающих электронов. Таким образом, каждой частоте будет отвечать

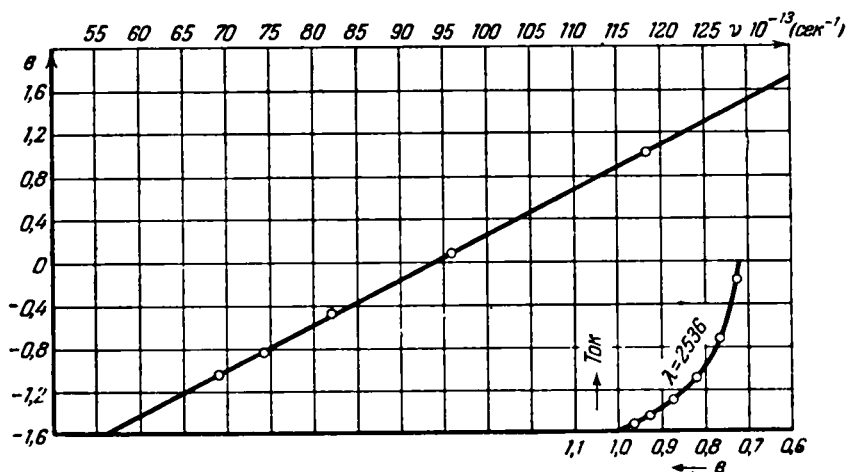


Рис. 12. Проверка уравнения Эйнштейна для фотоэффекта. Нахождение противодействующего напряжения  $V$  (ось абсцис), при котором возбуждаемый падающим светом (здесь  $\lambda = 2536$ ; Hg) фототок становится точно равным нулю. На основном рисунке по оси абсцисс отложены частоты (в сек $^{-1}$ ) используемого для возбуждения электронов света; по оси ординат отложено противодействующее напряжение  $V$  (в вольтах).

своя разность потенциалов. Далее Милликен поступал следующим образом. На вспомогательном рисунке (на рис. 12 внизу справа) он графически отыскивал такую разность потенциалов, при которой фотоэлектрический ток обращался в нуль. Эта разность потенциалов как ордината засекалась на основном графике, причём получающаяся точка оказывалась в соответствии с четырьмя другими. Она отлично укладывалась на прямую (отклонения составляли меньше 0,5%); наклон прямой, вычисляемый в системе CGS, дает в случае Li

$$h = 6,58 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

в случае Na

$$h = 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек},$$

что находится в достаточном согласии с планковским значением  $h$  [уравнение (2)], а также с уточнённым значением, приведённым в примечании на стр. 39.

Точно так же и для рентгеновского излучения формулу Эйнштейна можно рассматривать как точное выражение для описания фотоэффекта, а не как дающую лишь порядок величин. При этом здесь формула Эйнштейна



упрощается, так как работа выхода выпадает (см. стр. 41). Таким образом, в этом случае формула имеет вид

$$eV = \frac{m}{2} v^2 = h\nu. \quad (4)$$

Если прочесть это соотношение справа налево, то оно отражает процесс возбуждения вторичных катодных лучей первичными рентгеновскими лучами: частотой  $\nu$  монохроматического рентгеновского излучения определяется максимальная скорость  $v$  катодных лучей, которые в состоянии возбуждать эти рентгеновские лучи, попадая в любой материал; этой же частотой определяется напряжение  $V$ , отвечающее катодным лучам максимальной скорости. Таким образом, как и в случае фотоэлектрического эффекта, здесь происходит *преобразование волнового излучения в корпускулярный поток*. Это же соотношение выражает *преобразование корпускулярного потока в волновое излучение*; если читать формулу слева направо, то  $V$  означает напряжение рентгеновской трубки; это напряжение возбуждает первичные катодные лучи, скорость распространения которых  $v$ ; при их попадании на антикатод возникают рентгеновские лучи — собственное излучение и тормозное излучение. Как мы видели в предыдущем параграфе, тормозное излучение обладает непрерывным спектром. Этот спектр простирается от малых  $\nu$  (мягкие рентгеновские лучи) до *строго определённой коротковолновой границы*, соответствующей самым жёстким рентгеновским лучам среди могущих появиться при напряжении на трубке, равном  $V$ . Отвечающая этой границе частота  $\nu$  даётся формулой (4). Таким образом, здесь *имеется линейная зависимость по формуле Эйнштейна между напряжением  $V$  на рентгеновской трубке и граничной частотой  $\nu$* . При увеличении  $V$  коротковолновая граница непрерывного спектра сдвигается в сторону более высоких частот. Аналогичное имеет место для частоты, на которую приходится наибольшая интенсивность, а также для средней жёсткости излучения; известное правило (см. стр. 33), что жёсткость возрастает с ростом напряжения на трубке, также является следствием формулы Эйнштейна (своего рода размытым оттиском последней).

В частности, указанное выше (стр. 28) равенство скоростей первичного и вторичного катодных лучей получается как непосредственное следствие формулы Эйнштейна: возникновение вторичных катодных лучей из первичных рентгеновских выглядит как простое обращение процесса возбуждения первичных рентгеновских лучей первичными катодными лучами.

Наличие коротковолновой границы является наиболее общей характерной чертой непрерывного рентгеновского излучения. Пытаться объяснять этот факт с точки зрения классической физики — бессмысленное дело. Если бы мы, рассматривая тормозное излучение, применяли разложение Фурье, дающее, согласно классической электродинамике, спектр излучения, то в сторону высоких частот спектр простирался бы до бесконечности. Таким образом, существование коротковолновой границы недвусмысленно свидетельствует против классической и за квантовую теорию. Убедительность и простота формулировки правила Эйнштейна в этом случае не заставляют желать лучшего. Подобно тому как и наблюдения фотоэлектрического эффекта, измерения частоты коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра дают возможность точного определения постоянной  $h$ .

Нам осталось сделать ещё только один шаг, чтобы от правила Эйнштейна перейти к фундаменту боровской теории спектров.

Мы видели, как энергия  $h\nu$  монохроматического колебания поглощается атомом и снова проявляется как кинетическая энергия фотоэлектрона.

Представим себе, что поглощённой энергии недостаточно, чтобы электрон смог покинуть атом: тогда он лишь по-новому будет расположен внутри атома, что вызовет переход атома с низшего на более высокий энергетический уровень. Мы могли бы этот переход представить образно как некоторый вес, который поднимают с нижнего начального положения на верхнее конечное положение. Пусть  $W_1$  и  $W_2$  ( $W_2 > W_1$ ) — энергии атома в начальном и конечном состояниях. Тогда как естественное развитие эйнштейновской формулы для фотоэффекта будем иметь *основную формулу Бора для процесса поглощения*

$$h\nu = W_2 - W_1. \quad (5)$$

Здесь слева стоит энергия падающих лучей; следствием является изменение конфигурации атома. С другой стороны, представим себе, что слева стоит энергия, обусловленная изменением конфигурации атома, начальная энергия которого есть  $W_1$ , а конечная равна  $W_2 < W_1$ ; тогда следует ожидать аналогичного появления излучения

$$h\nu = W_1 - W_2. \quad (6)$$

Это излучение будет строго *монохроматическим*, если предположить, что как  $W_1$ , так и  $W_2$  расположены дискретно на шкале энергии. *Формула (6) есть основная формула Бора для процесса испускания излучения.*

Как и формула Эйнштейна, это боровское развитие формулы Эйнштейна претендует на абсолютно точное выражение действительности во всей спектральной области, от тепловых лучей до рентгеновских и  $\gamma$ -лучей. Этому квантовому закону одинаковым образом подчинён как переход от волнового излучения в корпускулярное, так и обратный процесс; ему подчинён как процесс поглощения, так и испускания; он господствует как в оптической области, так и в области высоких частот. Нет никаких сомнений, что здесь мы имеем один из фундаментальных законов природы.

## § 7. ВОЛНОВАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИИ. ЭФФЕКТ КОМПТОНА

В своём докладе на гейдельбергской научной сессии в 1889 г. Герц<sup>1)</sup> высказал общие следствия своих исследований, касающихся электрических волн. Относительно природы света он сказал следующее: «Что такое свет? Со времени Юнга и Френеля мы знаем, что это есть волновое движение. Мы знаем скорость волн, мы знаем их длины, мы убедились, что они поперечны; одним словом, мы вполне знаем геометрические соотношения движения. В связи с этим нет больше никакого сомнения, что такие воззрения у физиков немислимо опровергнуть. Говоря по-человечески, волновая теория света есть истина».

Поколеблена ли всё же эта уверенность? И да, и нет. Во всех вопросах *интерференции* и *диффракции* волновое учение не только упрочило своё положение, но и охватило новые явления: в сторону коротких волн оно распространилось на все явления вплоть до рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, а в сторону длинных волн — до километровых волн беспроволочного телеграфа. Однако во всех вопросах, касающихся *возбуждения* и *превращения* света, следует иметь дело с «квантами», т. е. с центрами энергии, которые распространяются от источника со скоростью света.

Не видно способа, как можно преодолеть *дуализм световая волна — световой квант*. Это впечатление ещё усиливается благодаря тому, что у корпускулярных лучей и вообще вещества проявляется подобный же дуа-

<sup>1)</sup> Н. Hertz, Gesammelte Werke 1, 340 (1889).

лизм. Действительно, новая «волновая механика», которая будет нами изложена во втором томе, означает, что материю следует рассматривать *то как волны, то как корпускулы*; как волны — когда рассматриваются вопросы отклонения и дифракции, как корпускулы — когда рассматриваются вопросы переноса энергии. Более глубокая трактовка физического опыта (гейзенберговские соотношения неопределённостей) при этом предусматривает, чтобы оба рода описания (волновое и корпускулярное представления) логически не могли бы вступать друг с другом в противоречие; однако подробнее этот вопрос будет рассмотрен только во втором томе.

Прежде всего речь у нас будет идти о корпускулярном представлении света, наибольшим успехом которого явилось объяснение *эффекта Комптона*. Однако предварительно кратко напомним теорию *эффекта Доплера*.

Как известно из астрофизики, спектр звезды немного смещается в фиолетовую или красную сторону, когда она движется к наблюдателю или от него. Относительное смещение равно отношению скорости звезды в направлении наблюдения к скорости света, т. е.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c} \cos \vartheta, \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — угол между воображаемой линией, связывающей звезду с наблюдателем, и вектором скорости звезды  $\varphi$ . То, что имеет место для звезды и её спектра, имеет также место и для светящегося атома. Поэтому формула (1) даёт нам также относительное изменение длины волны какой-либо спектральной линии (для определённости пусть это будет *D*-линия атома Na) для движущегося относительно наблюдателя атома по сравнению с длиной волны той же линии покоящегося атома.

Кажется почти невозможным трактовать эффект Доплера как-то по-другому, чем с точки зрения классической волновой теории. Согласно этой теории, если излучающий источник приближается к нам, то волновая поверхность сжимается, и мы будем обнаруживать укорочение длины волны ( $\Delta\lambda < 0$ ); если же источник от нас удаляется, то волновая поверхность растягивается, и мы будем обнаруживать увеличение длины волны; таким путём непосредственно придём к формуле (1). Поэтому весьма поучительно, что эту же формулу можно понять и с точки зрения световых квантов<sup>1)</sup>.

Здесь, таким образом, предполагается, что светящийся атом не испускает сферическую волну, а выбрасывает квант в одну сторону (например, в направлении *OP*, показанном на рис. 13). Квант имеет энергию  $h\nu$ . При выбрасывании кванта у атома происходит отдача в противоположном направлении. Величина отдачи равна  $h\nu/c$ . Чтобы избежать поверхностного корпускулярного рассмотрения, необходимо учесть совершенно общее соотношение, даваемое теорией относительности, а именно *соотношение между энергией и массой*. Эйнштейн показал, что это является одним из важнейших

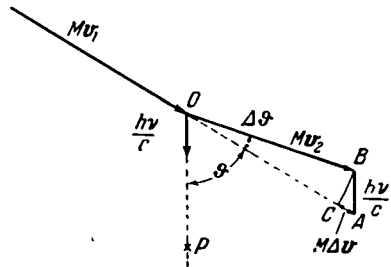


Рис. 13. Закон сохранения импульса в эффекте Доплера. Приходящая частица имеет импульс  $Mv_1$ , испущенный квант света — импульс  $h\nu/c$ , частица после испускания имеет импульс  $Mv_2$ .

<sup>1)</sup> См. E. Schrödinger, Phys. Zs. 23, 301 (1922). Наше представление несколько отличается от формулировки Шредингера.

результатов специальной теории относительности. Этот результат гласит, что *любой энергии отвечает масса. Любому переносу энергии отвечает импульс. Величина массы равна энергии, деленной на  $c^2$* . Таким образом, согласно этому правилу со световым квантом связана масса<sup>1)</sup>

$$m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}. \quad (2)$$

Так как эта масса, как и соответствующая ей энергия, переносится со скоростью света  $c$ , то имеется количество движения (импульс)

$$pc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Из законов механики: *закона сохранения импульса* и *закона сохранения энергии*, как неизбежное следствие вытекает требование о наличии у атома отдачи импульса, равного — $h\nu/c$ .

Определим теперь, исходя из этих двух законов сохранения, изменения скорости и направления движения атома вследствие отдачи. Пусть  $v_1$  — первоначальная скорость,  $Mv_1$  — первоначальный импульс, а  $v_2$  и  $Mv_2$  — скорость и импульс после испускания. Испускание происходит в направлении, составляющем с направлением первоначальной скорости угол  $\theta$ ; пусть соответствующий угол относительно направления измененной скорости есть  $\theta + \Delta\theta$ . Последний угол можно графически получить, если сравнить первоначальный импульс  $\vec{OA}$  с отдачей  $\vec{AB}$ . Откладывая величину  $Mv_2 = OB$  на  $Mv_1 = OA$ , получим отрезок  $CA$ , отвечающий изменению величины импульса. Его мы можем вычислить, рассматривая треугольник  $ABC$ , который приближенно можно считать прямолинейным и прямоугольным. Это даёт

$$M\Delta v = M(v_1 - v_2) = \frac{h\nu}{c} \cos \theta. \quad (3)$$

Таким образом, закон сохранения импульса учтён. Мы можем теперь ещё использовать закон сохранения энергии. Пусть  $W_1$  и  $W_2$  — энергии атома до и после испускания. Согласно формуле (6) § 6 при изменении конфигурации покоящегося атома, связанной с изменением энергии  $W_1 \rightarrow W_2$ , происходит испускание излучения частоты  $\nu$ :

$$h\nu = W_1 - W_2. \quad (4)$$

Для движущегося атома испускаемая частота отлична от частоты, определяемой формулой (4); пусть она равна  $\nu + \Delta\nu$ . Её можно определить из энергетического баланса:  $\frac{M}{2}v_1^2 + W_1$  — полная энергия атома до испускания,  $\frac{M}{2}v_2^2 + W_2 + h(\nu + \Delta\nu)$  — энергия атома после испускания плюс энергия испущенного кванта света; таким образом, имеем:

$$\frac{M}{2}v_1^2 + W_1 = \frac{M}{2}v_2^2 + W_2 + h(\nu + \Delta\nu). \quad (5)$$

Подставляя сюда (4), получим:

$$h\Delta\nu = \frac{M}{2}(v_1^2 - v_2^2) = M\Delta v \frac{v_1 + v_2}{2}. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Само собой разумеется, что масса покоя светового кванта равна нулю. В остальных случаях масса, движущаяся со скоростью  $c$ , должна быть бесконечно большой.

Среднеарифметическую скорость от скоростей  $v_1$  и  $v_2$  будем обозначать через  $\bar{v}$ ; для изменения импульса  $M \Delta v$  подставим его выражение по формуле (3). Тогда после деления на  $h\nu$  получим:

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\bar{v}}{c} \cos \theta, \quad (7)$$

т. е. в точности соотношение (1) с тем лишь практически несущественным различием, что на месте  $v$  теперь стоит  $\bar{v}$ . Очень важно отметить, что при переходе от (6) к (7)  $h$  выпадает. Это до некоторой степени случайное обстоятельство делает понятным, почему эффект Допплера одинаково хорошо можно объяснить как с точки зрения классической волновой теории, так и с развиваемой здесь квантовой точки зрения.

Создаётся впечатление, что в предыдущем мы были непоследовательны, когда отдачу считали равной  $h\nu/c$ , а не  $h(\nu + \Delta\nu)/c$ . Однако если подставить последнее выражение, то это отразится в конечном результате лишь на члене второго порядка, т. е. на члене, содержащем  $(\bar{v}/c)^2$ ; если всё-таки мы хотим учесть этот член, то с самого начала вычисления надо проводить релятивистски, в частности надо по-другому задавать кинетическую энергию атома. Как подчеркнул Шредингер, именно в этом случае получается релятивистски точная формула Допплера.

Обратимся теперь к рассмотрению открытия Комптона<sup>1)</sup> и к объясненному с квантовой точки зрения эффекту, проявляющемуся при рассеянии рентгеновских лучей. Будем здесь подразумевать, что рассматриваемое явление осуществляется при тех же условиях, что и описанные на стр. 29, а именно: жёсткие рентгеновские лучи (например, от молибденового антикатода) падают на радиатор из вещества с малым атомным весом (уголь, парафин); как падающее, так и рассеянное излучения разлагаются в спектр (см. гл. IV, § 2). Тогда оказывается, что спектр рассеянного излучения несколько смещён в сторону более длинных волн по сравнению со спектром падающего излучения, причём величина смещения  $\Delta\lambda$  зависит только от угла рассеяния  $\theta$ . При этом опытные результаты полностью согласуются с теоретической формулой

$$\Delta\lambda = 2\Delta \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad \Delta = \frac{h}{m_0 c}; \quad (8)$$

величина  $\Delta$  есть универсальная длина, численное значение которой равно

$$\Delta = 0,024 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,024 \text{ \AA}.$$

С учётом формулы (2) физический смысл величины  $\Delta$  можно пояснить следующим образом: это есть длина волны такого кванта света, масса которого совпадает с массой покоя  $m_0$  электрона.

Чтобы пояснить фундаментальное значение результатов Комптона, напомним, что рассеяние рентгеновских лучей по смыслу одинаково с отражением света. Согласно классической теории оба случая объясняются вовлечением в колебание электронов, встречающихся на пути света или рентгеновских лучей. Такое вынужденное колебание электронов происходит с классической точки зрения с частотой падающего волнового излучения. Если наблюдатель обнаруживает, что часть рассеянного излучения фактически имеет изменённую длину волны, то это означает, что классическая теория может лишь частично воспроизвести явление.

<sup>1)</sup> А. Compton, Phys. Rev. 21, 483 (1923); Phyl. Mag. 46, 897 (1923).

Вывод формулы производился Комптоном и Дебаем в точности так же, как и вывод формулы для эффекта Допплера, т. е. путём применения законов сохранения энергии и импульса. Можно снова прибегнуть к построению, подобному приведённому на рис. 13; только теперь импульсы корпускулы  $Mv_1$  и  $Mv_2$  заменяют на импульсы падающего и рассеянного волновых излучений, а прежнее волновое излучение  $h\nu$  заменяется теперь на корпускулярное испускание электрона (рис. 14). Таким образом, вместо замкнутого импульсного треугольника  $OAB$  со сторонами  $Mv_1$ ,  $Mv_2$ ,  $h\nu/c$  (рис. 13) теперь следует рассматривать замкнутый импульсный треугольник  $OAB$  со сторонами  $h\nu/c$ ,  $h(\nu - \Delta\nu)/c$ ,  $m\nu$  (рис. 14). Угол рассеяния есть угол между отклоненным лучом  $OA$  и воображаемым продолжением первичного луча  $OB$ . Основное физическое предположение в теории Комптона заключается в следующем: если рентгеновский квант отклоняется атомом, то какой-либо из электронов атома принимает на себя часть энергии и импульса. То, что при этом электрон рассматривается как свободный, несмотря на свою связанность в атоме, допустимо по крайней мере для слабо связанных электронов атома из-за сравнительно большой энергии рентгеновского кванта. Таким образом,

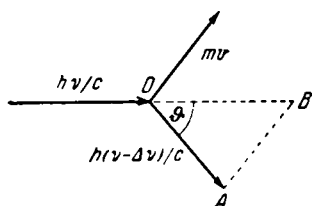


Рис. 14. Закон сохранения импульса в эффекте Комптона. Приходящий квант света имеет импульс  $h\nu/c$ , испущенный квант света импульс  $h(\nu - \Delta\nu)/c$ , импульс электрона отдачи равен  $m\nu$ .

отклонение рентгеновского кванта на угол рассеяния  $\theta$  становится возможным лишь потому, что электрон получает отдачу такой величины и такого направления, что удовлетворяются законы сохранения. Этим условием однозначно определяются не только изменение частоты (или длины волны), но также величина скорости и направление движения выбитого электрона.

Из треугольника  $OAB$  (рис. 14) по правилам тригонометрии получаем:

$$m^2\nu^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h(\nu - \Delta\nu)}{c}\right)^2 - \frac{2h\nu}{c} \frac{h(\nu - \Delta\nu)}{c} \cos \theta = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \left[1 + \left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu}\right)^2 - 2\left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu}\right) \cos \theta\right]. \quad (9)$$

Если пренебречь членом  $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)^2$ , то

$$\frac{m}{2}\nu^2 = \frac{1}{m} \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu}\right) (1 - \cos \theta). \quad (10)$$

С другой стороны, из закона сохранения энергии имеем:

$$h\nu = h(\nu - \Delta\nu) + \frac{m}{2}\nu^2,$$

так что

$$\frac{m}{2}\nu^2 = h\Delta\nu. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует

$$\Delta\nu = \frac{h\nu^2}{mc^2} \left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu}\right) (1 - \cos \theta),$$

причём можно это также написать в виде

$$\frac{c\Delta\nu}{\nu(\nu - \Delta\nu)} = 2\Delta \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad \Delta = \frac{h}{mc} = 0,024 \text{ \AA}. \quad (12)$$

Левая часть формулы означает не что иное, как наблюдаемое «комптоновское» изменение длины волны. В самом деле, имеет место равенство

$$\Delta\lambda = (\lambda + \Delta\lambda) - \lambda = \frac{c}{v - \Delta v} - \frac{c}{v} = \frac{c \Delta v}{v(v - \Delta v)}. \quad (12a)$$

Формула (12a), таким образом, тождественна формуле (8), если не учитывать, что в выражение, определяющее  $\Delta$ , вместо массы покоя  $m_0$  входит теперь масса движущегося электрона  $m$ , которая при нерелятивистском рассмотрении тождественна массе  $m_0$ .

Чтобы релятивистски уточнить этот вывод, следует в формулу (9) подставить  $m = m_0 \sqrt{1 - \beta^2}$ ; тогда вместо формулы (10) получится:

$$\frac{m_0^2 \beta^2}{1 - \beta^2} = \left(\frac{h\nu}{c^2}\right)^2 4 \left(1 - \frac{\Delta v}{v}\right) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \left(\frac{h \Delta v}{c^2}\right)^2. \quad (13)$$

Здесь принят во внимание не учитывавшийся выше член  $\left(\frac{h \Delta v}{c^2}\right)^2$  (стоит последним справа). В связи с этим вместо формулы (11) получается:

$$m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1\right) = h \Delta v. \quad (14)$$

По теории относительности энергия движущегося электрона равна  $mc^2$ , а энергия покоящегося электрона равна  $m_0 c^2$ ; разность между ними, избыток энергии движущегося электрона по сравнению с покоящимся, т. е. кинетическая энергия, равна

$$E_{кин} = (m - m_0) c^2 = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1\right). \quad (15)$$

Это соотношение было использовано в (14). Из (14) следует:

$$\frac{1}{1 - \beta^2} = \left(1 + \frac{h \Delta v}{m_0 c^2}\right)^2,$$

или, раскрывая скобки, перенося единицу из правой части в левую и умножая обе части на  $m_0^2$ :

$$\frac{m_0^2 \beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{2m_0 h \Delta v}{c^2} + \left(\frac{h \Delta v}{c^2}\right)^2. \quad (16)$$

Характерно, что формулы (13) и (16) отличаются от предшествующих наличием дополнительного квадратичного по  $\Delta v$  члена. Комптоновский результат (12) получается и в этом случае, т. е. когда *не пренебрегают* квадратичными по  $\Delta v$  членами, а  $\Delta$  определяют по формуле (8).

Предыдущими формулами, кроме длины волны рассеянного излучения, однозначно определяются также направление и величина скорости выбитого электрона. Отношение кинетической энергии электрона к энергии соответствующего светового кванта, согласно (15), (14), (12) и (12a), равно

$$\frac{E_{кин}}{h\nu} = \frac{\Delta v}{v} = 2\Delta \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{v - \Delta v}{c} = \frac{2\Delta \sin^2 \frac{\theta}{2}}{\lambda + 2\Delta \sin^2 \frac{\theta}{2}}, \quad (17)$$

причём в последнем преобразовании справа мы заменили  $v - \Delta v$  на  $\lambda + \Delta\lambda$ , а вместо  $\Delta\lambda$  подставили его выражение (8). Величина этого отношения всегда мала, даже в случае весьма жёстких рентгеновских лучей, например

при  $\lambda = 10\Delta = 0,24 \text{ \AA}$  и  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ , эта величина равна только  $1/11$  и лишь при  $\lambda = \Delta$  и  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  достигает  $1/2$ . В противоположность фотоэлектронам, энергия которых имеет тот же порядок величины, что и энергия падающего излучения, «комптоновские электроны» имеют значительно меньшую энергию. Направление их импульса, естественно, зависит от угла  $\vartheta$  рассеянных лучей; однако составляющая импульса в направлении падающего излучения всегда положительна и в общем случае значительно превосходит соответствующую в перпендикулярном направлении.

Факт, что наряду со сдвинутым по спектру рассеянным излучением появляется также излучение, когерентное с первичным, т. е. с той же длиной волны, находится в согласии с вышеизложенной теорией: нужно только себе представить, что в этом случае импульс первичного излучения передаётся всему атому; тогда изменение частоты светового кванта исчезающе мало [см. формулу (8), где вместо массы электрона  $m_0$  в интересующем нас случае следовало бы подставить массу атома  $M$ ].

Следует подчеркнуть как одну из частных особенностей формулы (8) то обстоятельство, что здесь в противоположность формуле (1) для эффекта Доплера величина  $\Delta\lambda$  не зависит от абсолютного значения длины волны. Отсюда следует, что относительное изменение длины волны становится тем менее существенным, чем меньше сама длина волны. Для жёстких  $\gamma$ -лучей, у которых  $\lambda$  имеет порядок величины нашего значения  $\Delta$ , изменение  $\Delta\lambda$  сравнимо по величине с длиной волны первичных  $\gamma$ -лучей. Об этом также свидетельствует опыт.

Здесь не место приводить экспериментальные результаты (например, снимки в камере Вильсона, см. рис. 10), подтверждающие вышеизложенную теорию. Подтверждение было получено в 1930 г., через семь лет после открытия Комптона, причём подтверждение такого характера, что не требовалось желать лучшего. С другой стороны, дальнейшие вопросы (например, интенсивность смещённых комптоновских линий по сравнению с интенсивностью несмещённой линии, зависимость от природы рассеивающего атома), вообще говоря, не получили своего разрешения в изложенной выше простой корпускулярной теории. Для такого разрешения нужны методы волновой механики, так что к рассмотрению таких вопросов мы сможем приступить только во втором томе.

Возникает также вопрос, следует ли в видимой области ожидать наличия такого же эффекта, как и в случае рентгеновских лучей. Очевидно, что из-за низкой энергии квантов, отвечающих видимой области, освобождающиеся валентные электроны нельзя считать свободными. Энергия падающего кванта света, таким образом, недостаточна, чтобы возник электрон отдачи; импульс поглощённого кванта передаётся всему атому, как и в случае несмещённой комптоновской линии. С другой стороны, с 1928 г. известен оптический эффект, который во многих отношениях напоминает эффект Комптона. Это — *комбинационное рассеяние света*<sup>1)</sup>. Как показал Раман, в процессе рассеяния энергия светового кванта может быть перераспределена рассеивающей молекулой; при этом либо часть энергии кванта «теряется» внутри молекулы, либо, наоборот, энергия кванта пополняется за счёт внутренней энергии молекулы. Уже этой обрисовкой явления указывается на его корпускулярную трактовку; фактически теория явления

<sup>1)</sup> Первое сообщение было опубликовано в 1928 г. [C. V. Raman, K. S. Krishnan, Indian Jour. of Phys. 2, März (1928); см. также Nature 121, 501 (1928) и там же 122, 12 (1928)].



была дана Смекалем<sup>1)</sup> задолго до экспериментального открытия. Строгая волномеханическая теория будет изложена во втором томе.

Подытоживая, следует сказать, что эффект Комптона явственно указывает на двойственную природу излучения; значительная часть особенностей явления (передача энергии и импульса), естественно, объясняется квантовой теорией и корпускулярной электронной теорией, дальнейшие же особенности (вопросы интенсивности и распределения) объясняются волновой теорией света и близкой к ней волновой механикой электрона.

## § 8. РАДИОАКТИВНОСТЬ

До сих пор относительно радиоактивных процессов мы высказывали только физические соображения. Теперь необходимо коснуться химических носителей этих процессов<sup>2)</sup>.

Показательно, что явление радиоактивности обнаруживается только у элементов с большим атомным весом. Уран («прародитель» семейства радия) является самым тяжёлым из всех элементов (атомный вес 238,14); торий (материнское вещество семейства тория) среди уже известных радиоактивных элементов по весу занимает второе место (атомный вес 232,12). Таким образом, отсюда можно прийти к представлению, что тяжёлые атомы нестабильны и распадаются на более простые образования.

Забегая вперёд, приведём здесь в виде схемы общий результат радиохимических исследований. Общее же рассмотрение радиоактивных последовательностей (теория распада) будет развито в гл. III, § 2. Здесь укажем только, что было бы совершенно невозможным ориентироваться в разнообразии новых элементов без путеводной нити теории. С другой стороны, отметим, что только исключительно чувствительные электроскопические наблюдения, которые по своей чувствительности намного превосходят чувствительность весов, предоставили возможность отождествлять продукты распада, имевшиеся в распоряжении лишь в ничтожных количествах.

Различают три радиоактивных семейства: семейство урана-радия, семейство тория и семейство актиния. Уже факт совместного залегания урановых и актиниевых материалов делает вероятным, что ряд актиния является в конечном счёте ответвлением ряда урана. Теперь известно, что ответвление происходит при рождении знаменитого изотопа урана 235 (см. гл. III, конец § 6).

Наша схема радиоактивных семейств (табл. 1) показывает в верхнем ряду переход от материнского вещества к трём эманациям (благородным газам), а в нижних рядах — от эманации к конечному продукту типа свинца; в актиниевом ряду последним является AcD (актиниевый свинец), в ториевом ряду — ThD (ториевый свинец). В радиевом ряду соответствующий аналог RaD не является конечным продуктом; здесь ряд ещё продолжается через RaE, RaF (полоний) и RaG (радиевый свинец)<sup>3)</sup>. Параллелизм трёх основных ветвей между эманациями и D-продуктами проявляется не только в числе продуктов распада и их месте в периодической системе элементов (см. таблицу изотопов в гл. III, § 2), но также и в типе распада (на нашей схеме типы распада обозначены буквами  $\alpha$  и  $\beta$  над стрелками, указывающими превращения).

<sup>1)</sup> A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 (1923).

<sup>2)</sup> В качестве краткого введения к этому можно рекомендовать книгу: K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, 1930.

<sup>3)</sup> Приводимая схема радиоактивных семейств является неполной: она не содержит элементов плутониевого ряда (так называемого 4n + 3-го ряда). (Прим. ред.)

Таблица 1

|                       |  |  |
|-----------------------|--|--|
| Семейство урана-радия |  | $UI \xrightarrow{\alpha} UX_1 \xrightarrow{\beta} UX_2 \xrightarrow{\beta} U_{III} \xrightarrow{\alpha} U_{IV} \xrightarrow{\alpha} U_{V} \xrightarrow{\alpha} Ra \xrightarrow{\alpha} Ra-E_{m}$<br>4,5·10 <sup>8</sup> лет    24 дня    1,17 мин.    6,7 часа    2,7·10 <sup>7</sup> лет    7,6·10 <sup>4</sup> лет    1580 лет    3,825 дня                            |
|                       |  | $Ra-E_{m} \xrightarrow{\alpha} RaA \xrightarrow{\alpha} RaB \xrightarrow{\beta} RaC \xrightarrow{\beta} RaC' \xrightarrow{\alpha} RaD \xrightarrow{\beta} RaE \xrightarrow{\beta} RaF \xrightarrow{\alpha} RaG$<br>3,825 дня    3 мин.    26,8 мин.    19,7 мин.    1,5·10 <sup>-4</sup> сек.    1,32 мин.    23 года    5,0 дней    136,3 дня    ∞<br>(Радиевый свинец) |
| Семейство тория       |  | $Th \xrightarrow{\alpha} MsTh1 \xrightarrow{\beta} MsTh2 \xrightarrow{\beta} RnTh \xrightarrow{\alpha} ThX \xrightarrow{\alpha} Th-E_{m}$<br>1,34·10 <sup>10</sup> лет    6,7 года    6,0 часов    1,90 года    3,61 дня    51,5 мин.  |
|                       |  | $Th-E_{m} \xrightarrow{\alpha} ThA \xrightarrow{\alpha} ThB \xrightarrow{\beta} ThC \xrightarrow{\beta} ThC' \xrightarrow{\beta} ThC'' \xrightarrow{\beta} ThD$<br>54,5 мин.    0,16 сек.    10,6 часа    60,5 мин.    3·10 <sup>-3</sup> сек.    3,20 мин.    ∞<br>(Ториевый свинец)  |
| Семейство актиния     |  | $AcU \xrightarrow{\alpha} UY \xrightarrow{\beta} Pa \xrightarrow{\alpha} Ac \xrightarrow{\beta} RdAc \xrightarrow{\alpha} AcX \xrightarrow{\alpha} Ac-E_{m}$<br>7,13·10 <sup>8</sup> лет    24,6 часа    12,5·10 <sup>4</sup> лет    13,4 года    18,9 дня    11,2 дня    3,92 сек.  |
|                       |  | $Ac-E_{m} \xrightarrow{\alpha} AcA \xrightarrow{\alpha} AcB \xrightarrow{\beta} AcC \xrightarrow{\beta} AcC' \xrightarrow{\beta} AcC'' \xrightarrow{\beta} AcD$<br>3,92 сек.    2·10 <sup>-3</sup> сек.    36,1 мин.    2,16 мин.    5·10 <sup>-3</sup> сек.    4,8 мин.    ∞<br>(Актиниевый свинец)   |

В одинаковых местах основных ветвей распад происходит одинаковым образом: или  $\alpha$ -распад (испускание ядер гелия), или  $\beta$ -распад (испускание электронов). Применяемая здесь система обозначений продуктов распада несёт на себе отпечаток этого параллелизма. Такая система обозначений была предложена С. Майером и Швейдлером и отличается от прежней, обычной, исторически сложившейся (а потому и менее систематической) системы обозначений в наименованиях С- и D-продуктов.

Под символами элементов указаны значения периодов полураспадов, т. е. времени, в течение которого распадается половина имевшегося первоначально продукта; это время пропорционально «среднему времени жизни» элемента. Как определяется последнее время, мы объясним позже. Встречаются как долгоживущие элементы, со временем жизни порядка нескольких миллионов лет (U с периодом полураспада  $4,5 \cdot 10^9$  лет, Th с ещё вдвое бóльшим периодом полураспада), так и короткоживущие элементы, со временем жизни порядка секунды или долей секунды; наиболее короткоживущие элементы встречаются среди элементов, обозначенных буквой C': RaC' ( $10^{-6}$  сек.), ThC' ( $10^{-11}$  сек.), AcC' ( $5 \cdot 10^{-8}$  сек.); указанные численные значения были установлены не при помощи наблюдений, а путём вычислений. В отношении значений периодов полураспада также имеется параллелизм у трёх семейств, в особенности внутри выше отмеченной области между эманациями и группой свинца.

Особый интерес представляют разветвления между RaC и RaD на RaC' и RaC'' и точно такие же разветвления в актиниевом и ториевом рядах. Нетрудно понять, что при различных типах распада ( $\beta$ - или  $\alpha$ -распада) RaC превращается в разные продукты (RaC' и RaC''). В гл. III, § 2 при помощи правила сдвига будет показана возможность того, что при обратной последовательности распадов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -распады) эти продукты превращаются в один и тот же элемент (RaD), однако последнее опытами не подтверждено. Другое разветвление приводит к открытому Ганом<sup>1)</sup> изотопу UZ, а затем снова к UИ.

Таким образом, можно заметить, что возможность таких разветвлений указывает на наличие в наших ветвях не только «детей и родителей, но и братьев».

Дадим теперь краткий обзор законов радиоактивного распада. Эти законы необычайно просты. Они полностью не зависят от температуры и давления и тем самым принципиально отличаются от законов, определяющих химические превращения. Кроме того, эти законы не зависят от того, представлено ли действующее вещество в виде элемента или же находится в химическом соединении с другим веществом, находится ли оно в чистом виде или же в смеси с другими веществами. Всё это указывает, что здесь имеем дело не с взаимодействием между атомами, а с *внутриатомным процессом*.

На рис. 15 представлен один особенно простой случай. Это относится к распаду UИ с переходом в UX<sub>1</sub> и UX<sub>2</sub> с разветвлением после UZ или, как можно проще, но более обобщающе сказать, к случаю распада с переходом от U в UX, т. е. это есть этот процесс, который стоит в начале нашей схемы ветвей. В качестве индикатора служит  $\beta$ -радиоактивность. В дальнейшем предполагается, что  $\alpha$ -излучение поглощается<sup>2)</sup>, так что только  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи достигают электроскопа, ионизуют воздух и создают на листочках

<sup>1)</sup> O. H a h n, Ber. d. D. Chem. Ges. 54, 1131 (1921); Zs. f. Phys. Chem. 103, 461 (1923).

<sup>2)</sup> Достаточно 0,05 мм Al, чтобы почти полностью поглотить самые быстрые  $\alpha$ -частицы.

электроскопа свободный заряд, который служит мерой числа образовавшихся ионов. При этом по сравнению с  $\beta$ -лучами у  $\gamma$ -лучей ионизирующая способность настолько слабая, что её можно не принимать во внимание. Соответственно этому здесь под активностью мы понимаем только  $\beta$ -активность; термин «неактивный» означает, что « $\beta$ -лучи совершенно не возникают».

Первоначально имевшийся в распоряжении препарат не был чистым ураном, а уже содержал некоторую определённую (минимальную) долю UX. Последнее вещество можно отделить от урана при помощи многократного осаждения сульфатом бария. Отделённый таким путём UX принимает на себя всю активность препарата, а сам уран U остаётся вначале неактивным. В связи с этим на рис. 15 начальная активность U принята равной нулю,

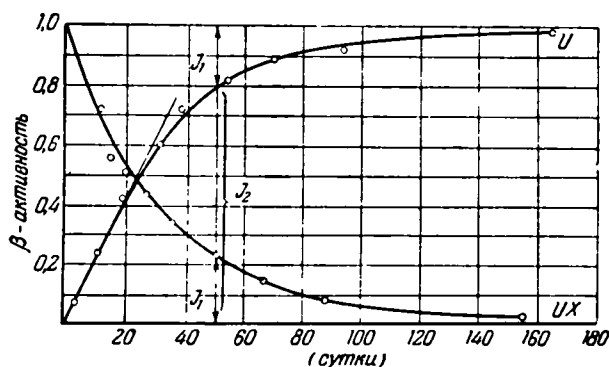


Рис. 15. Увеличение и уменьшение  $\beta$ -излучения от U и UX. К моменту времени  $t=0$  возникающее в препарате U количество UX химически отделено от U. Уменьшающееся  $\beta$ -излучение этого UX дополняется увеличивающимся  $\beta$ -излучением препарата U, так что общее излучение постоянно остаётся равным начальной величине (единице).

а активность UX — равной единице. Начиная от этого начального состояния, активность UX закономерно спадает до нуля, в то время как активность U возрастает от нуля до единицы. Сравнивая обе кривые, можно заметить, что сумма ординат обеих кривых всё время равна единице. Пусть  $J_1(t)$  — активность UX в момент времени  $t$ , а  $J_2(t)$  — соответствующая активность U; тогда имеет место соотношение

$$J_2(t) = 1 - J_1(t). \quad (1)$$

Таким образом, хотя оба продукта отделены друг от друга (например, химически и, кроме того, пространственно — удалены друг от друга на далёкое расстояние), всё же они в последующем действуют в полном взаимном согласии: сколько один продукт теряет в активности, столько же другой приобретает её; сумма активностей обоих продуктов постоянна, сохраняясь той же, какой она была бы при отсутствии химического разделения.

Объяснение этого факта по теории распада Резерфорда и Содди следующее. Строением атома (причём именно только строением) задаётся определённая *вероятность* того, что какой-либо из атомов в произвольно выбранную единицу времени испытает распад. Эта вероятность называется *постоянной распада* атома. Отсюда следует основное правило теории распада: *число атомов, распадающихся в единицу времени, равно числу имеющихся атомов, умноженному на постоянную распада* (т. е. равно произведению числа атомов на вероятность распада атома). С другой стороны, активность препарата (постоянная прибора) равна числу атомов, распадающихся в единицу времени (в нашем случае благодаря  $\beta$ -превращениям). С учётом сформулированного выше основного правила это даёт

$$J(t) = C\lambda n, \quad (2)$$

где  $J$  — активность к моменту времени  $t$ ;  $C$  — постоянная прибора;  $\lambda$  — постоянная распада;  $n$  — число радиоактивных атомов к моменту времени  $t$ .

Рассмотрим теперь снова рис. 15, учитывая это основное правило.

1. В случае, когда UX изолирован от всего материнского вещества, число атомов  $n$  изменяется только за счёт распада имеющихся атомов. Поэтому величина  $-dn$  есть число атомов, распадающихся за время  $dt$ . Отсюда на основании основного правила теории распада следует дифференциальное уравнение для распада UX:

$$-dn = \lambda n dt. \quad (3)$$

Решение даёт ( $n_0$  — начальное число атомов UX)

$$n = n_0 e^{-\lambda t}. \quad (4)$$

Согласно (2) тогда имеем:

$$J(t) = C \lambda n_0 e^{-\lambda t}. \quad (5)$$

На рис. 15 масштаб выбран так, что  $J(0) = 1$ ; следовательно, можно положить

$$C \lambda n_0 = 1, \quad (6)$$

откуда

$$J_1(t) = e^{-\lambda t}. \quad (7)$$

С этим экспоненциальным законом убывания полностью согласуется кривая на рис. 15. Из её наклона можно определить постоянную распада  $\lambda$ .

2. Рассмотрим случай, когда U освобождён от UX. Пусть  $N_0$  означает число атомов урана, имевшихся в начальный момент времени;  $N$  — число атомов ко времени  $t$ ;  $\Delta$  — постоянная распада урана. Распад снова происходит согласно закону (3), который теперь запишется в виде

$$-dN = \Delta N dt, \quad N = N_0 e^{-\Delta t}. \quad (8)$$

Далее, по сравнению с постоянной распада  $\lambda$  изотопа UX постоянная распада урана  $\Delta$  исключительно мала, т. е.

$$\Delta \ll \lambda. \quad (9)$$

Время наблюдения не исчисляется миллионами лет, в связи с этим с достаточной точностью имеем:

$$\Delta t = 0, \quad e^{-\Delta t} = 1, \quad (10)$$

так что согласно (8),

$$N = N_0, \quad -\frac{dN}{dt} = \Delta N_0. \quad (11)$$

При измерении активности такие превращения не отмечаются, так как они являются  $\alpha$ -превращениями. Скорее сюда подходит только  $\beta$ -превращение UX. Далее, из каждого атома U возникает атом UX. Если бы последний не распадался, то просто было бы  $dn = -dN$  и, согласно (11),

$$\frac{dn}{dt} = \Delta N_0, \quad n = \Delta N_0 t. \quad (12)$$

Число  $n$  атомов UX, а следовательно, и их активность  $J_2(t)$  возрастали бы, таким образом, равномерно во времени [на рис. 15 это представлено прямой линией, касательной в начальной точке к кривой  $J_2(t)$ ]. Однако такое возрастание ограничено, потому что атомы UX в свою очередь распадаются; образуется равновесное состояние, при котором распадается столько же атомов UX, сколько и возникает. Если  $n_0$  обозначает такое равновесное число, то, согласно (3), число распадающихся в единицу времени атомов UX будет равно  $\lambda n_0$ ; число же возникающих атомов равно числу распавшихся за то же время атомов U, т. е., согласно (11), равно  $\Delta N_0$ . Таким образом, при радиоактивном равновесии имеет место равенство

$$\lambda n_0 = \Delta N_0. \quad (13)$$

В равновесном состоянии отношение числа атомов материнского и дочернего веществ обратно пропорционально отношению соответствующих постоянных распада.

Это равновесное состояние устанавливается при первоначальном разделении U и UX. Вычисленное, как указано выше, равновесное число  $n_0$  совпадает с начальным числом  $n_0$  для UX в выражении (4). Поэтому в равновесном состоянии активность UX, согласно (2) и (6), равна

$$J_2 = C\lambda n_0 = 1.$$

Таким образом, наша первоначально шедшая с подъемом прямая  $J_2(t)$  постепенно склоняется к горизонтали с высотой по ординате, равной единице.

Если мы хотим также исследовать правило такого склонения, то следует пополнить формулу (12), придав ей вид

$$\frac{dn}{dt} = \lambda N_0 - \lambda n,$$

так как, кроме возникновения атомов UX, необходимо принимать во внимание также и их распад. С учётом (13) это уравнение запишется в виде

$$\frac{dn}{dt} + \lambda n = \lambda n_0.$$

Последнее уравнение интегрируется по простым математическим правилам при начальном условии  $n = 0$  для  $t = 0$ ; результат имеет вид

$$n = n_0(1 - e^{-\lambda t}).$$

Умножая это на  $C\lambda$ , получим активность  $J_2(t) = C\lambda n$ . Для последней, учитывая (6), имеем:

$$J_2(t) = 1 - e^{-\lambda t}. \quad (14)$$

Величина  $J_2(t)$  экспоненциально возрастает так же, как  $J_1(t)$  убывает. Величины  $J_1(t)$  и  $J_2(t)$  дополняют друг друга до единицы.

Итак, рис. 15 полностью объяснён. С помощью этого же рисунка можно сделать заключение о периоде полураспада UX. Именно, рассмотрим точку пересечения кривых  $J_1$  и  $J_2$ . Для этой точки имеем:

$$e^{-\lambda t} = 1 - e^{-\lambda t}$$

или

$$e^{-\lambda t} = \frac{1}{2}. \quad (15)$$

Таким образом, абсцисса точки пересечения есть тот момент времени, при котором экспоненциальная функция принимает половинное значение своей первоначальной (при  $t = 0$ ) величины. В нашем случае, как это можно убедиться из рис. 15, «период полураспада»  $t_H$  равен 23,8 дня.

Вместе с периодом полураспада получается также и постоянная распада. Именно из (15) следует:

$$\lambda t_H = \ln 2 = 0,693. \quad (16)$$

Постоянная распада получается как величина, обратная периоду полураспада. Значения периодов полураспада приведены в табл. 1.

С понятием периода полураспада близко связано понятие *среднего времени жизни*  $t_L$ . Именно вместо (16) имеет место равенство

$$\lambda t_L = 1. \quad (17)$$

В нашем случае поступают совершенно так же, как в статистике населения, где среднее время жизни определяется тем, что каждый возраст умножается на относительное число индивидуумов, которые точно достигли этого воз-

раста, но не превзошли его, а затем составляется сумма из всех таких произведений. На основании выражений (3) и (4) —  $dn$  означает число атомов, распадающихся за время  $dt$  к моменту времени  $t$ ,  $n_0$  — полное число первоначально имевшихся атомов. Таким образом, величина

$$-\frac{dn}{n_0} = \lambda e^{-\lambda t} dt$$

означает рассматриваемое здесь относительное число. Если это число умножить на соответствующее ему время  $t$  и затем просуммировать по всем  $t$ , то получится искомое среднее время жизни

$$t_L = \int_0^{\infty} t \left( \frac{-dn}{n_0} \right) = \int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} \lambda dt. \quad (18)$$

Из этого определения получается соотношение (17), если соотношение (18) с обеих сторон умножить на  $\lambda$  и ввести новую переменную интегрирования  $x = \lambda t$ :

$$\lambda t_L = \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1.$$

Сравнение соотношений (16) и (17) показывает, что из чисел табл. 1 среднее время жизни радиоактивных элементов можно получить делением на 0,693.

Однако в общем случае соотношения не так просты, как в приведённом выше примере. Простота рассмотренного примера обуславливалась прежде всего тем, что время жизни  $U$  очень велико по сравнению со временем жизни  $UX$ . Вытекающие отсюда упрощения ( $\Delta \ll \lambda$ ) выражены в формулах (8)—(11). Уже выше было оговорено, что под  $UX$  следует понимать оба продукта:  $UX_1$  и  $UX_2$ . При этом время жизни  $UX_2$  ( $t_H = 1,17$  мин.) намного меньше времени жизни  $UX_1$  (см. табл. 1), а последнее в свою очередь очень мало по сравнению со временем жизни  $III$  ( $t_H = 3 \cdot 10^5$  лет). Как следствие этого распад каждого атома  $UX_1$  происходит почти сразу, т. е. за время около минуты; так же быстро происходят распад возникшего атома  $UX_2$  и переход в  $III$ . Каждый распад сопровождается  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучением, что повышает ионизирующее действие распада  $UX_1$ . Однако соответствующий распад  $UX_2$  не приводит к заметному замедлению уменьшения активности  $UX_1$  или к изменению формулы экспоненциальной кривой. Поэтому объяснение, данное для рис. 15, в котором применялось краткое обобщающее название « $UX$ », в основном остаётся в силе. Также мало влияет на изменение активностей  $UX_1$  и  $UX_2$  почти не изменяющаяся активность  $III$ .

Однако полную картину продуктивности теории можно будет получить лишь тогда, когда будет рассмотрен характер изменения активностей продуктов, времена жизни которых довольно близки друг другу. Классическим примером здесь является осаждение, при котором получается эманация радия. Химически последняя состоит из  $RaA$ ,  $RaB$  и  $RaC$ , который превращается в долгоживущий  $RaD$ . Теория распада даёт возможность полной активности выделить активности каждой из этих составных частей и определить период полураспада для каждой составной части. Однако мы не будем вдаваться в такие подробности, а коснёмся ещё только одного пункта общего характера.

*Правило Гейгера—Нуттола* устанавливает зависимость между временем жизни  $\alpha$ -частиц и их скоростью: *чем короче время жизни, тем*

*больше скорость*; другими словами, чем нестабильнее элемент, тем энергичнее происходит распад. Если эту зависимость представить графически в логарифмической шкале, принимая за масштаб времени жизни период полураспада и за масштаб скорости радиус действия<sup>1)</sup>, то для любого семейства получится *прямая линия*, причём прямые для различных семейств приблизительно параллельны между собой. Только на концах прямых, т. е. для очень короткоживущих или очень долгоживущих элементов, обнаруживается отклонение от линейного хода.

Следует коснуться вопроса о том, присуще ли свойство радиоактивности только тяжёлым металлам U и Th или же это общее свойство всех веществ? В качестве очевидного наводящего факта можно отметить, что *калий* и *рубидий* обнаруживают слабую  $\beta$ -активность; это же можно было установить также у самария и кассиопея (лютеция). Таким образом, хотя, несомненно, высокий атомный вес благоприятствует радиоактивному распаду, всё же это не является единственным решающим фактором. Кроме обычного калия с атомным весом 39 был получен редкий изотоп с атомным весом 41 и ещё более редкий изотоп с атомным весом 40. Только последний радиоактивен.

Далее, обсудим следующий вопрос: откуда берётся обнаруживаемая при радиоактивности энергия. Как мы видели в начале § 4, энергия  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучей во много раз больше, чем энергия, достигаемая при помощи всей современной техники в канальных и катодных лучах. Когда радиоактивные лучи поглощаются в препарате, в последнем значительно повышается температура по сравнению с температурой окружающего воздуха. Тепловая энергия, выделяемая 1 г радия за 1 час, составляет около 100 *кал*. Становится понятной старая проблема: как Солнце может так длительно пополнять потерю излучаемой энергии. Здесь, весьма вероятно, также неисчислимым источником энергии является радиоактивность. Откуда появляется вся энергия? Ответ гласит: изнутри атома; точнее говоря, «из внутренности атома» — «атомного ядра». Тем самым мы выясним роль, которую играет радиоактивность в атомной теории. Открывающиеся таким путём для внешнего мира источники энергии по всей мощностности совершенно другого порядка величины, чем прежние физические и химические процессы. Это служит указанием на то, какие могучие силы таятся внутри атома (атомном ядре). Этот внутренний мир атома, вообще говоря, отгорожен от внешнего мира; он не реагирует на температурные условия и давление, создаваемые во вне; он подчиняется лишь вероятностному закону спонтанного (самопроизвольного) распада, не подверженному внешнему влиянию; лишь в виде исключения открывается дверь, ведущая из внутреннего мира атома во внешний мир; испускаемые при этом  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучи являются посланцами из прежде недоступного мира.

---

<sup>1)</sup> Например, в воздухе радиус действия пропорционален кубу скорости.



## ГЛАВА II СПЕКТР ВОДОРОДА

### § 1. ЗАРЯД ЯДРА И АТОМНЫЙ НОМЕР; АТОМ КАК ПЛАНЕТАРНАЯ СИСТЕМА

Поглощение катодных лучей и зависимость поглощения от скорости (см. гл. I, § 3) приводят к представлению о пористой структуре вещества.

К этому же, но количественно более развитому и углублённому заключению пришёл и Резерфорд на основе изучения рассеяния  $\alpha$ -лучей. Пучок  $\alpha$ -лучей, проходя через тонкую металлическую фольгу, испытывает, как правило, рассеяние. Подобно тому как при стрельбе из ружья в мишень наибольшая кучность попадания приходится на область центра мишени, так и  $\alpha$ -частицы располагаются кучно непосредственно вокруг среднего наиболее вероятного места, расположенного на направлении распространения первоначального падающего пучка, а по мере удаления от этого места число  $\alpha$ -частиц убывает. На светящемся экране, как это имеет место в обыкновенном спинтарископе,  $\alpha$ -частицы при столкновении вызывают сцинтилляции; эти отдельные столкновения можно наблюдать и подсчитать их общее число. Однако наблюдается и рассеяние отдельных частиц на большие углы, составляющие с первоначальным направлением падения углы до  $150^\circ$ . Общее число таких отклонений ничтожно (например, при прохождении через платиновую фольгу пучка  $\alpha$ -лучей от RaC на каждые 8000 падающих  $\alpha$ -частиц только одна отклоняется на угол, превышающий  $90^\circ$ ), однако это число всё же больше того, которое можно было предсказать, исходя из закономерности рассеяния на малые углы. Резерфордом<sup>1)</sup> и его учениками Гейгером и Марсденом<sup>2)</sup> были детально изучены распределения таких аномальных отклонений в различных интервалах углов отклонения для ряда металлических фольг при различных скоростях  $\alpha$ -частиц. С соответствующими аномальными отклонениями мы уже встречались на снимках, полученных в камере Вильсона, в виде отклонений в конце траектории  $\alpha$ -лучей; однако там такие отклонения вызывались не атомами металла, а молекулами воздуха. Мы здесь дадим описание одного такого особенно примечательного случая, показанного на рис. 16 (являющемся увеличенным снимком участка фотографии, воспроизведенной на рис. 36).

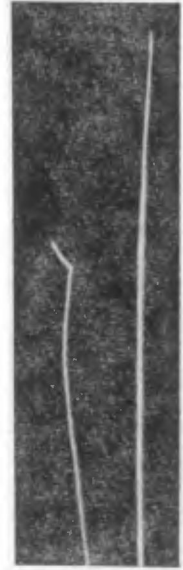


Рис. 16. Вильсоновский снимок  $\alpha$ -частиц в водяных парах. Имеющийся слева отчётливый изгиб указывает на рассеяние на положительном ядре.

1) E. Rutherford, Phil. Mag. 21, 669 (1911).

2) Geiger, Marsden, Phil. Mag. 25, 604 (1913).

Что произошло с  $\alpha$ -частицей в месте излома траектории? Резерфорд приписал это действию очень сильного электрического поля, исходящего из очень маленького объёма, «ядра». Так как аномальное отклонение увеличивается с ростом атомного веса рассеивающего элемента, то с увеличением атомного веса должна также расти напряжённость рассеивающего поля. Предполагая, что источником поля является точечный, сконцентрированный в ядре заряд, действующий по закону Кулона, можно определить величину заряда, который необходим, чтобы объяснить наблюдаемое отклонение. Чедвик <sup>1)</sup> выполнил очень точные измерения отклонений для фольг Pt, Ag, Cu; из этих измерений он смог определить с точностью до 1% величины зарядов соответствующих ядер. Его результаты (выраженные в единицах элементарного заряда  $e$ ) для Pt, Ag и Cu следующие: 77,4, 46,3 и 29,3. Эти числа в пределах допустимой ошибки в 1% согласуются с положением соответствующих элементов в периодической таблице, т. е. с их «порядковыми номерами» («атомными номерами») 78, 47 и 29. Таким образом, следуя Резерфорду, можно сформулировать основное положение: *заряд ядра, выраженный в единицах элементарного заряда, равен атомному номеру*. Будем обозначать атомный номер через  $Z$ ; тогда заряд ядра любого элемента равен  $Ze$ .

Заряд ядра в принципе мог бы быть как положительным, так и отрицательным, т. е. отклонение могло бы быть вызвано как притяжением, так и отталкиванием. Однако опыты с ионами и электронами указывают на положительный знак заряда ядра. Для того чтобы иметь возможность вызвать большое отклонение  $\alpha$ -частиц, ядро должно обладать не только большим зарядом, но и большой инертностью, т. е. большой массой. Итак, существуют положительные заряды, по своей природе связанные с массивным веществом ядра, в то время как отрицательный заряд связан с легкоподвижным электроном. Электроны как центры отрицательных зарядов могут вызвать лишь малые отклонения, регулярное рассеяние; аномальные отклонения должны обуславливаться массивными положительно заряженными ядрами.

Итак, получается следующая картина. *Положительно заряженные  $\alpha$ -частицы отталкиваются положительно заряженными ядрами, когда они, в исключительно редких случаях, проходят в непосредственной близости от последних. В окрестности ядра находятся отрицательные электроны, образуя своего рода электронную атмосферу вокруг ядра; она притягивает  $\alpha$ -частицы*. Такими притяжениями, когда они по законам случая усиливают друг друга, объясняется *регулярное рассеяние на малые углы*; в то же время указанное выше отталкивание объясняет *редко встречающиеся изломы на траекториях и большие отклонения от первоначального пути*.

Из наблюдений  $\alpha$ -частиц возможно также сделать некоторые заключения о протяженности ядра. Распределение отклонений по различным углам было вычислено Резерфордом и Чедвиком в предположении точечности ядерного заряда. Поскольку вычисление согласуется с результатами наблюдений отклонений, то отсюда можно сделать вывод, что размеры ядер должны быть такими, что ядра не находятся на пути  $\alpha$ -частиц. Основываясь на этом заключении, Дарвин <sup>2)</sup> нашёл в качестве верхней границы для допустимой протяжённости ядра значение  $3 \cdot 10^{-12}$  см для золота и  $2 \cdot 10^{-13}$  см для

<sup>1)</sup> Chadwick, Phil. Mag. 40, 734 (1920).

<sup>2)</sup> C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 506 (1914); см. также E. Rutherford, Phil. Mag. 27, 494 (1914).

водорода. Таким образом, наблюдения над  $\alpha$ -частицами указывают, что *размеры ядер много меньше размеров атома.*

В общем случае атомы должны быть нейтральными. Как следствие отсюда получается, что число электронов<sup>1)</sup>, приходящихся на один атом, равно числу положительных элементарных зарядов, составляющих заряд ядра. Отсюда вытекает второе положение: *атомный номер равен заряду ядра, выраженному в единицах элементарного заряда, а также равен числу электронов.*

Это утверждение подкрепляется теоретическими результатами и измерениями в случае рентгеновских лучей, а именно величиной рассеянного излучения (поглощение через рассеяние), отнесённого к одному атому. Как мы знаем [см. формулу (13) § 5 гл. I], такие измерения приводят к заключению, что отнесённое к одному атому число колеблющихся электронов, испускающих рассеянное излучение, приблизительно равно половине значения атомного веса. В то время как под влиянием оптической волны в колебание приходят только внешние электроны (так называемые дисперсионные, или валентные, электроны), по отношению к оптической волне внутренние электроны ведут себя как жёстко связанные, — в случае высокочастотного рентгеновского излучения в колебание включаются также и внутренние электроны. Названный результат, относящийся к рассеянному излучению, совпадает с ранее высказанным нами положением, а именно: *общее число электронов в атоме приблизительно совпадает с половиной значения атомного веса; оно точно равно порядковому номеру элемента, который в свою очередь приближённо совпадает с половиной значения атомного веса* (см., например, гл. III, § 1).

Здесь наши основные положения мы подкрепляли лишь относительно небольшим числом экспериментальных фактов. В двух последующих главах эти положения найдут широкое подтверждение на материале периодической системы и рентгеновских спектров. Забегая вперёд, отметим, что *при каждом последовательном переходе в периодической системе от элемента к элементу заряд ядра, выраженный в единицах элементарного заряда, возрастает в точности на единицу, а масса ядра — приближённо на две единицы.* Поскольку вклад электронов в величину атомного веса очень мал, то атомный вес определяется главным образом только массой ядра. Однако в периодической системе каждый следующий элемент содержит на один электрон больше, чем предыдущий.

В качестве исторической справки следует отметить, что идею о возрастании массы и заряда ядра и числа электронов с ростом атомного номера впервые сформулировал Ван-ден-Броек<sup>2)</sup>, основываясь на данных химии.

Однако, каким образом электроны могут устоять против притягивающего действия ядра? Не должны ли они вследствие притяжения упасть на ядро? Возможный и притом простейший ответ нам подсказывает солнечная система. Земля не падает на Солнце потому, что благодаря своему обращению

<sup>1)</sup> До открытия нейтронов (см. стр. 27) приходилось предполагать, что ядро атома порядкового номера  $Z$  и целочисленного (округлённо) атомного веса  $A$  состоит из протонов и электронов, причём число протонов  $P$  и число электронов  $E$  определялось соотношениями  $P = A$ ,  $E = A - Z$ . Согласно современным воззрениям, подкреплённым различными опытными данными, в частности данными из полосатых спектров, ядро построено из протонов и нейтронов, причём число протонов  $P$  и число нейтронов  $N$  определяются из соотношений  $P = Z$ ,  $N = A - Z$ . Таким образом,  $\beta$ -активность трактуется как превращение нейтрона в протон + электрон, причём одновременно с этим электрон испускается из атомной системы.

<sup>2)</sup> Van den Broek, Phys. Zs. 14, 32 (1913).

вокруг последнего возникает центробежная сила, уравнивающая притяжение со стороны Солнца. Перенесение такой схемы на атомную модель приводит к следующим представлениям. Атом является планетарной системой, планеты — электроны, они обращаются вокруг центрального тела — ядра. Атом с атомным номером  $Z$  представляется из  $Z$  однократно отрицательно заряженных планет и  $Z$ -кратно положительно заряженного Солнца. Гравитационное притяжение, определяемое по закону Ньютона, заменяется электрическим притяжением, определяемым по закону Кулона, который формально имеет такой же вид, как и закон Ньютона. Существенное различие заключается в том, что в рассматриваемом нами микромире планеты испытывают между собой взаимное отталкивание (также по закону Кулона), в то время как в макромире планеты притягиваются не только Солнцем, но испытывают также и взаимное притяжение.

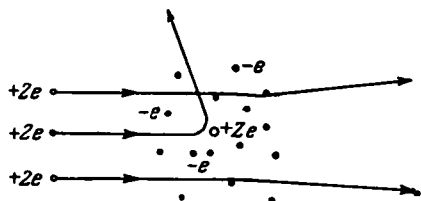


Рис. 17. Рассеяние пучка  $\alpha$ -частиц на ядре и электронах атома с зарядом ядра  $Z$ .

встречает Солнце или проходит непосредственно по соседству с ним (средняя траектория на рис. 17), то она испытывает внезапное необычайно сильное отталкивание. В этом случае комета описывает гиперболическую траекторию с фокусом в месте нахождения ядра; угол отклонения равен углу между асимптотами гипербол.

Такое астрономическое описание сразу же указывает правильный путь для понимания результатов опытов Резерфорда по отклонению  $\alpha$ -лучей и обоснования его теории ядра.

Однако следует уже здесь отметить, что за последние годы отказались от планетарного представления, а его место заняло другое, менее образное. В самом деле, волновой механике пришлось отказаться от того, чтобы приписывать электрону определённые координаты в данный момент времени, и пришлось удовлетвориться лишь вычислением статистических средних значений для таких координат. Однако существенные характеристики этих типов орбит (как электрических, так и гиперболических), т. е. их квантовые числа и отвечающие им величины энергии, сохраняются и в волновой механике. Поэтому в первом томе будет развита планетарная модель; во втором томе мы дадим волномеханические уточнения.

В следующей главе будет описана модель атома, исходя из идеи о планетарной системе. В этой главе мы ограничимся в основном рассмотрением модели водорода.

Причину такого предпочтения водороду легко понять. Только в случае водорода мы имеем дело с наиболее простой задачей — задачей двух тел; при рассмотрении всех остальных атомов приходится сталкиваться с известными трудностями задачи трёх или более тел.

1. Атом водорода (Н. Бор<sup>1)</sup>, 1913 г.). Наиболее простым атомом является атом водорода,  $Z=1$ . Он состоит из однократно заряженного

<sup>1)</sup> Основная работа Бора появилась в 1913 г. под заглавием «Относительно строения атомов и молекул» [Phil. Mag. 26, 1, 476, 857 (1913)].

положительного ядра и одного электрона, обращающегося вокруг ядра. Как и в задаче Кеплера об орбите планет, орбита электрона есть эллипс, в фокусе которого находится ядро. Как особый случай иногда приходится рассматривать круговую орбиту с ядром в центре.

2. Ион водорода, или протон. При потере атомом водорода своего единственного электрона остаётся голое ядро, пространственная протяжённость которого исчезающе мала по сравнению с атомными размерами.

Из этих представлений сразу же можно сделать заключение, что *нельзя себе даже представить двукратно положительно заряженный ион водорода*. Если бы химик смог изготовить для нас такой ион, мы были бы вынуждены всё последующее изложение считать ошибочным. Невозможность существования такого иона была доказана Хаммером<sup>1)</sup>, который внёс исправления в старые результаты Томсона<sup>2)</sup>, приводящие к неверным выводам. Невозможность существования двукратно положительно заряженного иона водорода находится во взаимной связи с общим различием между положительным и отрицательным зарядами, отмеченным в конце § 4 гл. I, а именно: отрицательный заряд может быть любым, а положительный заряд может возрасти лишь до известного предела, определяемого числом потерянных собственных электронов атома.

3. Ионизованный атом гелия. В то время как нейтральный атом гелия (ядро и два электрона) здесь не может быть рассмотрен, поскольку этот случай — задача трёх тел, положительно заряженный атом гелия, потерявший один электрон благодаря тепловому или электрическому воздействию, т. е. ион  $He^+$ , также является очень простой системой. Поскольку эта система состоит из *двукратно заряженного ядра и одного электрона*, схема её описания такая же, как и для атома водорода. Этот ион является водородоподобным «атомом» и для его описания пригодна простая математическая схема задачи двух тел.

Его отличие от атома водорода заключается лишь в различии получаемых величин. Очевидно, что удвоенное притяжение со стороны ядра обуславливает уменьшение размеров орбиты обращающегося вокруг ядра электрона по сравнению с соответствующей орбитой электрона, обращающегося вокруг однократно заряженного ядра  $H$ , причём размер орбиты уменьшается вдвое.

4.  $\alpha$ -частицы. Очень характерным получается описание дважды ионизованного гелия, т. е. атома гелия с двумя положительными элементарными зарядами. Как и в случае однократно положительно заряженного иона водорода, это есть голое ядро, так что протяжённость системы ограничена размерами ядра. Теперь становится ясной та роль, которую играет такое представление об  $\alpha$ -частицах для объяснений в явлениях радиоактивности: большая проникающая способность  $\alpha$ -частиц, их кометоподобное вторжение в планетарные системы чужих атомов, двойной заряд  $\alpha$ -частицы, соответствующий потере атомом гелия всех своих электронов, невозможность существования трёхкратно заряженного гелия. То обстоятельство, что до сих

<sup>1)</sup> Н а т т е г, Ann. d. Phys. 43, 686 (1914).

<sup>2)</sup> В своей книге «Лучи положительного электричества» (Лондон, 1913 г.) на стр. 53 Томсон следующими словами подчёркивает большую достоверность этих данных: «Атом водорода никогда не наблюдается с зарядом, превышающим единицу, хотя картина водородных каналов лучей встречается почти на каждой пластинке, так что наблюдения больше всего касаются водорода, а не какого-либо другого элемента».

В противоположность этому Томсон установил для ртути заряд вплоть до восьми единиц.

пор не наблюдалось характеристическое излучение у  $\alpha$ -лучей, также указывает на правильность нашей модели. В гл. I рассматривались светящиеся каналовые лучи, причём отмечалось, что природа этих лучей такова же, что и  $\alpha$ -лучей. Как мы теперь видим, это сходство не распространяется на способность светиться. Известно, что каналовые гелиевые лучи состоят из нейтральных и однократно ионизованных атомов гелия. Эти каналовые лучи отличаются от других по излучаемым ими характеристическим линиям. Однако для испускания спектральной линии атомная система должна содержать, по крайней мере, один электрон, так как переходы электрона от одного состояния в другое и обуславливают излучение системой света. Двукратно ионизованный гелий полностью лишён электронов и поэтому лишён какой-либо возможности испускать свет. Непосредственно ясно, почему ядро гелия, проходя через атмосферу (или какое-либо другое вещество) в виде  $\alpha$ -частицы, летящей с колоссальной скоростью (составляющей почти  $1/10$  скорости света), не может длительно удерживать электрон<sup>1)</sup>.

Пожалуй, следует также упомянуть, что уже на рис. 17 использовано представление  $\alpha$ -частиц, как имеющих минимальную протяжённость. Если, сообразуясь с указанным рисунком, верхнюю границу величины размера ядра определять из отклонения  $\alpha$ -«комет», то тем самым делается неявное допущение, что сами  $\alpha$ -частицы можно считать точечными. Точнее говоря, такое определение величины размеров даёт нам величину суммы радиуса ядра, интересующего нас атома и радиуса ядра гелия. Однако поскольку эта сумма имеет величину, ничтожную по сравнению с величиной атомных размеров, то это указывает, что сами по себе  $\alpha$ -частицы и подавно не могут иметь заметной протяжённости.

В то время как последующие спектральные подтверждения нашей атомной теории требуют привлечения различных дополнительных (промежуточных) теоретических расчётов, наблюдаемые свойства  $\alpha$ -частиц непосредственно вытекают из наших основных представлений о заряде и величине ядра, числе электронов и атомном номере.

Наше описание  $\alpha$ -частиц настолько убедительно, что кажется вполне обоснованным вытекающий отсюда вывод об отсутствии в периодической системе промежуточных элементов между водородом и гелием. На основе ошибочной систематики по химическим свойствам Ридберг пришёл к заключению о существовании двух элементов между водородом и гелием. Однако в таком случае ядру гелия следовало бы приписать заряд не 2, а 4;  $\alpha$ -частица не являлась бы голым ядром He, а была бы ядром He с двумя внешними электронами. Но в то же время это было бы несовместимым с результатами всех опытов с  $\alpha$ -частицами. Также и точный количественный анализ рентгеновских спектров решительно свидетельствует против общего увеличения величины атомного номера  $Z$  у элементов в периодической системе, что стало бы необходимым, если в начале периодической системы включить дополнительно неизвестные элементы. Поэтому атомный номер  $Z = 2$  для He будем считать точно установленным.

5. Двукратно ионизованный литий ( $\text{Li}^{++}$ ) и трёхкратно ионизованный бериллий ( $\text{Be}^{+++}$ ). Система из двух тел,

---

<sup>1)</sup> Опыты Гендерсона [Henderson, Proc. Roy. Soc. 102, 496 (1923)] и Резерфорда [Rutherford, Nature 112, 305 (1923)] показали, что и быстрые  $\alpha$ -частицы часто на своём пути захватывают один электрон, но следы, соответствующие существованию  $\text{He}^+$ , гораздо короче, чем следы, соответствующие голому ядру He. С уменьшением скорости (в конце пробега) увеличивается вероятность появления иона  $\text{He}^+$ , а также нейтрализованного атома He.

аналогичная однократно ионизованному гелию, осуществима и у последующих элементов; такими системами являются двукратно ионизованный литий (ядро с положительным зарядом, равным трём элементарным зарядам, и один электрон) и трёхкратно ионизованный бериллий (ядро с положительным зарядом, равным четырём элементарным зарядам, и один электрон). Как и в случае  $\text{He}^+$ , изучение этих ионов можно провести в рамках простой схемы, принятой для проблемы водорода; в § 5 мы подробно будем рассматривать эту схему.

## § 2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЕКТРАХ ВОДОРОДА, КОМБИНАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

Прежде чем рассматривать спектр водорода, уместно сделать предварительные замечания об общих условиях наблюдения спектров.

В то время как накалённые твёрдые тела испускают сплошные спектры, у газов и паров наблюдаются (наряду со сплошной спектральной областью) *линейчатые и полосатые спектры*. Первые принадлежат атомам, а последние — молекулам; сплошные же спектры испускания могут быть обнаружены как у атомов, так и у молекул. Линейчатый спектр водорода удастся наблюдать в трубке Гейслера лишь после того, как водород почти полностью диссоциирует на атомы. С другой стороны, у паров иода полосатые спектры в основном исчезают уже в процессе развития диссоциации  $J_2$  в  $J$ . Линейчатые спектры состоят из отдельных чётких линий их совокупностей. При низкой дисперсии полосатые спектры состоят из прерывистых полос (часто они имеют «зубчатый» вид); однако при высокой дисперсии эти полосы также разделяются на большое число смежных линий.

Линейчатый спектр распадается на ряд закономерных последовательностей линий, образующих серии. В каждой серии расстояние между последующими линиями уменьшается к фиолетовому краю; линии, сгущаясь, стремятся к некоторой границе серии, которую можно определить только путём экстраполяции. Однако одновременно с этим при приближении к границе серии по определённому закону уменьшается интенсивность линий. Как правило, в начале серии интенсивность увеличивается; однако, начиная с некоторого определённого места, она уменьшается. Особенно ясно выражены характерные особенности серий в первых трёх вертикальных рядах таблицы периодической системы (щелочные металлы, щелочно-земельные металлы и металлы третьей группы). Линии полосатого спектра сгущаются, образуя *голову полосы*, в которой, в отличие от расположения линий у границы серии линейчатого спектра, не достигается бесконечно большая плотность расположения линий. Головы полосы бывают расположенными как в фиолетовой, так и в красной областях спектра.

Линейчатые и полосатые спектры встречаются как в спектрах испускания, так и в спектрах поглощения. Исторически линейчатые спектры поглощения были определены первыми как фраунгоферовы линии. Характерным преимуществом при исследованиях спектров поглощения по сравнению со спектрами испускания является постоянство получаемой картины серий спектра поглощения. В то время как в спектре испускания в обычных условиях достаточной интенсивностью обладает лишь небольшое число линий в серии (например, на снимке спектра звёздной туманности в водородной серии наблюдаются все члены серии вплоть до тридцать третьего, а в вакуумных трубках лишь в исключительных случаях выявлены члены этой серии только до двадцатого), в спектре поглощения в лабораторных

условиях можно проследить серию почти до границы серии и насчитать до 60 линий <sup>1)</sup>.

На рис. 18 приводится снимок Трумпи спектра поглощения так называемой главной серии лития. Поразительная закономерность в серии на этом снимке проявляется, накладываясь на светлый фон. С правой стороны снимка, вблизи границы, отдельные линии кажутся уже неразличимыми. Слева снимок начинается с третьего члена серии, так как аппаратура была при-

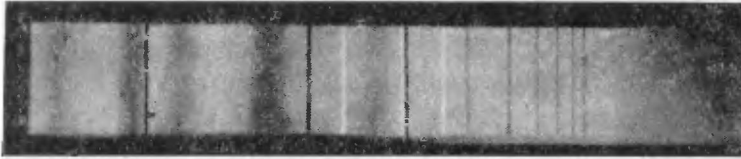


Рис. 18. Спектр поглощения Li, главная серия (по Трумпи). Линии поглощения (тёмные) учащаются к границе серии (справа). Светлые линии — линии испускания спектра Mg.

способлена для воспроизведения также ультрафиолетовых линий. Источником света служила магниевая дуга; поэтому на снимке видны также линии спектра испускания Mg (светлые линии).

Приближённое распределение семи цветов радуги по спектру следующее:

|                  |           |        |         |         |       |         |                   |
|------------------|-----------|--------|---------|---------|-------|---------|-------------------|
| $\lambda = 8000$ | 6450      | 5750   | 5500    | 4950    | 4550  | 4250    | 3500 $\text{Å}$ . |
| красный          | оранжевый | жёлтый | зелёный | голубой | синий | лиловый |                   |

Первые линии наблюдаемого водородного спектра были измерены Фраунгофером как линии поглощения в спектре Солнца; он обозначил их как линии C, F, f, h. В настоящее время их называют линиями  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ . Их расстояние друг от друга в волновых числах (величина, обратная длине

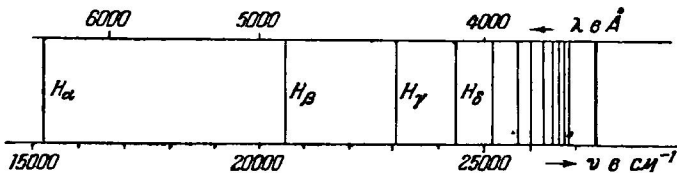


Рис. 19. Бальмеровская серия спектра водорода.

волны) схематически показано на рис. 19. Здесь имеется такая же убедительная закономерность, как и в спектре Li, причём даже выраженная ещё в более чистой форме, поскольку формула для водородной серии в основном содержит целочисленные величины.

Эту закономерность выявил (на снимках Гагенбаха) учитель средней школы г. Базеля Бальмер и сумел это правило выразить в столь полной и идеальной форме, что к настоящему времени внесено лишь несущественное уточнение (см. релятивистскую поправку в гл. V). Формула Бальмера послужила образцом для всех последующих рациональных формул; эта формула лежит в основе теории спектральных линий.

<sup>1)</sup> Вуд и Фортрат в своей работе [Wood, Fortrat, Astrophys. Journ. 43, 73 (1916)] приводят результаты измерений вплоть до 58-й линии серии поглощения натрия.



Бальмер<sup>1)</sup> записал свою формулу в следующем виде:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - n^2}. \quad (1)$$

Здесь  $n$  и  $m$  — целые числа, причём  $n = 2$  и  $m = 3, 4, 5, 6$  соответственно для  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ . Множитель  $h$  (разумеется, его не надо путать с постоянной Планка  $h$ ) по Бальмеру равен 3645,6, если  $\lambda$  измеряется в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ).

В настоящее время формулу Бальмера записывают в следующем виде ( $\lambda$  выражено в см,  $\nu$  — в см<sup>-1</sup>):

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \left\{ \begin{array}{l} R = 109\,677,8 \text{ см}^{-1}, \\ m = 3, 4, 5, \dots \end{array} \right. \quad (2)$$

Формула (2) получается из (1) (если не принимать во внимание разный выбор единиц измерения и более точное в настоящее время определение численного множителя  $R$ ), если в формуле (1) положить  $n = 2$  и

$$h = \frac{n^2}{R} = \frac{4}{R}. \quad (3)$$

Множитель  $R$  — так называемая *постоянная Ридберга*,  $\nu$  — *волновое число* (число длин волн, укладывающихся в 1 см).

К этому необходимо сделать следующее замечание. Следуя спектроскопическому обычаю (скорее, злоупотреблению), мы вынуждены *волновое число* обозначать той же буквой, что и *частоту* (число полных колебаний за 1 сек). Таким образом, в зависимости от своей размерности величина  $\nu$  имеет два значения:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ — волновое число (см}^{-1}\text{)}, \quad (4)$$

$$\nu = \frac{1}{\tau} \text{ — частота (сек}^{-1}\text{)}. \quad (5)$$

Отсюда следует:

$$\text{частота } \nu = \text{волновое число } \nu \times \text{ скорость света } c. \quad (6)$$

Значение  $\nu$  в смысле (5) будет всегда подразумеваться в тех случаях, когда речь идёт о кванте энергии  $h\nu$ , как в гл. I, § 6 и 7; значение  $\nu$  в смысле (4) будет подразумеваться при рассмотрении спектральных формул, как в настоящем параграфе. Постоянная Ридберга, введённая в формуле (2), также имеет размерность  $\nu$  в смысле (4), т. е. размерность волнового числа (см<sup>-1</sup>).

<sup>1)</sup> J. J. Balmer, Ann d. Phys. 25, 80 (1885). Бальмер просто отметил, что длины волн линий  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$  могут быть выражены через «основное число»  $h$  (как оно названо в тексте) в следующей форме:

$$\frac{9}{5} h, \quad \frac{4}{3} h = \frac{16}{12} h, \quad \frac{25}{21} h, \quad \frac{9}{8} h = \frac{36}{32} h.$$

Заменяя дроби  $\frac{4}{3}$  и  $\frac{9}{8}$ , как показано выше, Бальмер получил для числителей последовательность квадратов

$$3^2, 4^2, 5^2, 6^2,$$

а для знаменателей — последовательность разностей квадратов

$$3^2 - 2^2, 4^2 - 2^2, 5^2 - 2^2, 6^2 - 2^2.$$

Таким образом, после нахождения значения числа  $h$  формула Бальмера получила законченный вид.

Часто используемое обозначение ридберговская «частота» не подходит, так как оно подразумевает размерность  $\text{сек}^{-1}$ . В собственном смысле слова ридберговской частотой следовало бы считать величину (относительно приемимых численных значений см. стр. 22 и 89)

$$\begin{aligned} cR &= (2,99796 \pm 0,00004) \cdot 10^{10} \cdot (109\,677,759 \pm 0,008) = \\ &= (3,28809 \pm 0,00004) \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Однако, учитывая неточность в численном значении  $c$ , это число для использования в спектроскопических целях непригодно из-за недостаточной точности.

Впрочем, что касается претензий на увеличение точности путём выписывания седьмого знака [см. выражение (2) для  $R$ ], то следует указать, что сам эталон метра определяется с точностью до микрона, т. е.  $10^{-6}$  части своей длины.

Что принятая точность бальмеровской формулы не является чрезмерной, показывает табл. 2<sup>1)</sup>, в которой сравниваются вычисленные и наблюдаемые длины волн (в ангстремах) первых семи линий бальмеровской серии. Уже этот первый пример может сразу дать представление о необычайной точности в спектроскопии (как точности измерений, так и точности

Таблица 2

|                                     | $m = 3$ | $m = 4$ | $m = 5$ | $m = 6$ | $m = 7$ | $m = 8$ | $m = 9$ |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\lambda_{\text{набл}}$ . . . . .   | 6562,80 | 4861,33 | 4340,47 | 4101,74 | 3970,06 | 3889,00 | 3835,38 |
| $\lambda_{\text{вычисл}}$ . . . . . | 6562,80 | 4861,38 | 4340,51 | 4101,78 | 3970,11 | 3889,09 | 3835,43 |

вычислений), которая превосходит даже знаменитую *астрономическую точность*.

Свою краткую заметку, опубликованную в январе 1885 г., Бальмер закончил указанием, что отыскание «основного числа»  $h$  для других элементов (не водорода) будет очень трудной задачей и осуществимо только при дальнейшем увеличении точности измерения длин волн. Как бы был он удивлён, если бы узнал, что то же самое значение «основного числа»  $h$ , точнее, значение  $R = 4/h$  [см. формулы (3)], входит в спектральные формулы всех остальных элементов! Заслуга установления этого факта в первую очередь принадлежит Ридбергу и во вторую очередь — Ритцу.

Наиболее существенным в открытии Бальмера является запись знаменателя формулы (1) в виде разности двух целых чисел. Отсюда вытекает для формулы (2) представление как разности двух «термов», из которых первый *постоянный терм* непосредственно даёт границу серии ( $m \rightarrow \infty$ ), а второй терм является *переменным или текущим термом*. Такое представление волнового числа через разность двух термов соответствует пони-

1) F. Paschen, R. Götze, Seriensetze der Linienspektren, Berlin, 1922, стр. 24. Дополнительно можно сравнить с данными из часто переиздаваемой книги: A. Fowler, Report on Series in Line Spectra, London, 1922, а также с книгой: W. Grotrian, Grafische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenz-Elektronen, т. II, Berlin, 1928. Исчерпывающие спектральные данные содержит известная фундаментальная работа Кейзера (H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, т. 6, 7, Leipzig, 1924).

манию частоты  $\nu$ , точнее, кванта энергии  $h\nu$  как величины, определяющей различие между двумя уровнями энергии [см. гл. I, § 6, формула (6)]. Таким образом, термы дают нам сведения о величине энергии атома в его начальном и конечном состояниях. *Целью спектроскопии является определение термов серии, т. е. атомных состояний и значений их энергии.* Наблюдение спектральных линий является единственным средством получить сведения о термах. *Цель спектроскопии будет достигнута лишь в том случае, если спектральные линии удастся отнести к определённым сериям и отыскать их термы.*

Уже своей простой формулой Бальмер навёл на путь к обобщающему и весьма эффективному принципу спектроскопии, который ввёл в науку в 1908 г. Ритц под названием «комбинационного» принципа; Ритц показал также фундаментальное значение этого принципа. В своём автореферате<sup>1)</sup> Ритц сформулировал этот принцип следующим образом. «Если даны формулы серий и известны входящие в них постоянные, то путём комбинации в виде сумм или разностей можно новую открытую линию вывести из ранее известных». Однако фундаментальное значение комбинационного принципа заключается в следующем.

Представляя волновое число спектральной линии в виде разности двух термов, тем самым определяют два различных состояния, или уровня энергии, рассматриваемого атома. Таким путём, анализируя много линий или серий линий одного и того же элемента, можно установить большое число его состояний или уровней энергии. Следовательно, комбинационный принцип утверждает, что имеется возможность перехода с любого из этих уровней на любой нижележащий уровень, причём разность между отвечающими им термами даёт новое волновое число излучения, допустимого для рассматриваемого элемента. Что это новое волновое число можно получить непосредственно путём комбинаций в форме сумм или разностей, как это высказано в заметке Ритца, не является существенным. Например, пусть две линии представлены в виде разностей термов  $A-B$  и  $C-D$ . Тогда новые линии получаются с волновыми числами  $|D-B|$  и  $|C-A|$  путём комбинации терма  $B$  с термом  $D$  и терма  $A$  с термом  $D$ . Если же, в частности, два терма первоначальных линий совпадают между собой, то к новым линиям мы придём путём комбинаций в виде сумм или разностей, как это сформулировано в приведённой выше цитате Ритца.

Комбинационный принцип подтверждается как точный закон природы во всей спектроскопической области (т. е. от инфракрасных спектров до рентгеновских), причём подтверждается с такой степенью точности, какую только могут предоставить спектроскопические измерения. Этот принцип образует фундамент не только старой боровской, но и современной волномеханической теории спектров, причём в основе здесь также лежит формула, идентичная боровской [см. гл. I, § 6, формула (6)]. Вообще говоря, не все комбинации между термами или уровнями энергии могут образовываться с одинаковой вероятностью. Напротив того, существуют ограничения («правила отбора», см. гл. VII), которые в зависимости от обстоятельств запрещают образование определённых комбинаций.

Первую и притом блестящую проверку комбинационного принципа непосредственно даёт спектр водорода. Уже у Бальмера возник вопрос, нельзя ли, чтобы число  $n$  в его формуле приняло также значение 3. Однако состояние спектроскопии в то время ещё не могло дать ответа на этот

<sup>1)</sup> W. Ritz, *Gesammelte Werke*, herausgegeben von der Schweizer Physikal. Ges., Paris, 1911, стр. 162.

вопрос. Таким образом, Бальмер предполагал существование также линий с волновыми числами

$$\nu = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right), \nu = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right) \text{ и т. д.} \quad (8)$$

Ритц на основе своего комбинационного принципа предсказал существование таких линий, причём первая линия (8) должна была бы образовываться разностью между  $H_\gamma$  и  $H_\alpha$  и т. д. Вслед за этим Пашен<sup>1)</sup> обнаружил в инфракрасной области спектра водорода две сильные линии с длинами волн  $\lambda = 18\,751,3$  и  $\lambda = 12\,817,5$  Å, что точно соответствовало ранее вычисленным значениям.

С тех пор не может быть никакого сомнения в том, что формулу Бальмера следует записывать с двумя целыми числами:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (9)$$

Открытые Пашеном линии образуют два первых члена *инфракрасной серии водорода*, которая получается с  $n = 3, m = 4, 5, 6, \dots$ . Последующие члены этой «серии Пашена» были измерены Брэкетом<sup>2)</sup>. Этому же исследователю принадлежит открытие первых членов следующей серии с  $\lambda = 4,05 \mu$  ( $n = 4, m = 5$ ) и  $\lambda = 2,53 \mu$  ( $n = 4, m = 6$ ) ( $1 \mu = 10^{-4} \text{ см} = 10^4 \text{ Å}$ ). Эта «серия Брэкета» была пополнена Петкером<sup>3)</sup>. Наконец, Пфунд<sup>4)</sup> открыл в инфракрасной области водородную линию с  $\lambda = 7,40 \mu$ , которая образует первый член «серии Пфунда» и отвечает  $n = 5$  и  $m = 6$ .

Как обстоит дело с серией, соответствующей выбору  $n = 1, m = 2, 3, 4, \dots$ ? Эта серия лежит в ультрафиолетовой области. Граница серии  $\nu = R$  расположена на четыре октавы выше, чем граница серии  $\nu = R/4$  обыкновенного бальмеровского спектра, также расположенной в *ультрафиолетовой* области. Существование этой ультрафиолетовой серии у водорода было установлено Лайманом<sup>5)</sup>, что являлось окончательным подтверждением формулы Бальмера. Основная линия этой «серии Лаймана» (в терминологии, применяемой в рентгеновской спектроскопии, её можно называть *K*-серией водорода) есть

$$\nu = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad \lambda = 1215,7 \text{ Å.} \quad (10)$$

Впоследствии оказалось, что формула Бальмера (9) является не только *достаточным*, но и *необходимым* условием идентификации водородных линий. Другими словами, не только все предсказываемые формулой (9) линии должны в действительности наблюдаться, но, сверх того, у атома водорода не может существовать какой-либо другой серии линий, которая бы не получалась из этой формулы.

До появления (1913 г.) боровской теории водороду приписывали ещё две серии, определяемые формулами<sup>6)</sup>

$$\nu = R \left( \frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \bar{m} = 2, 3, 4, \dots \quad (11)$$

и

$$\nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\bar{m} + \frac{1}{2}\right)^2} \right), \quad \bar{m} = 2, 3, 4, \dots \quad (12)$$

<sup>1)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. 27, 537 (1908).

<sup>2)</sup> F. S. Brackett, Astrophys. Journ. 56, 154 (1922).

<sup>3)</sup> A. H. Poetker, Phys. Rev. 30, 418 (1927).

<sup>4)</sup> A. H. Pfund, Journ. Opt. Soc. Amer. 9, 193 (1924).

<sup>5)</sup> Th. Lyman, Astrophys. Journ. 23, 181 (1906); 43, 89 (1916).

<sup>6)</sup> Переменное число здесь обозначено через  $\bar{m}$ , чтобы его отличить от переменного числа  $m$  в формулах (11a) и (12a).

Они были названы «главной серией» и «побочной серией II»; сама бальмеровская серия называлась «побочной серией I» (об этой терминологии см. гл. VII, § 1).

Серия (11) первоначально была измерена Фаулером<sup>1)</sup> в смеси H и He. Серия (12) была открыта Пикерингом в спектре планетарной туманности (Z-Кормы). Однако, согласно теории Бора, обе эти серии следует приписать не H, а He<sup>+</sup>, т. е. ионизованному гелию; в то же время формулы (11) и (12) следует преобразовать к следующему виду (путём умножения на 4 как числителя, так и знаменателя):

$$\nu = 4R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6, \dots \quad (11a)$$

$$\nu = 4R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 5, 6, 7, \dots \quad (12a)$$

В таком виде они отвечают бальмеровской форме (9), однако с тем различием, что вместо  $R$  подставлен множитель  $4R$ , что указывает на удвоенный заряд ядра He [см. формулу (15) § 4], и ещё с тем различием, что значение  $R$  в формулах (11a) и (12a) не совпадает точно со значением  $R$  в формуле (9), что объясняется по теории Бора учётом движения ядра (см. § 5). Серии (11a) и (12a) являются простейшими примерами «линий искрового спектра», т. е. спектра излучения не нейтральных, а ионизованных атомов. Общая теория линий искрового спектра (которую мы изложим в гл. VII и VIII) непосредственно получается из изучения таких линий у гелия.

То, что мы в настоящее время эти серии считаем не принадлежащими водороду, а приписываем гелию, базируется не только на теоретических, но и на экспериментальных результатах, а именно на прецизионных измерениях Фаулера<sup>2)</sup> и Пашена<sup>3)</sup>; на эти исследования мы будем ещё многократно ссылаться.

Прежде всего таким доводом является то обстоятельство, что серии (11) и (12) обнаруживаются не только в случае смеси водорода и гелия, но и в случае чистого гелия.

Далее, можно заметить, что *серия Пикеринга* (12) охватывает только половину линий, описываемых формулой (12a), а именно те из них, которые отвечают нечётному  $m$ ; вторая половина линий почти совпадает (однако не совсем точно благодаря различию в значении  $R$ ) с обыкновенной бальмеровской теорией. В действительности, согласно Фаулеру и Пашену, обе половины образуют одну-единственную серию, поскольку линии одного типа располагаются по интенсивности закономерно между линиями другого типа<sup>4)</sup>. Поэтому совершенно неоправданно и произвольно выделять половину линий в отдельную серию Пикеринга и приписывать её водороду. Прежде вторую половину линии не учитывали лишь потому, что их не могли разрешить от истинно наблюдаемых линий водорода бальмеровской серии. Подробнее об этом см. рис. 24 в § 5.

Аналогичное имеет место при сопоставлении формул (11) и (11a). Из линий, описываемых формулой (11a) и подтверждённых экспериментально формулой серии (11), воспроизводятся только члены с чётным  $m$ . Таким образом, если формулу (11) рассматривать как представляющую главную серию

<sup>1)</sup> A. Fowler, Monthly Notices 73 (1912).

<sup>2)</sup> A. Fowler, Proc. Roy. Soc. 90, 426 (1914).

<sup>3)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. 50, 901 (1916).

<sup>4)</sup> Подтверждено астрофизически на снимках O-звезды (H. H. Plaskett, Publications of the Astrophys. Observ. Victoria, Kanada, 1922).

водорода, то серия (11a) совершенно произвольно разбивается на две части, из которых только одна подходит к схеме описания, применяемой для водорода. В действительности же, как показал Пашен, анализируя интенсивность этих линий и условия их возникновения, обе части принадлежат к одной и той же серии.

Таким образом, вышеприведённые рассуждения окончательно подтверждают, что выражаемая бальмеровской формулой простота и целочисленность спектральных правил являются необходимым критерием правильности идентификации водородного излучения. Формулы (11) и (12), как содержащие отклонения от целочисленных соотношений, не подходят для водорода, а пригодны для ионизованного гелия.

Кроме бальмеровского спектра, имеющего в видимой области четыре линии:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  и  $H_\delta$ , к видимой области принадлежит ещё один спектр совершенно другого рода, называемый «многолинейчатым» или «вторичным» спектром. Однако этот спектр принадлежит не атому, а молекуле и, следовательно, рассматривается как полосатый спектр, хотя внешне он не похож на последний. К этому вопросу мы вернёмся в гл. IX.

Сплошной спектр встречается как у атомного, так и у молекулярного водорода (см. начало настоящего параграфа). Его связь с линейчатым или полосатым спектрами может быть изложена только во втором томе. Здесь же мы вынуждены лишь отослать читателя к обстоятельной монографии Финкельбурга<sup>1)</sup>.

### § 3. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ТЕОРИЮ. ОСЦИЛЛЯТОР И РОТАТОР

Если мы хотим глубже проникнуть в сущность квантовой теории, то уже нельзя ограничиться только частным случаем колебательной энергии, который только мы и рассматривали в гл. I, § 6. Этот случай исторически стоит на первом месте и привёл Планка при рассмотрении теплового излучения к определению кванта действия  $h$ . В качестве пригодного в некотором отношении модельного теоретического представления теплового излучения Планк использовал простой осциллятор, на котором он и развил свою гипотезу квантования энергии. Эта гипотеза лежит в основе правила Эйнштейна, касающегося фотоэффекта, и боровского математического представления энергии испускания и поглощения в атомных процессах.

Придерживаясь теперь более общей точки зрения, рассмотрим *произвольную механическую систему* или, несколько специализируя, *произвольно движущуюся материальную точку*, причём для нас безразлично, является ли она заряженной (электрон) или нейтральной.

Целесообразно начать с тех понятий, которые дал Ньютон в своих «Принципах», касающихся правил механики, в особенности в «Definitio II» и «Lex II» («Definitio I» описывает понятие массы, а «Lex I» есть выражение закона инерции):

Definitio II: Quantitas motus est mensura ejusdem, orta ex velocitate et quantitate materiae conjunctim.

«Количество движения равно произведению на скорость».

Lex II: Mutationem motus proportionalem esse vi motrici impressae et fieri secundum lineam rectam, qua vis illa imprimitur.

«Изменение количества движения по величине пропорционально действующей силе и совпадает с последней по направлению».

<sup>1)</sup> W. Finkelburg, *Kontinuierliche Spektren*, Berlin, 1938.

Чтобы лучше выявить природу этой величины, вместо «количество движения» лучше говорить «импульс»; эту величину обозначают  $p$ . Согласно «Definitio II» имеем:

$$p = mv. \quad (1)$$

Как обычно, положение точки определяем прямоугольными координатами  $x, y, z$ . Однако при этом в целях большей общности для координат введём не различные буквы, а будем различать их индексами, например,  $q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z$ . Тогда скорость по своей величине и направлению определяется компонентами

$$\dot{q}_k (\dot{q}_1 = \dot{x} = \frac{dx}{dt}, \dot{q}_2 = \dot{y} \text{ и т. д.}).$$

Если через  $p_1, p_2, p_3$  обозначить соответствующие компоненты импульса, то, согласно (1), имеет место равенство

$$p_k = m\dot{q}_k. \quad (2)$$

Наряду с геометрической тройкой координат положения  $q$  для нас важна динамическая тройка координат импульса  $p$ . Далее, для нас существен закон движения, выражаемый ньютоновским «Lex II». Неправильно было бы говорить о «ньютоновском законе ускорения». Этим законом формулируется не кинематическое правило для величины ускорения<sup>1)</sup>, а определяется динамическое изменение импульса. В этом смысле напишем формулу, выражающую «Lex II» по отдельности для каждого координатного направления  $k = 1, 2, 3$ :

$$\dot{p}_k = \frac{-\partial E_{\text{пот}}}{\partial q_k}. \quad (3)$$

При этом принимается, что сила  $K$  может быть выведена из потенциальной энергии  $E_{\text{пот}}$  (являющейся функцией от  $q$ ). Кинетическая энергия с учётом (2) имеет вид

$$E_{\text{кин}} = \frac{m}{2} (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2) = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}.$$

Полная энергия, рассматриваемая как функция от  $q$  и  $p$ , называется функцией Гамильтона  $H$ :

$$H(q, p) = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}, \quad \frac{\partial H}{\partial q_k} = \frac{\partial E_{\text{пот}}}{\partial q_k}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial p_k} = \frac{p_k}{m}.$$

В связи с этим основные уравнения (2) и (3) можно записать в виде

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (4)$$

Гамильтоновская, или каноническая, форма уравнения движения замечательна не только благодаря симметричности своего выражения, но также и потому, что она сохраняется при введении любых новых координат (см. дополнение 2 в конце книги), и, кроме того, ещё потому, что она пригодна не только для случая одной материальной точки, но также и для случая

<sup>1)</sup> Конечно, при постоянной массе  $\dot{p} = m\ddot{q}$  «масса  $\times$  ускорение». Однако в общем случае масса не постоянна; в теории относительности для точечной массы надо ввести нечто подобное изменяющемуся при движении моменту инерции твёрдого тела, заменяющего в этом случае в обычной механике массу. Тогда остаётся в силе правило Ньютона для изменения импульса, а не укореившаяся формулировка правила, касающаяся «массы  $\times$  ускорения».

произвольной механической системы. При этом в произвольной системе координат<sup>1)</sup> импульс  $p$  определяется соотношением

$$p_k = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_k}, \quad (5)$$

где кинетическая энергия считается выраженной в виде функции от  $q_k$  и  $\dot{q}_k$ . В случае одной материальной точки и прямоугольных координат, очевидно, выражение (5) тождественно выражению (2).

Совокупность мгновенных координат  $q$  и  $p$  определяет мгновенное состояние системы, или (по терминологии Гиббса) «фазу» системы. Чтобы представить более наглядно состояние движения, отвечающее положению  $q$  и скорости или соответственно импульсу  $p$ , представим, что у материальной точки (три степени свободы) её три координаты  $q$  и три координаты импульса  $p$  образуют прямоугольную координатную систему в пространстве шести измерений, так что каждая точка этого пространства представляет фазу нашей материальной точки. В случае системы с  $f$  степенями свободы таким путём получается «фазовое пространство»  $2f$  измерений.

Рассмотрим прежде всего систему с одной степенью свободы; для неё, следовательно, обобщённое фазовое пространство сводится к простой фазовой плоскости. Прямоугольные координаты на этой фазовой плоскости обозначим через  $q$  и  $p$ . На этой плоскости проведём «фазовую траекторию», т. е. выделим последовательность таких точек, которые отвечают последовательно сменяющимся состояниям движения системы. Исходя из каждой точки, как из начального состояния системы, можно провести такие фазовые траектории, причём ими будет полностью перекрыта вся фазовая плоскость. Однако для квантовой теории характерно то обстоятельство, что она из бесконечного разнообразия фазовых орбит выделяет дискретную группу. Чтобы определить последнюю, рассмотрим прежде всего область фазовой плоскости, ограниченной двумя произвольными фазовыми траекториями. Тогда указанная дискретная группа определяется тем, что площади между двумя соседними фазовыми орбитами группы должны всегда быть равны  $h$ . Величина  $h$  может тем самым трактоваться как *элементарная фазовая область (фазовая ячейка)*. Такую трактовку следует рассматривать как настоящее определение планковского кванта действия  $h$ . Мы поясним это чисто абстрактное представление двумя важными частными случаями: на примерах осциллятора и ротатора,

В качестве линейного *осциллятора* рассмотрим материальную точку, упруго закреплённую в своём положении покоя, от которого она может отклоняться в обе стороны по оси  $x = q$ ; при этом она испытывает действие возвращающей силы, однако не имеется какого-либо демпфера. Осциллятор является простейшей моделью «колеблющегося центра», аналогичного рассматриваемому в оптике «квазиупруго связанному электрону». Точнее, следует говорить о *гармоническом осцилляторе*, если обратить внимание, что рассматриваемый осциллятор имеет собственную частоту колебаний, не зависящую от амплитуды. Пусть  $\nu$  — частота осциллятора (число его свободных колебаний за единицу времени). Тогда

$$x = q = a \sin 2\pi \nu t. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> В дополнении 5 на отдельном примере будет показано, как следует обобщить приводимое здесь определение в случае, когда действующая сила не имеет потенциала.



Импульс  $p$  здесь просто равен  $m\dot{q}$  [согласно (2), причём эта запись не противоречит формуле (5)]; следовательно,

$$p = 2\pi\gamma m a \cos 2\pi\gamma t. \quad (7)$$

Путём исключения из формул (6) и (7) величины  $t$  получают в качестве фазовой траектории на плоскости  $(p, q)$  эллипс, уравнение которого имеет вид

$$\frac{q^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1, \quad (8)$$

причём малая главная ось  $b$  равна

$$b = 2\pi\gamma m a. \quad (9)$$

Площадь эллипса равна

$$ab\pi = 2\pi^2\gamma m a^2.$$

Мы получаем, что эта же величина равна также  $W/\nu$ , где под  $W$  подразумевается постоянная энергия колебаний. Вычислим  $W$ , например, в момент времени  $t = 0$ . В этом случае потенциальная энергия равна нулю, а кинетическая энергия равна

$$\frac{m}{2} a^2 (2\pi\gamma)^2 = W. \quad (10)$$

Таким образом, действительно

$$ab\pi = \frac{W}{\nu}. \quad (11)$$

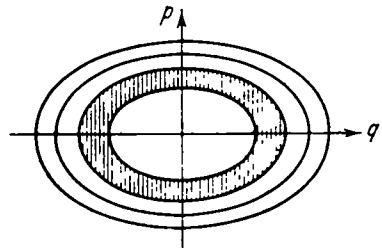


Рис. 20. Фазовые орбиты линейного осциллятора.

Изменяя величину  $W$ , получим в фазовой плоскости  $(q, p)$  в качестве фазовых орбит семейство подобных эллипсов, у которых, согласно формуле (9), отношение  $b/a$  имеет постоянное значение, равное  $2\pi\gamma m$ . Семейство эллипсов строится так, чтобы площадь, ограниченная двумя соседними эллипсами, всё время равнялась бы  $h$ .

Обозначая через  $\Delta W$  различие между постоянными энергиями двух соседних эллипсов семейства, из (11) получим:

$$h = \frac{\Delta W}{\nu}, \quad \Delta W = h\nu. \quad (12)$$

Пронумеруем эллипсы  $0, 1, \dots, n$  и обозначим отвечающие им энергии через  $W_0, W_1, \dots, W_n$ ; тогда из (12) следует:

$$W_n = W_0 + h\nu n. \quad (13)$$

В то время как в классической теории все точки фазовой плоскости равнозначны и представляют собой возможные состояния осциллятора, в квантовой теории выделяются лишь те состояния, которые представляются точками, лежащими на эллипсах нашего семейства. Они представляют собой стационарные состояния, которые осциллятор может пробегать без потери энергии, что в случае заряженной материальной точки означает отсутствие излучения. Однако время от времени происходит изменение энергии осциллятора; он испускает энергию, когда изображающая его состояние точка перескакивает на меньший эллипс; наоборот, он поглощает энергию, когда указанная точка перескакивает на больший эллипс. Излучение и поглощение энергии происходят порциями, кратными кванту энергии  $h\nu$ .

Подставим в (13)  $W_0 = 0$ ; тогда мы получим первоначальную форму планковской квантовой теории

$$W_n = n\varepsilon, \quad \varepsilon = h\nu. \quad (13a)$$

Однако, предполагая, что нулевому квантовому состоянию отвечает определённая «энергия нулевого состояния», равная  $h\nu/2$  (что подтверждается волновой механикой), получим вторую форму теории, предложенную Планком в январе 1911 г.:

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu. \quad (13b)$$

Обобщая эти результаты на любую механическую систему с одной степенью свободы, можно следующим образом сформулировать общее положение.

*Точка, изображающая систему в фазовой плоскости, связана с определённой, выделяемой квантовой теорией фазовой орбитой. Площадь элементарной области, вырезаемой любыми двумя следующими друг за другом орбитами, равна  $h$ . Площадь, охватываемая такой орбитой (если она замкнута), равна*

$$J = \iint dp dq; \quad (14)$$

интеграл распространён по области, лежащей внутри орбиты. Выполнив интегрирование по  $p$  [соответственно элементарной формуле  $\int y dx$  для выражения площади, отсекаемой кривой  $y(x)$ ], получим:

$$J = \int p dq. \quad (14a)$$

Этот интеграл распространён только по самой  $n$ -й орбите. Мы будем называть его *фазовым интегралом*.

Математическая формулировка квантовой гипотезы заключается в требовании, чтобы *разность двух фазовых интегралов, отвечающих двум соседним фазовым орбитам, была бы равна  $h$ , т. е.*

$$\Delta J = h, \quad J = J_0 + nh. \quad (15)$$

Это требование выделяет из непрерывного множества всех механических возможных движений дискретное бесконечное число истинных квантово-механически возможных движений. В противоположность этому обобщённому пониманию квантовой гипотезы первоначальная планковская гипотеза квантования энергии, сформулированная применительно к тепловому излучению, охватывает только частный случай, связанный с осциллятором. В связи с тем, что площадь эллипса может быть вычислена прямо по формуле *авт.*, в предыдущем изложении мы были избавлены от необходимости вычисления фазового интеграла (14). В частности, при предположении  $J_0 = 0$  из (15) получается формула, являющаяся аналогом формулы (13a):

$$J = \int p dq = nh. \quad (15a)$$

Эта формула служила основой для старой квантовой теории; однако она не была подтверждена в волновой механике и от неё отказались.

Перейдём от осциллятора к *ротатору*. Под последним понимается материальная точка, равномерно обращающаяся вокруг центра по кругу радиуса  $a$ . Подходящей координатой положения в этом случае будет угол  $\varphi$  поворота воображаемой прямой, проведённой из центра к материальной

точке, от некоторого произвольно выбранного начального положения с  $\varphi = 0$ . Таким образом, в этом случае принимают  $q = \varphi$ . Кинетическая энергия даётся выражением

$$E_{\text{кин}} = \frac{m}{2} a^2 \dot{q}^2. \quad (16)$$

В случае равномерного обращения потенциальная энергия совершенно не зависит от  $\varphi$ ; хотя она и зависит от  $a$ , для нас это безразлично, так как при движении величина  $a$  остаётся постоянной. Поэтому можно написать:

$$E_{\text{пот}} = \text{const.}$$

Соответствующий  $q$  импульс, согласно (5) и (16), имеет вид

$$p = ma^2 \dot{q}. \quad (17)$$

Он означает момент количества движения относительно центра круга. Так как  $\dot{q} = \text{const}$ , то этот «момент импульса»  $p$  при движении остаётся постоянным, что, между прочим, следует также из уравнения движения (4). Поэтому фазовая орбита ротатора в фазовой плоскости  $(q, p)$  параллельна оси  $q$  (рис. 21). Следовательно, в этом случае фазовая орбита не является замкнутой кривой. Поэтому здесь впервые по-настоящему следует дать определение, что нужно считать внутренней фазовой областью по отношению к фазовой орбите.

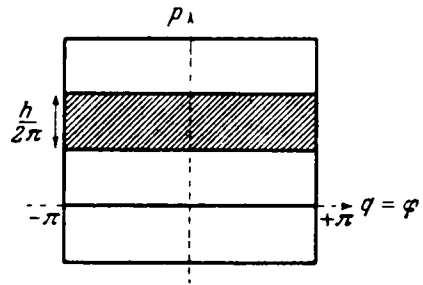


Рис. 21. Фазовые плоскости ротатора.

В связи с этим целесообразно отметить, что фаза ротатора (его положение на орбите и направление его импульса) повторяется после каждого полного обращения. Следовательно, действительная фазовая орбита не является бесконечной, а ограниченной многократно повторяющейся прямой. В направлении оси  $q$  размер фазовой плоскости ротатора составляет лишь  $2\pi$ . Прямую  $q = \pm\pi$  можно рассматривать как прямую на цилиндре. Сечение между цилиндрами, образованными  $n$ -й и  $(n-1)$ -й орбитами, является прямоугольником с основанием  $2\pi$ ; это сечение равно  $2\pi(p_n - p_{n-1})$ . Эту величину следует приравнять  $h$ . Соответствующая площадь между  $n$ -й и нулевой фазовой орбитой (последняя на рис. 21 представлена отрезком оси  $q$ ) тогда равна

$$2\pi p_n = nh. \quad (18)$$

Эта площадь играет здесь ту же роль, что и рассмотренная выше область между замкнутыми кривыми.

Отсюда получается, что в отличие от случая осциллятора, где квантовалась энергия, в случае ротатора квантуется момент количества движения. Для ротатора, совершающего круговое движение в неизменной плоскости, момент движения кратен значению  $h/2\pi$ . Вычислим теперь энергию ротатора. Из (16) и (17) следует:

$$E_{\text{кин}} = \frac{p\dot{q}}{2},$$

а из (18) с  $v = \dot{q}/2\pi$  получаем:

$$E_{\text{кин}} = \frac{nh}{2} \frac{\dot{q}}{2\pi} = \frac{nhv}{2}. \quad (19)$$

Здесь  $\nu$  обозначает частоту обращения ротатора (число полных обращений в единицу времени), которая, естественно, здесь стоит на месте частоты, фигурировавшей в случае осциллятора. Если мы всё же хотим и в случае ротатора оперировать с понятием кванта энергии (чего в этом случае лучше избегать), то здесь было бы необходимо считать энергию кратной не  $h\nu$ , а только половине кванта  $h\nu$ .

На рис. 21 «нулевую» фазовую орбиту мы отождествили с отрезком на оси  $q$ , т. е. мы приняли  $p_0 = 0$ . В общем же случае вместо формулы (18) получается формула

$$2\pi(p_n - p_0) = nh, \quad (18a)$$

в которой  $p_0$  — неопределённая величина. Забегая вперёд, отметим уже здесь, что волновая механика в случае круговой орбиты принимает  $p_0 = 0$ ; противоположное принимается при полужелом квантовании момента количества движения, когда материальной точке придаются две степени свободы, т. е. когда рассматривается не круговое движение на плоскости, а движение по поверхности сферы.

Перейдём теперь от случаев осциллятора и ротатора к случаю произвольного числа степеней свободы. В таком случае будет уже не одно условие квантования вида (15), а  $f$  различных условий квантования, которые и придают каждой из  $f$  степеней свободы определённый смысл. Вообще говоря, об этом можно сделать вывод, исходя из резкости спектральных линий, что даёт возможность сделать обратное заключение о дискретном характере атомных переходов, обуславливающих появление этих линий. Автор настоящей книги наметил<sup>1)</sup> весьма простой для того времени путь для такого доказательства; одновременно Планк<sup>2)</sup> провёл более систематическое исследование, касающееся квантовомеханического толкования системы со многими степенями свободы. Выдвинутое автором настоящей книги положение сводилось к следующему: *условие (15a) применимо к каждой отдельной степени свободы системы, так что значение фазового интеграла, отвечающего  $k$ -й степени свободы, должно быть кратно величине  $h$ , что записывается в виде*

$$J_k = \int p_k dq_k = n_k h. \quad (20)$$

Ещё до автора такое правило вывел для случая теплового излучения Вильсон<sup>3)</sup>.

Подставляя в формулу (20)  $n_k = 1, 2, \dots$ , тем самым определяют первую, вторую, ... квантованные фазовые орбиты, отвечающие  $k$ -й степени свободы. Так как система каждой своей степенью свободы связана только с какой-либо одной из этих фазовых орбит, то тем самым достигается требуемая определённость движения системы в целом. Что касается так называемых «вырожденных» систем, у которых число требуемых условий может быть уменьшено, то о них речь будет в § 7.

Формулу (20), видоизменив, можно трактовать в смысле соотношения (15). Для этого следовало бы вместо самих величин  $J_k$  выписывать только величины  $\Delta J_k$ , так что входящие в выражение (15) величины  $J_0$  можно оставить неопределёнными. Несмотря на это, в настоящем томе в основном мы будем

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Zur Theorie der Balmerischen Serie, Sitzungsberichte der Münchener Akademie, Dezember 1915, Januar 1916; см. также Ann. d. Phys. 51, 1 (1916).

<sup>2)</sup> M. Planck, Die Struktur des Phasenraumes, Ann. d. Phys. 50, 385 (1916)

<sup>3)</sup> W. Wilson, Phil. Mag. 29, 795 (1915). История вопроса была выяснена Бором, который указал ещё на работу Ишивара (Ishiwara), выполненную одновременно с работой Вильсона.

придерживаться первоначальной формулировки (20) «условия квантования», а его уточнение оставим до второго тома, посвященного волновой механике.

При применении интеграла в форме (20) для каждой отдельной координаты импульс  $p_k$  можно представить как функцию только от соответствующей координаты  $q_k$ . В этом случае механическая система называется разделяющейся. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в § 6. Условия возможности разделения впервые были рассмотрены в важных работах Шварцшильда<sup>1)</sup> и Эпштейна<sup>2)</sup>, которые непосредственно примыкают к работам автора, выполненным в 1915—1916 гг. Лишь ограничивая рассмотрение только разделяющимися системами, условию квантования (20) можно придать вполне точный смысл, так как только при учёте этого ограничения можно ответить на следующий вопрос: какие координаты и какие границы интегрирования используются в выражении (20).

*В выражении (20) под обобщёнными координатами  $q_k$  подразумеваются такие координаты, в которых систему можно представить как разделяющуюся. Если имеется несколько возможностей, допускающих разделение системы, то при этом соответствующие фазовые орбиты, определяемые фазовым интегралом, будут различны, однако энергии, которым отвечают эти орбиты, будут совпадать.*

Относительно границ интегрирования было установлено следующее. *Разделяющиеся координаты  $q_k$  должны быть распространены на всю ту область, в которой фаза определяется однозначно. Для цилиндрической координаты такой областью будет область от  $-\pi$  до  $+\pi$  (см. рис. 21); для радиус-вектора  $r$  такой областью будет область от  $r_{\text{мин}}$  до  $r_{\text{макс}}$  и обратно до  $r_{\text{мин}}$ . Другие примеры, касающиеся области интегрирования, будут приведены в следующей главе.*

Наконец, следует заметить, что фазовый интеграл вследствие своего геометрического смысла как площадь на  $(q, p)$ -й плоскости должен быть положительной величиной; отсюда следует, что квантовые числа  $n_k$  также обязательно должны быть положительными числами.

Если подытожить всё, к чему мы пришли при квантовомеханическом рассмотрении случая осциллятора и ротатора и обобщения полученных результатов на произвольную систему, исходя из факта резкости спектральных линий, то окажется, что для явлений природы у нас получилось представление совершенно нового характера. Квантованные состояния целочисленно выделяются из всех остальных возможных как стационарные состояния системы; они не примыкают вплотную друг к другу, а образуют своего рода сетку. *Фазовое пространство, включающее также и все мыслимые нестационарные состояния, будет пронизано петлеобразными кривыми, представляющими стационарные орбиты. Величина (площадь) петель определяется постоянной Планка  $h$ .*

#### § 4. БОРОВСКАЯ ТЕОРИЯ СЕРИИ БАЛЬМЕРА

Для изложения боровской теории нужно ввести простейшие допущения: ядро является точечным и имеет заряд  $Ze$ ; электрон является точечным и имеет заряд  $-e$ ; масса ядра бесконечно большая по сравнению с массой электрона, так что «задача двух тел» сводится к «задаче одного тела»; применим закон Кулона; применима обычная (нерелятивистская) механика;

<sup>1)</sup> K. Schwarzschild, Zur Quantentheorie, Berlin, Sitzungsber., April, 1916.

<sup>2)</sup> P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50, 489 (1916); 51, 168 (1916).

происходит круговое <sup>1)</sup> обращение электрона вокруг ядра, так что электрон является простым «ротатором». Дополнительно к этому следует заметить, что водород есть частный случай  $Z=1$ . В случае  $Z$ , отличного от единицы, соответствующий расчёт может быть рекомендован также для ионизованных водородоподобных атомов, например для  $\text{He}^+$  (см. § 1). Предположение о бесконечно большой массе ядра является хорошим приближением только для самого водорода [как было указано раньше,  $m = m_{\text{H}} = 1 : 1839$ ; см. также выражение (16) § 5]. Однако в следующем параграфе мы откажемся от этого предположения.

Орбита электрона будет определена двумя условиями: одно *классическое* и одно *квантовое*. Классическое условие требует установления равновесия между внешней силой и силой инерции. Последней будет здесь центробежная сила

$$\frac{mv^2}{a} = mv\omega = ma\omega^2,$$

где  $v = a\omega$  — линейная и  $\omega$  — угловая скорости обращающегося электрона;  $a$  — радиус орбиты. В качестве единственной внешней силы действует кулоновское притяжение

$$\frac{Ze^2}{a^2}.$$

Таким образом, условие классической теории имеет вид

$$ma\omega^2 = \frac{Ze^2}{a^2},$$

или

$$ma^3\omega^2 = Ze^2. \quad (1)$$

Квантовым условием является условие, накладываемое на момент количества движения ротатора <sup>2)</sup> [см. формулу (18) § 3]:

$$2\pi p = nh.$$

В наших обозначениях момент количества движения выражается следующим образом:

$$p = mva = ma^2\omega.$$

Таким образом, квантовое условие имеет вид

$$ma^2\omega = \frac{nh}{2\pi}. \quad (2)$$

Делением соотношения (1) на (2) получаем:

$$v = a\omega = \frac{2\pi Ze^2}{nh}. \quad (3)$$

Подставляя эту величину в (2), будем иметь:

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}, \quad \omega = \frac{8\pi^3 m Z^2 e^4}{n^3 h^3}. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Следует отметить, что Бор уже в своей первой работе рассматривал более общие эллиптические орбиты.

<sup>2)</sup> Следует упомянуть, что квантовые условия для ротатора были установлены ещё до Бора Никольсоном [J. Nicholson, Monthly Notices 72 (1912)] и были применены для истолкования некоторых спектральных линий. Однако, поскольку Никольсон излучаемую частоту определял не квантовомеханически, а просто подставлял механическую частоту, его теория намного уступает теории Бора.

Дополнительно к этому приведём ещё выражение для периода обращения

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{n^3 h^3}{4\pi^2 m Z^2 e^4}. \quad (4a)$$

Таким образом, благодаря двум приведённым условиям становятся определёнными две неизвестные величины  $a$  и  $\omega$ , а следовательно, определяется также и  $\tau$ . Эти два условия совместно требуют, чтобы электрон обращался только по определённым «квантованным» окружностям — по первому, второму, ...,  $n$ -му, ..., «боровскому кругу». Число  $n$  является «квантовым числом» орбиты. Радиусы получаемых окружностей относятся, как квадраты соответствующих квантовых чисел:

$$a_1 : a_2 : \dots : a_n = 1^2 : 2^2 : \dots : n^2. \quad (5)$$

Периоды обращения по боровскому кругу относятся, как кубы соответствующих квантовых чисел:

$$\tau_1 : \tau_2 : \dots : \tau_n = 1^3 : 2^3 : \dots : n^3. \quad (6)$$

Чтобы оттенить имеющуюся аналогию с планетарной системой и подвести к последующему обобщению на случай эллиптических орбит, выразим полученные нами результаты в форме законов Кеплера.

*Первый закон Кеплера:* планета движется по кругу, в центре которого находится Солнце. Имеется дискретное бесконечное множество круговых орбит; радиус  $n$ -й такой орбиты определяется через квантовое число  $n$ .

*Второй закон Кеплера:* радиус-вектор, направленный от Солнца к планете, в одинаковые промежутки времени описывает одинаковые площади. Постоянная площадь  $n$ -й круговой орбиты (пропорциональная нашему моменту количества движения  $p$ ) даётся постоянной Планка  $h$ , умноженной на  $n$ .

*Третий закон Кеплера:* квадраты периодов обращения относятся, как кубы соответствующих радиусов орбит. Именно, согласно (5) и (6), период обращения пропорционален  $n^3$ , а радиус орбиты пропорционален  $n^2$ .

Как было отмечено, в случае водорода  $Z = 1$ . Таким образом, в случае водорода радиус первого боровского круга, согласно (4), равен

$$a = a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (7)$$

Далее, введём величину  $\alpha = v_1/c$ , где  $v_1$  — скорость электрона водородного атома на первом боровском круге,  $c$  — скорость света. Согласно (3) имеем:

$$\alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch}. \quad (8)$$

Подставляя численные значения<sup>1)</sup>  $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ ,  $e/m = 1,76 \cdot 10^7$  с,  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ , получим:

$$a = 5,33 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad \alpha = 7,30 \cdot 10^{-8}, \quad \alpha^2 = 5,33 \cdot 10^{-5}. \quad (9)$$

Величина  $\alpha$  как постоянная тонкой структуры будет иметь существенное значение при рассмотрении в гл. V (теория тонкой структуры). Из значе-

<sup>1)</sup> Здесь и далее  $e$  выражается в электрических («электростатических») единицах измерения, которые получаются из приведённого выше закона Кулона. Поэтому, чтобы использовать значение  $e$ , приведённое в конце § 2 гл. I, последнее, согласно заключительному замечанию в § 3 гл. I, надо умножить на  $c$  (аналогично на  $c$  надо умножить и величину  $e/m$ ).

ния  $a_1$  для диаметра  $2a_1$  атома водорода в его «нормальном состоянии» получается величина порядка  $10^{-8}$  см, что соответствует представлениям о размерах атома, полученным другими путями (на основе кинетической теории газов и т. п.).

Вычислим теперь энергии электрона, находящегося на различных своих орбитах; таким расчётом обоснуем, почему именно первую орбиту рассматриваем как нормальное состояние атома. Заряд ядра пусть снова равен  $Ze$ . Энергия состоит из потенциальной и кинетической энергий. Потенциальная кулоновская энергия с учётом (4) равна

$$E_{\text{пот}} = -\frac{Ze^2}{a} = -\frac{4\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}. \quad (10)$$

Отрицательный знак указывает на притяжения. Поскольку в случае отталкивания для приближения электрона из бесконечности к ядру требуется израсходовать определённую энергию, как при сжатии пружин, то этому соответствует положительный знак в выражении потенциальной энергии, а в рассматриваемом нами случае притяжения, следовательно, нужно брать противоположный (отрицательный) знак, так как расходуется отрицательная энергия.

Вообще для кулоновского поля имеет место следующее правило (см. дополнение 3):

$$E_{\text{кин}} = -\frac{1}{2} E_{\text{пот}}. \quad (11)$$

В справедливости этого правила мы убедимся непосредственно. Именно, принимая во внимание формулу (3), имеем:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}; \quad (12)$$

сравнивая с (10), видим, что, в самом деле, выражение (12) равно половине потенциальной энергии, взятой с обратным знаком. Обозначая через  $W$  постоянную величину полной энергии, согласно (10) и (12), будем иметь:

$$W = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = -\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (13)$$

Формулировку нашего третьего закона Кеплера можно было бы несколько пополнить: *постоянные величины энергии различных орбит, взятые с отрицательным знаком, обратно пропорциональны квадратам соответствующих квантовых чисел.*

Наш подсчёт энергии возможен в связи с тем, что энергию бесконечно удалённой орбиты мы считаем равной нулю. Как следствие этого энергии орбит конечных размеров являются отрицательными величинами. Однако поскольку в дальнейшем придётся иметь дело только с разностью энергий, то наличие отрицательного знака не приводит к каким-либо трудностям, хотя, казалось бы, наличие такого знака противоречит самому смыслу понятия энергии. Однако мы сразу же получим положительное значение энергии, если будем вычислять истинную полную энергию движущегося электрона, т. е. если, кроме потенциальной и кинетической энергий, учтём также собственную энергию электрона в своём поле. По представлениям релятивистской теории последняя энергия просто равна  $mc^2$  и, следовательно, во много раз превосходит остальные составляющие полной энергии, так что знак энергии автоматически превращается из отрицательного в положительный. Точно так же можно было бы учесть ещё значительно более



высокую положительную энергию ядра. Однако благодаря постоянству по величине этих собственных энергий они взаимно уничтожаются и выпадают из конечных результатов; поэтому нет смысла учитывать их и в начале расчётов. В дальнейшем мы условимся их не принимать во внимание в таких расчётах.

Алгебраически наименьшее значение постоянной энергии  $W$  отвечает первой орбите. Обозначим это значение через  $W_1$ ; тогда для второй орбиты  $W_2 = W_1/4$ , для третьей орбиты  $W_3 = W_1/9$ . Эти величины больше  $W_1$ , поскольку  $W_1 < 0$ . Таким образом, электрон может *перейти* с какой-либо внутренней орбиты на внешнюю по отношению к ней только при сообщении ему *дополнительной энергии*. Электрон может *перейти с внешней орбиты на внутреннюю с отдачей энергии*. Поэтому самая внутренняя орбита является самой стабильной и представляет собой, как мы отмечали, *нормальное состояние* обращающегося электрона. Как правило, электрон находится в этом «*невозбуждённом*» состоянии. Все остальные состояния являются «*возбуждёнными*» состояниями. Необходимую для такого возбуждения добавочную энергию электрон может получить в результате электрического или теплового взаимодействия, т. е. в результате электронных столкновений или столкновения атома с другим атомом при тепловом движении.

Согласно основным представлениям квантовой теории совокупность невозбуждённого и возбуждённых состояний образует дискретный ряд возможных состояний. Таким образом, наша атомная планетарная система существенно отличается от солнечной системы<sup>1)</sup>. Она также существенно отклоняется от законов классической электродинамики. Именно, согласно последней теории, электрон, движущийся с ускорением, должен излучать энергию, как было отмечено в гл. I, § 5. Равномерное обращение по кругу также является движением с ускорением (благодаря изменению направления вектора скорости при сохраняющейся абсолютной величине последнего). Однако квантовая теория постулирует, что при движении по стационарным орбитам излучения не происходит. В частности, для невозбуждённой основной орбиты это ясно без дальнейших пояснений. В самом деле, в противном случае атом в кратчайший срок потерял бы свою энергию, и нельзя было бы вообще утверждать о существовании какого-либо устойчивого атома.

Точно так же, как и другие свойства атома, излучение атома по квантовой теории имеет дискретный характер, т. е. связано с дискретными переходами. Взамен непрерывного уменьшения энергии, предсказываемого классической теорией, квантовая теория предусматривает прерывистое течение процесса. Пока атом остаётся в своём стационарном квантованном состоянии, графически его энергия в зависимости от времени изобразится горизонтальной линией; при переходе с возбуждённого состояния на какое-либо энергетически более низкое квантованное состояние, в частности на основное состояние, ордината линии энергии сразу понижается на конечную величину. Какому правилу подчиняется такое прерывное уменьшение энергии?

Ответ на этот вопрос дают опыты по фотоэффекту. Эти опыты привели к формуле Эйнштейна и к её более широкому обобщению — боровской формуле для спектра излучения:

$$h\nu = W_n - W_m. \quad (14)$$

<sup>1)</sup> В связи с этим трудно не вспомнить правило Титуса — Бодиша. Как известно, это правило утверждает, что между радиусами орбит планет приблизительно имеет место простое арифметическое соотношение. Однако на основе квантовой теории мы должны отказаться от этого правила, и вообще каждое правило необходимо сравнивать с дискретностью строения атома.

Это соотношение утверждает, что при переходе атома из начального состояния с энергией  $W_n$  в конечное состояние с меньшей энергией  $W_m$  имеет место излучение энергии в форме монохроматической волны, частота которой определяется приведённым выше соотношением. Таким образом, следствием каждого перехода такого рода является вполне определённое излучение света, наблюдаемое в виде резкой спектральной линии. Как при этом происходит превращение энергии атома в энергию света, пока ещё неясно. Уже раньше правилом Эйнштейна было подчеркнуто, что формула вида (14) покоится не на представлениях непрерывного электромагнитного поля, а на представлениях о световых квантах.

Подставим в формулу (14) выражение для энергии (13). Для того чтобы сразу же перейти от частот  $\nu$  *сек*<sup>-1</sup> к волновым числам  $\nu$  *см*<sup>-1</sup>, разделим равенство (14) на  $c$ . Обозначим квантовые числа, отвечающие конечной и начальной орбитам, соответственно через  $n$  и  $m$ . Тогда получим:

$$\nu = RZ^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (15)$$

где введена сокращённая запись:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3}. \quad (16)$$

Так как для водорода  $Z = 1$ , то выражение (15) в этом случае в точности даёт формулу бальмеровской серии в её наиболее общей форме (9) § 2 и  $R$  получает смысл постоянной Ридберга. Для других водородоподобных атомов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  и т. д.) формула (15) остаётся в силе, но с  $Z = 2, 3$  и т. д.

Главный результат боровской теории здесь заключается не только в том что она дала возможность вывести формулу Бальмера, но и в том, что дала возможность численно вычислить входящую в эту формулу постоянную  $R$ . Об универсальной природе этой постоянной делались предположения и до Бора; в частности, Гааз предполагал, что она выражается через  $h$  и основные характеристики электрона. Однако только теория Бора благодаря формуле (16) сделала всё ясным. Произведём вычисления, используя численные данные:

$$e = 4,80 \cdot 10^{-10}, \quad \frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^7 \text{с}, \quad h = 6,62 \cdot 10^{-27};$$

тогда получим:

$$R = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}. \quad (17)$$

Это численное значение  $R$  согласуется со значением  $R = 109\,678$ , полученным опытным путём (см. стр. 67).

В последующем была поставлена прямо противоположная задача: используя теоретическое выражение для постоянной Ридберга, уточнить значения входящих в него величин  $e$ ,  $m$  или  $h$ . В самом деле, зная численное значение постоянной Ридберга из прямых измерений, т. е. с очень большой точностью, как не попытаться уточнить значения  $e$ ,  $e/m$  или  $h$ ? Такая задача подводит нас к вопросу о спектроскопических единицах, который, вообще говоря, можно будет обсуждать со знанием дела лишь после того, как мы в следующем параграфе углубим теорию постоянной Ридберга. Таким образом, задача сводится к следующему: *определить универсальные постоянные  $e$ ,  $e/m$  и  $h$ , исходя только из спектроскопических данных, т. е. со «спектроскопической точностью».*

<sup>1)</sup> A. S. H a a s, Sitzungsber. Wiener Akad., März, 1900.

На рис. 22 наглядно показано боровское истолкование водородной серии. Ультрафиолетовая лаймановская серия ( $n=1$ ), бальмеровская серия в видимой области спектра ( $n=2$ ), инфракрасная пашеновская серия ( $n=3$ ) и ещё более сдвинутая в инфракрасную область серия Брэкета указаны посредством стрелок соответствующих электронных переходов.

На рис. 22 все различные круговые орбиты показаны в одной плоскости. Это, конечно, наш произвол. Положение орбит в пространстве остаётся полностью неопределённым, что, впрочем, для проблемы изучения спектральных линий несущественно, так как для последней важно только энергетическое различие между орбитами. В последнем параграфе настоящей главы мы обсудим возможные пространственные ориентации водородных орбит («пространственное квантование»). Во втором томе мы увидим, что в волновой механике совершенно ничего не сохраняется от таких элементарных представлений об орбитах, а их место занимают средние значения.

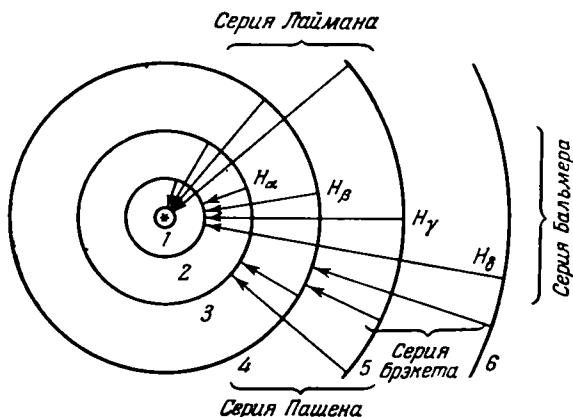


Рис. 22. Схематическое представление возникновения серий водорода благодаря «электронным переходам» между отдельными круговыми орбитами по теории Бора.

### § 5. УЧЁТ ДВИЖЕНИЯ ЯДРА

В предыдущем параграфе предполагалось, что масса ядра бесконечна и ядро покоится. Примем теперь во внимание, что масса ядра конечна, и учтём в связи с этим наличие движения ядра. В таком случае сформулированный нами на стр. 81 применительно к проблеме атома первый закон Кеплера нужно видоизменить следующим образом:

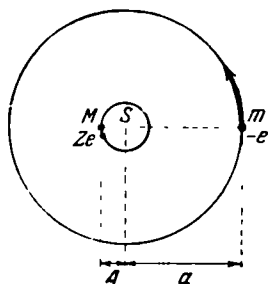


Рис. 23. Учёт движения ядра водорода. Ядро и электрон движутся по окружностям вокруг общего центра тяжести S.

*Планета и Солнце движутся по кругам, имеющим в качестве общего центра центр тяжести системы.*

Это иллюстрировано на рис. 23 ( $m$  — масса планеты,  $M$  — масса Солнца). Согласно положениям механики центр масс  $S$  системы двух масс  $m$  и  $M$  остаётся в покое. Следовательно, массы  $m$  и  $M$  движутся так, что всё время расположены диаметрально относительно  $S$  и обращаются вокруг  $S$  с одинаковой угловой скоростью  $\omega$ . Обозначим через  $a$  расстояние  $Sm$ , а через  $A$  — расстояние  $SM$ . Тогда имеем:

$$am = AM, \tag{1}$$

откуда также следует:

$$a = (a + A) \frac{M}{M + m}, \quad A = (a + A) \frac{m}{M + m}. \tag{2}$$

Классическое условие (см. стр. 80) в рассматриваемом случае требует, чтобы кулоновское притяжение уравновешивало не только центробежную

силу планеты, но и центробежную силу Солнца. Следовательно,

$$m a \omega^2 = M A \omega^2 = \frac{Z e^2}{(a + A)^2}.$$

Такое двойное равенство с учётом (1) сводится к простому соотношению; используя (2) и вводя приведённую массу  $\mu$ :

$$\mu = \frac{M m}{M + m}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}, \quad (3)$$

получим:

$$\mu (a + A)^3 \omega^3 = Z e^3. \quad (4)$$

Классическое условие дополняется *квантовым*. Последнее касается момента количества движения ротатора, причём теперь он состоит из момента количества движения планеты  $m a^2 \omega$  и из момента количества движения Солнца  $M A^2 \omega$ :

$$p = m a^2 \omega + M A^2 \omega.$$

С учётом (1), (2) и (3) это можно записать также в виде следующих выражений:

$$p = m a (a + A) \omega = \frac{m M}{M + m} (a + A)^2 \omega = \mu (a + A)^2 \omega. \quad (5)$$

Квантовое условие требует выполнения равенства  $2\pi p = n\hbar$ , так что

$$\mu (a + A)^2 \omega = \frac{n\hbar}{2\pi}. \quad (6)$$

По своей форме формулы (4) и (6) совпадают с формулами (1) и (2) предыдущего параграфа, только теперь на месте  $m$  и  $a$  стоят  $\mu$  и  $a + A$ . В связи с этим можно использовать решение, полученное в предыдущем параграфе; оно даёт:

$$a + A = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 \mu Z e^2}, \quad \omega = \frac{8\pi^3 \mu Z^2 e^4}{n^3 \hbar^3}. \quad (7)$$

Потенциальная энергия взаимодействия между Солнцем и планетой теперь даётся выражением

$$E_{\text{пот}} = -\frac{Z e^2}{a + A} = -\frac{4\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2}.$$

Кинетическая энергия снова равна половине потенциальной энергии, взятой с обратным знаком (в дополнении 3 в конце книги это соотношение между кинетической и потенциальной энергией доказывается также и для случая, когда учитывается движение ядра). Поэтому полная энергия равна

$$W = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2}. \quad (8)$$

То обстоятельство, что в этой формуле фигурирует приведённая масса планеты и Солнца, указывает на то, что теперь постоянная энергия связана с совместным движением планеты и Солнца (точнее, с их относительным движением). Для такого совместного движения задаётся последовательность квантованных состояний движения, которая выделяется из всей совокупности состояний движения посредством квантового числа  $n$  совершенно так же, как это получалось для рассмотренного раньше случая орбит планеты, обращающейся вокруг покоящегося Солнца.

Рассмотрим переход из некоторого начального состояния движения (постоянная энергия  $W_m$ , квантовое число  $m$ ) в конечное состояние (постоянная энергия  $W_n$ , квантовое число  $n < m$ ) и предположим, что освобождаю-

шаяся при этом энергия  $W_m - W_n$  снова превращается в монохроматическое излучение согласно формуле (14) § 4. Однако теперь освобождающаяся энергия происходит не только от планеты, но и от Солнца; при переходе одновременно изменяются как орбита планеты, так и орбита Солнца, причём эти изменения строго соответствуют соотношению, задаваемому квантовыми числами начального и конечного состояний. Очевидно, что в качестве спектральной формулы таким путём снова получатся формулы (15) предыдущего параграфа, но только в ней теперь вместо  $m$  будет стоять  $\mu$ . Таким образом, для постоянной Ридберга теперь будем иметь:

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} = \frac{2\pi^2me^4}{ch^3 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}}; \quad (9)$$

здесь при преобразованиях вместо величины  $\mu$  написали её явную форму, согласно (3), а затем разделили числитель и знаменатель на  $M$ . Символ  $R_\infty$  обозначает прежнее значение  $R$  [выражение (16) § 4], которое фактически было получено в предположении  $M = \infty$ . Формула (9) выражает следующий замечательный результат:

*Учёт движения ядра уменьшает величину постоянной Ридберга в  $\left(1 + \frac{m}{M}\right)$  раз. Наименьшее значение постоянная Ридберга имеет в случае водорода, а именно*

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{m_H}}; \quad (10)$$

в случае водородоподобного иона гелия  $He^+$  она несколько больше, а именно

$$R_{He} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{m_{He}}} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{1}{4} \frac{m}{m_H}}. \quad (11)$$

При дальнейшем увеличении атомного веса она приближается к своему предельному значению  $R_\infty$ , которое в предыдущем параграфе называлось просто постоянной Ридберга.

Этот результат также был установлен Бором. Бор, кроме того, заметил, что можно было бы вычислить величину  $m/m_H$ , используя спектроскопически найденные значения  $R_H$  и  $R_\infty$  или  $R_H$  и  $R_{He}$  (последнее практически легче осуществимо). Действительно, из (10) и (11) следует:

$$\frac{m}{m_H} = \frac{R_{He} - R_H}{R_H - \frac{1}{4} R_{He}}. \quad (12)$$

Определение величины  $m/m_H$  по (12) равносильно определению удельного заряда электрона  $e/m$ . В самом деле, можно написать:

$$\frac{m}{m_H} = \frac{\frac{e}{m_H}}{\frac{e}{m}}. \quad (13)$$

Величина  $e/m_H$  есть удельный заряд иона водорода, т. е. электрохимический эквивалентный заряд <sup>1)</sup> (см. гл. I, § 2), значение которого очень точно известно (96 494 кулона). Таким образом, точное спектроскопическое определение величины  $m/m_H$  в то же время означает не менее точное определение величины  $e/m$ , причём, повидимому, это определение ещё более точное, чем получаемое в опытах по отклонению катодных лучей. Благодаря этому мы можем теперь сделать дальнейший шаг к достижению цели, которую мы перед собой поставили, формулируя на стр. 84 задачу о спектроскопических единицах измерения. Используя теперь вместо одного значения  $R = R_\infty$ , определяемого по (16) § 4, два значения:  $R_H$  и  $R_{He}$ , определяемых соответственно по (10) и (11), мы получаем, таким образом, для определения универсальных единиц  $e$ ,  $e/m$  и  $h$  уже не одно, а два уравнения. Третье требуемое соотношение такого рода нами будет получено в гл. V.

Прежде всего следует обсудить, как можно опытным путём определить разность между значениями  $R_H$  и  $R_{He}$ . Возможности для этого предоставляет изучение серий ионизованного гелия, о которых шла речь в § 2.

Ион  $He^+$  является «водородоподобным», его спектральные линии поэтому выражаются формулой (15) § 4 бальмеровского типа, если в неё подставить  $Z = 2$ . Кроме того,  $R$  теперь заменяется на  $R_{He}$ . Таким путём из формулы (15) § 4 получается, если принять  $n = 4$ :

$$\nu = 4R_{He} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \begin{cases} R_{He} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{\bar{m}^2} \right), & m = 2\bar{m}, \\ R_{He} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\bar{m} + \frac{1}{2})^2} \right), & m = 2\bar{m} + 1. \end{cases} \quad (14)$$

Разбиение (вообще говоря, необоснованное) на две части выполнено для того, чтобы показать, что часть с чётными значениями  $m$  ( $m = 2\bar{m}$ ) приближённо совпадает с бальмеровской серией, в то время как вторая часть ( $m = 2\bar{m} + 1$ ) имеет форму приведённой раньше серии Пикеринга [формула (12) § 2]. Объединённое представление (как то и должно быть) обеих частичных серий в одну серию отвечает формуле (12а) § 2.

На рис. 24 показано взаимное расположение линий  $He^+$  и бальмеровских линий. Высота линий схематически указывает их интенсивность, причём подразумевается смесь  $He^+$  с небольшим количеством H (потому бальмеровские линии указаны более короткими, чем линии  $He^+$ ). Различие в поло-

<sup>1)</sup> Здесь необходимо отметить следующее обстоятельство. Как известно, атомные веса относятся к атомному весу O, равному 16. Тогда атомный вес H равен 1, а 1,0080. Если мы положим эквивалентный заряд молч 9649 (см. гл. I, § 2) равным  $e/m_H$ , то под  $m_H$  мы должны подразумевать не истинную массу атома водорода, а массу воображаемого атома, имеющего в принятой шкале атомных весов атомный вес, равный единице. Истинную массу атома водорода мы будем отличать значком  $m_H^*$  от этой условной массы  $m_H$ . Между этими массами имеется соотношение  $m_H^* = 1,0080 m_H$ . Число Лашмидта  $L$ , по определению которого в моле содержится точно 1 г, равно не  $1/m_H^*$ , а  $1/m_H$ . Наоборот, при учёте движения ядра надо иметь дело с  $m_H^*$ , а не с  $m_H$ . Поэтому, строго говоря, в формуле (13) вместо  $m_H$  следовало бы подставить  $m_H^*$  и принять  $e/m_H^* = 9649,4/1,0078$ . Точно так же в формуле (10) вместо  $m_H$  надо было бы писать  $m_H^*$ . Однако этого не нужно делать в формуле (11), так как истинный атомный вес He равен учетверённому атомному весу воображаемого (а не истинного) атома H. Также и в формуле (12) следовало бы учесть поправку при точном численном расчёте. Однако мы от этого в тексте воздержались.

жении пары линий (линии  $He^+$  и соответствующей бальмеровской линии) обусловлено различием величин  $R_{He}$  и  $R_H$ : так как  $R_{He} > R_H$ , линии  $He^+$  несколько сдвинуты по сравнению с бальмеровскими линиями в сторону меньших длин волн. Между линиями гелия с  $m = 2\bar{m}$  располагаются  $P$ -линии серии Пикеринга, т. е. линии гелия с  $m = 2\bar{m} + 1$ ; интенсивность этих линий монотонно уменьшается от линии к линии в коротковолновую сторону, на что было обращено внимание на стр. 71.

Упомянутое на стр. 70 исследование Пашена даёт для длин волн линий гелия и соседних им бальмеровских линий значения, согласующиеся с теоретическим предсказанием о сдвиге линий гелия в фиолетовую сторону (численные результаты Пашена приведены в табл. 3).

Согласно всему нашему предыдущему изложению мы можем рассматривать такой сдвиг в фиолетовую сторону как свидетельство влияния движения ядра или, точнее говоря, как свидетельство различного влияния движения лёгкого ядра водорода и более тяжёлого ядра гелия.

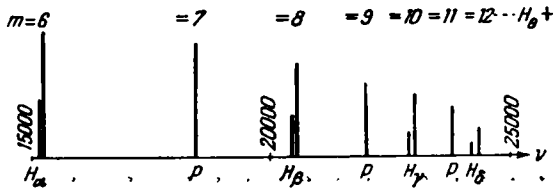


Рис. 24. Схематическое представление спектра смеси  $He^+$  и  $H$ . Линии серии Пикеринга ( $P$ ) показывают свою принадлежность равномерным уменьшением их интенсивности вдоль серии по сравнению с интенсивностями соседних им бальмеровских линий.

Таблица 3

|          | $He^+$ | $H$                   |
|----------|--------|-----------------------|
| $m = 6$  | 6560,1 | 6562,8 ( $H_\alpha$ ) |
| $m = 7$  | 5411,6 | —                     |
| $m = 8$  | 4859,3 | 4861,3 ( $H_\beta$ )  |
| $m = 9$  | 4561,6 | —                     |
| $m = 10$ | 4338,7 | 4340,5 ( $H_\gamma$ ) |
| $m = 11$ | 4199,9 | —                     |
| $m = 12$ | 4100,0 | 4101,7 ( $H_\delta$ ) |

Из разницы между всеми измеренными длинами волн линий  $He^+$  и соответствующими им длинами волн линий  $H$  Пашен определил значения  $R_{He}$  и  $R_H$ . Новейшие прецизионные измерения Хустана<sup>1)</sup> дают:

$$\left. \begin{aligned} R_{He} &= 109\,722,403 \pm 0,004, \\ R_H &= 109\,677,759 \pm 0,008. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Вычисление по формуле (12) с использованием значений Хустана (относительно поправок см. также примечание на стр. 88) даёт:

$$\frac{m_H^*}{m} = 1839, \quad \frac{e}{m} = 1,761 \cdot 10^7 \cdot c. \quad (16)$$

По (10) или (11) из значения  $R_H$  или  $R_{He}$  получается:

$$R = R_\infty = 109\,737,42 \pm 0,06. \quad (17)$$

Хустановское значение для  $e/m$  очень близко к приведенному на стр. 15.

Из серий ионизованного гелия здесь мы довольно подробно рассмотрели серию, отвечающую квантовому числу  $n = 4$  (серия Пикеринга); кроме того, в § 2 мы упоминали серию с  $n = 3$  (серия Фаулера). Серии с  $n = 1$  и  $n = 2$  также имеют своих представителей. Описание этих серий тождественно

<sup>1)</sup> W. V. Houston, Phys. Rev. 39, 608 (1927); см. также Drinkwater, Richardson a. Williams, Proc. Roy. Soc. 174, 164 (1940); 175, 345 (1940).

с описанием обычных лаймановской и соответственно бальмеровской серий, за исключением, конечно, того, что теперь добавляется множитель  $Z^2 = 4$ . В связи с этим эти линии лежат в далёкой ультрафиолетовой области; длины волн этих линий можно получить, деля длины волн соответствующих водородных линий на 4 (если не принимать во внимание незначительное различие в величине постоянно<sup>1)</sup>  $R$  в этих двух случаях):

$$\nu = 4R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad \lambda = \frac{1216}{4} = 304, \quad \nu = 4R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad \lambda = \frac{6560}{4} = 1640.$$

.....

Первое измерение длин волн линий этих серий было выполнено Лайманом<sup>1)</sup>. В дальнейшем Комптон и Бойс<sup>2)</sup> нашли ещё другие линии, так что к настоящему времени известны три линии с  $n = 2$  (вплоть до  $\lambda = 1085 \text{ \AA}$ ) и пять линий серии с  $n = 1$  (вплоть до  $\lambda = 234 \text{ \AA}$ ).

Далее, к ряду водородоподобных спектров, кроме спектров H и  $\text{He}^+$ , принадлежит также спектр дважды ионизованного лития  $\text{Li}^{++}$ . Этот ион состоит из ядра и одного электрона, поэтому его спектр описывается обобщённой формулой (15) § 4 с  $Z = 3$ . С учётом движения ядра Li эта формула записывается следующим образом:

$$\nu = 9R_{\text{Li}} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad R_{\text{Li}} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{m_{\text{Li}}}}. \quad (18)$$

В спектре  $\text{Li}^{++}$  первые две линии «лаймановской серии» ( $n = 1, m = 2, 3$ ) были найдены Эдленом и Эриксоном<sup>3)</sup>. Они лежат в далёкой ультрафиолетовой области (135,0 и 113,9  $\text{ \AA}$ ), причём точно в тех местах, которые предсказываются вычисленными по формуле (18). Значение  $R_{\text{Li}}$  равно 109 728,6. Указанными авторами была измерена также «основная линия» ( $n = 1, m = 2, \lambda = 75,94 \text{ \AA}$ ) трёхкратно ионизованного бериллия ( $\text{Be}^{+++}$ ); значение  $R_{\text{Be}}$  равно 109 730,6. Итак, на этом можно закончить предварительное обсуждение «водородоподобных» спектров; следует лишь отметить, что наше обсуждение показало блестящее подтверждение экспериментом формулы (15) § 4, включая и поправку (9) § 5, учитывающую движение ядер.

## § 6. ВВЕДЕНИЕ В МЕХАНИКУ ГАМИЛЬТОНА

В § 3 по мере надобности привлекались понятия механики Гамильтона. Теперь мы хотим дать систематическое изложение этой теории, поскольку при рассмотрении важнейших задач квантовой теории во многом приходится опираться на механику Гамильтона. Кроме того, изложив механику Гамильтона, мы тем самым выполним существенную предварительную работу, приводящую к основным положениям волновой механики, математический формализм которой непосредственно связан с формализмом механики Гамильтона.

Прежде всего мы выведем *дифференциальное уравнение в частных производных Гамильтона — Якоби*. Будем исходить из *принципа Даламбера* нерелятивистской механики, согласно которому действие внешних сил

<sup>1)</sup> Th. Lyman, *Astrophys. Journ.* **60**, 1 (1924).

<sup>2)</sup> K. T. Compton, J. C. Boyce, *Journ. of the Franklin Institute* **205**, 497 (1928).

<sup>3)</sup> V. Edlén, A. Ericson, *Nature* **125**, 233 (1930). Это исследование с большим успехом было в то время продолжено в Упсале и Стокгольме.



на систему уравнивается силами инерции. При виртуальных (т. е. совместимых с внутренними связями) перемещениях системы для сохранения равновесия требуется, чтобы работа, производимая внешними силами и силами инерции («виртуальная работа»), была бы исчезающе малой.

Обозначим составляющие внешней силы в прямоугольной системе координат через  $K_k$ ; составляющие реакции связей в этой координатной системе, которые мы считаем уже найденными, даются через  $-\dot{p}_k = -m\dot{q}_k$  (см. формулу (2) § 3). Тогда для случая системы материальных точек, описываемой совокупностью  $n$  координат  $q_k$ , этот принцип запишется в следующем виде:

$$\sum_{k=1}^n (K_k - \dot{p}_k) \delta q_k = 0. \quad (1)$$

Существующие между материальными точками связи здесь не требуется учитывать, так как при виртуальном смещении  $\delta q_k$  не производится работы.

Предположим, что внешняя сила имеет потенциал. Тогда имеет место

$$\sum_{k=1}^n K_k \delta q_k = -\delta E_{\text{пот}}. \quad (2)$$

Далее,

$$E_{\text{кин}} = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{2} \dot{q}_k^2, \quad \delta E_{\text{кин}} = \sum_{k=1}^n m_k \dot{q}_k \delta \dot{q}_k = \sum_{k=1}^n p_k \delta \dot{q}_k.$$

Воспользуемся следующим преобразованием:

$$\sum p_k \delta \dot{q}_k = \frac{d}{dt} \sum p_k \delta q_k - \sum p_k \delta \dot{q}_k = \frac{d}{dt} \sum p_k \delta q_k - \delta E_{\text{кин}}. \quad (3)$$

Из (1), (2) и (3) получаем:

$$\frac{d}{dt} \sum p_k \delta q_k = \delta (E_{\text{кин}} - E_{\text{пот}}) = \delta L;$$

величина  $L = E_{\text{кин}} - E_{\text{пот}}$  называется функцией Лагранжа; её определение совершенно не зависит от выбора системы координат. При интегрировании от 0 до  $t$  получается (чтобы отличить переменную интегрирования от предела интегрирования  $t$ , первая обозначена через  $\tau$ ):

$$\sum_{k=1}^n p_k \delta q_k \Big|_0^t = \int_0^t \delta L d\tau. \quad (4)$$

Как известно, из (4) непосредственно получается принцип Гамильтона:

$$\delta \int_0^t L d\tau = 0, \quad (4a)$$

если условиться, что  $\delta q_k$  на границах  $\tau = 0$  и  $\tau = t$  обращается в нуль, а  $\delta t$  вдоль орбиты равна нулю.

Покажем теперь, что формула (4) справедлива не только в случае прямоугольных координат, которые мы до сих пор употребляли, но вообще в любой системе координат  $Q_k$  и импульсов  $P_k$ . Поскольку справа в формуле (4) стоит величина  $L$ , то, учитывая значение последней (см. выше), без дальнейшего ясно, что правая часть формулы не зависит от выбора системы координат. То же самое имеет место и для левой части, так как

она означает работу, производимую при виртуальном смещении  $\delta q_k$ . Таким образом, имеет место равенство

$$\sum_k p_k \delta q_k = \sum_l P_l \delta Q_l, \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad l = 1, 2, \dots, f,$$

причём  $f < n$ ;  $f$  означает число степеней свободы механической системы, а  $n - f$  — число условий связей между материальными точками системы, причём считается, что эти условия при введении новых координат  $Q, P$  автоматически удовлетворяются.

Аналитически инвариантность выражения  $\sum p_k \delta q_k$  можно доказать следующим образом. Представим себе, что новые координаты  $Q_l$  задаются в виде некоторых функций от прямоугольных координат  $q_k$ , т. е.

$$q_k = \psi_k(Q_1, \dots, Q_f) \quad \text{и} \quad Q_l = \varphi_l(q_1, \dots, q_n), \quad \begin{cases} k = 1, 2, \dots, n, \\ l = 1, 2, \dots, f. \end{cases} \quad (5)$$

Тогда имеет место равенство

$$\dot{Q}_l = \sum_{m=1}^n \frac{\partial \varphi_l}{\partial q_m} \dot{q}_m. \quad (6)$$

Вычислим теперь величину

$$p_k = \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{q}_k},$$

причём будем считать, что  $E_{\text{кнп}}$  выражена через новые координаты и скорости; тогда получим:

$$p_k = \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{l=1}^f \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{l=1}^f \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_l} \frac{\partial \varphi_l}{\partial q_k}, \quad (7)$$

причём последнее равенство получается с учётом (6). С другой стороны,  $\delta q_k$  можно представить в виде

$$\delta q_k = \sum_{m=1}^f \frac{\partial \psi_k}{\partial Q_m} \delta Q_m, \quad (8)$$

так что из (7) и (8) получаем:

$$\sum_{k=1}^n p_k \delta q_k = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^f \sum_{m=1}^f \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{q}_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q_m} \delta Q_m = \sum_{l,m} \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_l} \delta Q_m \sum_k \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{q}_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q_m}.$$

Последняя сумма по  $k$  равна нулю, если  $l \neq m$ , и единице, если  $l = m$ . Таким образом, отсюда следует:

$$\sum_{k=1}^n p_k \delta q_k = \sum_{l=1}^f \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_l} \delta Q_l.$$

Если теперь используем общее определение импульса (5) § 3

$$P_k = \frac{\partial E_{\text{кнп}}}{\partial \dot{Q}_k}, \quad (9)$$

то получим:

$$\sum_{k=1}^n p_k \delta q_k = \sum_{l=1}^f P_l \delta Q_l = \sum_{k=1}^f P_k \delta Q_k, \quad (10)$$

что и требовалось доказать.

Варьирование пока ещё совершенно произвольно. Предположим, что в момент времени  $t$ , отвечающий конечному состоянию орбиты, производится варьирование  $\delta t$ ; тогда

$$\int_0^t \delta L d\tau = \delta \int_0^t L d\tau - L \delta t.$$

Отсюда, если здесь вместо прописных букв  $Q_k$  и  $P_k$  снова использовать строчные буквы  $q_k$  и  $p_k$ , понимая их как общие координаты, получим:

$$\sum_{k=1}^f p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta \int_0^t L d\tau - L \delta t. \quad (11)$$

До сих пор мы предполагали, что выражение потенциальной энергии не содержит времени [см. формулу (2)]; в таком случае будет иметь место закон сохранения энергии в форме

$$H = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \text{const} = W. \quad (12)$$

Здесь  $H$  означает полную энергию системы. Из (12) следует:

$$\begin{aligned} -E_{\text{пот}} &= E_{\text{кин}} - W, \quad L = 2E_{\text{кин}} - W, \\ \int_0^t L d\tau &= 2 \int_0^t E_{\text{кин}} d\tau - Wt = S - Wt. \end{aligned} \quad (13)$$

Введённая здесь величина

$$S = 2 \int_0^t E_{\text{кин}} d\tau \quad (14)$$

имеет размерность действия (*эрг · сек*) и называется *функцией действия*.

Подставляя выражение (13) в (11), получим:

$$\sum p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta S - t \delta W - (W + L) \delta t = \delta S - t \delta W - 2E_{\text{кин}} \delta t. \quad (15)$$

Точно так же, как в случае прямоугольных координат, в любой системе координат величина  $E_{\text{кин}}$  выражается однородной квадратичной формой обобщённых скоростей  $\dot{q}_k$ , так что согласно теореме Эйлера для однородных функций можно написать:

$$2E_{\text{кин}} = \sum \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = \sum p_k \dot{q}_k.$$

Из (15) имеем:

$$\sum p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta S - t \delta W - \sum p_k \dot{q}_k \delta t. \quad (15a)$$

Как показывает вывод функции  $S$  из принципа Даламбера, интеграл в формуле (14) берётся по какой-нибудь механически возможной орбите. Если такая орбита задана через начальные условия (начальные координаты и начальные импульсы), то  $S$  будет известной функцией времени; если указанные начальные условия считать изменяющимися, то  $S$  следует рассматривать как функцию  $2f + 1$  переменных (времени,  $f$  координат  $q_k^0$  и  $f$  импульсов  $p_k^0$ ). Однако вместо этих  $2f + 1$  переменных мы введём другие переменные, дающие возможность связать задачу с задачей баллистики, а именно: наряду с координатами  $q_k^0$  начальной точки введём также координаты

$q_k$  конечной точки («точка попадания снаряда»), а вместо времени  $t$  («времени полёта между начальной точкой и точкой попадания») введём энергию  $W$  (отвечающую «заряду» в задаче баллистики).

Действительно, из заданной начальной точки в заданную конечную точку можно попасть по различным орбитам за различное время, точно отвечающее имеющейся энергии. Получаемое таким образом соотношение между  $t$ ,  $W$ ,  $q_k$  и  $q_k^0$  можно разрешить относительно  $t$ , т. е. можно представить  $t$  как функцию от  $W$ ,  $q_k$  и  $q_k^0$ . Подстановка этого явного вида  $t$  вместо верхнего предела интеграла в выражении  $S$  приводит тем самым к исключению  $t$ . Соответственно этому в дальнейшем будем считать функцию действия  $S$  функцией от начальных координат  $q_k^0$ , конечных координат  $q_k$  и энергии  $W$ . Таким образом, под  $\delta S$  будет подразумеваться следующее выражение:

$$\delta S = \sum \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \sum \frac{\partial S}{\partial q_k^0} \delta q_k^0 + \frac{\partial S}{\partial W} \delta W. \quad (16)$$

Мы будем считать, что в правую часть соотношения (15а) подставлена именно эта величина  $\delta S$ . Обозначая в левой части  $\delta q_k$  при  $\tau = 0$  через  $\delta q_k^0$  и при  $\tau = t$  через  $\delta q_k^t$  и, кроме того, перенося последние два члена правой части соотношения (15а) в левую часть, вместо соотношения (15а) получим:

$$\sum_{k=1}^f p_k (\delta q_k^t + \dot{q}_k \delta t) - \sum_{k=1}^f p_k^0 \delta q_k^0 + t \delta W = \delta S. \quad (15б)$$

Величина  $\delta q_k^t$  называется «вариацией в конечной точке орбиты»; она означает виртуальное смещение элемента орбиты, соответствующего моменту времени  $\tau = t$ . От этого определения нужно отличать «вариацию конечной точки», как можно было бы назвать величину  $\delta q_k$  в формуле (16). Последняя величина состоит теперь из двух частей: во-первых, из виртуального смещения  $\delta q_k^t$  в конечной точке, которое мы приписали орбите, и, во-вторых, из удлинения орбиты, соответствующего изменению на  $\delta t$  времени  $t$  прохождения по орбите. Можно себе представить, что за время  $\delta t$  координата  $q_k$  переместится дальше со скоростью  $\dot{q}_k$ , так что вторая часть равна  $\dot{q}_k \delta t$ . Следовательно,

$$\delta q_k = \delta q_k^t + \dot{q}_k \delta t.$$

Подставим это выражение в левую часть равенства (15б); тогда получим окончательный результат, на котором основано всё последующее изложение:

$$\sum_{k=1}^f p_k \delta q_k - \sum_{k=1}^f p_k^0 \delta q_k^0 + t \delta W = \delta S \quad (17)$$

(здесь  $\delta q_k$  означает вариацию конечной точки орбиты).

Сравнивая формулы (16) и (17) и считая при этом, что  $\delta q_k$ ,  $\delta q_k^t$  и  $W$  являются независимыми между собой (отсутствуют какие-либо условия связи), получим:

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad (18)$$

$$p_k^0 = - \frac{\partial S}{\partial q_k^0}, \quad (18а)$$

$$t = \frac{\partial S}{\partial W}. \quad (18б)$$

Таким образом, если бы удалось  $S$  представить в явном виде как функцию от  $q_k$ , то, согласно (18), можно было бы из  $S$  определить  $p_k$ . Однако для нас такой путь совершенно не подходит. Для того чтобы найти явную зависимость  $S$  от  $q_k$ , предварительно потребуется проинтегрировать уравнение движения; но тогда стали бы известны подходящие координаты системы и соответствующие им импульсы, так что уравнение (18) оказалось бы излишним.

В то же время уравнение (18) можно непосредственно использовать для нахождения функции  $S$ . Подставим (18) в уравнение закона сохранения энергии (12)

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = H(p_k; q_k) = W, \quad (19)$$

где  $H$  означает функцию Гамильтона, т. е. полную энергию, выраженную в виде функции от  $p_k$  и  $q_k$ ; тогда получим *уравнение Гамильтона в частных производных*

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}; q_k\right) = W. \quad (20)$$

Это уравнение есть дифференциальное уравнение первого порядка и второй степени (по крайней мере, в рассматриваемом здесь случае классической механики, так как здесь величина  $E_{\text{кин}}$  есть квадратичная функция от  $p_k$ ). Предположим, что мы смогли проинтегрировать уравнение (20), т. е. смогли найти общее полное решение

$$S = S(q_1, \dots, q_f; \alpha_1, \dots, \alpha_f),$$

содержащее  $f$  произвольных постоянных интегрирования. Одна из этих постоянных, скажем  $\alpha_1$ , входит в решение в качестве аддитивного члена, и поэтому эта постоянная для нас несущественна. Величина  $p_k$  в решении не содержится. Однако, кроме указанных постоянных, в получаемое выражение для  $S$  входит ещё одна, и притом наиболее важная, постоянная  $W$ . Таким образом, с учётом сказанного выше решение следует записать в виде

$$S = S(q_1, \dots, q_f; W, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_f) + \alpha_1. \quad (21)$$

Ниже мы убедимся, что, действительно, решение, получаемое методом разделения переменных, можно представить в форме (21). Однако прежде всего покажем наличие внутренней взаимосвязи между квантовой теорией и методом Гамильтона, вводящего функцию действия (о наличии такой связи упоминалось в начале настоящего параграфа). Эта связь основана на том, что фазовый интеграл

$$\int p_k dq_k$$

можно непосредственно выразить при помощи функции Гамильтона.

Согласно формуле (18) имеем:

$$\int p_k dq_k = \int \frac{\partial S}{\partial q_k} dq_k = J_k. \quad (22)$$

Учитывая правила для пределов интегрирования, приведённые на стр. 79, видим, что  $J_k$  означает приращение величины  $S$ , когда переменная  $q_k$  пробегает всю область значений, соответствующих полному описанию всех фаз движения. Если считать, что речь идёт о периодическом движении, то, очевидно, переменная  $q$ , обегая область интегрирования, возвращается к исходному значению; в таком случае величину  $J_k$  назовём *k-м периодическим модулем функции действия*.

Наше квантовое условие

$$\int p_k dq_k = n_k h$$

тогда требует, чтобы *периодический модуль функции действия был кратен величине планковского кванта действия.*

Чтобы показать, как из  $S$  определяется периодический модуль, выполним детально интегрирование дифференциального уравнения (20). Единственный способ, дающий возможность выполнить указанную задачу, заключается в *разделении переменных.*

Поясним это на простейшем примере. Рассмотрим анизотропный пространственный осциллятор. Составляющие по осям прямоугольной системы координат упругой (возвращающей) силы, действующей на материальную точку с массой  $m$ , равны  $-k_1 x_1$ ,  $-k_2 x_2$ ,  $-k_3 x_3$ ; обозначим через  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  соответствующие компоненты импульса ( $p_k = m\dot{x}_k$ ). Тогда

$$E_{\text{кин}} = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}, \quad E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + k_3 x_3^2).$$

Соответствующее дифференциальное уравнение в частных производных имеет вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + m(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + k_3 x_3^2) = 2mW. \quad (23)$$

Это уравнение допускает «разделение» переменных, т. е. уравнение разбивается на три уравнения, каждое из которых зависит только от одного переменного:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_1}\right)^2 + mk_1 x_1^2 = \alpha_1, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_2}\right)^2 + mk_2 x_2^2 = \alpha_2, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + mk_3 x_3^2 = \alpha_3. \quad (24)$$

Здесь  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  — постоянные интегрирования, связанные между собой условием

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 2mW. \quad (25)$$

Таким образом, мы имеем только две произвольные постоянные, третья определяется через две другие и  $W$ .

Преобразуем уравнение (24) к виду

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = \sqrt{\alpha_i - mk_i x_i^2} = \sqrt{mk_i} \sqrt{a_i^2 - x_i^2}; \quad (26)$$

здесь произведена подстановка

$$\alpha_i = mk_i a_i^2. \quad (27)$$

Если принять во внимание механический смысл соотношения

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = p_i = m\dot{x}_i, \quad (28)$$

то из уравнения (26) можно заключить, что область изменения переменных  $x_i$  ограничена пределами  $\pm a_i$  и что, кроме того, направление изменения переменной  $x_i$  может изменяться на обратное только в этих предельных точках  $\pm a_i$ . Если бы переменная  $x_i$  вышла за область  $\pm a_i$ , то импульс  $p_i$  стал бы мнимым, что, конечно, невозможно; если бы направление изменения переменной  $x_i$  изменилось на обратное в какой-либо внутренней точке области, ограниченной точками  $\pm a_i$ , то в этой точке было бы  $\dot{x}_i = 0$ , а следовательно, согласно (28), обращалась бы в нуль также и  $\frac{\partial S}{\partial x_i}$ , что,

согласно (26), исключается. Итак, переменная  $x_i$  монотонно изменяется от  $-a_i$  до  $+a_i$  и затем обратно до  $-a_i$  и т. д.; импульс  $p_i$  при этом изменяет свой знак на обратный только в конечных точках  $\pm a_i$ . Полная область изменения переменной  $x_i$  простирается таким образом от  $-a_i$  до  $+a_i$  и обратно до  $-a_i$ . Интегрирование по такой области обозначается специальным знаком для интеграла  $\oint$ . Наше квантовое условие запишется тогда в виде

$$J_i = \oint \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i = \sqrt{mk_i} \oint \sqrt{a_i^2 - x_i^2} dx_i = n_i h. \quad (29)$$

Здесь, очевидно, интеграл означает площадь круга радиуса  $a$ . Следовательно, из (29) получаем:

$$\pi a_i^2 = \frac{n_i h}{\sqrt{mk_i}}. \quad (30)$$

Тогда из (27) и (25) сразу же следует

$$\alpha_i = \sqrt{mk_i} \frac{n_i h}{\pi}, \quad \sum \sqrt{mk_i} \frac{n_i h}{\pi} = 2mW. \quad (31)$$

Введём ещё частоты  $\nu_i$ , соответствующие свободным колебаниям материальной точки в  $r_i$ -ых координатных направлениях. Эти частоты задаются соотношениями

$$2\pi\nu_i = \sqrt{\frac{k_i}{m}}, \quad \sqrt{mk_i} = 2\pi m\nu_i.$$

Подставляя эти выражения во второе соотношение (31), получим:

$$2mW = \sum 2m\nu_i n_i h, \quad W = \sum n_i \nu_i h. \quad (32)$$

Как можно было предвидеть, энергия рассматриваемого осциллятора равна сумме величин, кратных квантам энергии  $h\nu_i$ ; эти величины отвечают трём составляющим колебаниям по координатным осям. Таким образом, как и в случае линейного осциллятора [см. формулу (13а) § 3], энергия пространственного осциллятора квантуется.

На основе этого простейшего примера можно сделать целый ряд обобщающих заключений.

а) Если гамильтоновское дифференциальное уравнение в частных производных допускает разделение переменных, т. е. если это уравнение разбивается на части, каждая из которых зависит только от какой-либо одной координаты  $q_i$ , то, как и в уравнениях (24), появляются  $f$  постоянных, из которых, однако, лишь  $f-1$  постоянных являются произвольными.

б) Так же как и первоначальное гамильтоновское уравнение, каждое из уравнений, получаемое в результате разбиения уравнения Гамильтона на части, является дифференциальным уравнением первого порядка и второй степени. Предположим, что в уравнении Гамильтона встречаются только квадраты величин  $\frac{\partial S}{\partial q_i}$  (но не перекрёстные произведения); это предположение эквивалентно предположению, что выражение кинетической энергии является квадратичной формой переменных  $p_i$ . В этом случае речь идёт об ортогональных координатах  $q$ . Разрешая уравнение относительно  $\frac{\partial S}{\partial q_i}$ , получим в качестве решения корень квадратный из функции только от одной координаты  $q_i$  [аналогично выражению (26)]:

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = \sqrt{f_i(q_i)}. \quad (33)$$

Пусть  $a_i$  и  $b_i$  — два последовательных простых вещественных корня функции  $f_i$  в области значений координаты  $q_i$ , которая доступна этой координате согласно её механическому смыслу. Легко сообразить, что, как и в случае рассмотренного выше частного примера, координата  $q_i$ , если уж она попала в область между  $a_i$  и  $b_i$ , будет продолжительное время маятниковобразно колебаться между этими границами туда и обратно. При каждом таком полном колебании (один раз туда и один раз обратно) каждой из координат  $q_i$  величина  $S$  возрастает на постоянную величину периодического модуля. Как и в случае приведённого нами примера, периоды у различных координат в общем случае не будут совпадать. Такую ситуацию называют многократной или *условной периодичностью*<sup>1)</sup>. Более подробное обсуждение этого вопроса (в особенности при условиях, когда вместо маятниковобразного колебательного движения появляется асимптотическое предельное движение) читатель может найти в книге Чарлиера «Небесная механика»<sup>2)</sup>.

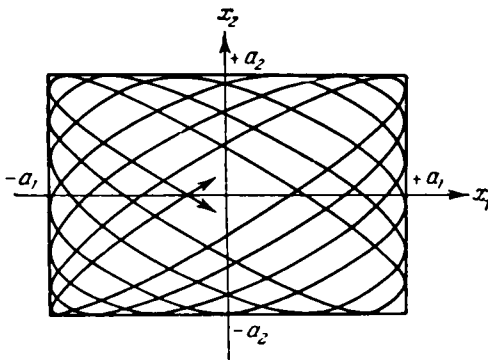


Рис. 25. Вид орбитальной кривой при условно периодическом движении системы с двумя степенями свободы ( $x_1$  и  $x_2$ ).

в) При любых условиях характера периодичности системы орбитальные кривые по своему виду подобны *фигурам Лиссажу*. На рис. 25 показана двухмерная фигура Лиссажу, которую описывают координаты  $x_1$  и  $x_2$  в случае приведённого нами примера. Кривые вписываются в прямоугольник со сторонами  $x_1 = \pm a_1$ ,  $x_2 = \pm a_2$  этот прямоугольник является их общей огибающей.

Совершенно аналогичное имеет место и в общем случае, для которого соответствующие границы изменения координат  $q_i$  мы обозначили через  $a_i$  и  $b_i$ . Несколько иной вид фигур, которые будут нами приведены в гл. VI в связи с эффектом Штарка, связан лишь с тем, что там координаты  $q_i$  являются не прямоугольными декартовыми координатами, а криволинейными, что требуется, исходя из их физического смысла. Соответствующие фигуры Лиссажу там в качестве общих огибающих имеют не прямые линии, а ортогональные кривые.

г) Важнейшее отступление от предыдущих выводов наблюдается в тех случаях, когда одной из координат  $q_i$  системы становится циклическая координата (азимут системы), т. е. угловая координата  $\varphi$ , которая не содержится в выражении энергии. В этом случае вместо формулы (33) имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = p. \quad (34)$$

Для изменения координаты  $\varphi$  не существует границ указанного выше типа; вместо этого происходит непрерывно повторяющийся обход вокруг начала

<sup>1)</sup> Как указал Фиес [E. Fues, Zs. f. Phys. 34, 788 (1925)] в своём отзыве на работу Кнезера [Kneser, Math. Ann. 84, 277 (1921)], условно периодическая форма орбит может получиться также и в задаче с неразделяющимися переменными.

<sup>2)</sup> Charlier, *Mechanik des Himmels*, Leipzig, 1902; т. 1, стр. 85 и след. Название «условно периодическая» обусловлено тем, что при наличии одного или нескольких соразмерных условий движение «вырождается» в периодическое. Другое встречающееся название — «многократно периодическое» — предложено Бором.



координат, причём это обращение подчиняется правилу площадей. Характер такого движения представляется релятивистским кеплеровским эллипсом (см. гл. V, § 1). В этом случае огибающими траекторий будут две окружности (вместо одного криволинейного четырёхугольника). Полная область изменения переменной для циклической координаты простирается от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = 2\pi$ . Соответствующий периодический модуль  $S$  равен

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

так что квантовое условие имеет тот же вид, как и у простого ротатора

$$2\pi p = nh. \quad (35)$$

В дальнейшем нет необходимости каждый раз отмечать этот часто встречающийся особый случай; правильнее сказать, что следует так ввести определение понятия условно периодической системы, чтобы при этом подразумевалась возможность осуществления рассмотренного особого случая.

д) Из формулы (33) можно сделать вывод об общем виде квантовых условий для многократно периодической системы в случае ортогональных координат  $q_i$ :

$$J_i = \oint \sqrt{f_i(q_i, W, \alpha_2, \dots, \alpha_r)} dq_i = n_i h. \quad (36)$$

Таким образом, имеется  $f$  уравнений для определения  $f$  постоянных  $W, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_r$ . Тем самым эти постоянные, в частности также и энергия, определяются через квантовые числа  $n_i$ . *Таким путём из непрерывного множества их значений отбирается дискретное множество. Благодаря квантованию энергии подтверждается расчётом резкость спектральных линий.*

е) Для вычисления интегралов (36) подходит как наиболее естественный метод *интегрирования в комплексной плоскости*. Как мы уже отметили, поясняя смысл кружка на знаке интеграла, контур интегрирования является замкнутым. Он окружает обе точки разветвления  $a_i$  и  $b_i$  (значения квадратного корня). Представим себе, что каждую точку окружает свой контур, соединённый с другим узким проходом. Корень квадратный при обходе вокруг одной или другой точки разветвления меняет свой знак так, что подинтегральное выражение фазового интеграла всё время остаётся положительной величиной (см. стр. 79), т. е. направление обхода по контуру выбрано так, что путь туда совершается в положительной комплексной полуплоскости, а обратно — в отрицательной. Путём придания контуру соответствующей формы и правильному обходу вокруг сингулярных точек подинтегрального выражения последнее можно в каждом конкретном случае ещё дополнительно упростить (см. дополнение 4). Таким образом, *мощный математический метод интегрирования в комплексной плоскости, наряду с другими методами, применяемыми в аналитической механике, поставлен на службу квантовой теории.*

ж) До сих пор мы оставляли в стороне саму задачу интегрирования дифференциального уравнения механики, т. е. задачу отыскания явной зависимости состояния движения от времени. Мы изложим здесь дополнительно в самых общих чертах метод расчёта орбит, который был разработан и с успехом применён Якоби. Мы достигнем этого наикратчайшим путём, если используем теорию канонических преобразований (см. дополнение 2). Будем исходить из интеграла (21) уравнения Гамильтона — Якоби с постоянными

интегрирования  $W, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_f$  (в дальнейшем несущественную для нас постоянную  $\alpha_1$  явно не будем учитывать). Образует вариацию

$$\delta S = \sum_{k=1}^f \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \frac{\partial S}{\partial W} \delta W + \sum_{k=2}^f \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} \delta \alpha_k.$$

Используя выражения (18), преобразуем эту вариацию к виду

$$\delta S = \sum_{k=1}^f p_k \delta q_k + \beta_1 \delta W + \sum_{k=2}^f \beta_k \delta \alpha_k. \quad (37)$$

Как показывает сравнение этого выражения с предыдущим, введённые здесь величины  $\beta$  определяются формулами

$$\beta_1 = \frac{\partial S}{\partial W}, \quad \beta_k = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k}, \quad k = 2, \dots, f. \quad (38)$$

Уравнение (37) означает, что между  $q_k, p_k$  как первоначальными переменными и  $\beta_k, \alpha_k$  (причём  $\alpha_1 = W$ ) как «новыми переменными» существует характерная связь типа касательных преобразований [см. дополнение 2, формула (19б); фигурирующая там функция  $F^*$  у нас здесь заменена на  $S$ ]. Поскольку  $t$  явно не содержится в уравнении выражение (19а) дополнения 2 принимает форму  $H(p, q) = \bar{H}(P, Q)$ , что в нашем случае означает

$$H(p, q) = \bar{H}(W, \alpha_2, \dots, \alpha_f, \beta_1, \dots, \beta_f) = W. \quad (39)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial W} = 1, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_k} = 0, \quad k = 2, \dots, f, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta_k} = 0, \quad k = 1, \dots, f. \quad (40)$$

Далее, уравнения Гамильтона справедливы в новых координатах  $W, \alpha, \beta$ , так же как и в старых координатах  $p, q$ . Таким образом, принимая во внимание соотношения (40), имеем:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta_1} = 0, \quad \frac{d\beta_1}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial W} = 1, \quad (41a)$$

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = -\frac{d\bar{H}}{d\beta_k} = 0, \quad \frac{d\beta_k}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_k} = 0, \quad k = 2, \dots, f. \quad (41b)$$

Эти уравнения не говорят нам ничего нового относительно  $W$  и  $\alpha_k$ ; они лишь подтверждают постоянство последних в процессе движения. Однако, что касается  $\beta_k$ , то эти уравнения показывают, что *величины  $\beta_2, \dots, \beta_f$  при движении также остаются постоянными*, а  $\beta_1 = t^1$  (это равенство выполняется с точностью до аддитивной постоянной, которую можно было бы считать учтённой соответствующим выбором начала отсчёта времени). Сопоставляя эти результаты с определением величин  $\beta$  по формулам (38), получим:

$$t = \frac{\partial S}{\partial W}, \quad (42)$$

$$\beta_k = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = \text{const}, \quad k = 2, 3, \dots, f. \quad (43)$$

Формулы (43) дают  $f-1$  связывающих соотношений между координатами  $q_1, \dots, q_f$  орбиты, причём эти соотношения не содержат времени.

1) Последнее мы уже знаем из формулы (18).

Они достаточны для описания формы орбиты. Наряду с постоянными  $W, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_r$  постоянные  $\beta_1, \dots, \beta_r$  дают недостающее число постоянных интегрирования. Течение процесса движения во времени описывается уравнением (42).

Тем самым мы вывели, и притом наикратчайшим путём, теорему Якоби, гласящую, что если известно полное решение для функции  $S$ , то можно проинтегрировать уравнение движения, причём всё сводится к простому дифференцированию.

з) В заключение сделаем одно замечание об истории возникновения теории Гамильтона. При этом мы будем основываться на двух заметках Клейна<sup>1)</sup>. Гамильтон был астрономом и изучал ход лучей в оптических инструментах. Ему пришлось иметь дело с теорией *геометрической оптики* (эмиссионной оптики Ньютона), в которой путь частиц света в однородной или в более общем случае в неоднородной среде описывался при помощи *обыкновенного дифференциального уравнения (в полных производных)*. Гамильтон попытался распространить этот метод на *волновую оптику*, как раз в то время<sup>2)</sup> зарождавшуюся, в которой оптические явления описываются *дифференциальным уравнением в частных производных*.

Связывающее звено между этими двумя точками зрения он нашёл в понятии волновой поверхности. В волновой оптике последняя определяется как поверхность равных фаз световых колебаний; в лучевой оптике она определяется как поверхность, ортогональная к траектории частиц света. В каждой оптической задаче получается семейство волновых поверхностей. Аналитическое представление этого семейства даётся формулой  $S = \text{const}$ , где постоянная является параметром семейства, а  $S$  есть функция координат  $q_1, \dots, q_r$ . Для механики частицы света  $f = 3$  и пространство является евклидовым. В наиболее общем случае задач механики пространство будет  $f$ -мерным и неевклидовым.

Как известно, направляющие косинусы нормали к поверхности  $S = \text{const}$  определяются отношениями между производными  $\frac{\partial S}{\partial q_k}$ . Направление импульса частицы света совпадает с направлением этой нормали, так что величина  $p_k$  пропорциональна  $\frac{\partial S}{\partial q_k}$ . Тем самым мы полностью выяснили геометрический смысл формул (18) и вместе с тем убедились, что уравнение волновой поверхности  $S = \text{const}$  аналогично требованию, чтобы гамильтоновская функция действия была бы постоянной. То, что волновые поверхности описываются дифференциальными уравнениями в частных производных, совершенно понятно, так как её ортогональные траектории получаются простым дифференцированием [см. выше пункт ж)].

Якоби систематизировал и развил аналитическую (механическую) сторону теории Гамильтона; оптическая сторона этой теории была забыта, а затем снова возрождена Брунсом<sup>3)</sup> в его теории эйконала. Эйконалом является световое время, которое требуется лучу, чтобы из данной начальной точки достигнуть изменяющейся конечной точки. Таким образом, эйконал тождествен фазе в волновой оптике, т. е. функции действия  $S$ . Одновременно с этим принцип Гамильтона (4а), который можно было бы записать также в форме  $\delta S = 0$  переходит в принцип Ферма о наикратчайшем времени.

<sup>1)</sup> F. Klein, Gesammelte Abhandl. 2, 601, 603; первоначально опубликовано в Jahresberichte d. Deutsch. Math. Ver. 1 (1891) и в Zs. f. Math. und Phys. 46 (1901).

<sup>2)</sup> Работы Гамильтона по лучевой оптике датированы с 1828 по 1837 г., а его работы по динамике — с 1834 по 1835 г.

<sup>3)</sup> Brun s, Abhandl. d. Leipziger. Akad. 21, (1895).

Эта взаимосвязь между лучевой оптикой и обычной механикой, которую мы здесь кратко обрисовали, была решающей для открытия волновой механики: как лучевая оптика является лишь предельным случаем (длина волны мала по сравнению с объектом, вызывающим изменение направления излучения) и в общем случае должна быть заменена волновой оптикой, так и обычная механика, согласно Шредингеру, в атомных явлениях должна быть заменена волновой механикой.

### § 7. ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ ОРБИТЫ ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

В §§ 4 и 5 мы рассматривали только круговые орбиты электрона, принадлежащего атому водорода. Очевидно, это совершенно ненужное ограничение. Как и в планетарной системе, в общем случае необходимо рассматривать орбиты эллиптической формы. Наше правило в духе первого закона Кеплера тогда сформулируется следующим образом: *электрон движется по эллипсу, в одном из фокусов которого находится ядро.*

В этой формулировке не учитывается одновременное движение ядра; связанная с этим обстоятельством неполнота формулировки будет устранена в последующем.

Задача исследования движения по эллипсу является задачей двух степеней свободы, так как положение электрона определяется двумя координатами (в данном случае полярными координатами с началом отсчёта в точке фокуса: радиус-вектором  $r$  и азимутом  $\varphi$ ). Будем решать задачу простейшим путём <sup>1)</sup> — методом, изложенным в предыдущем параграфе, т. е. будем исходить из дифференциального уравнения Гамильтона—Якоби, представленного в координатах  $q_k = r, \varphi$ . Чтобы выразить указанное уравнение в этих координатах, прежде всего необходимо полную энергию  $H$  представить как функцию импульсов  $p$  и координат  $q$ .

Образует элемент орбиты  $ds$  в полярных координатах:

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

Отсюда получим выражение для кинетической энергии:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2); \quad (1)$$

потенциальная энергия имеет вид (заряд ядра для общности обозначим через  $Ze$ )

$$E_{\text{пот}} = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (2)$$

Согласно формуле (9) § 6, координатам  $q = \varphi$ ;  $q = r$  отвечают импульсы

$$p = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}}. \quad (3)$$

Эти импульсы обозначим через  $p_\varphi$  и  $p_r$ .

Принимая во внимание (1) и (3), имеем:

$$p_\varphi = mr^2 \dot{\varphi}, \quad p_r = m\dot{r}. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> В предыдущих изданиях этой книги эллиптическое движение рассматривалось наиболее элементарно. В настоящее время мы пришли к выводу, что лучше использовать несколько более сложный метод Гамильтона, который к тому же подводит к представлениям волновой механики.

Согласно (1), (2) и (4) закон сохранения энергии запишется:

$$W = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) - \frac{Ze^2}{r} = H(p, q).$$

Отсюда прямо получается уравнение Гамильтона—Якоби в его общей записи (20) из § 6, если вместо  $p_r$  и  $p_\varphi$  подставить соответственно  $\frac{\partial S}{\partial r}$  и  $\frac{\partial S}{\partial \varphi}$ .

Это даёт

$$\left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = 2mW + \frac{2mZe^2}{r}. \quad (5)$$

Поскольку в это уравнение переменная  $\varphi$  явно не входит (циклическая координата, см. стр. 98), можно сразу же положить

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = p. \quad (6)$$

Этот интеграл дифференциального уравнения эквивалентен правилу площадей. Действительно, согласно (4), величина  $p_\varphi$  есть момент количества движения  $mvr$ , т. е. произведение «плеча»  $r$  на азимутальную составляющую количества движения  $mvr\varphi$ . Однако, согласно правилу площадей (радиус-вектор за равные промежутки времени описывает равные площади — второй закон Кеплера), величина  $p_\varphi$  при движении остаётся постоянной, т. е. приходим к тому же результату, который выражает формула (6). Условие квантования

$$J_\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = n_\varphi h \quad (7)$$

даёт возможные значения  $p$ :

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

Формула (7) называется *условием азимутального квантования*; оно совпадает с выведенным раньше условием квантования в случае ротатора [см. формулу (18) § 3]; величина  $n_\varphi$  называется *азимутальным квантовым числом*. Границы интегрирования выбраны в соответствии с правилом, сформулированным на стр. 79. Они охватывают всю область возможных значений координаты  $\varphi$ . При подстановке выражений (8) в уравнение (5) получаем:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 = 2mW + \frac{2mZe^2}{r} - \frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2 r^2} \quad (9)$$

или

$$\frac{\partial S}{\partial r} = \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}, \quad (10)$$

где введены сокращённые обозначения:

$$A = 2mW, \quad B = mZe^2, \quad C = \frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2}.$$

Мы не будем останавливаться на рассмотрении общего интегрирования уравнения (5), а вместо этого прямо напишем <sup>1)</sup>:

$$J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = n_r h. \quad (11)$$

<sup>1)</sup> Вильсон [Phil. Mag. 29, 795 (1915)] даёт общую формулировку квантовых условий, которые он вывел несколько раньше, чем автор настоящей книги вывел формулы (11) и (7) (работа Вильсона выполнена в ноябре 1915 г., а автора — в декабре 1915 г.), однако каких-либо применений этих формул к бальмеровской серии Вильсоном сделано не было.

Условие (11) называется условием радиального квантования; соответственно величина  $n_r$  называется радиальным квантовым числом. Границы интегрирования следует выбрать так, чтобы они охватывали всю область возможных значений  $r$ ; это означает, что должно быть предусмотрено, что  $r$  пробегает значения от  $r_{\text{мин}}$  до  $r_{\text{макс}}$  и обратно до  $r_{\text{мин}}$ . В связи с этим символ интеграла мы обозначим в виде  $\oint$ . Интеграл может быть взят методом интегрирования в комплексной плоскости; при этом получается (см. дополнение 4):

$$J_r = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right). \quad (12)$$

Подставляя этот результат в формулу (11) и учитывая выражения для  $A, B, C$ , получаем:

$$-2\pi i \left( -i \frac{n_\varphi h}{2\pi} - \frac{mZe^2}{\sqrt{2mW}} \right) = n_r h \quad (13)$$

(относительно определения знака у  $\sqrt{C}$  см. заключительные замечания в дополнении 4). Формулу (13) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{2\pi mZe^2}{\sqrt{2mW}} = (n_\varphi + n_r)h$$

или

$$W = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^2} \frac{1}{(n_\varphi + n_r)^2} = \frac{RhcZ^2}{n^2}, \quad (14)$$

причём здесь подставлено  $R$  по (16) § 4 и положено

$$n_\varphi + n_r = n. \quad (15)$$

Величину  $n$ , следуя Бору, называют главным квантовым числом. Точно так же, как  $n_\varphi$  и  $n_r$ ,  $n$  — существенно положительная величина. Для  $n_\varphi$  Бором было предложено обозначение  $k$ ; в дальнейшем вместо неё мы введём другую величину ( $l$ ), которую нам предоставляет волновая механика.

Результат (14) является одним из наиболее важных результатов теории и в то же время убедительно прост. Словесная формулировка его следующая: для эллиптических орбит получаются те же значения энергии, что и найденные в случае круговых орбит [см. формулу (13) § 4]; входящее в указанное выражение квантовое число  $n$  теперь означает главное квантовое число  $n_\varphi + n_r$ . Мы сейчас сразу же покажем, что условиями квантования (7) и (11) из непрерывного множества всех возможных эллипсов отбирается семейство квантованных эллипсов, которые по своим размерам и форме задаются квантовыми числами  $n_\varphi$  и  $n_r$ , или, что также можно сказать благодаря соотношению (15), квантовыми числами  $n_\varphi$  и  $n$ . В этом семействе эллипсов каждый эллипс энергетически эквивалентен вполне определённой боровской орбите.

Форму и размеры эллипса лучше всего мы определим, зная его большую и малую оси. Для этого используем афелийное и перигелийное расстояния, т. е.  $r_{\text{макс}}$  и  $r_{\text{мин}}$ . Мы найдём эти величины, если приравняем  $p_r$  нулю  $p_r = m\dot{r} = \frac{\partial S}{\partial r} = 0$ . Согласно (9) это даёт

$$2mWr^2 + 2mZe^2r = \frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2}.$$

Очевидно, для величины большой полуоси  $a$  имеет место соотношение

$$2a = r_{\text{макс}} + r_{\text{мин}},$$

т. е.

$$a = \frac{-2mZe^2}{2 \cdot 2mW} = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 mZe^2}; \quad (16a)$$

последнее следует из (14). Далее, как известно, квадрат величины малой полуоси  $b$  равен  $b^2 = a^2 - c^2$ , где  $c$  — расстояние точки фокуса от середины эллипса. Отсюда получается:

$$b^2 = (a - c)(a + c) = r_{\text{мин}} r_{\text{макс}},$$

что следует также и из геометрических соображений. Итак,

$$b^2 = -\frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2 2mW} = \left( \frac{h^2 n n_\varphi}{4\pi^2 mZe^2} \right)^2,$$

$$b = \frac{h^2 n n_\varphi}{4\pi^2 mZe^2} = a \frac{n_\varphi}{n}. \quad (16b)$$

Подставляя в формулы (16a) и (16b) радиус первой боровской круговой орбиты  $a_1 = h^2/4\pi^2 me^2$ , получим:

$$a = a_1 \frac{n^2}{Z}, \quad b = a_1 \frac{n n_\varphi}{Z}. \quad (16в)$$

Формулы (16a)—(16в) показывают, что, действительно, размер и форма эллипса полностью определяются квантовыми числами  $n_\varphi$  и  $n$ . Отметим ещё, что полученное нами здесь значение для  $a$  совпадает с радиусом круговой орбиты с тем же  $n$  [ср. формулу (4) § 4].

Теперь мы можем также вычислить, используя правило площадей, время обращения  $\tau$ . Как известно, выражение

$$\frac{p_\varphi}{m} = r^2 \dot{\varphi} = \frac{1}{m} \frac{n_\varphi h}{2\pi}$$

означает удвоенное значение площади, описываемой радиус-вектором за единицу времени; эта величина, кроме того, равна  $2F/\tau$ , где  $F = \pi ab$  — полная площадь эллипса. Отсюда следует

$$\tau = \frac{2mF}{p} = \frac{4\pi^2 m}{n_\varphi h} ab = \frac{n^3 h^3}{4\pi^2 mZe^4}, \quad (17)$$

т. е. опять получается точно такое же значение, как и в случае круговой орбиты с одинаковым  $n$  [ср. формулу (4a) § 4].

Наконец, из (16a) и (17) можно заключить, что для рассматриваемого эллиптического движения справедлив *третий закон Кеплера*:

$$\frac{\tau^2}{a^3} = \text{const} = \frac{4\pi^2 m}{Ze^2} \quad (18)$$

(в астрономическом случае величина  $Ze^2$  заменяется соответственно закону Ньютона на  $mM$ , где  $M$  — масса Солнца).

Если в вычислениях мы учитывали движение ядра (см. начало настоящего параграфа), то во всех наших формулах нужно было бы вместо массы электрона  $m$  подставить приведённую массу  $\mu$  (см. § 5). Вместо  $R_\infty$  тогда стояло бы обобщённое значение, даваемое выражением (9) § 5.

Примем теперь за начальную орбиту электрона один из эллипсов семейства (скажем, ему соответствует значение  $m$  главного квантового числа),

а за конечную орбиту — другой эллипс семейства (скажем, со значением  $n$  главного квантового числа). Чтобы мог произойти самопроизвольный переход, сопровождающийся испусканием энергии, обязательно должно быть  $m > n$ . Величину испускаемой энергии вычислим по боровской формуле (14) § 4. В полной аналогии с формулой (15) § 4 имеем:

$$\nu = RZ^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right); \quad (19)$$

в частном случае водорода ( $Z = 1$ )

$$\nu = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (20)$$

Эта спектральная формула практически опять применима только к таким сериям, как бальмеровская. *Однако теперь дано более углублённое понимание этой формулы и ею охватывается более общий случай. Допущение эллиптичности орбит не приводит к изменению числа линий серии и потере их резкости.*

Когда в начале 1916 г. автор разрабатывал вышеописанную теорию, он сразу же указал <sup>1)</sup> на целый ряд путей, следуя которым можно было разделить неразрешённые линии в бальмеровской серии.

1. В естественном, в отсутствии поля, состоянии атома водорода различные линии сливаются вместе и только до некоторой степени случайным образом могут быть получены раздельно. Если излучающий атом окажется в электрическом поле, то, как показал Штарк, первоначальное квантовое состояние будет возмущено. Ясно, что у различных состояний, имеющих совпадающий энергетический уровень, это возмущение вызовет различное изменение. В результате получается так называемый *эффект Штарка*, к разбору которого мы вернёмся в гл. IV.

2. Подобным же образом наложение магнитного поля приводит к такому же результату — *эффекту Зеемана*. Так же и в этом случае (причём как по нашей, так и по старой теории, опирающейся на классические понятия) приходят к выводу, что расщепление означает не появление новых возможных колебаний, а лишь тот факт, что под влиянием магнитного поля слившиеся вместе различные линии сдвигаются по-разному и тем самым разделяются. Эффект Зеемана так же будет рассмотрен в гл. VI <sup>2)</sup>.

3. Однако наилучшим образом, и притом без какого-либо нашего вмешательства, проявляется различие квантовых состояний, характеризующих совпадающие бальмеровские линии, благодаря тонкой структуре, обусловленной существованием пространственно-временных соотношений; последние как раз и находят своё отражение в тонкой структуре спектральных линий. Этому вопросу посвящена гл. V, ссылкой на которую мы здесь и ограничимся.

4. Совпадающие линии водорода могли бы разделяться не только во внешних электрическом и магнитном полях, но и во внутреннем поле атомов. Правда, это происходит не у водорода и водородоподобных атомов, а, пожалуй, у всех остальных атомов (нейтральных He, Li и т. д.). В гл. VII мы покажем, что такое атомное поле является причиной, благодаря которой

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Sitzungsberichte der Münchener Akademie, 1915, стр. 425; см., в частности, § 6.

<sup>2)</sup> Точнее говоря, там рассматривается эффект Зеемана не в слабом поле. С осложнениями, появляющимися в эффекте Зеемана (а также в эффекте Штарка) в случае экстремально слабых полей, мы впервые встретимся в гл. VIII.



бальмеровская серия водорода выделяется из «главной серии», «побочных серий I и II» и т. д.

Все эти явления тесно связаны с некоторым общим понятием квантовой теории, введённым Шварцшильдом. Вводится понятие о различии между *вырожденной* и *невырожденной* системами. Система с  $f$  степенями свободы является вырожденной, если по квантовой теории для определения её уровня энергии требуется меньше чем  $f$  квантовых чисел. Следовательно, классическое кеплеровское движение, как и всякое другое чисто периодическое движение, является полностью вырожденным, так как в этом случае достаточно лишь одного главного квантового числа  $n$ . Релятивистское кеплеровское движение является невырожденным; однако из-за малости релятивистской поправки это движение рассматривают как приближённо вырожденное. Точно так же вырождение частично снимается электрическим полем (эффект Штарка), магнитным полем (эффект Зеемана), внутренним атомным полем и т. д. Только у невырожденных систем проявляются все  $f$  степеней свободы, что мы уже отмечали при их введении (см. стр. 78). Установленный Шварцшильдом аналитический критерий вырождения, заимствованный из небесной механики, мы сможем рассмотреть в дополнении 5 в конце книги.

Подсчитаем теперь число возможных эллиптических и круговых орбит, отвечающих одному и тому же заданному значению  $n = n_\varphi + n_r$ . Предварительно заметим:

а) Случай  $n_r = 0$  означает круговую орбиту. Это следует из условия для радиального квантования (11), которое показывает, что различными  $n_r$  отвечают различные  $p_r$ , а следовательно, и различные  $r$ ; отсюда вытекает, что условие  $n_r = 0$  означает постоянство  $r$ .

б) Случай  $n_\varphi = 0$  означает вырожденный в прямую эллипс (удвоенное фокальное расстояние). Согласно (16б)  $n_\varphi = 0$  означает, что  $b = 0$ .

Однако случай такого вырожденного эллипса мы *исключаем*. С точки зрения орбитального представления это мотивируется тем, что электрон при своём движении туда и обратно по фокальной прямой должен был бы сталкиваться с ядром. Гораздо более удовлетворительным является волновомеханическое объяснение. В волновой механике вместо нашего  $n_\varphi$  (или соответственно боровского  $k$ , см. выше) фигурирует целочисленная положительная величина  $l$ :

$$l = n_\varphi - 1, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (21)$$

Отсюда прямо следует, что наименьшим допустимым значением для нашего квантового числа  $n_\varphi$  является единица, т. е., другими словами, значение  $n_\varphi = 0$  *запрещено*.

С учётом сделанных выше замечаний из соотношения  $n = n_r + n_\varphi$  сразу же следует, что верхней границей для возможных значений  $n_\varphi$  является значение  $n$  и поэтому верхней границей для значений волновомеханического числа  $l$  является значение  $n - 1$ . В связи с этим при заданном  $n$  имеется  $n$  различных возможностей разложения этого квантового числа на радиальное и азимутальное квантовые числа, соответственно  $n$  возможным значениям числа  $l$  ( $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ).

Ясное понятие о реализуемых возможных орбитах даёт следующая схема, в которой различные типы орбит систематизированы по соответствующим им значениям квантовых чисел  $n$  и  $l$  (смысл обозначений  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -,  $N$ -«оболочки» будет объяснён в следующей главе):

$$n = 1, \text{ одна возможность, } K\text{-оболочка}$$

$$l = 0 \quad n_r = 0 \quad a = a_1 = b \quad (\text{круг})$$

$n = 2$ , две возможности,  $L$ -оболочка

$$l = 1 \quad n_r = 0 \quad a = 2^2 a_1 \quad b = a \quad (\text{круг})$$

$$l = 0 \quad n_r = 1 \quad a = 2^2 a_1 \quad b = \frac{a}{2} \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

$n = 3$ , три возможности,  $M$ -оболочка

$$l = 2 \quad n_r = 0 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = a \quad (\text{круг})$$

$$l = 1 \quad n_r = 1 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = \frac{2}{3} a \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3} \right)$$

$$l = 0 \quad n_r = 2 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = \frac{1}{3} a \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3} \right)$$

$n = 4$ , четыре возможности,  $N$ -оболочка

$$l = 3 \quad n_r = 0 \quad a = 4^2 a_1 \quad b = a \quad (\text{круг})$$

$$l = 2 \quad n_r = 1 \quad a = 4^2 a_1 \quad b = \frac{3}{4} a \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{7}}{4} \right)$$

$$l = 1 \quad n_r = 2 \quad a = 4^2 a_1 \quad b = \frac{2}{4} a \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{12}}{4} \right)$$

$$l = 0 \quad n_r = 3 \quad a = 4^2 a_1 \quad b = \frac{1}{4} a \quad \left( \text{эллипс с эксцентриситетом } \varepsilon = \frac{\sqrt{15}}{4} \right)$$

Эта схема иллюстрирована рис. 26, на котором для удобства оболочки начерчены не в одинаковых масштабах; кроме того, для наглядности орбиты

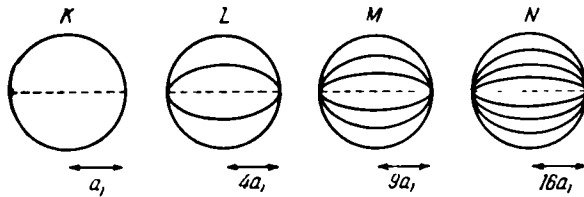


Рис. 26. Формы орбит электрона водорода при  $n = 1, 2, 3, 4$  (слева направо). Орбиты показаны концентрическими, чтобы показать соотношение размеров орбит, соответствующих одинаковому значению  $n$ .

представлены концентрическими, а не конфокальными. Конфокальными они показаны на рис. 27.

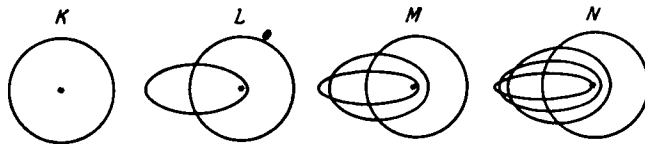


Рис. 27. Орбиты электрона водорода при  $n = 1, 2, 3, 4$  (софокусные орбиты).

Для этих различных типов орбит были введены сокращённые обозначения; вообще, они обозначаются как  $n_l$ -орбиты (видоизменение употребляв-

шегося Бором обозначения  $n_k$ ), так что орбитам оболочек  $K$ ,  $L$ ,  $M$  и  $N$  сопоставляются следующие символические обозначения:

|       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| $K$   | $L$   | $M$   | $N$   |
| $1_0$ | $2_1$ | $3_2$ | $4_3$ |
|       | $2_0$ | $3_1$ | $4_2$ |
|       |       | $3_0$ | $4_1$ |
|       |       |       | $4_0$ |

Орбиты, стоящие в первой строке, являются круговыми; орбиты, указанные в последующих строках, являются всё более и более вытянутыми эллипсами (с увеличивающимся эксцентриситетом).

Среди всех электронных орбит, с которыми нам в дальнейшем придётся столкнуться, кеплеровские эллипсы занимают особое положение: они являются чисто периодическими орбитами. Как известно, в задаче двух тел с произвольным законом притяжения  $f(r)$  чисто периодические орбиты встречаются только в двух случаях, а именно, когда  $f(r)$  пропорционально или  $r^{-2}$  (кеплеровский эллипс) или  $r^{+1}$  (двухмерный гармонический осциллятор). Мы увидим, что эта кинематическая особенность кеплеровского движения тесно связана с основным результатом из изложенного в этом параграфе, а именно, что энергия зависит только от суммы азимутального и радиального квантовых чисел.

Действительно, если проинтегрировать соотношение

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum p_k \dot{q}_k \quad (22)$$

по  $t$  в пределах периода  $\tau$  движения, то получим:

$$2 \int_0^\tau E_{\text{кин}} dt = \sum \int p_k dq_k. \quad (23)$$

Здесь правая сторона есть сумма фазовых интегралов для различных координат системы. В самом деле, при чисто периодическом движении (и только при нём) в течение изменения  $t$  от 0 до  $\tau$  каждая координата  $q_k$  пробегает всю область доступных ей изменений. Таким образом, в обозначениях, введенных на стр. 78 для правой стороны, получаем:

$$\sum J_k = \sum n_k h.$$

Выражение, стоящее слева в равенстве (23), обозначим через  $J$ ; в силу определения этой величины через кинетическую энергию она не зависит от выбора системы координат, а согласно формулам (14) и (16) § 6 эта величина равна приращению функции действия при каждом полном обращении по орбите. Если теперь, следуя Бору <sup>1)</sup>, потребовать, чтобы выполнялось условие

$$J = 2 \int_0^\tau E_{\text{кин}} dt = nh, \quad (24)$$

то, очевидно, мы получим результат, согласующийся с нашим правилом для фазового интеграла, так что просто получается  $n = \sum n_k$ .

Таким образом, по отдельности квантовые числа  $n_k$ , сопоставляемые координатам  $q_k$ , не имеют какого-либо физического смысла, за исключением

<sup>1)</sup> N. Bohr, On the quantum theory of line spectra, Copenhagen, 1918.

случая, когда какая-либо из координат  $q_k$  выделяется самими условиями поставленной задачи; в противоположность этому главное квантовое число  $n$  вообще не зависит от выбора системы координат<sup>1)</sup>.

Непосредственно для рассмотрения задачи Кеплера наличие произвола в выборе системы координат представляет удобства. В настоящем параграфе мы проводим рассмотрение в полярных координатах. В гл. VI, рассматривая случай атома водорода в электрическом поле (эффект Штарка), мы используем параболические координаты. Мы могли бы также эти координаты применять и в случае исчезающе слабого электрического поля, т. е. в случае чисто кеплеровского движения. Наконец, мы могли бы использовать также эллиптические координаты<sup>2)</sup>, а именно такие координаты, в системе которых кеплеровская орбита образует координатный эллипс. Во всех трёх системах координат фазовые интегралы можно вывести независимо друг от друга, т. е. задача допускает разделение переменных. При этом, так же как и в использованной выше системе координат, получаются различные условия квантования  $J_k = n_k h$  и, следовательно, *различные формы (различные эксцентриситеты)* квантованных эллипсов. В противоположность этому во всех случаях получается *одно и то же значение энергии* (потому что значение  $W$  определяется одновременно со средним значением кинетической энергии, см. дополнение 3) и, как мы могли бы ещё добавить, *одно и то же значение большой оси  $a$  и одно и то же значение периода  $\tau$* .

Итак, формула (24) непосредственно приводит к существенным определяющим характеристикам орбиты; те же характеристики орбит, которые нельзя выяснить, исходя из этой формулы (например, значение малой оси  $b$ ), не являются независимыми от выбора системы координат, а следовательно, эти характеристики не имеют физического значения. Всё же следует придерживаться специальной системы координат  $r, \varphi$ , что основывается на следующих положениях.

1. Мы придерживаемся той точки зрения, что результаты классической механики следует рассматривать как предельные результаты релятивистской механики. Однако в релятивистской механике для полного определения квантования кеплеровского эллипса введение только главного квантового числа  $n$  оказывается уже недостаточным. Кроме того, здесь использование полярных координат подсказывается характером задачи. Вместе с тем тогда правильно определяются упомянутые выше  $n_l$ -орбиты, а именно как предельные случаи соответствующих релятивистских кривых при пренебрежении релятивистскими поправками.

2. В следующей главе при изложении теории периодической системы нам потребуется рассматривать не только большую, но и малую ось, а форму  $n_l$ -орбит мы должны будем знать более точно. Использование для этой цели полярных координат даёт возможность находить интересующие нас результаты как «предельные случаи». Это касается не только случая водорода, но и более обобщённой атомной модели. В последнем случае, кроме кулоновского поля ядра, следует учитывать некоторое дополнительное поле, создаваемое электронным облаком, окружающим ядро; в первом приближении это дополнительное поле можно считать центральным. Кван-

1) Это свойство квантовой суммы было отмечено автором ещё в его первой работе по бальмеровской серии (1915 г.). Выбор в то время прямоугольной системы координат вызывал чрезвычайные трудности, которые сразу же были устранены как только перешли к разделяющимся переменным Шварцшильда и Эпштейна (цитировано раньше).

2) Как в задаче «двух закреплённых центров», первым центром является ядро, второй центр находится в другом фокусе и имеет нулевую массу (или нулевой заряд).

тово-механическое рассмотрение этого случая подобно по своему характеру релятивистскому рассмотрению. Здесь полярные координаты также оказываются разделяющимися переменными и приводят к двум условиям квантования, которыми определяется не только большая ось и энергия, но также и малая ось. Определённые нами (прежде всего для водорода)  $n_l$ -орбиты даются тогда как предельные случаи соответствующих орбит при наличии центрального поля, при исчезающей слабости последнего.

3. Боровский способ исследования не даёт возможности волномеханического обобщения; в то же время наш метод квантования в полярных (или параболических) координатах даёт возможность для такого обобщения. В волновой механике всем степеням свободы системы нужно приписать направление; для задачи Кеплера тогда не будут пригодны полярные координаты в плоскости; задачу следует рассматривать пространственно, как это будет показано в следующем параграфе.

### § 8. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ КВАНТОВАНИЕ КЕПЛЕРОВСКИХ ОРБИТ. ТЕОРИЯ МАГНЕТОНА

В предыдущем параграфе мы проквантовали кеплеровские орбиты по величине и форме при помощи азимутального  $n_\varphi$  и радиального  $n_r$  квантовых чисел. Мы покажем теперь, что возможности квантования этим не ограничиваются. Квантование определяет также *положение в пространстве*, т. е. оно отбирает из непрерывного множества всех возможных пространственных положений дискретное счётное число орбит.

Пространственное квантование, естественно, можно осуществить только в том случае, если задано какое-либо преимущественное направление, относительно которого можно определять ориентацию орбит. Такое преимущественное направление может предоставить внешнее силовое поле. Однако в таком случае для водорода мы не имели бы уже чистых кеплеровских орбит. Вернее сказать, последние были бы возмущены. Если, несмотря на это, мы всё же хотим иметь дело с кеплеровскими орбитами, то следует совершить *предельный переход к случаю поля, равного нулю*. При таком переходе возмущение орбит исчезает, однако сохраняются возможные ориентации относительно направления поля. Причина такого сохранения ориентации, очевидно, заключается в следующем. Возмущение орбиты с изменением поля изменяется *непрерывным образом*, а в то же время допустимые ориентации представляют собой определённое *дискретное* множество.

Направление поля (мы будем при этом подразумевать магнитное поле) примем за направление оси полярной системы координат  $r, \theta, \psi$  (на рис. 28 этой осью является ось  $SN$ ). Будем считать, что ядро покоится и находится в точке  $O$ ; опишем вокруг точки  $O$  сферу единичного радиуса. Вектор  $OP$  указывает мгновенное положение электрона. Линия  $OK$  называется узловой линией; она является линией пересечения экваториальной плоскости  $OKQ$  с плоскостью орбиты  $OKP$ . Большой круг  $KPAВ$  есть след, получающийся

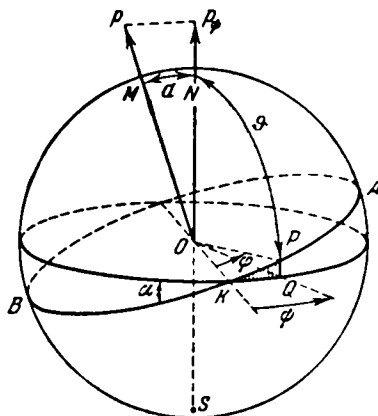


Рис. 28. Положение плоскости орбиты  $BPA$  электрона водорода относительно магнитного поля, силовые линии которого направлены сверху вниз ( $NS$ ).

от пересечения плоскостью орбиты сферы единичного радиуса. «Широта»  $\vartheta$  представлена на рисунке дугой  $NP$ , а «долгота»  $\psi$ , отсчитываемая от узловой линии, на рисунке представлена дугой  $KQ$ ; в дополнение к этому будем рассматривать ещё «азимут орбит», представленный на рисунке углом  $KOP$ . Угол  $\alpha$  есть угол между направлением поля  $ON$  и нормалью к плоскости орбиты  $OM$ . Угол  $\alpha$  на рисунке показан дважды: в виде дуги  $MN$  и в виде угла при вершине  $K$  сферического треугольника  $KQP$  (на рисунке последний заштрихован).

Соответственно наличию трёх степеней свободы  $r$ ,  $\vartheta$ ,  $\psi$  теперь имеются три условия квантования:

$$\left. \begin{aligned} \int p_{\vartheta} d\vartheta &= n_{\vartheta} h, \\ \int p_{\psi} d\psi &= n_{\psi} h, \\ \int p_r dr &= n_r h. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Интегрирование по  $\psi$  распространено от 0 до  $2\pi$ ; интегрирование по  $\vartheta$  производится от  $\vartheta_{\text{мин}} = NA$  до  $\vartheta_{\text{макс}} = NB$  и обратно до  $\vartheta_{\text{мин}} = NA$  (см. стр. 104); интегрирование по  $r$ , как и раньше, производится от  $r_{\text{мин}}$  до  $r_{\text{макс}}$  и обратно до  $r_{\text{мин}}$ . Таким образом, интеграл по радиальной переменной не отличается от такого же интеграла в двухмерной задаче. Как и там, он определяет форму орбиты. Точно так же мы могли бы перенести в настоящее рассмотрение результаты двухмерного рассмотрения (азимутальное квантовое число  $n_{\varphi}$  и константу площадей  $p$ , равную моменту количества движения); при этом, согласно предыдущему параграфу, имеем:

$$\int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p = n_{\varphi} h. \quad (2)$$

Мы утверждаем, что *азимутальное квантовое число  $n_{\varphi}$  равно сумме «экваториального» («магнитного») квантового числа  $n_{\psi}$  и «широтного» квантового числа  $n_{\vartheta}$ :*

$$n_{\varphi} = n_{\psi} + n_{\vartheta}. \quad (3)$$

Доказательство этого соотношения основывается на формуле (23) § 7. Используя один раз полярные координаты на плоскости  $r$ ,  $\varphi$ , а другой раз — координаты  $r$ ,  $\vartheta$ ,  $\psi$ , получим:

$$\int p_r dr + \int p d\varphi = \int p_r dr + \int p_{\vartheta} d\vartheta + \int p_{\psi} d\psi. \quad (4)$$

Сокращая с обеих сторон на радиальный фазовый интеграл, а для остальных интегралов подставляя их значения согласно (1) и (2), мы непосредственно придём к соотношению (3).

Однако между квантовыми числами  $n_{\varphi}$  и  $n_{\psi}$  имеется и другое соотношение:

$$n_{\psi} = n_{\varphi} \cos \alpha. \quad (5)$$

Это есть следствие того, что  $p$  — полный момент количества движения обротающегося электрона, а  $p_{\psi}$  — момент количества движения в экваториальной плоскости. Первый момент показан на рис. 28 как вектор, направленный по нормали  $OM$  к плоскости орбиты, а второй — как вектор,

направленный по нормали  $ON$  к экваториальной плоскости. Из рис. 28 следует

$$p_\psi = p \cos \alpha. \quad (6)$$

Поэтому величина  $p_\psi$ , так же как и  $p$ , есть постоянная движения<sup>1)</sup>. Таким образом, экваториальное условие квантования (1) оказывается выясненным:

$$2\pi p_\psi = n_\psi h. \quad (7)$$

При помощи этого равенства и формулы (2) доказывается идентичность соотношения (6) с соотношением (5).

Смысл формул (2) и (7) можно сформулировать следующим образом. *Не только полный момент количества движения  $p$ , но также и его составляющая  $p_\psi$  по направлению поля кратны величине  $h/2\pi$ . Следовательно, косинус угла между вектором полного момента и его составляющей является рациональной дробью.*

Действительно, из формул (6), (7), (2) и (3) с очевидностью следует

$$\cos \alpha = \frac{p_\psi}{p} = \frac{n_\psi}{n_\psi + n_\phi}. \quad (8)$$

Для вычисления энергий, отвечающих определённым орбитам, и вытекающего отсюда определения спектральной последовательности пространственное квантование не имеет никакого значения, поскольку мы придерживаемся предельного случая, когда внешнее поле «равно нулю». В выражение энергии квантовые числа  $n_\psi$  и  $n_\phi$  входят только в виде суммы  $n_\psi = n_\psi + n_\phi$ ; следовательно, выражение для энергии (и определяемые отсюда спектральные частоты) остаётся тем же самым, что и в случае простого квантования в плоскости.

С этим обстоятельством непосредственно связано то, что в пространственной задаче Кеплера имеющееся «вырождение» оказывается ещё более высокой степени, чем в соответствующей двумерной задаче. Если механическую проблему описывать как задачу трёх степеней свободы, то в выражение энергии будет входить только квантовая сумма  $n = n_\psi + n_\phi + n_r = n_\psi + n_r$ . Наличие такого высокого вырождения заставляет рассматривать настоящее исследование лишь как предварительную ступень к волномеханическому решению задачи Кеплера.

Рассмотрим ряд случаев, отвечающих значениям  $n_\psi = 1, 2, 3, \dots$ , причём по причинам, которые вскоре будут разъяснены, вместо  $n_\psi$  мы будем использовать сокращённое обозначение  $j$  (а не  $l+1$ , как это мы делали в предыдущем параграфе). Таким изменением обозначения мы хотим подчеркнуть, что в каждом атоме величина  $j$  («внутреннее квантовое число») даётся как мера полного момента количества движения, который в магнитном поле так ориентируется, что момент количества движения  $p$  (и соответствующее ему квантовое число  $n_\psi$ ) имеет указанные выше значения и свойства.

На рис. 29<sup>2)</sup> направление поля подразумевается таким же, как и на предыдущих рисунках, т. е. сверху вниз. Стрелки на рисунке представляют

<sup>1)</sup> Если бы мы и здесь применяли метод Гамильтона, т. е. ввели бы частные производные по сферическим координатам  $r, \theta, \psi$ , то мы непосредственно аналитически убедились бы, что

$$p_\psi = \frac{\partial S}{\partial \psi} = \text{const},$$

так как  $\psi$  — циклическая координата.

<sup>2)</sup> Эти рисунки взяты из работы автора по эффекту Зеемана [A. Sommerfeld, Phys. Zs., 17, 491 (1916)]; см. также Debye, Phys. Zs. 17, 507 (1916).

момента количества движения, соответствующие определённым значениям  $j$ . По отношению направления поля эти векторы полного момента количества движения так наклонены, что их составляющие по направлению поля в выбранной масштабной единице оказываются целочисленными. На рис. 29, *a* такой масштабной единицей является сам радиус (из-за  $j = 1$ ), на рис. 29, *б* —

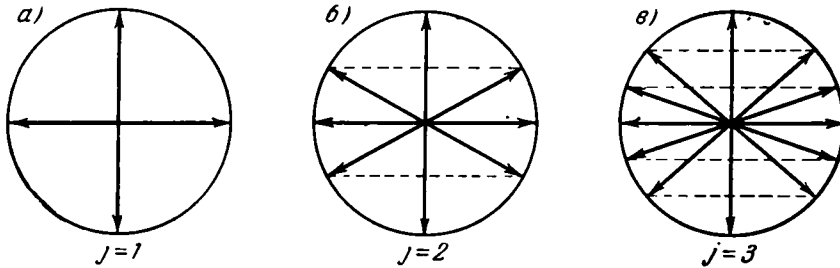


Рис. 29. Квантование направлений в магнитном поле. Возможные ориентации полного момента количества движения  $j$  при  $j = 1, 2, 3$ .

половина радиуса (из-за  $j = 2$ ), на рис. 29, *в* — треть радиуса (из-за  $j = 3$ ). Таким образом, на рис. 29, *б* вертикальный радиус разбивается на две равные части, а на рис. 29, *в* — на три. Через точки разбиения проведены горизонтали до пересечения с окружностью. Соединяя эти точки пересечения окружности с центром, получаем возможные, согласно квантовой теории, ориентации момента количества движения  $j$ . Благодаря аксиальному характеру  $j$  стрелки проведены в обе противоположные стороны.

Обсудим рис. 29.

На рис. 29, *a* ( $j = 1$ ) вектор момента количества движения направлен или параллельно или антипараллельно, или перпендикулярно к направлению поля.

На рис. 29, *б* ( $j = 2$ ), кроме параллельного, антипараллельного и перпендикулярного к полю положения вектора момента количества движения, возможна ещё ориентация под углом  $60^\circ$  к направлению поля (на рис. 29, *б* эти положения показаны справа и слева от вертикали).

На рис. 29, *в* ( $j = 3$ ), кроме параллельного, антипараллельного и перпендикулярного к полю положения ( $\cos \alpha = \pm 0,1$ ), имеются ещё наклонённые векторы с  $\cos \alpha = \pm 2/3, \pm 1/3$ .

Казалось бы естественным в начале такой серии рисунков поместить рисунок, отвечающий случаю  $j = 0$ . Однако такой вставки не нужно, так как не существует соответствующего момента количества движения.

С другой стороны, кажется совершенно непоследовательным, что необходимо, как мы убедимся дальше, дополнить нашу серию, показанную на рис. 29, второй серией рисунков, в которой  $j$  принимает *полуцелые значения*. Если мы попрежнему сохраним в силе правило, согласно которому *разница* между составляющими моментов количества движения по направлению поля должна быть *целочисленной*, то в результате получим построение, показанное на рис. 30; это построение по своему характеру совершенно аналогично предыдущему.

Обсудим этот рисунок.

На рис. 30, *a* ( $j = 1/2$ ) допустимы только параллельное и антипараллельное положения.

На рис. 30, *б* ( $j = 3/2$ ) в дополнение к параллельному и антипараллельному положениям появляется ещё ориентация с  $\cos \alpha = \pm 1/3$ .



На рис. 30, в ( $j = 5/2$ ), кроме параллельного и антипараллельного положений, возможна ещё ориентация с  $\cos \alpha = \pm 1/5, \pm 3/5$ .

Как обстоит дело с эмпирическим доказательством наличия пространственного квантования? По этому поводу прежде всего следует сказать, что каждый зеемановский фотографический снимок содержит такое

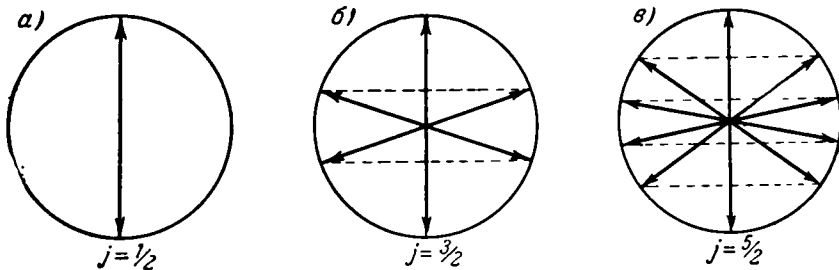


Рис. 30. Квантование направлений в магнитном поле. Возможные ориентации полного момента количества движения  $j$  при  $j = 1/2, 3/2, 5/2$ .

доказательство, о чём мы более подробно расскажем в гл. VI. Здесь же, не входя в подробности, лишь отметим, что различные компоненты зеемановской картины отвечают различным пространственным ориентациям магнитного момента, возникающего как результирующее магнитное действие электронов в атоме. Далее, поскольку каждая компонента расположена дискретно и не размыта, а узка, то, следовательно, соответствующие этим компонентам ориентации атома строго определённы, т. е. пространственно квантованы.

Всё же это доказательство является несколько косвенным. Однако имеется прямое экспериментальное доказательство, которое по праву в своё время привлекло всеобщее внимание, а именно, речь идёт об опытах Штерна и Герлаха<sup>1)</sup>. Опыт заключается в следующем (схема установки показана на рис. 31). В эвакуированную трубку помещался исследуемый образец; в первых опытах это был серебряный нагреваемый во время опыта шарик  $K$ . Он испускал во все стороны «атомные лучи», т. е. атомы серебра, которые летели с тепловой скоростью, соответствующей температуре испарения  $\text{Ag}$  (порядка 100 м/сек). Из пространственного пучка при помощи диафрагм вырезался узкий прямолинейный атомный пучок. Этот пучок проходил через сильное и неоднородное магнитное поле, направление силовых линий которого было перпендикулярно к атомному пучку ( $SN$  на рис. 31). Под влиянием магнитного поля напряжённостью  $H$  каждый атом, имеющий магнитный момент  $\mu$ , отклонялся с силой

$$\mu \frac{\partial H}{\partial s} \cos(\mu, H); \quad (9)$$

<sup>1)</sup> Мы цитируем здесь только основные работы: О. Stern, Zs. f. Phys. 7, 249 (1921); W. Gerlach, O. Stern, Zs. f. Phys. 8, 110 (1921); 9, 349, 352 (1922). Последующая методика была разработана в статьях за 1922—1923 гг. в Zs. f. Phys. Раби и Шулерн применили этот метод к различным задачам ядерной физики и сумели при его помощи установить точные значения магнитного и спинного моментов многих ядер.

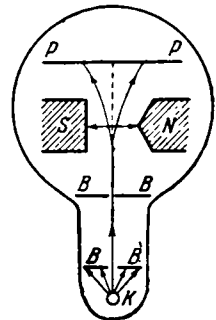


Рис. 31. Схема установки в опыте Штерна и Герлаха. От шарика  $K$  атомный пучок, вырезаемый диафрагмой  $B$ , проходит через сильное неоднородное магнитное поле  $NS$ , а затем этот пучок перехватывается пластинкой  $P$ .

здесь  $\frac{\partial H}{\partial s}$  является мерой неоднородности поля, т. е. мерой различия магнитного действия на магнитный момент атома у положительного и отрицательного полюсов; величина  $\frac{\partial H}{\partial s}$  равна увеличению  $H$  в направлении поля. На пластинке  $PP$ , поставленной на пути пучка и затем проявленной, ожидали появление картины, подобной картине на мишени: кучное попадание в середине и всё более редкое к краям. Действительный же результат опыта с пучком атомов  $Ag$  показан на рис. 32 примерно при 20-кратном увеличении; на рис. 32 слева показан результат при отсутствии магнитного поля, на рис. 32 справа — при наличии магнитного поля. Фотография слева — просто снимок диафрагмы, как она получается в атомных лучах, т. е. получается резкая фотография щели. Фотография справа указывает на отклонение

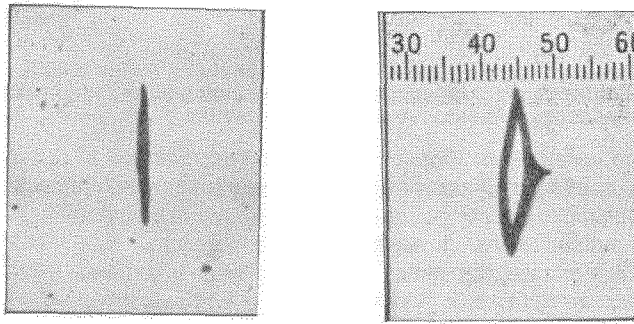


Рис. 32. Опыт Штерна и Герлаха с  $Ag$ . Следы атомных лучей на пластинке. Слева — при отсутствии магнитного поля; справа — при наличии магнитного поля.

в магнитном поле (изогнутые вправо и влево полоски); в то же время *попадание атомов в середину совершенно не происходит*. Наличие изгиба в середине правой полоски связано с нерегулярностью магнитного поля около правого полюса, который сделан заостренным в целях создания неоднородного поля; слияние обеих полосок вверху и внизу означает ослабление магнитного поля в поперечном направлении, т. е. перпендикулярно к плоскости чертежа.

Как можно истолковать эти две полоски на фотографии? *Очевидно, ориентационным квантованием атомов серебра*. Как только атом попадает в магнитное поле, его магнитный момент ориентируется параллельно или антипараллельно силовым линиям поля. В выражении (9) величина  $\cos(\mu, H)$  принимает значения или  $+1$ , или  $-1$ . Не имеется каких-либо промежуточных положений, в частности, не может быть  $\cos(\mu, H) = 0$ . На рис. 31 оба возможных, согласно квантовой теории, положения атома серебра, т. е. возможные ориентации его магнитного момента, обозначены стрелками. Одна из них направлена в точности по направлению поля  $SN$ , другая — в противоположном направлении.

На рис. 33 показан результат более позднего опыта с водородным атомным пучком<sup>1)</sup>. Две параллельные полоски указывают на наличие отклонения в магнитном поле. Контрольный снимок при отсутствии магнитного поля был сделан на той же самой, но немного сдвинутой в сторону и

<sup>1)</sup> E. Wrede, Zs. f. Phys. 41, 569 (1927).

несколько повернутой пластинке; в результате в правой стороне фотографии получили косой резкий штрих. Сравнение этого снимка с предыдущим указывает на достигнутый прогресс в экспериментальной методике. Стало возможным экспериментировать с таким лёгким по весу, но в то же время таким трудно управляемым объектом исследования, как водород, след которого трудно зафиксировать на фотографической пластинке. В теоретическом отношении фотография показывает, что у атома водорода точно так же, как и у атома серебра, магнитный момент ориентируется либо параллельно, либо антипараллельно полю, т. е. в согласии с рис. 30, а.

С точки зрения развитой до сих пор теории это является неожиданным. Согласно теории скорее следовало ожидать картины отклонения, по своему характеру соответствующей рис. 29, а, т. е. наличия, кроме двух отклонённых в стороны штрихов, ещё одного, расположенного в середине (неотклонённого) штриха, который соответствовал бы перпендикулярной к магнитному полю ориентации магнитного момента, потому что, согласно развитой до сих пор теории, атом водорода в основном состоянии должен был бы иметь момент количества движения, отвечающий квантовому числу  $n_\psi = 1$ ; для подстановки определяющего момента количества движения ближе всего к этому подошло бы отождествление  $j$  с  $n_\psi$ . С другой стороны, как мы заметили на стр. 107, в волновой механике место  $n_\psi$  занимает  $l = n_\psi - 1$ . Однако в основном состоянии его значение было бы равно  $l = 0$ , и если бы мы  $j$  отождествили с  $l$ , то получили бы  $j = 0$  и, следовательно, вообще нельзя было бы произвести подстановку. В результате опытов с атомными пучками, таким образом, следует заключить о наличии причины другого рода, которая в нашей схеме приводит к  $j = 1/2$ . Как теперь известно, этой причиной является «собственное вращение» электрона («спин», Гаудсмит и Уленбек), т. е. в конце концов связана с релятивистским характером физического явления. Нам потребуется полная систематика спектров, чтобы объяснить это своеобразное следствие новейшей физики, и вся волновая механика, чтобы суметь её надлежащим образом обосновать. В связи с этим здесь мы вынуждены ограничиться лишь замечанием, что первое указание на наличие вращения электрона можно усмотреть на рис. 33. В то же время следует отметить, что атом водорода (в основном состоянии), а также, как можно было бы к этому добавить, в возбуждённых состояниях) не имеет такой простой структуры, как мы это до сих пор принимали. Он сравним скорее с атомом серебра и, как последний, «щёлочноподобен». К этому обстоятельству мы ещё раз будем возвращаться.

Здесь мы хотим обсудить другое следствие, вытекающее из этих опытов, на которые указал Штерн. Это касается величины магнитного момента  $\mu$ , которая, согласно формуле (9), определяет величину отклонения. Чтобы понять смысл этого следствия, нам потребуется начать несколько издалека.

То, что с каждым парамагнитным телом (восприимчивость больше нуля) связан определённый молекулярный магнитный момент, является старым убеждением физиков, которое в особенности было развито Вебером, а ланжевеновской теорией температурной зависимости парамагнетизма надёжно закреплено. Затем в течение последующего десятилетия

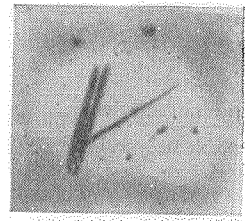


Рис. 33. Опыт Штерна и Герлаха с водородом. Два косых параллельных штриха возникают в присутствии магнитного поля. Сдвинутая отдельная линия получается при отсутствии магнитного поля и при повернутой щели.

Вейсс<sup>1)</sup> многочисленной серией обстоятельных измерений доказал, что этот момент встречается не с произвольной величиной, а только с величиной, *кратной элементарному моменту* («магнетону»).

То, что этот магнитный элементарный квант не является какой-либо новой константой природы, а зависит от элементарного кванта электричества  $e$  и кванта действия  $h$ , было предположение, которое само собой напрашивалось каждому физику. Попробуем установить эту связь простейшим путём.

Как известно, магнитный момент эквивалентен электрическому току. Так, веберовское представление плотности тока в единицах CGS основывается прямо на определении, что сила тока  $J$ , умноженная на площадь  $F$  поверхности, обтекаемой током, равна моменту  $\mu$  эквивалентного элементарного магнита, расположенного перпендикулярно к поверхности контура тока и создающего на далёких расстояниях точно такое же магнитное поле, что и электрический ток  $J$ :

$$JF = \mu. \quad (10)$$

Если ток  $J$  есть «амперовский молекулярный ток», создаваемый одним электроном, обращающимся вокруг атома, то

$$J = \frac{e}{\tau},$$

где  $e$  — заряд электрона (измеренный в электромагнитных единицах);  $\tau$  — период обращения электрона. Следовательно, из соотношения (10) сразу же получаем:

$$\mu = e \frac{F}{\tau}. \quad (11)$$

Далее, в общем случае момент количества движения  $p$  обращающегося электрона даётся выражением [см. формулу (17) § 7]

$$p = 2m \frac{F}{\tau}.$$

Следовательно, имеем:

$$\mu = \frac{ep}{2m}. \quad (12)$$

Но момент количества движения квантован (здесь мы опять вместо квантового числа по старой квантовой теории подставим квантовое число  $j$ <sup>2)</sup>):

$$p = j \frac{h}{2\pi}.$$

Следовательно, магнитный момент будет также квантованной величиной, выражаемой как произведение<sup>3)</sup> элементарного кванта на число  $j$ :

$$\mu = j\mu_1, \quad \mu_1 = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}; \quad (13)$$

<sup>1)</sup> P. Weiss, Phys. Zs. 12, 935 (1911); Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 718 (1911); R. H. Weber, Jahrbuch f. Rad. u. Elektr. 12, 74 (1915); B. Cabrera, Journ. de Chimie Physique (Guye) 16, 442 (1918).

<sup>2)</sup> Также и выписанная здесь форма выражения для  $p$  всё ещё не совсем правильная. Именно, волновая механика указывает, что хотя и  $j$  и является полным моментом количества движения, однако абсолютная величина этого полного момента равна  $p = \sqrt{j(j+1)} h/2\pi$ . Аналогично, формулу (13) надо заменить на  $\mu = \sqrt{j(j+1)} g\mu_1$ . Относительно множителя  $g$  см. следующее примечание.

<sup>3)</sup> В гл. VIII на основе теории мультиплетных термов мы покажем, что правая часть формулы (13) должна ещё содержать рациональный множитель  $g$ . Выписанные выше формулы, следовательно, действительны только при  $g = 1$  (синглетные термы). См. также гл. VI, § 5, где множитель  $g$  выводится для системы электронов.

величина  $\mu_1$  есть получаемая из квантовой теории основная единица измерения магнитного момента — теоретический *магнетон*. Удобнее основную единицу измерения — магнетон связывать не с одним атомом, а с молекул, т. е. с  $L$  атомами ( $L$  — число Лошмидта); тогда получается макроскопическая единица измерения магнитного момента — так называемый *магнетон Бора*:

$$M_B = L\mu_1 = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi} L.$$

Вычисление с использованием известных значений величин  $e/m$ ,  $h$  и  $L$  даёт

$$M_B = 5564 \text{ гаусс} \cdot \text{см/моль}. \quad (14)$$

Весьма необычайно, что Вейсс из своих измерений — в особенности из измерений ферромагнитных металлов при очень низких температурах — обнаружил более малую единицу (примерно в 5 раз меньшую), а именно:

$$M_W = 1123,5 \text{ гаусс} \cdot \text{см/моль}. \quad (15)$$

Это странное расхождение мы объясним в гл. VIII, причём опять при помощи представления о пространственном квантовании.

Штерн и Герлах показали путём тщательного измерения магнитного поля и его неоднородности (см. рис. 32), что магнитный момент атома серебра имеет тот же порядок, как и наша величина  $\mu_1$  (по их оценкам ошибки измерения не превышали 10%). Таким образом, *атом серебра в своём основном состоянии обладает магнитным моментом, по величине равным боровскому магнетону. Точно такая же величина для  $\mu$ , согласно рис. 33, получается для атома водорода в основном состоянии.*

Таким образом, своими искусными опытами Штерн и Герлах не только продемонстрировали *пространственное квантование атома в магнитном поле*, но также выяснили *атомистическую природу магнитного момента, его квантовомеханическое происхождение и его связь с атомистической структурой электричества.*

## ГЛАВА III ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

### § 1. Малые и большие периоды; атомный вес и порядковый номер

Несмотря на разнообразие элементов, выявившееся из алхимических исследований средневековья и химических исследований XVIII и XIX столетий, человеческий ум не оставлял точку зрения о наличии единства и упорядоченности. Время от времени вновь возрождалось старое натурфилософское положение об общей материальной первооснове всех веществ (в особенности, в форме гипотезы Прюта, 1815 г.). Это положение появлялось снова и снова, так как только при выполнении его можно было надеяться достичь полного понимания химического взаимодействия.

Чётко намеченной эта цель стала после открытия *естественной, или периодической, системы элементов* (Д. И. Менделеев и Л. Майер, 1870 г.). В этой системе записывают элементы в порядке возрастающего атомного веса в ряды, обрывая последние в соответствующих местах. При этом химически сходные элементы попадают в один вертикальный ряд; например, щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs — в столбец I, галоиды F, Cl, Br, J — в столбец VII. С 1895 г. (Релей и Рамсей) в качестве столбца VIII в таблицу были включены благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Em (см. табл. 4).

Номер столбца имеет, вообще говоря, также смысл валентности (точнее, *валентности по кислороду*). Она увеличивается на единицу при каждом переходе слева направо между двумя соседними столбцами периодической системы. В противоположность этому *валентность по водороду* уменьшается в периодической системе справа налево, особенно отчётливо это проявляется между столбцами VII и IV. С увеличением валентности по кислороду всё слабее проявляется электроположительный характер элементов (основность), и они приобретают, наконец, электроотрицательный характер (кислотность).

Из этого описания кажется, по крайней мере внешне, что система построена из восьмичленных периодов. До открытия благородных газов существовала правильная «октава» в музыкальном смысле, т. е. семичленные периоды (Ньюландс, 1864 г.). Однако строение из восьмичленных периодов является только кажущимся; периодическая система не имеет такой простой периодичности. В начале системы имеется период, состоящий только из двух элементов (H, He). Затем следуют два восьмичленных периода; оба «малых периода» содержат по восьми соответствующих своим местам элементов. К ним примыкают два «больших периода» из 18 элементов каждый, которые лишь несколько искусственно могут быть втиснуты в восьмирядную схему. В самом деле, щелочные металлы, галоиды, благородные газы и вообще элементы с точно соответствующими свойствами повторяются друг за другом

Таблица 4

|     | I                                  | II                                 | III                                | IV                                | V                                  | VI                                | VII                               | VIII                               |
|-----|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1   | 1 H<br>1,0080                      |                                    |                                    |                                   |                                    |                                   |                                   | 2 He<br>4,003                      |
| 2   | 3 Li<br>6,940                      | 4 Be<br>9,013                      | 5 B<br>10,82                       | 6 C<br>12,010                     | 7 N<br>14,008                      | 8 O<br>16,0000                    | 9 F<br>19,00                      | 10 Ne<br>20,183                    |
| 3   | 11 Na<br>22,997                    | 12 Mg<br>24,32                     | 13 Al<br>26,97                     | 14 Si<br>28,06                    | 15 P<br>30,98                      | 16 S<br>32,066                    | 17 Cl<br>35,457                   | 18 Ar<br>39,944                    |
| → 4 | 19 K<br>39,096<br>29 Cu<br>63,54   | 20 Ca<br>40,08<br>30 Zn<br>65,38   | 21 Sc<br>45,10<br>31 Ga<br>69,72   | 22 Ti<br>47,90<br>32 Ge<br>72,60  | 23 V<br>50,95<br>33 As<br>74,91    | 24 Cr<br>52,01<br>34 Se<br>78,96  | 25 Mn<br>54,93<br>35 Br<br>79,916 | 26 Fe<br>55,85<br>27 Co<br>58,94 ↔ |
| 5   | 37 Rb<br>85,48<br>47 Ag<br>107,880 | 38 Sr<br>87,63<br>48 Cd<br>112,41  | 39 Y<br>88,92<br>49 In<br>114,76   | 40 Zr<br>91,22<br>50 Sn<br>118,70 | 41 Nb<br>92,91<br>51 Sb<br>121,76  | 42 Mo<br>95,95<br>52 Te<br>127,61 | 43 Tc<br>99<br>↔ 53 J<br>↔ 126,92 | 44 Ru<br>101,7<br>45 Rh<br>102,91  |
| 6   | 55 Cs<br>132,91<br>79 Au<br>197,2  | 56 Ba<br>137,36<br>80 Hg<br>200,61 | 57 La<br>138,92<br>81 Tl<br>204,39 | 72 Hf<br>178,6<br>82 Pb<br>207,21 | 73 Ta<br>180,88<br>83 Bi<br>209,00 | 74 W<br>183,92<br>84 Po<br>210,0  | 75 Re<br>186,31<br>85 At<br>211   | 76 Os<br>190,2<br>77 Ir<br>193,1   |
| 7   | 87 Fr<br>223                       | 88 Ra<br>226,05                    | 89 Ac<br>227                       | 90 Th<br>232,12 ↔                 | 91 Pa<br>231                       | 92 U<br>238,07                    |                                   |                                    |

Между 57 La и 72 Hf расположены редкие земли

|                 |                 |                 |              |                 |                |                |                |                 |                 |                |                |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 58 Ce<br>140,13 | 59 Pr<br>140,92 | 60 Nd<br>144,27 | 61 Pm<br>147 | 62 Sm<br>150,43 | 63 Eu<br>152,0 | 64 Gd<br>156,9 | 65 Tb<br>159,2 | 66 Dy<br>162,46 | 67 Ho<br>164,94 | 68 Er<br>167,2 | 69 Tm<br>169,4 | 70 Yb<br>173,04 | 71 Lu<br>174,99 |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|

Числа перед символами элементов указывают «порядковый» номер, числа под символами — атомный вес. Расширенная таблица элементов, включающая нулевую группу, приведена в начале книги.

через 18 элементов, так что в нашей схеме они были бы разделены промежуточным рядом. Поэтому путём смещения направо и налево внутри одного столбца нужно позаботиться, чтобы только действительно соответствующие элементы были расположены точно друг под другом. Соответствие здесь понимается с точки зрения строения ядра, которое в особенности чётко проявляется в структуре спектральных линий. С химической точки зрения, принимающей во внимание способность ионов к соединению, распределение элементов разбивают на подгруппы в каждой клетке периодической таблицы, как это, например, сделано в столбцах III и IV. Всё же элементы, расположенные в нашей таблице не точно один под другим, но находящиеся в одном столбце, имеют определённое родство: Cu и Ag одновалентны, точно так же как и щелочные металлы; Zn и Cd двухвалентны, точно так же как и щёлочно-земельные металлы, и т. д. Это «побочное родство» ухудшается к концу горизонтального ряда (строки), именно к столбцу VIII, в котором с благородными газами объединены «триады»: Fe, Co, Ni и т. д., т. е. группы элементов, весьма сходные между собой; в то же время благородные газы настолько непохожи на эти элементы, насколько это вообще возможно. Однако только путём объединения этих триад в одном столбце удаётся согласовать указанное ранее число 18 больших периодов с удвоенным периодическим числом  $2 \cdot 8$  малых периодов.

После больших периодов непосредственно следует самый большой период из 32 элементов, которые опять правильным образом начинаются с щелочного металла (Cs) и заканчиваются благородным газом (Em); кроме того, последний опять представлен в столбце VIII совместно с триадой Os, Ir, Pt. Однако 14 редкоземельных элементов (при расположении их в ряд от Ce до Lu) уничтожают какую-либо периодичность всего ряда и заставляют помещать их в столбцах I—VIII без какого-либо смысла; мы привели их как дополнение внизу таблицы. В этом случае в приведённой таблице 32-членный период подразделяется на два горизонтальных ряда, причём элементы расположены под точно соответствующими им элементами, принадлежащими 18-членным периодам; например, W расположен под Cr и Mo, Au — под Ag и т. д.

За наибольшим периодом следует ряд только из шести элементов, который обрывается на самом тяжёлом элементе — уране. Однако отнюдь не недопустимо мысленно продолжить этот период дальше и предположить, что последующие элементы не существуют только благодаря радиоактивному распаду.

По отдельности полученные периодические числа 2, 8, 18, 32 можно, согласно Ридбергу, представить в следующей несколько каблистической форме:

$$2 = 2 \cdot 1^2, \quad 8 = 2 \cdot 2^2, \quad 18 = 2 \cdot 3^2, \quad 32 = 2 \cdot 4^2.$$

Когда мы составляли периодическую систему элементов, следуя порядку возрастания атомного веса, то в четырёх местах мы нарушили естественную последовательность. Не вызывает никакого сомнения, что благородный газ Ar должен находиться до щелочного металла K, хотя атомный вес первого больше; далее, Co должен стоять до Ni, а Te — до J, что противоречит их последовательности в порядке возрастания атомного веса. С открытием протактиния к этому добавлялась ещё последовательность Th и Pa. На табл. 4 такие потребовавшиеся перестановки отмечены стрелками. С помощью рентгеновских лучей этот недостаток системы был выяснен и установлен естественный порядок последовательности элементов. Этим путём было установлено, что атомный вес не является истинным, руководящим принципом упо-



рядочения в периодической системе; более того, он сам является запутанной функцией истинного «порядкового» номера.

Как мы знаем (гл. II, § 1), истинный порядковый номер есть число положительных единиц заряда ядра, или, что то же самое, число электронов атома. Это число равно атомному номеру, т. е. равно порядковому номеру элемента, надлежащим образом расположенного (с учётом химического родства) в периодической системе. В нашей таблице порядковый номер указан перед символом каждого элемента.

Ещё раньше на основе периодической системы были предсказаны неизвестные элементы, а потом они были найдены. Это были элементы галлий (1875 г.), скандий (1879 г.), германий (1886 г.), полоний (1898 г.), недавно к ним были присоединены гафний и рений. Первые три элемента как экабор, экаалюминий и экакремний были предсказаны Менделеевым, причём их свойства им были точно описаны. Остались ещё четыре пробела. Двум из них присвоено наименование, а именно: технеций ( $Z = 43$ ) и прометий ( $Z = 61$ ); согласно нашим современным знаниям о строении их ядер они не принадлежат к стабильным элементам; два других элемента, а именно  $Z = 85$  и  $Z = 87$ , на своих местах в системе обозначаются как экаиод и экацезий.

Атомные веса с довольно большой регулярностью целочисленны или почти целочисленны, если атомный вес O принят за 16. Эта целочисленность согласуется с гипотезой Проута (построение элементов из атомов водорода). Исключения встречаются (например, атомный вес хлора равен 35,46, меди — 62,57), но редки. Мы вернёмся к этим исключениям и к их устранению Астоном в следующем параграфе. В особенности часто целые числа представляются в форме  $4n$  и  $4n + 3$ ; первые, как правило, находятся в местах таблицы с чётным номером, последние — с нечётным.

Сравнивая также элементы через один, получаем, что разница их весов, как правило, приближённо равна четырём единицам. Соответственно этому увеличение атомного веса от элемента к элементу в среднем составляет не одну, а две единицы. Другими словами, порядковый номер элементов изменяется в среднем не как атомный вес, а как половина атомного веса. Вообще говоря, выполняется это правило только в начале системы (до Ca); начиная с этого места, появляется систематическое отклонение от правила: величина половины атомного веса растёт быстрее, чем порядковый номер; последний по мере своего увеличения всё более отстаёт от соответствующего атомного веса, как это показано на рис. 34.

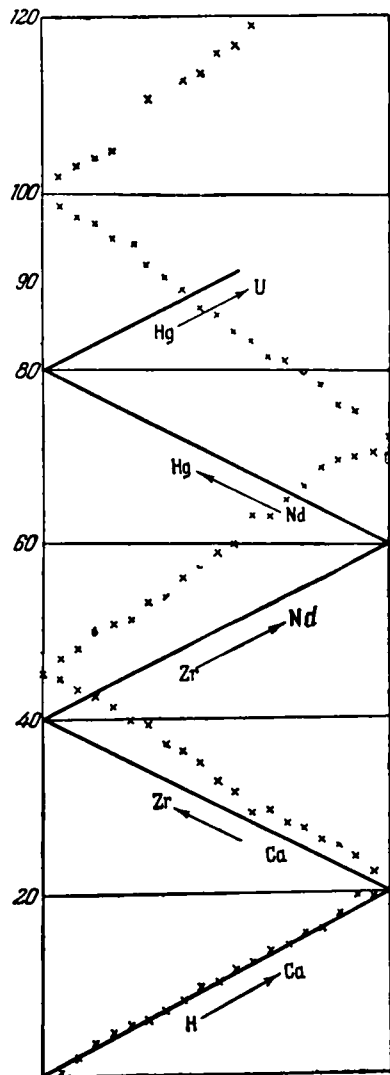


Рис. 34.

На этом рисунке лишь в целях сокращения её площади через каждые 20 элементов меняли положительное направление оси абсцисс, так что первый участок зигзагообразной кривой отвечает элементам от H до Ca, второй—от Ca до Zr и т. д., как указано на рисунке; сплошная кривая отображает изменение порядкового номера; крестиками указаны половинные значения атомных весов соответствующих элементов. Как можно видеть, к концу разница увеличивается в такой же мере, как и сама величина порядкового номера. Наш рисунок даёт, таким образом, картину весьма запутанной зависимости между атомным весом и порядковым номером, о чём мы уже упоминали.

Что касается расположения периодической системы в нашей таблице, то нельзя не признать, что оно во многих отношениях произвольно. Выше мы уже указывали на произвол выбора восьми столбцов, в которые только с натяжкой можно разместить элементы больших периодов. Другой произвол заключается в том, что восьмой столбец мы поместили справа от седьмого. Мы могли бы, как это часто и делают, поместить его слева от первого столбца в качестве «нулевого столбца». Нулевой столбец содержал бы тогда элементы «нулевой валентности», т. е. химически инертные газы. Всё же, как мы покажем в последующих параграфах, вся теория строения атомного ядра указывает на то, что благородными газами следует отмечать конец, завершение периода, а не начало нового.

## § 2. РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТЕОРИЯ ИЗОТОПОВ

Как мы уже видели, в характерных свойствах  $\alpha$ -частиц (двойной заряд, малая проникающая способность и т. д.; ср. стр. 23) непосредственно и со всей очевидностью выявляются основные представления о ядре, о смысле ядерного заряда и порядкового номера. Явление радиоактивности предоставляет нам дополнительный материал.

Рассмотрим радиоактивное семейство, представленное в табл. 1, причём начнём с рассмотрения Ra. С момента открытия Ra не было сомнения в его принадлежности к группе щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba). В частности, по своим химическим свойствам Ra так близок Ba, что был отделён от последнего лишь с большим трудом. Спектры эти двух элементов также схожи. С другой стороны, эманация радия в связи со своей химической инертностью безусловно принадлежит к группе благородных газов.

*Такое противоположное положение в периодической системе Ra и Ra-Em полностью соответствует требованиям теории ядра.* Ядро Ra распадается, превращаясь в Ra-Em, путём  $\alpha$ -излучения. Двукратно положительно заряженные  $\alpha$ -частицы, покидая ядро атома Ra, уменьшают тем самым заряд последнего на две единицы  $e$ . Следовательно, также на две единицы меньше порядковый номер возникающего элемента, т. е. новый появившийся элемент в периодической системе элементов должен находиться на два места раньше, чем Ra. Одновременно с уменьшением заряда уменьшается и масса ядра, причём на величину, соответствующую атомному весу гелия (на четыре единицы). Круглым счётом атомный вес Ra равен 226,0. Следовательно, атомный вес эманации радия должен составлять  $226 - 4 = 222$ , что соответствует экспериментальным данным.

Обобщим наши результаты, касающиеся Ra и Ra-Em, и следующим образом сформулируем *первое правило радиоактивных превращений*: при каждом радиоактивном распаде, который сопровождается  $\alpha$ -излучением, появляющийся продукт распада имеет порядковый номер в периодической системе на две единицы меньше; этот элемент сдвинут

*в периодической системе на два места влево. Одновременно его атомный вес меньше на четыре единицы.*

Что происходит при  $\beta$ -распаде? Вылетает ли в этом случае электрон из электронной оболочки атома элемента или же из его ядра? В первом случае характер элемента и его место в периодической системе останутся без изменений. Мы имели бы переход, который следовало бы описывать как ионизацию. Однако мы знаем, что при  $\beta$ -распаде возможно появление новых элементов. Следовательно,  $\alpha$ -излучение, как и  $\beta$ -излучение, должно происходить из ядра.

Как мы ещё подробно изложим в § 6, мы должны предположить, что ядро с порядковым числом  $Z$  содержит, кроме  $Z$  однократно положительно заряженных частиц (протонов), ещё нейтральные частицы (нейтроны), которые могут превращаться в протоны. При этом будет испускаться однократно отрицательно заряженная частица в виде электрона, благодаря чему заряд ядра увеличивается на единицу. Таким образом, мы можем сформулировать *второе правило радиоактивных превращений: при  $\beta$ -распаде порядковое число увеличивается на единицу, элемент сдвигается в периодической таблице вправо на одно место. Благодаря ничтожно малой массе электрона атомный вес при этом заметным образом не уменьшается.*

Атомный вес при этом даже вообще не изменяется, так как было замечено, что образующийся при  $\beta$ -распаде положительно заряженный атом тотчас же нейтрализуется путём притяжения постороннего свободного электрона. Можно считать, что такие свободные электроны всегда имеются внутри металла и в среде, которую пронизывает радиоактивное излучение, так что постоянно поддерживается «ионизационная атмосфера». Конечно, рассматриваемый внешний электрон попадает не в ядро, а в электронную оболочку атома; таким путём восстанавливается полное число электронов, которое должен иметь новый элемент, возникший в результате  $\beta$ -распада. Процесс появления избыточного заряда, таким образом, завершается *процессом нейтрализации. Ничтожно малое уменьшение атомного веса, вызываемое вначале испусканием  $\beta$ -электрона, в конце концов полностью компенсируется.*

Так же и в  $\alpha$ -распаде в конце концов наступает процесс нейтрализации. После испускания  $\alpha$ -частицы получающийся атом имеет на два электрона больше, чем это требуется для соответствия заряду его ядра. Следовательно, он может отдать два своих электрона окружающей среде, конечно, не в форме  $\beta$ -испускания, а путём выравнивания зарядов без затраты значительной кинетической энергии. При этом к уменьшению атомного веса на четыре единицы из-за  $\alpha$ -излучения добавится ещё ничтожная величина.

Следует заметить, что установление этих правил радиоактивных превращений принадлежит Содди <sup>1)</sup> и Фаянсу <sup>2)</sup>. Содди первым высказал правило превращений в случае  $\beta$ -распада. Фаянс проверил его на последующем опытном материале и добавил правило превращений в случае  $\beta$ -распада. Фаянс, а вскоре вслед за ним и Содди, сформулировал оба правила в принятой в настоящее время форме. Общее правило почти одновременно пытался составить также Рэсселл <sup>3)</sup>; однако его формулировка не вполне точная.

В нашем изложении правила превращений мы прямо вывели из теории ядра. В историческом развитии положения было, конечно, другое. Эта теория ничего не дала для открытия правил превращений, а распределение

1) Soddy, Chem. News 14, 422 (1913).

2) Fajans, Phys. Zs. 14, 131, 136 (1913).

3) A. S. Russell, Chem. News 107, 49 (1913).

радиоактивных продуктов по группам периодической системы вообще ещё не проводилось. Более того, правила превращений дали возможность прийти к современному распределению по группам радиоактивных элементов; вместе с тем они дали теории заряда ядра твёрдую основу.

В табл. 5 показано распределение радиоактивных элементов в периодической системе и, кроме того, их вертикальное размещение по шкале атомных весов. Характер излучения, как и в табл. 1, указан буквами  $\alpha$  и  $\beta$ , стоящими перед символом каждого элемента.

Таблица 5

| Атомный вес | I | II                        | III                       | IV                      | V                                    | VI            | VII | VIII           |
|-------------|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------|-----|----------------|
| 206         | — | —                         | —                         | RaG                     | —                                    | —             | —   | —              |
| 207         | — | —                         | $\beta$ AcC''             | Pb, AcD                 | —                                    | —             | —   | —              |
| 208         | — | —                         | $\beta$ ThC''             | ThD                     | Bi                                   | —             | —   | —              |
| 210         | — | —                         | $\beta$ RaC''             | $\beta$ RaD             | $\beta$ RaE                          | $\alpha$ Po   | —   | —              |
| 211         | — | —                         | —                         | $\beta$ AcB             | $\alpha\beta$ AcC                    | $\alpha$ AcC' | —   | —              |
| 212         | — | —                         | —                         | $\beta$ ThB             | $\alpha\beta$ ThC                    | $\alpha$ ThC' | —   | —              |
| 214         | — | —                         | —                         | $\beta$ RaB             | $\alpha\beta$ RaC                    | $\alpha$ RaC' | —   | —              |
| 215         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | $\alpha$ AcA  | —   | —              |
| 216         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | $\alpha$ ThA  | —   | —              |
| 218         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | $\alpha$ RaA  | —   | —              |
| 219         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | $\alpha$ Ac-Em |
| 220         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | $\alpha$ Th-Em |
| 222         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | $\alpha$ Ra-Em |
| 223         | — | $\alpha$ AcX              | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | —              |
| 224         | — | $\alpha$ ThX              | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | —              |
| 226         | — | $\alpha$ Ra               | —                         | —                       | —                                    | —             | —   | —              |
| 227         | — | —                         | $\beta$ Ac                | $\alpha$ RdAc           | —                                    | —             | —   | —              |
| 228         | — | $\beta$ MsTh <sub>1</sub> | $\beta$ MsTh <sub>2</sub> | $\alpha$ RdTh           | —                                    | —             | —   | —              |
| 230         | — | —                         | —                         | $\alpha$ Io             | —                                    | —             | —   | —              |
| 231         | — | —                         | —                         | $\beta$ UY              | $\alpha$ Pa                          | —             | —   | —              |
| 232         | — | —                         | —                         | $\alpha$ Th             | —                                    | —             | —   | —              |
| 234         | — | —                         | —                         | $\beta$ UX <sub>1</sub> | $\beta$ UX <sub>2</sub> , $\beta$ UZ | $\alpha$ UII  | —   | —              |
| 235         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | $\alpha$ AcU  | —   | —              |
| 238         | — | —                         | —                         | —                       | —                                    | $\alpha$ UI   | —   | —              |

Рассмотрим, например, семейство радия, начиная с Ra, следуя от которого с помощью правил превращений перейдём поочерёдно к другим членам семейства. От Ra (столбец II, атомный вес 226) переходим к Ra-Em (столбец VIII, атомный вес 222), затем к RaA (столбец VI, атомный вес 218), затем к RaB (столбец IV, атомный вес 214). До этого места переходы осуществляются за счёт непрерывного  $\alpha$ -распада. Отсюда же следует переход к RaC (столбец V, атомный вес 214) путём  $\beta$ -распада. У RaC имеет место интересное разветвление, о котором говорилось на стр. 53: с одной стороны, путём  $\alpha$ -распада возможен переход к RaC'' (столбец III, атомный вес 210), а затем путём  $\beta$ -распада к долгоживущему RaD (столбец IV, атомный вес 210); с другой стороны, от RaC возможен переход путём  $\beta$ -распада к RaC' (столбец VI, атомный вес 214);  $\alpha$ -распад последнего, obligatory интенсивному  $\gamma$ -излучению из RaC, опять приводит к RaD. От RaD двукратный  $\beta$ -распад приводит к RaE (столбец V) и RaF (полоний, столбец VI), причём атомный вес остаётся без изменений. Положение полония в периодической системе можно проверить химическим методом по Марквальду. Этот элемент имеет почти такой же электроотрицательный характер (в смысле, оговорённом на стр. 120), как и Bi, что соответствует его известному месту непосредственно вслед за Bi. Последний  $\alpha$ -распад превращает полоний в RaG

(столбец IV, атомный вес 206), называемый также радийсвинцом (более низкий атомный вес, чем у обычного свинца, который равен 207,2). Радийсвинец является конечным продуктом радиевого ряда. Точно так же торийсвинец (ThD), актинийсвинец (AcT) заканчивают в том же месте периодической системы ториевый и актиниевый ряды.

Мы должны теперь остановиться на группах элементов, которые называются *изотопами*. *Изотоп* означает одинаковостоящий; элементы являются изотопами, если они расположены в одном месте периодической системы. Совокупность изотопов называется *плеядой*. В табл. 5 каждая группа непосредственно друг под другом стоящих элементов является такой плеядой. Плеяды свинца и полония охватывают даже восемь и соответственно семь отдельных индивидуумов. Последние отличаются друг от друга атомным весом (вплоть до восьми единиц); однако в остальном они настолько похожи друг на друга, что их нельзя считать разными элементами, а следует рассматривать лишь как разновидности одного и того же элемента. Именно, *изотопы не могут быть отделены друг от друга каким-либо химическим способом; они во всех случаях проявляют также одинаковые физические свойства*. Единственный способ их разделения основан на различии их атомных весов, что можно использовать, помещая изотопы в различные поля тяготения или инерции.

Наиболее убедительное подтверждение теория изотопов получила на примере свинца. Сравнивая между собой атомные веса изотопов свинца различного происхождения, Хенигшмит смог установить, что свинец, происходящий от радия (RaG), имеет атомный вес 206,0; свинец, происходящий от тория (ThD), имеет атомный вес 207,0, в то время как обычный свинец имеет атомный вес 207,2.

Благодаря включению изотопов должны быть расширены рамки периодической системы. Так как теперь на одно место периодической системы стало больше кандидатов, то плоская схема уже не приводит к прежнему ясному упорядочению. Наилучшим было бы сделать схему пространственной. Наиболее долгоживущий элемент служит представителем соответствующей плеяды и в нашей пространственной схеме должен был бы находиться в том же самом вертикальном ряду на плоскости, где и устойчивые элементы, вне всякого сомнения не проявляющие свойств активности; от этого наиболее долгоживущего элемента вдоль горизонтальной линии, идущей вперёд вонне из плоскости, следовало бы расположить один за другим изотопы в порядке уменьшения их времени жизни. В двухмерной таблице элементов в этом случае на последнем месте таблицы под ураном точнее следовало бы понимать UI, в то время как изотоп UII был бы поставлен впереди. На предпоследнем месте стоял бы протактиний как наиболее долгоживущий элемент этого типа (время жизни около 32 000 лет), в то время как стоявший прежде на этом месте UX<sub>2</sub> имеет время жизни 1,17 мин., его следовало бы вынести из плоскости таблицы вперёд наружу. Из трёх эманаций RaEm является наиболее долгоживущей (3,825 дня) и служит, следовательно, представителем благородного газа в шестом периоде. В табл. 5 эти представители элементов соответствующих типов выделены жирным шрифтом.

Благодаря открытию *изотопов атомный вес потерял в химии своё главенствующее значение, уступив его заряду ядра*. Мы знаем элементы, например RaG и RaB или Po и RaA, которые отличаются в своих атомных весах на восемь единиц и всё же в химическом отношении реагируют совершенно одинаково (как изотопы). С другой стороны, мы знаем, что, например, RaD и Po, которые имеют столь же различные химические свойства, как C и O (т. е. принадлежат к четвёртому и шестому столбцам

периодической системы), всё же имеют одинаковый атомный вес. Пары элементов такого рода называются изобарами. Они расположены в табл. 5 в одном горизонтальном ряду; изотопные пары элементов расположены в этой таблице в одном вертикальном ряду.

Однако не только у распадающихся, но и у *устойчивых элементов существуют изотопы*, и притом не как исключение, а как правило. Исследованные до сих пор на наличие изотопов элементы в большинстве случаев оказались «сложными» (смесью изотопов). В основном простыми<sup>1)</sup> оказались следующие:

|       |       |        |         |        |        |
|-------|-------|--------|---------|--------|--------|
| He    | C     | N      | O       | F      | Na     |
| 4,003 | 12,01 | 14,008 | 16,0000 | 19,00  | 22,997 |
| Al    | P     | As     | J       | Cs     | Au     |
| 26,97 | 30,97 | 74,91  | 126,93  | 132,91 | 197,2  |

В качестве сложных можно указать, например, следующие:

|        |        |        |       |       |        |         |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|---------|
| Li     | B      | Ne     | Mg    | Si    | S      | Cl      |
| 6,94   | 10,82  | 20,18  | 24,32 | 28,06 | 32,06  | 35,457  |
| Ar     | K      | Ca     | Fe    | Ni    | Cu     | Zn      |
| 39,94  | 39,096 | 40,08  | 55,85 | 58,69 | 63,57  | 65,38   |
| Se     | Br     | Kr     | Rb    | Sr    | Zr     | Ag      |
| 78,96  | 79,916 | 83,7   | 85,48 | 87,63 | 92,9   | 107,880 |
| Cd     | Sn     | Sb     | Te    | Xe    | Hg     | Pb      |
| 112,41 | 118,70 | 121,76 | 127,6 | 131,3 | 200,61 | 207,21  |

Легко видеть, что стоящие под символами элементов атомные веса для простых элементов (в особенности для наиболее лёгких среди них) имеют почти точно целочисленные значения; в противоположность этому атомные веса элементов, признанных сложными, отклоняются от целочисленных значений на заметную величину. Однако, как мы увидим, и в этом случае отдельные изотопы сложных элементов имеют точно (в пределах точности измерений) целочисленные атомные веса (по поводу эффекта упаковки см. § 6).

Эти важные сведения мы получили благодаря работам Астона<sup>2)</sup>, который в свою очередь, исходил из исследований Томсона по каналовым лучам (см. стр. 63). В разрядных трубках возникают различные «осколки» вещества, однократно и многократно заряженные (атомные и молекулярные ионы). В электрическом поле их отклонение прямо пропорционально их заряду и обратно пропорционально их массе. Таким образом, из двух изотопов одинакового заряда и различной массы более тяжёлая частица отклонится меньше, чем более лёгкая. Кроме того, величина отклонения зависит от скорости частиц в момент их возникновения. Преимущество метода исследования Астона по сравнению с методом Томсона заключалось в том, что за электрическим полем включалось магнитное поле; при надлежащем образом выбранных напряжениях и месте включения на пути частиц все частицы одинаковой массы резко фокусировались в одно и то же место. Полученная таким путём фотография была названа масс-спектрограммой.

Первый достигнутый Астоном результат касался неона. Астон установил, что неон состоит из двух изотопов с атомными весами 20,00 и 22,00

<sup>1)</sup> Относительно (весьма редких) изотопов He, O, C и N см. стр. 129.

<sup>2)</sup> F. W. Aston, Phil. Mag. 39, 449, 611 (1920).;

(«неон» и «метанеон»). Химический обнаруживаемый атомный вес 20,2 отвечает смеси обоих изотопов в определённой постоянной пропорции.

Особенно эффективным было разложение хлора на два изотопа с атомными весами 35,0 и 37,0. Химический атомный вес хлора 35,46 представлял собой среди лёгких элементов первое чувствительное нарушение целочисленности элементов. Изучение фотографической пластинки показало, что хлор состоит из смеси двух изотопов: имеющегося в большем количестве изотопа  $\text{Cl}_{35}$  и изотопа  $\text{Cl}_{37}$ , причём их содержание в смеси находится в неизменной пропорции 3:1. На масс-спектрограмме вблизи от следов 35 и 37 составляющих хлора можно видеть следы 36 и 38, которые были истолкованы как  $\text{HCl}_{35}$  и  $\text{HCl}_{37}$ ; кроме того, наблюдаются следы 17,5 и 18,5, представляющие двукратно заряженные  $\text{Cl}_{35}$  и  $\text{Cl}_{37}$  (двойному заряду на спектрограмме соответствует вдвое уменьшенная масса).

Для благородных газов криптона и ксенона было доказано существование не менее шести и соответственно девяти изотопов, атомные веса которых отличаются на восемь единиц у Kr и на 12 единиц у Xe. У Sn наблюдается 10 изотопов, у Zn — пять, у Hg — семь. Таким образом, здесь обнаруживаются плеяды, причём такие же разнообразные, как и в случае радиоактивных элементов (ср. табл. 5). Все элементы с нечётным атомным номером имеют только по два изотопа<sup>1)</sup>.

Метод Астона применим прежде всего только к элементам, находящимся в газообразном состоянии. Некоторые металлы (например, В, Mg, Zn, Ca) вне зависимости от их порядка расположения в системе были исследованы Демпстером<sup>2)</sup> методом каналовых лучей, несколько отличным от метода Астона.

Ещё более чувствительным на ничтожные изотопные примеси является метод изучения спектральных полос. В гл. IX, § 2 нами будет рассмотрен инфракрасный спектр поглощения HCl, по виду которого идентифицируются оба изотопа:  $\text{Cl}_{35}$  и  $\text{Cl}_{37}$ . Однако, в то время как в этом случае оптическим методом лишь подтверждается уже хорошо известный результат, исследование спектральных полос кислорода, углерода и азота приводит к новым и совершенно неожиданным результатам. Именно, Джиок и Джонстон<sup>3)</sup> истолковали слабые линии в спектре поглощения атмосферного кислорода как принадлежащие соединению  $\text{O}_{16}$  с  $\text{O}_{18}$ , а ещё более слабые линии этого спектра Бабкокком<sup>4)</sup> и Берджем<sup>5)</sup> были отнесены к соединению  $\text{O}_{16}$  с  $\text{O}_{17}$ . Ничтожная распространённость изотопов  $\text{O}_{17}$  и  $\text{O}_{18}$  доказывается ничтожной интенсивностью указанных линий. Их распространённость по сравнению с обычным  $\text{O}_{16}$  даёт приблизительно отношения 1:3327 и 1:624 соответственно. У углерода существует изотоп  $\text{C}_{13}$ , впервые обнаруженный Берджем<sup>6)</sup> как по полосам C—C, так и по полосам CO и CN; он встречается в обращавшей на себя внимание количественной пропорции 1:99. Изотоп  $\text{N}_{15}$  встречается вместе с  $\text{N}_{14}$  в пропорции 1:332. В гелии обнаружены следы изотопа с атомным весом 3.

Однако важнейшим результатом всех изотопических исследований является открытие Юри в 1932 г. изотопа водорода с атомным весом 2. Существование такого изотопа прежде всего было достоверно установлено путём истолкования слабых сателлитов бальмеровских линий, возникающих

1) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. 126, 511 (1930).

2) A. J. Dempster, Phys. Rev. 11, 316 (1918); 17, 427 (1921).

3) Giauque, Johnston, Nature 123, 318 (1929).

4) Babcock, Nature 123, 813 (1929).

5) Birge, Nature 124, 13 (1929).

6) Birge, Nature 124, 182 (1929).

благодаря движению ядер. Постоянная Ридберга  $R$ , согласно формуле (10) § 5 гл. II, для ядра массы 2 имеет более низкое значение, чем в случае ядра массы 1. Такое ядро массы 2 для противопоставления протону было названо *дейтерием*, а соответствующий атом (дейтерон + электрон) — *дейтериум*. В нормальном водороде дейтерий содержится в пропорции 1:5000. Его уточнённый атомный вес равен 2,0147. В противоположность буквенному обозначению всех других изотопов, где для всех изотопов одного и того же элемента применяется одна и та же буква, принятая для обычного представителя этого элемента, а различие в массе указывается с помощью индекса, дейтерию присвоен символ D.

Обнаружены также следы изотопа водорода с массой 3 (этот изотоп назван тритием). Соответствующий атом называется тритием. Его содержание в обычном водороде составляет примерно 1:10<sup>7</sup>.

Последовательным электролизом можно выделить в воде «тяжёлую воду» D<sub>2</sub>O и «полутяжёлую воду» DHO. Физические свойства тяжёлой воды и полутяжёлой воды отличаются намного сильнее, чем у других изотопов, что, конечно, обусловлено большим различием в массе (2:1).

В свете всего установленного ясно, что традиционное обозначение термином «атомный вес» величин, с которыми обычно имеет дело химик, собственно говоря, неправильно. Истинные атомные веса простых составных частей вещества имеют целочисленные или (благодаря уже упомянутому эффекту упаковки) почти целочисленные значения. Общепринятые заметно отличные от целочисленных атомные веса следует считать «практическими» атомными весами. Постоянство значений этих атомных весов следует объяснять тем, что смеси изотопов возникли до затвердения земной коры, в эпоху, когда возможно было их равномерное перемешивание. Только так становится понятным, почему химики везде и всегда имеют дело с одинаковыми пропорциями.

Трудной задачей оказалось количественное выделение отдельного изотопа из смеси изотопов. От наиболее, казалось бы, подходящего способа — *центрифугования* — практически почти полностью отказались. Применение *обычной диффузии* (Герц) может быть сколько-нибудь успешным только при использовании весьма сложной аппаратуры. Поэтому было весьма неожиданным открытие Клаузиуса (1938 г.), что с помощью газокINETического эффекта второго рода, а именно *термодиффузии*, можно полностью решить проблему, если работать с прибором достаточной длины.

Эффект заключается в том, что в месте перепада температуры более лёгкие частицы газовой смеси перемешаются в направлении теплового потока, а более тяжёлые — главным образом в противоположном направлении. Интенсивность протекания этого процесса, характеризуемая так называемым коэффициентом термодиффузии, кроме зависимости от различия масс компонент смеси, зависит только от природы газов (строения их электронных оболочек).

Устройство и способ действия прибора следующие. Внутри вертикально расположенной трубки (длиной 10 м и более), наполненной газовой смесью, аксиально натянута нагреваемая электричеством проволока; от неё в направлении внешних стенок устанавливается радиальный тепловой поток. Вдоль проволоки газовая смесь медленно конвектирует кверху, автоматически отклоняясь к холодным стенкам, где охлаждается и снова течёт вниз к подогретой проволоке. Противоток устанавливается, таким образом, автоматически вследствие соотношения между плотностью и теплотой.

Может показаться, что как будто конвекция уничтожает результат термодиффузии, так как, например, у верхнего конца разделительной трубки



внутренний и внешний элементы объёма одинаково обогащены лёгкой компонентой. Однако благодаря этому непосредственно достигается, что термодиффузия происходит, причём также и теперь более лёгкая компонента переходит из внешнего элемента объёма во внутренний.

Таким образом, процесс противотока непрерывно увеличивает концентрацию лёгкой компоненты вверху, а тяжёлой компоненты — внизу, в то время как в середине трубки длительно сохраняется первоначальная концентрация обеих компонент. Конечное состояние (более лёгкая компонента только наверху, более тяжёлая — только внизу), как правило, достигается только через несколько недель.

Таким способом удаётся разделить не только пару изотопов хлора и изотопы  $\text{Ne}_{20}$  и  $\text{Ne}_{22}$ , но и полностью отделить от  $\text{Kr}_{84}$  находящиеся с ним в смеси шесть изотопов криптона, а также добиться такого успеха, как выделение в чистом виде газа  $\text{O}_{16}\text{O}_{18}$  и, наконец, выделение на 99,5% даже газа  $\text{O}_{18}\text{O}_{18}$  из природного кислорода.

### § 3. ПЕРИФЕРИЙНЫЕ И ЦЕНТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА. КОНФИГУРАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

При изложении в § 1 периодической системы мы следовали в основном Менделееву, поскольку в качестве основного принципа расположения элементов в таблице по различным группам мы приняли их известную валент-

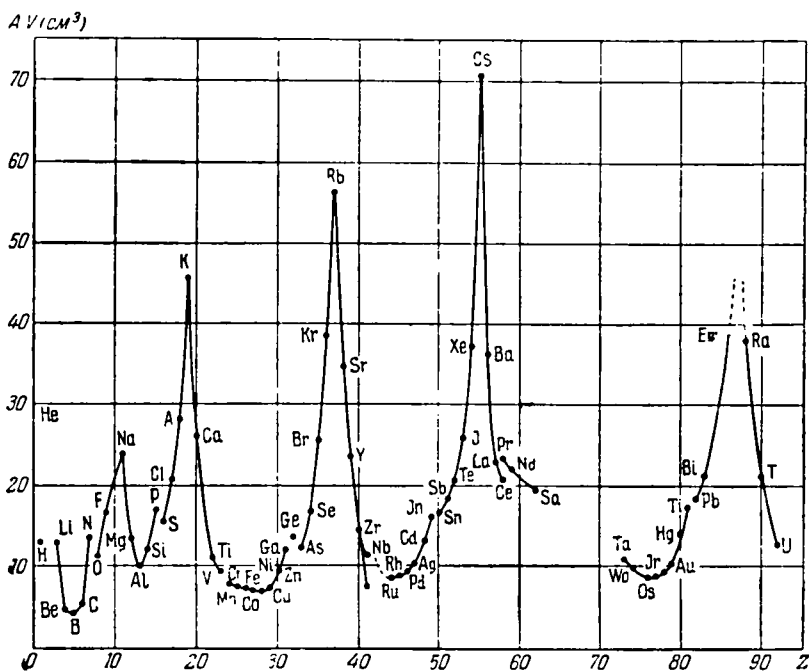


Рис. 35. Кривая атомных объемов, составленная по таблице С. Майера. По оси абсцисс отложены порядковые номера атомов, по оси ординат — атомные объемы в  $\text{см}^3$ . Отчётливо выражена периодичность.

ность. Следует ещё упомянуть, что одновременно с Менделеевым над составлением периодической системы работал Лотар Майер. Он осуществил это с помощью классической кривой атомных объемов (рис. 35).

Как известно, под термином атомный объём понимают отношение атомного веса к плотности. Это отношение имеет размерность объёма ( $\text{см}^3$ ); однако оно означает не объём одного атома, а объём столькож атомов, сколько их содержится в данном веществе, вес которого в граммах численно равен соответствующему значению атомного веса. Вместо атомного объёма точнее можно было бы сказать объём грамм-атома.

Атомный объём, естественно, определяется только в твёрдом и, пожалуй, в жидком состояниях. Газообразное состояние не обладает каким-либо единственным характеристическим для вещества объёмом (это определяется из уравнения Ван-дер-Ваальса). Поэтому в случае так называемых перманентных газов следует в определение атомного объёма в качестве плотности подставлять плотность соответствующего сжиженного состояния. Для твёрдых тел, встречающихся в различных аллотропических модификациях (алмаз, графит), получают несколько значений атомного объёма.

Отметим отличительные черты кривой: резкие максимумы в местах щелочных металлов, вслед за которыми идут ниспадающие ветви кривой; плоские минимумы в середине периодов, после которых следуют восходящие ветви, приводящие к щелочным максимумам; высокие (по шкале ординат) положения на кривой благородных газов и, что следует в особенности отметить, равноправие больших периодов из 18, 18 и 32 элементов с малыми периодами из восьми элементов в том смысле, что в этом описании периодической системы наблюдается дополнительная разбивка больших периодов на два малых.

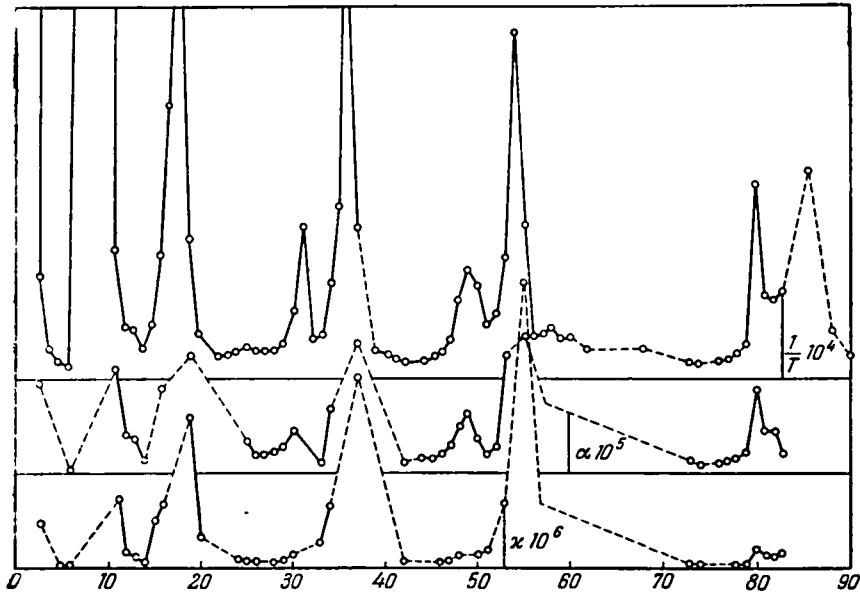


Рис. 36. Дальнейшие примеры периодических свойств; сжимаемость  $\chi$  (нижняя часть рисунка), коэффициент удлинения  $\alpha$  (средняя часть рисунка) и  $1/T$  — величина, обратная температуре плавления (верхняя часть рисунка). По оси ординат отложены порядковые номера  $Z$ .

В дальнейшем был обнаружен ряд других свойств элементов, зависимость которых от атомного веса (и соответственно от порядкового числа) имеет такой же характер. На рис. 36 представлены такие кривые для сжимаемости  $\chi$ , коэффициента расширения (удлинения)  $\alpha$  и  $1/T$ , где  $T$  — тем-

пература плавления<sup>1)</sup>, т. е. для свойств, которые не связаны непосредственно с пространственным заполнением как атомный объём, а связаны с изменением этого пространственного заполнения с давлением и температурой. Эти кривые, в основном, сходны с кривой атомного объёма, однако несколько менее периодичны. На кривой максимумы лежат не у щелочных металлов, а, само собой разумеется, у благородных газов, которые имеют наименьшую тенденцию к переходу в твёрдое состояние.

Всё это касается явно внешних пространственных свойств атомов. Взаимосвязь между валентностью и строением периодической системы на кривой Л. Майера указывает, что *химическое действие обусловлено внешними свойствами атомов*. В действительности ими упорядочивается соединение атомов друг с другом, которое определяется числом и расположением внешних валентных электронов. Точно так же упругие свойства атомов, их поведение в тепловых явлениях (теплоёмкость, закон Дюлонга и Пти), электропроводность характеризуются аналогичными кривыми, что и атомный объём, и, следовательно, являются *внешними свойствами атомов*.

*Переходы, приводящие к испусканию света в видимой области спектра, также происходят на периферии атома*. Спектры щелочных металлов обнаруживают весьма сходное строение, несмотря на значительную разницу их порядковых номеров ( $Z = 3, 11, 19, 37, 55$ ) и связанное с этим (по мере роста порядкового номера) усложнение их внутреннего строения. В ряду щелочных металлов одинаково лишь расположение их электронов на периферии; однако этого достаточно, чтобы их видимые спектры в главнейшем оказались одинаковыми. Точно так же соответствуют друг другу спектры щёлочно-земельных металлов Mg, Ca, Sr, Ba, а также Zn, Cd, Hg. Почти без всякого сомнения здесь руководящим принципом является *положение элемента в своём периоде, а не в системе в целом* (т. е. не его порядковый номер). Последнее указывает лишь на то обстоятельство, что в общем случае спектральные линии не являются простыми, а состоят из двух или более линий; эти линии могут быть более или менее слившимися. Величина частотного расщепления этих дублетов, триплетов и т. д. связана с атомным весом, как об этом было упомянуто ранее, или с порядковым числом (зарядом ядра), о чём только что шла речь. Однако величина заряда ядра в случае оптических спектров играет всё же лишь второстепенную роль.

Иначе обстоит дело у *рентгеновских спектров*. Для них порядковый номер является определяющим; по порядковому номеру элемента можно установить его рентгеновский спектр и, обратно, по его спектру можно определить соответствующий порядковый номер. Волновое число определённой рентгеновской линии, например основной линии K-серии (ср. гл. II), монотонно увеличивается с увеличением порядкового номера по всей периодической системе, совершенно не отражая наличия периодичности. Здесь решающее значение имеет *положение элемента не внутри какого-либо периода, а внутри всей системы*.

Чем же объясняется, что порядковый номер элемента для рентгеновских спектров является определяющей величиной, в то же время не сказывается чётко в спектрах в видимой области? *Это объясняется тем, что рентгеновские спектры возникают внутри атома, вблизи от ядра, а не на периферии атома, где возникают оптические спектры и где действие заряда ядра почти полностью ослаблено благодаря экранирующему*

---

<sup>1)</sup> Это величина служит своего рода обратной мерой стремления соответствующего вещества находиться в твёрдом состоянии.

облаку внутренних электронов. Жёсткость и большая проникающая способность рентгеновских лучей обусловлены их происхождением вблизи ядра, где сила воздействия последнего наибольшая и неискажённая. В противоположность этому видимые спектры для своего возбуждения нуждаются лишь в незначительной энергии. На периферии атома процессы происходят в массовом масштабе, внутри атома они чрезвычайно усиливаются.

Внутренняя область атома по своим свойствам не проявляет периодичности; с увеличением порядкового числа соответственно увеличивается и силовое поле. Рентгеновские лучи отражают это систематическое возрастание и не проявляют какой-либо явной связи с периодической системой. *Периодичность является внешней, а не внутренней особенностью строения атомов.*

Общее заключение о расположении электронов вокруг ядра можно получить из опытов с изотопами. Два изотопа невозможно разделить химическим путём (например, радий и мезоторий или  $\text{Cl}_{36}$  и  $\text{Cl}_{37}$ ), следовательно, они имеют одинаковое строение периферийной области атома, которая только и существенна для химических реакций. *Два изотопа имеют также одинаковые спектры в видимой области <sup>1)</sup>*; эта тождественность спектров даёт возможность заключить с полной уверенностью об одинаковом расположении внешних электронов. *Два изотопа, кроме того, имеют одинаковые рентгеновские спектры* (например, свинец и RaG, по Зигбану и Штенштрему); следовательно, расположение внутренних электронов тоже точно совпадает. Соответственно этому полное строение атома однозначно определится зарядом ядра: при одинаковых зарядах ядра — одинаковое строение атомов, несмотря на различие в атомных весах. В частности, это справедливо и для радиоактивных элементов. Когда происходит дальнейший распад и при этом изменяется заряд ядра, то тотчас же устанавливается новая электронная конфигурация, отвечающая новому ядру. *Строение атома от внутренней части до периферии однозначно определяется величиной заряда ядра.*

Чтобы предварительно описать строение периферии, представим себе последовательный синтез атомов вдоль периодической системы. На каждом этапе добавляется один электрон. В общем случае новый электрон помещается снаружи, так как мы можем предполагать, что внутри атома не имеется места для помещения дополнительного электрона. Увеличивая так по одному число электронов, достигают предельного числа, которое никогда не может быть превзойдено (ср. § 4). Тогда рассматривают новую оболочку как внешнюю, а ту, которую до этого момента считали внешней, теперь представляют как внутреннюю. Образно это можно сравнить с годовыми кольцами растущего дерева.

Щелочные металлы явно одновалентны и электроположительны. Вне всякого сомнения в каждом периоде в нашей записи на их долю придётся один электрон на внешней оболочке. Щелочно-земельные металлы двухвалентны, земли трёхвалентны; им отвечает соответственно два и три внешних электрона (валентные электроны). Вообще мы приписываем электроположительным атомам, стоящим в начале каждого периода, столько внешних электронов, какова их валентность по кислороду (ср. стр. 120). *Электроположительный характер означает склонность к потере электро-*

---

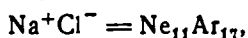
<sup>1)</sup> Это тождество не относится к числу и положению случайных «сателлитов» (см. гл. VIII). Последние зависят от тонкостей в строении ядер и могут отличаться у двух изотопов.

нов («электронное пресыщение»). В конце каждого периода стоят электроотрицательные элементы. Электроотрицательный характер означает склонность к приобретению электронов («нехватка электронов»). У электроотрицательных элементов недостаёт до полной оболочки столько электронов, какова их валентность по водороду (у фтора не хватает одного электрона, у кислорода — двух, у азота — трёх). Они необходимы не из-за отсутствия электрической нейтральности, а для электромеханической стабильности.

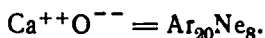
Между электроположительными и электроотрицательными элементами находится элемент благородных газов. При потере электроположительными элементами своих валентных электронов *их электронная конфигурация переходит в конфигурацию элементов благородных газов*; при насыщении валентности у электроотрицательных элементов путём соответствующего добавления электронов их электронная конфигурация *дополняется до конфигурации элементов благородных газов*. К этой конфигурации стремятся, таким образом, с двух сторон. Мы можем предположить, что эта конфигурация обладает особой степенью симметрии, или стабильности, и этим объяснить тот факт, что при переходе от одного атома к другому в естественной системе каждый период заканчивается элементом благородного газа, после чего начинает строиться новая оболочка.

Оба малых периода содержат по восемь элементов. Следовательно, у стоящих в конце этих периодов благородных газов неона и аргона их внешняя оболочка состоит из восьми электронов. Мы увидим дальше, что и остальным благородным газам вплоть до эманации следует приписать по восемь внешних электронов. Вместо «конфигурация благородного газа» мы можем говорить также «заполненная оболочка». Гелий со своими двумя внешними электронами представляет, конечно, исключение.

Соединение электроположительного и электроотрицательного элементов в простейшем случае означает образование одной или нескольких заполненных оболочек. Так можно представить себе соединения HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>; когда фтор заимствует электрон у водорода, его оболочка становится заполненной; то же самое имеет место у кислорода и азота, когда они притягивают два и соответственно три электрона водородных атомов. Во всех случаях в результате получается *конфигурация неона* с примыкающими (или вкрапленными?) ядрами водорода. С другой стороны, при образовании NaCl возникают две полностью заполненные оболочки: внешний электрон Na переходит к Cl; в результате у Cl образуется конфигурация типа аргона, а конфигурация Na становится типа неона. Такой результат получается для всех галогенидов щёлочно-земельных металлов. Мы могли бы вышеописанный переход представить следующей химической формулой:



которая выражает, что положительный ион натрия одинаков по своей оболочке с неоном, а отрицательный ион хлора — с аргоном, однако с тем различием, что у первого заряд ядра равен не 10, а 11, а у второго — не 18, а 17. При двухвалентной полярной связи переходят два электрона с электроположительной составляющей соединения на электроотрицательную. При этом, например, у CaO образуются две заполненные оболочки: одна у Ca<sup>++</sup> типа аргона и вторая у O<sup>--</sup> типа неона, так что можно написать:



Кроме заполненной конфигурации из восьми электронов благородных газов существует склонность к достижению конфигурации из 18 электронов при соединении Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup> с соседними атомами.

Коссель <sup>1)</sup>, возрождая теорию Берцелиуса, полностью развил такое понимание химических связей и, кроме того, проверил его не только на типичных простых полярных соединениях, но и на соединениях вернеровских комплексов. Он пришёл к заключению, что во всех случаях таких соединений старую химическую схему штрихов следует заменить на физически понятные электрические ионные силы. Само собой разумеется, такое представление не охватывает неполярные <sup>2)</sup> связи, т. е. такие соединения, у которых невозможно предположить наличия ионной связи (например,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ). Естественно, такое представление кладёт резкую границу между понятиями полярного и неполярного состояний.

Косселю было поставлено в упрёк, что он в своём рассмотрении склонность к химическому соединению целиком сводил к электростатическим силам, пренебрегая квинтэссенцией новейшей атомной физики и квантовой теории. По мнению автора, чтобы согласовать теорию Косселя с квантовой теорией, необходимо по-иному дать определение атомного объёма (лучше сказать, ионного объёма), более широкое, чем определение по Берцелиусу. Например, уменьшение силы полярной связи с увеличением атомного объёма объясняется согласно закону Кулона. В самом деле, по нашим современным представлениям *величины атомов* задаются исключительно протяжённостями их наружных электронных облаков, а последние опять по существу определяются их порядковыми числами.

Вернёмся ещё раз в этом параграфе к краткому обсуждению кривой атомных объёмов. Имеющееся в начале каждого периода понижение кривой можно весьма поверхностно пояснить следующим образом. У нейтрального щелочного атома один внешний электрон находится в поле однократно положительно заряженного атомного «остова». У щёлочно-земельного атома, или у атома третьей группы, в случае, когда эти атомы нейтральны, имеются два или соответственно три внешних электрона в поле двукратно или трёхкратно положительно заряженного атомного «остова». Увеличивающееся притяжение со стороны таких более сильно заряженных атомных остовов, которое постоянно превалирует над взаимным отталкиванием между валентными электронами, приводит, очевидно, к сокращению размеров орбит по сравнению с соответствующими размерами у щелочного атома; таким образом, это объясняет уменьшение атомного объёма в начале периодов. Подъём кривой в конце каждого периода нельзя так просто истолковать.

#### § 4. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ; ПРИНЦИП ПАУЛИ

Теория периодической системы основывается частью на химической систематике, частью на спектроскопическом материале. Первой мы касались в предыдущем параграфе, последний рассмотрим в следующей главе. Мы вынуждены поэтому пока проводить изложение теории периодической системы почти догматически, оставляя временно без внимания большое количество эмпирических обоснований, следующих из спектроскопических данных. Прежде всего отметим, что в основе изложения последующих параграфов будет лежать единая точка зрения.

##### 1. Сравнение с состояниями водородоподобного атома

У любого атома с порядковым числом  $Z$  имеется  $Z$  электронов. Каждый из этих электронов в первом приближении мы будем рассматривать как

<sup>1)</sup> W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 (1916); Naturwiss. 7, 339, 360 (1919).

<sup>2)</sup> Согласно терминологии Авегга и Косселя — «гомеополярные» (полярные связи они называют гетерополярными).

не зависящий от остальных. Мы можем тогда сравнить их с электронами водородного атома, причём, естественно, заряд ядра последнего следует считать равным не единице, а  $Z$ . Как и в случае атома водорода, обозначим состояния рассматриваемого водорода при помощи определённых квантовых чисел. Из пространственного описания водородных состояний используем квантовые числа

$$n_r, n_\theta, n_\phi$$

(ср. стр. 112) и назовём

$$n = n_r + n_\theta + n_\phi \tag{1}$$

главным квантовым числом,

$$l = n_\theta + n_\phi - 1 \tag{2}$$

— азимутальным квантовым числом, которым следует заменить квантовое число  $n_\phi = n_\theta + n_\phi$  старой квантовой теории (см. гл. II, § 7). Точно так же как  $n_\phi$  является проекцией  $n_\varphi$  на выделенное направление (магнитная ось), мы будем использовать проекцию  $l$  на такое выделенное направление и будем его обозначать через  $m_l$ , называя магнитным квантовым числом. Индекс  $l$  введён, чтобы отличать это число от другого аналогичного числа, вводимого в дальнейшем, которое мы обозначим через  $m_s$ . Величина  $m_l$ , как и  $n$  и  $l$ , является целым числом. Образно представляя себе картину, аналогичную рис. 29:

$$-l \leq m_l \leq +l, \tag{3}$$

получим, что для заданного  $l$  величина  $m_l$  может принимать  $(2l + 1)$  различные значения.

Введение трёх квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для водородного электрона или какого-либо электрона сложного атома соответствует трём степеням свободы механики материальной точки. Когда же к трём характеристикам  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  ещё добавляется уже упомянутая величина  $m_s$ , то выходят уже за рамки механики материальной точки, наделяя электрон осью («спин электрона»).

## 2 Главное квантовое число и структура оболочек

Мы знаем, что с каждым новым элементом в периодической системе добавляется новый электрон. Далее, мы знаем (см. стр. 134), что электроны в элементе распределены по различным оболочкам.

Как уже было отмечено (стр. 107), мы приписываем определённые значения главного квантового числа отдельным оболочкам атома. Наиболее глубоко расположенная  $K$ -оболочка содержит электроны со значением главного квантового числа, равным единице. Следующая внутренняя оболочка, называемая  $L$ -оболочкой, включает в себя все электроны, для которых  $n = 2$ . Полная схема в том объёме, насколько мы в ней фактически нуждаемся для построения элементов, имеет вид:

|          |           |     |     |     |     |     |     |     |
|----------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n$      | . . . . . | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| оболочка | . . . . . | $K$ | $L$ | $M$ | $N$ | $O$ | $P$ | $Q$ |

Происхождение такого представления, а также обозначения последовательности атомных оболочек связано с опытами по рентгеновским спектрам. То, что последовательные оболочки обладают увеличивающимся всё время ровно на единицу главным квантовым числом, становится ясным из изучения рентгеновских спектров и в особенности из истолкования  $L$ -дублета

(ср. гл. IV, § 5). С началом *новой* оболочки обязательно связано начало *нового* периода. Однако достройка оболочек по периодам, как мы увидим, имеет всякого рода местные усложнения.

Сопоставление главного квантового числа  $n$  с распределением электронов основано на том, что, как мы знаем, последовательные уровни энергии водородного атома отличаются друг от друга последовательными значениями числа  $l$ . Так,  $n = 1$  означает основное состояние водородного атома, состояние наиболее низкой энергии;  $n = 2$  отвечает следующему более высокому состоянию. Аналогично в любом атоме  $K$ -оболочка является энергетически наиболее низкой, стабильной,  $L$ -оболочка — первой оболочкой с повышенной энергией и т. д.

### 3. Азимутальное квантовое число и подгруппы оболочки

Заданному главному квантовому числу  $n$  у атома водорода принадлежат в общем случае различные типы орбит, сопоставимые различным значениям азимутального квантового числа  $l$ . Типы таких орбит были представлены на рис. 26 и 27. Эти различные типы орбит теперь мы сгруппируем в отдельные подгруппы рассматриваемой оболочки — субоболочки. Только основная орбита с  $n = 1$  является особенной. *Соответственно этому  $K$ -оболочка является простой.* Число  $l$  имеет здесь по необходимости значение нуль. Для  $n = 2$  имеем мы два типа орбит, которые соответствуют  $l = 0$  и  $l = 1$ . *Соответственно этому  $L$ -оболочка распадается* на две подгруппы, которые мы обозначим через  $L_I$  и  $L_{II} + L_{III}$ . Зачем мы здесь вторую подгруппу представили в виде двух частей, станет впервые понятным при обсуждении рентгеновских спектров. Пока что следует удовлетвориться объяснением, что такое разбиение также связано с наличием спинов электронов. Такое же дополнительное разбиение на части имеет место и в следующих оболочках. Для  $n = 3$  имеются три типа орбит, которые соответствуют  $l = 0, 1, 2$ . *В связи с этим  $M$ -оболочка делится на три подгруппы*, которые обозначим через  $M_I, M_{II} + M_{III}, M_{IV} + M_V$ . Также происходит и дальше. Для  $N$ -оболочки имеются четыре подгруппы, обозначаемые символами  $N_I, N_{II} + N_{III}, N_{IV} + N_V, N_{VI} + N_{VII}$ . Они отвечают ряду значений азимутального числа  $l = 0, 1, 2, 3$ . Таким образом, обобщая, можно сказать, что  $n$ -я оболочка содержит  $n$  подгрупп, обозначаемых  $(2n - 1)$  символами. У атома водорода различные типы орбит, принадлежащие одному и тому же  $n$ , энергетически не различаются, если не принимать во внимание тонкую структуру (см. гл. V). Это уже не верно в случае более сложных атомов; однако остаётся справедливым, что различие в энергиях между подгруппами внутри оболочки, например  $L$ -оболочки, намного меньше, чем различие в энергиях между  $K$ - и  $L$ -оболочками, и т. д.

### 4. Магнитное квантовое число и кратность подгруппы. Введение спинового квантового числа

Как было сказано выше, данному значению  $l$  соответствуют  $(2l + 1)$  возможных значений магнитного квантового числа  $m_l$ . Правда, состояния, отвечающие различным значениям  $m_l$ , имеют одинаковый тип орбит и отличаются только по различной ориентировке орбит относительно направления выделенной оси. Однако, характеризуя состояния принадлежащими им квантовыми числами, мы рассматриваем такие состояния с одинаковым типом орбит, но с различной ориентацией как различающиеся. Мы это делаем постольку, поскольку квантовомеханическое уточнение орбитального пред-



ставления здесь существенным образом приводит к различным состояниям (различные собственные значения). Каждая подгруппа с азимутальным квантовым числом  $l$  включает  $(2l+1)$  состояний. Только подгруппы с  $l=0$ , т. е. подгруппы  $K_1, L_1, M_1, N_1, \dots$ , являются *однократными*: согласно (3) из условия  $l=0$  с необходимостью следует, что  $m_l=0$ . Если же  $l=1$ , то соответствующие этому числу подгруппы  $L_{II}+L_{III}, M_{II}+M_{III}, N_{II}+N_{III}$  являются *трёхкратными*, так как в этом случае  $m_l$  может принимать значения  $+1, 0, -1$ . Аналогично подгруппы с  $l=2$ , т. е.  $M_{IV}+M_V, N_{IV}+N_V, \dots$ , являются *пятикратными* сообразно возможным значениям  $m_l$ , равным  $\pm 2, \pm 1, 0$ . Однако найденная таким путём кратность групп ещё недостаточна ни для химических, ни для спектроскопических целей. Каждая подгруппа включает в себя не  $(2l+1)$ , а  $2(2l+1)$  состояний. Мы выразим это при помощи терминологии квантовых чисел, если скажем, что отдельное состояние электрона полностью определяется не тремя, а четырьмя квантовыми числами. В дополнение к уже приводимым до сих пор квантовым числам  $n, l, m_l$  в качестве четвёртого квантового числа вводится  $m_s$ , которое способно принимать два значения:  $m_s = \pm 1/2$ . Благодаря этому состояния, считавшиеся до сих пор простыми, распадаются на два состояния, отличающихся разными значениями  $m_s$ . Наглядно говоря, истолкование  $m_s$  аналогично истолкованию  $m_l$ . В то время как  $m_l$  связано с ориентацией выделенной оси относительно орбитального вращения электрона,  $m_s$  связана с ориентацией «вращения» электрона, «спина», могущей быть только *параллельной* ( $m_s = +1/2$ ) или *антипараллельной* ( $m_s = -1/2$ ) выделенной оси. По поводу эмпирического обоснования такого истолкования мы отсылаем к классической интерпретации *эффекта Штерна—Герлаха* (рис. 32 и 33). Два отклонения в состояниях Ag и H, которые оба находятся в состояниях с  $l=0$  (а следовательно, и  $m_l=0$ ), истолковываются как параллельное и антипараллельное расположения электрона относительно магнитных силовых линий <sup>1)</sup> и соответствуют значениям спинового квантового числа  $\pm 1/2$ .

## 5. Принцип Паули

Теперь мы можем сформулировать наиболее просто и в то же время строго фундаментальный принцип Паули <sup>2)</sup> (запрет Паули, принцип исключения): *внутри атома может находиться с данным состоянием только один электрон*. При этом квантовое состояние должно быть полностью определённым, т. е. задано через все свои четыре квантовых числа:  $n, l, m_l, m_s$ . Другая формулировка: *у двух электронов атома не могут совпасть все четыре квантовых числа:  $n, l, m_l, m_s$* . Существование одного электрона исключает существование второго, квантово совершенно подобного первому.

*Эмпирическое обоснование* принципа Паули получается из обобщения спектроскопических опытных фактов (например, появление или отсутствие квантовых состояний в видимой и рентгеновской областях). Теоретическое доказательство можно получить как из старой квантовой теории, так и из волновой механики. Пока что, считая, что принцип Паули подходит к квантовой теории, рассмотрим его упорядочивающее влияние. Однако, конечно, принцип Паули допускает волномеханическую, и притом просто

<sup>1)</sup> Строгая теория Дирака «вращающегося» электрона формулирует это обстоятельство в несколько иных словах: для изложенной нами выше «полуклассической» модели электрона (полное отсутствие применения волновой механики) это вполне последовательно и достаточно.

<sup>2)</sup> W. Pauli, Zs. f. Phys. 31, 765 (1925).

обоснованную, формулировку (при помощи условия изменения знака собственной функции при взаимном обмене двух электронов). Однако это будет впервые введено только во втором томе. Теперь же мы ограничимся след-

Таблица 6

| Заданные квантовые числа | Число электронов                 |
|--------------------------|----------------------------------|
| $m_s, m_l, l, n$         | 1                                |
| $m_l, l, n$              | 2                                |
| $l, n$                   | $2(2l + 1)$                      |
| $n$                      | $2 \sum_0^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$ |

ствиями, вытекающими из принципа Паули для периодической системы, в особенности касающимися заключений об оболочках и подгруппах. Эти заключения можно выразить в виде схемы, приведённой в табл. 6. Первая строка табл. 6 идентична формулировке принципа Паули. Вторая строка выражает тот факт, что  $m_s$  может принимать только два значения:  $\pm 1/2$  (параллельное и антипараллельное расположения). Третья строка добавляет к этому тот факт, что  $m_l$  может принимать значения  $0, \pm 1, \dots, \pm l(2l + 1$

различных расположений). При этом мы уже нашли число электронов, которое, согласно принципу Паули, максимально допустимо для различных подгрупп. Последнее можно представить следующей схемой:

$$\begin{array}{l|l|l}
 l=0 & K, & L_I, & M_I, & N_I, \dots & 2 \cdot 1 = 2 \\
 1 & L_{II} + L_{III}, & M_{II} + M_{III}, & N_{II} + N_{III}, \dots & & 2 \cdot 3 = 6 \\
 2 & M_{IV} + M_V, & N_{IV} + N_V, \dots & & & 2 \cdot 5 = 10 \\
 3 & N_{VI} + N_{VII}, \dots & & & & 2 \cdot 7 = 14
 \end{array}$$

Четвёртая строка табл. 6 представляет собой итоговую сумму чисел, имеющих в предыдущей схеме, и даёт общее число для полных оболочек, а именно:

$$\begin{array}{l|l}
 K\text{-оболочка} & 2 = 2 \cdot 1^2 \\
 L\text{-оболочка} & 2 + 6 = 8 = 2 \cdot 2^2 \\
 M\text{-оболочка} & 2 + 6 + 10 = 18 = 2 \cdot 3^2 \\
 N\text{-оболочка} & 2 + 6 + 10 + 14 = 32 = 2 \cdot 4^2
 \end{array}$$

Это ридберговские периодические числа, которые в § 1 настоящей главы были названы «кабалистическими». Как мы видим, они являются непосредственным следствием принципа Паули (также несколько кабалистического).

Отметим, что последнюю схему незадолго до Паули рассчитал Стонер <sup>1)</sup> из закономерностей рентгеновских спектров. В противоположность Бору, который рентгеновские серии в виде опыта разбил на следующие подгруппы

$$8 = 4 + 4, \quad 18 = 6 + 6 + 6, \quad 32 = 8 + 8 + 8 + 8,$$

Стонер выявил следующую схему разбиения, подобную нашей:

$$8 = 2 + 6, \quad 18 = 2 + 6 + 10, \quad 32 = 2 + 6 + 10 + 14.$$

Мы применяли здесь принцип Паули только к отдельному атому. Следует, однако, указать на его универсальный характер; он законен также для совокупности электронов, объединённых в любой молекуле, и даже для намного более необъятной системы электронов проводимости, принадлежащих любому проводящему металлу. При этом возникает вопрос, кото-

<sup>1)</sup> E. C. Stoner, Phil. Mag. 48, 719 (1924).

рый появляется и при рассмотрении атома, но стоит теперь более остро: как понимать, что электроны избегают какой-либо ошибки в занятии квантовых мест по принципу Паули. С корпускулярной точки зрения на этот вопрос невозможно ясно ответить. Хотя с точки зрения волновой механики этот парадокс, правда, смягчается, однако никаким путём полностью от него не освободишься.

### § 5. ПОСТРОЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Теперь мы хотим генетически описать построение элементов от водорода до урана. Действительной периодической системе химиков мы противопоставляем, таким образом, идеальную систему, образуемую путём последовательного прибавления одного, двух, трех, . . . электронов к ядру с большим зарядом (скажем,  $Z = 100$ ). В то время как в действительной системе нейтральных атомов заряд ядра растёт одновременно и соответственно увеличению числа электронов, мы принимаем в идеальной системе заряд ядра постоянным и допускаем возрастание только числа электронов. Действительная система сопоставляет периферические свойства атома; это интересует химиков и спектроскопистов в видимой области спектра. Идеальная система описывает внутреннюю область атома и представляет интерес для спектроскопистов в рентгеновской области. Идеальная система проще действительной. Благодаря выбранной большой величине заряда ядра исключаются все вопросы стабильности, играющие роль в действительной системе. В идеальной системе электроны образуют оболочки и подгруппы в правильной последовательности; энергию связи можно прямо заимствовать из данных по рентгеновским спектрам (см. гл. IV, § 6). Эти спектры дают также эмпирическое доказательство наличия в основном закономерной последовательности расположения оболочек и подгрупп:

$K, L_I, L_{II} + L_{III}, M_I, M_{II} + M_{III}, M_{IV} + M_V, N_I, N_{II} + N_{III}$  и т. д.

Прежде чем описывать встречающиеся в действительной системе отклонения от такой идеально правильной последовательности, сделаем замечания исторического характера. В первую очередь следует назвать Ридберга, который сумел в основном правильно предсказать на основе ещё недостаточно полного материала арифметическую взаимозависимость между системами. Начало генетического понимания было положено работами Коссея<sup>1)</sup>. В этих работах было особенно обращено внимание на положение благородных газов как «межевых камней» в периодической системе. Одновременно, но независимо от Коссея Г. Льюис ввёл представление восьмичленных оболочек в геометрической форме кубов. Незаполненные оболочки впервые рассматривал Ладенбург<sup>2)</sup> как промежуточные и поставил их в связь с парамагнетизмом соответствующих ионов. Все эти представления были систематизированы и спектроскопически углублены в боровской теории периодической системы в 1921 г.<sup>3)</sup> В особенности Бор разработал представления о последовательном добавлении электронов, их энергии связи и перестановке между действительной и идеальной системами. Стонер<sup>4)</sup> внёс уточнения в боровскую систематику. Венцом теории был принцип Паули,

<sup>1)</sup> См. литературную ссылку на стр. 136.

<sup>2)</sup> E. L a d e n b u r g, Naturwiss, H. 1 (1920).

<sup>3)</sup> В предварительной форме изложены в докладе в октябре 1921 г. в Копенгагене (Saml. Vieweg, Braunschweig, 1922). Дальнейшее развитие дано в Ann. d. Phys. 71, 228 (1923).

<sup>4)</sup> Литературную ссылку см. на стр. 140.

который устанавливал замкнутые оболочки, исходя из квантовых чисел, в противоположность Бору, который надеялся эту проблему решить соответственным классическим путём.

Привлекательные фигуры распределения орбит, которыми Бор иллюстрировал теорию периодической системы, мы здесь развенчаем. Представления орбит хотя и сохраняют с точки зрения современной волновой механики определённое истолкование, однако постольку, поскольку они являются представителями квантовых чисел. Всё же они не всегда подходят для такого толкования; например, в симметричном расположении орбит в виде звёзд или тетраэдров этого представления не придерживаются.

В предыдущей главе атом водорода описан с исчерпывающей полнотой. В основном состоянии электрон описывает вокруг ядра *одноквантовую* орбиту, представленную первыми рисунками 26 и 27. В основном состоянии атома He оба электрона описывают одинаковые между собой одноквантовые орбиты. Все опыты, в особенности касающиеся диамагнетизма атома He, подтверждают это; эти орбиты образуют замкнутую симметричную стабильную конфигурацию, благодаря которой гелий проявляет свои свойства, характерные для благородного газа.

Начиная с He, полностью завершена *K*-оболочка. Она сохраняет своё число электронов 2 и свой замкнутый характер во всех последующих элементах. Принцип Паули, который требует это число заполнения 2 для *K*-оболочки, одновременно гарантирует её замкнутый характер: спин обоих электронов взаимно компенсируется, так как  $m_s = +\frac{1}{2}$  и  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Это подтверждается спектроскопическим характером основного состояния He (*S*-терм гелия; ср. гл. VII, § 1).

С третьего элемента Li ( $Z = 3$ ) начинается *L*-оболочка, так как принцип Паули запрещает для нового добавляемого электрона одноквантовую орбиту. С переходом от одноквантовых к двухквантовым орбитам резко возрастают размеры орбиты (в отношении 1:4, если придерживаться простой схемы водорода). Этим объясняется резкое различие в химическом поведении He и Li. Атом He имеет электроны, крепко «посаженные» на замкнутые орбиты; атом Li имеет внешний валентный электрон, который может относительно далеко удаляться от центра. Атом гелия имеет наивысшую среди всех известных атомов энергию ионизации, а атом Li соответственно своему электроположительному характеру требует ничтожной энергии ионизации.

Точно такие же выводы получаются для всех щелочных металлов. Так как эти атомы расположены в начале каждого периода, где квантовое число  $n$  увеличивается на единицу, их валентный электрон описывает орбиту относительно больших размеров и легко может быть отделён от атома.

Имеются два типа двухквантовых состояний, соответствующих двум подгруппам  $L_I$  и  $L_{II} + L_{III}$ . Подгруппа  $L_I$  в идеальной системе в последовательности построения появляется первой. Это же имеет место также и в действительном атоме Li, что подтверждается спектроскопически. Так называемая главная серия спектра Li появляется в поглощении в возбуждённых парах лития. Начальное состояние атома Li при таком абсорбционном переходе является, следовательно, естественным основным состоянием атома Li. В гл. VII, § 1 мы будем это состояние спектроскопически характеризовать как «*S*-терм». При этом, исходя из общей систематики серий, мы можем считать, что этому состоянию следует приписать азимутальное квантовое число  $l = 0$ . Возможно также строгое спектроскопическое доказательство, что валентный электрон атома Li принадлежит подгруппе  $L_I$ , характеризуемой квантовым числом  $l = 0$ .

Перейдём теперь ко второму элементу второго периода, т. е. к бериллию ( $Z = 4$ ). Атом Be, как и атомы Mg, Ca, ..., является двухвалентным. Он имеет два валентных электрона. Мы помещаем новый добавляемый электрон также на  $L_1$ -субоболочку. Принцип Паули при этом обеспечивает, что такая субоболочка атома Be становится замкнутой и не имеет спинового момента.

У третьего элемента второго периода бора ( $Z = 5$ ) начинается вторая субоболочка  $L_{II} + L_{III}$ . Три внешних (валентных) электрона атома бора не являются, таким образом, одинакового рода: два принадлежат числу  $l = 0$  ( $L_1$ -субоболочка), а один — числу  $l = 1$ . Странным образом мы должны рассматривать валентные связи углерода ( $Z = 6$ ) как попарно неодинаковые в противоположность химическому факту — тетраэдрическим связям углерода. Два электрона принадлежат  $L_1$ -субоболочке и крепко связаны, два других связаны слабее и принадлежат субоболочке  $L_{II} + L_{III}$ .

По мере перехода к концу периода мы встречаемся с элементами всё более и более электроотрицательного характера. Смысл электроотрицательной валентности станет ясным, если мы будем рассматривать элементы в обратном порядке, начиная с неона ( $Z = 10$ ). Здесь, кроме двух электронов  $K$ -оболочки, имеется ещё  $2 + 6$  электронов замкнутой  $L$ -оболочки. Мы должны себе представить, что предшествующие неону элементы F, O, N стремятся образовать законченную неоновую оболочку, для чего атом F принимает один электрон, атом O — два электрона, атом N — три.

Перейдём теперь к третьему периоду системы элементов и начнём рассмотрение с Na ( $Z = 11$ ). Здесь появляется *трёхквантовая орбита*, которая закладывает начало построения *M-оболочки*. То, что валентный электрон описывается орбитой типа  $l = 0$ , мы заключаем из спектроскопического анализа (из  $S$ -терма спектра Na) точно так же, как и в случае атома Li. У атома Na имеется, в частности, хорошо известная  $D$ -линия (первый член его главной серии), которая свидетельствует в пользу указанного заключения. Построение *M-оболочки* тоже начинается с образования подгруппы  $M_1$ , что также следует ожидать из закономерностей идеальной системы. Эта подгруппа приобретает замкнутый характер в следующем элементе (Mg,  $Z = 12$ ). Здесь имеется, как и у Be, два валентных электрона, спины которых взаимно компенсируются.

У Al ( $Z = 13$ ) точно так же, как и у Be, наблюдается особенность. Последний, тринадцатый, электрон не имеет себе места в подгруппе  $M_1$  и входит в подгруппу  $M_{II} + M_{III}$ . У Si ( $Z = 14$ ), как и у C (несмотря на химическую одинаковость его валентных связей), два электрона входят в подгруппу  $M_{II} + M_{III}$ , а два других крепко связаны в подгруппе  $M_1$ . На Ar ( $Z = 18$ ) заканчивается третий период. Восьмичленная оболочка, образованная из  $2 + 6$  электронов с главным квантовым числом  $n = 3$ , закончена, причём так, что предшествующие элементы электроотрицательного характера становятся энергетически устойчивыми, если им путём захвата электронов удаётся дополнить оболочки до симметрии аргона.

Конфигурация из  $2 + 6$  электронов в атоме аргона представляет собой *предварительное заполнение M-оболочки, а не окончательное её построение*.

Качественное подобие периферийной конфигурации Ne и Ar повторится у последующих атомов благородных газов (Kr, Xe, Em).

Все полученные до сих пор результаты сведены в табл. 7; она показывает порядок *построения оболочек элементов в основном состоянии* от H до Ar.

С точки зрения идеальной системы следовало бы ожидать, что последующий добавленный электрон продолжит построение *M-оболочки*, именно

положит начало образованию подгруппы  $M_{IV} + M_V$ . Однако твердо установлено, что в действительности этого не происходит. Калий ( $Z=19$ )—

Таблица 7

| Обозначение<br>оболочки<br>Тип орбиты | K     |       | M     |       |   |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|
|                                       | $1_0$ | $2_0$ | $3_0$ | $3_1$ |   |
| 1 H . . . . .                         | 1     |       |       |       |   |
| 2 He . . . . .                        | 2     |       |       |       |   |
| 3 Li . . . . .                        | 2     | 1     |       |       |   |
| 4 Be . . . . .                        | 2     | 2     |       |       |   |
| 5 B . . . . .                         | 2     | 2     | 1     |       |   |
| 6 C . . . . .                         | 2     | 2     | 2     |       |   |
| 7 N . . . . .                         | 2     | 2     | 3     |       |   |
| 8 O . . . . .                         | 2     | 2     | 4     |       |   |
| 9 F . . . . .                         | 2     | 2     | 5     |       |   |
| 10 Ne . . . . .                       | 2     | 2     | 6     |       |   |
| 11 Na . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 1     |   |
| 12 Mg . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 2     |   |
| 13 Al . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 2     | 1 |
| 14 Si . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 2     | 2 |
| 15 P . . . . .                        | 2     | 2     | 6     | 2     | 3 |
| 16 S . . . . .                        | 2     | 2     | 6     | 2     | 4 |
| 17 Cl . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 2     | 5 |
| 18 Ar . . . . .                       | 2     | 2     | 6     | 2     | 6 |

одновалентный элемент с явно выраженной тенденцией к отдаче своего электрона. Его конфигурация аналогична конфигурациям Li и Na. Следовательно, с K нужно начать новую оболочку ( $N$ -оболочку), помещая его валентный электрон на четырёхквантовую орбиту. То, что при этом орбита будет типа орбиты  $l=0$ , так что образуется  $N_1$ -подгруппа, можно доказать спектроскопически.

После K следует Ca ( $Z=20$ ). Здесь имеются два одинаковых валентных электрона с одинаковым типом орбит. На Ca  $N_1$ -субоболочка заканчивается. Её пре-

ждевременное появление означает первое отклонение поведения действительной системы от идеальной. Для объяснения этого отклонения мы можем, следуя Бору, только сказать, что появление  $N_1$ -электронов (тип<sup>1</sup>) орбиты  $4_0$ ) приводит к более стабильной конфигурации, чем появление  $M_{IV} + M_V$ -электронов (тип орбиты  $3_2$ ). Конечно, это не является настоящим теоретическим обоснованием, а только пересказом в другой формулировке эмпирического факта. Однако то, что между действительной и идеальной системой расхождение имеется именно в этом месте, точно указывает спектроскопический анализ.

Рассмотрим электронную конфигурацию из 19 электронов. Примером этого может служить нейтральный атом K ( $Z=19$ ). Другим примером является ионизованный атом  $Ca^+$ , который получается из нормального атома, содержащего 20 электронов, при потере одного электрона. Спектроскопические сведения мы получим, изучая в случае K его дуговой спектр, а в случае иона  $Ca^+$ —искровой спектр атома Ca («первый искровой спектр»). В обоих случаях оказывается, что основным состоянием является  $S$ -терм, характеризуемый квантовым числом  $l=0$ . Отсюда можно заключить, что рассматриваемый электрон (валентный электрон атома K и соответственно один из двух валентных электронов атома Ca, который сохранился в ионе  $Ca^+$ ) принадлежит  $N_1$ -субоболочке. В качестве третьего примера может служить ион  $Sc^{++}$  (двукратно ионизованный скандий), в качестве четвертого—ион  $Ti^{+++}$  (трёхкратно ионизованный титан). В этих случаях изучают<sup>2</sup>) «второй» и соответственно «третий» искровые спектры; оказывается,

<sup>1</sup>) Здесь и далее мы используем введённый на стр. 108 термин « $n_l$ -орбиты».

<sup>2</sup>) Впервые указано Гиббсом и Уайтом [R. C. Gibbs, H. E. White, Proc. Nat. Ac. Wash. 12, 598 (1926)].

что здесь основному состоянию отвечает  $l=2$  ( $D$ -терм, а не  $S$ -терм). Однако субоболочка  $M_{IV} + M_V$  соответствует квантовому числу  $l=2$ . Отсюда следует заключить, что девятнадцатый электрон у  $Sc^{++}$ ,  $Ti^{++}$ , ... входит в бывшую до этого свободной субоболочку  $M_{IV} + M_V$  (тип орбиты  $3_2$ ), в то время как для  $K$  и  $Ca^+$  предпочтительна  $N_1$ -субоболочка. Итак, уже достаточно увеличить заряд ядра с 19 ( $K$ ) до 21 ( $Sc$ ), чтобы прекратить нарушение порядка идеальной системы и избежать преждевременного появления  $N_1$ -субоболочки. Между прочим Бор ещё в 1921 г., когда указанные выше спектроскопические данные относительно  $Sc^{++}$  и  $Ti^{+++}$  не были ещё получены, сделал такое же заключение при помощи экстраполяции результатов анализа спектров  $K$  и  $Ca^+$ .

Мы видим, таким образом, что появление  $N_1$ -субоболочки у  $K$  и  $Ca$  является лишь несущественной аномалией. У  $Sc$ , имеющего более высокий заряд ядра (21), уже девятнадцатый электрон связан в субоболочке  $M_{IV} + M_V$  (тип орбиты  $3_2$ ). Два остальных электрона, т. е. двадцатый и двадцать первый, наращиваются, тогда как модифицированная  $M$ -оболочка отличается от оболочки аргона и лежит частично снаружи  $N$ -оболочки.

Со  $Sc$  начинается интересная во многих отношениях группа элементов, которая заканчивается триадой железа  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ . Здесь происходит заминка в планомерном увеличении (от элемента к элементу) валентности. Далее характерным для этой группы являются парамагнитные свойства не только у нейтральных атомов, но и у их ионов; в частности, известны такие двухвалентные (для железа ферроионы  $Fe^{++}$ ) и трёхвалентные ионы (для железа ферроионы  $Fe^{+++}$ ; аналогичное имеет место и для всех остальных элементов этой группы). Магнетизм ионов указывает, что взаимное расположение электронов не приводит к их магнитной нейтрализации, а приводит к появлению результирующего магнитного момента. Без дальнейших пояснений это можно понять так, что у всех этих ионов субоболочка  $M_{IV} + M_V$  не закончена, а находится в достройке. В конце триады железа у  $Ni$  таким путём в  $M$ -оболочке оказывается на восемь электронов больше, чем у  $Ag$ , если считать, что оба электрона у  $Ca$  и  $Sc$ , находящиеся в  $N$ -оболочке, остаются на ней. Это подтверждается для  $Ni$  из изучения спектров. Однако для следующего после  $Ni$  элемента  $Cu$  это уже не имеет места. У меди благодаря её одновалентности и сходства с щелочными металлами в противоположность предыдущей группе последний (двадцать девятый) электрон находится в  $N$ -оболочке. Здесь, следовательно, также два электрона, которые у  $Ca$  и  $Sc$  были валентными, переходят в  $M$ -оболочку. Таким образом,  $M$ -оболочка у  $Cu$  содержит не 16, а  $16 + 2 = 18$  электронов. Это число 18 является третьим в ряду периодических чисел 2, 8, 18, 32, ... (см. стр. 140). Таким образом, оболочка  $M$  впервые полностью заполняется у иона  $Cu^+$ .

Восемнадцатиелектронная оболочка иона  $Cu^+$  представляет собой в некотором смысле аналог восьмиелектронной оболочки благородных газов; как и последние, она является законченной и стабильной. В следующем после  $Cu$  элементе таким образом происходит застройка следующей за восемнадцатиелектронной оболочки. Имеется, однако, различие, заключающееся в том, что элементы, предшествующие меди, не являются электроотрицательными, т. е. не стремятся образовать восемнадцатиелектронную оболочку. К конфигурации  $Cu^+$  (и аналогично к  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ) будут стремиться только с одной стороны, со стороны атомов с более высокими порядковыми номерами, а не с двух сторон, как в случае благородных газов.

Перейдем теперь к остатку четвертого периода, который имеет во внешней части заполненную  $M$ -оболочку и приводит к предварительному

заполнению  $N$ -оболочки. Прежде всего за  $Cu$  следует  $Zn$  с двумя  $N_I$ -электронами, так что  $N_I$ -оболочка оказывается заполненной. С  $Ga$  начинается построение субоболочки  $N_{II} + N_{III}$ ; здесь имеется один электрон с  $l = 1$  (орбита  $4_1$ ); у  $Ge$  имеется два таких электрона и т. д. Затем следуют электроотрицательные элементы  $As$ ,  $Se$ ,  $Br$  с тремя, четырьмя и пятью электронами одинакового типа, стремящиеся «облагородиться» до  $Kr$ ; в конце находится сам  $Kr$  с нормальной восьмизлектронной оболочкой (два электрона типа  $4_0$  и шесть — типа  $4_1$ ).

Результаты по четвёртому периоду сведены вместе в табл. 8.

Таблица 8

| Обозначение<br>оболочки<br>Тип орбиты | $K$   | $L_I$ | $L_{II} + L_{III}$ | $M_I$ | $M_{II} + M_{III}$ | $M_{IV} + M_V$ | $N_I$ | $N_{II} + N_{III}$ |
|---------------------------------------|-------|-------|--------------------|-------|--------------------|----------------|-------|--------------------|
|                                       | $1_0$ | $2_0$ | $2_1$              | $3_0$ | $3_1$              | $3_2$          | $4_0$ | $4_1$              |
| 19 K . . . . .                        | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  |                | 1     |                    |
| 20 Ca . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  |                | 2     |                    |
| 21 Sc . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 1              | 2     |                    |
| 22 Ti . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 2              | 2     |                    |
| 23 V . . . . .                        | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 3              | 2     |                    |
| 24 Cr . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 5              | 1     |                    |
| 25 Mn . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 5              | 2     |                    |
| 26 Fe . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 6              | 2     |                    |
| 27 Co . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 7              | 2     |                    |
| 28 Ni . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 8              | 2     |                    |
| 29 Cu . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 1     |                    |
| 30 Zn . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     |                    |
| 31 Ga . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 1                  |
| 32 Ge . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 2                  |
| 33 As . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 3                  |
| 34 Se . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 4                  |
| 35 Br . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 5                  |
| 36 Kr . . . . .                       | 2     | 2     | 6                  | 2     | 6                  | 10             | 2     | 6                  |

У  $Cr$  число электронов в основном состоянии в субоболочке  $M_{IV} + M_V$  скачком возрастает с трёх до пяти (без всякой закономерности). Ожидаемая здесь конфигурация из четырёх электронов типа  $3_2$  и двух электронов типа  $4_0$  намного нестабильнее, чем указанная (из пяти электронов типа  $3_2$  и одного типа  $4_0$ ).

Пятый период, построение которого аналогично в некотором отношении построению четвёртого периода, начинается с щелочного металла  $Rb$  и заканчивается благородным газом  $Xe$ . Прежде всего вокруг незаполненной  $N$ -оболочки начинает образовываться пятиквантовая  $O$ -оболочка, содержащая у  $Rb$  один и у  $Sr$  два валентных электрона типа  $5_0$ . Таким образом, снова имеется отклонение от правильной последовательности идеальной системы, по которой прежде всего следовало бы продолжить достройку  $N$ -оболочки. Однако уже у  $Y$  аналогично тому, что имеет место у  $Sc$ , начинается пополнение  $N$ -оболочки. Тридцать седьмой электрон ведёт себя так же, как и девятнадцатый, у  $Sc$  электрон стабильнее расположен в  $N$ -оболочке, чем в  $O$ -оболочке. В противоположность этому тридцать восьмой и тридцать девятый электроны у  $Y$  находятся в  $O$ -оболочке. В последующих элементах, вплоть до триады палладия,  $N$ -оболочка последовательно заполняется, однако не до своего окончательного завершающего числа заполнения, равного  $2 \cdot 2^4 = 32$ , а лишь до промежуточной ступени законченности, соответствующей числу  $2 \cdot 2^3 = 18$ . Эта ступень в рассматриваемом периоде



достигается уже у Pd, именно, спектр учит, что конфигурация Pd в нормальном состоянии соответствует десяти электронам типа  $4d$  (ср. вместе с тем с расположением у гомолога Ni!). Такое же расположение имеет  $Ag^+$  (аналог  $Cu^+$  из четвертого периода). Вслед за этим все последующие электроны будут участвовать в застройке  $O$ -оболочки, которая у Xe будет иметь первую ступень законченности как восьмизлектронная оболочка. Приведение особой таблицы является излишним, так как предшествующая (приведенная выше) таблица в целом и общем имеет очень схожие черты.

Перейдем теперь к шестому большому периоду из 32 элементов, который приводит к полной законченности  $N$ -оболочки и ко второй ступени законченности  $O$ -оболочки; в то же время здесь закладывается начало построения  $P$ -оболочки. Рассмотрим табл. 9. У Cs имеется один электрон типа  $6s$ , у Ba — два; здесь прежде всего имеет место предварительное заполнение  $P_1$ -субоболочки и откладывается дальнейшее построение  $O$ -оболочки. Таким образом, здесь опять происходит отклонение от идеальной правильной последовательности. У следующего элемента (La,  $Z = 57$ ) помещается, как и у Sc и Y, один электрон (здесь типа  $5d$ ) в до сих пор ещё пустой субоболочке  $O_{IV} + O_V$ . Мы могли бы предполагать, что теперь заполнение этой промежуточной оболочки продолжится вплоть до следующей ступени законченности. Однако в действительности этот процесс отсрочивается до триады платины, а со следующего после La элемента (Ce) начинается окончательное заполнение  $N$ -оболочки. С Ce переходим мы в *группу редких земель*. Постоянство валентности этой группы свидетельствует о том, что здесь дальнейшая застройка атомов происходит не на периферии, а в слоях, лежащих глубоко внутри. Этот глубокий слой, являющийся субоболочкой  $N_{VI} + N_{VII}$ , во всей группе редких земель находится в переходной стадии достройки и в магнитном отношении не сбалансирован. Поэтому эта группа проявляет сильный парамагнетизм.

Число элементов группы редких земель можно теперь определить теоретически. Согласно принципу Паули это число равно  $2(2l + 1)$  при  $l = 3$ , следовательно, получаем, что это число равно 14. Отсчитывая это число элементов, начиная с Ce ( $Z = 58$ ) как первого элемента группы, мы получим, что последним элементом будет Lu ( $Z = 71$ ). Следовательно, согласно нашим расчётам, элемент с  $Z = 72$  уже не должен принадлежать к группе редких земель.

Эти выводы Бора послужили для Костера и Хевеши основой при открытии<sup>1)</sup> элемента с  $Z = 72$ , который они назвали гафнием (Hf). Раз заполнение  $N$ -оболочки завершается с элементом  $Z = 71$ , то элемент  $Z = 72$  должен иметь свойства, аналогичные Zr ( $Z = 40$ ) и Ti ( $Z = 22$ ). Он должен находиться в четвертом столбце периодической системы, причём именно в том месте, где он у нас указан в табл. 4. Ожидалось, что в природе он встречается совместно с Zr и, возможно, Ti. Действительно, подвергая минералы, содержащие цирконий, различным исследованиям, Костер и Хевеши сумели рентгеновскими методами обнаружить новый элемент.

С Hf начинается дальнейшая застройка  $O$ -оболочки. У Au восьмизлектронная  $O$ -оболочка оказывается полностью заполненной, и, кроме того, имеется ещё один внешний валентный электрон. Таким образом,  $Au^+$  является теперь представителем  $O$ -оболочки. Дальнейшее развитие системы происходит на периферии подобно тому, как это имеет место за  $Cu^+$  и  $Ag^+$ , и приводит у Em к восьмичленной  $P$ -оболочке.

<sup>1)</sup> Притязание Урбана на открытие и наименование этого элемента кажутся совершенно необоснованными.

Таблица 9

| Обозначение<br>оболочки<br>Тип орбиты | $N_1$          | $N_{II} + N_{III}$ | $N_{IV} + N_V$ | $N_{VI} + N_{VII}$ | $O_1$          | $O_{II} + O_{III}$ | $O_{IV} + O_V$ | $O_{VI} + O_{VII}$ | $P_1$          | $P_{II} + P_{III}$ |
|---------------------------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
|                                       | 4 <sub>0</sub> | 4 <sub>1</sub>     | 4 <sub>2</sub> | 4 <sub>3</sub>     | 5 <sub>0</sub> | 5 <sub>1</sub>     | 5 <sub>2</sub> | 5 <sub>3</sub>     | 6 <sub>0</sub> | 6 <sub>1</sub>     |
| 55 Cs                                 | 2              | 6                  | 10             |                    | 2              | 6                  |                |                    | 1              |                    |
| 56 Ba                                 | 2              | 6                  | 10             |                    | 2              | 6                  |                |                    | 2              |                    |
| 57 La                                 | 2              | 6                  | 10             | 1                  | 2              | 6                  | 1              |                    | 2              |                    |
| 58 Ce                                 | 2              | 6                  | 10             | 2                  | 2              | 6                  | 1              |                    | 2              |                    |
| 59 Pr                                 | 2              | 6                  | 10             | 3                  | 2              | 6                  | 1              |                    | 2              |                    |
| 60 Nd                                 | 2              | 6                  | 10             |                    | 2              | 6                  |                |                    | 2              |                    |
| —                                     | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  |
| 71 Lu                                 | 2              | 6                  | 10             | 14                 | 2              | 6                  | 1              |                    | 2              |                    |
| 72 Hf                                 | 2              | 6                  | 10             | 14                 | 2              | 6                  | 2              |                    | 2              |                    |
| 73 Ta                                 | 2              | 6                  | 10             | 14                 | 2              | 6                  | 3              |                    | 2              |                    |
| 74 W                                  | 2              | 6                  | 10             | 14                 | 2              | 6                  | 4              |                    | 2              |                    |
| —                                     | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  | —              | —                  |
| 78 Pt                                 | 2              | 6                  | 10             | 14                 | 2              | 6                  | 8              |                    | 2              |                    |

Таблица 10

| Обозначение<br>оболочки<br>Тип орбиты | $O_1$          | $O_{II} + O_{III}$ | $O_{IV} + O_V$ | $O_{VI} + O_{VII}$ | $O_{VIII} + O_{IX}$ | $P_1$          | $P_{II} + P_{III}$ | $P_{IV} + P_V$ | $Q_1$          | $Q_{II} + Q_{III} \dots$ |
|---------------------------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------------|
|                                       | 5 <sub>0</sub> | 5 <sub>1</sub>     | 5 <sub>2</sub> | 5 <sub>3</sub>     | 5 <sub>4</sub>      | 6 <sub>0</sub> | 6 <sub>1</sub>     | 6 <sub>2</sub> | 7 <sub>0</sub> | 7 <sub>1</sub>           |
| 79 Au                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 1              |                    |                |                |                          |
| 80 Hg                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              |                    |                |                |                          |
| 81 Tl                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 1                  |                |                |                          |
| 82 Pb                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 2                  |                |                |                          |
| 83 Bi                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 3                  |                |                |                          |
| —                                     | —              | —                  | —              | —                  | —                   | —              | —                  | —              | —              | —                        |
| 86 Em                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  |                | 1              |                          |
| 87*                                   | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  |                | 2              |                          |
| 88 Ra                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  |                | 2              |                          |
| 89 Ac                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  | 1              | 2              |                          |
| 90 Th                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  | 2              | 2              |                          |
| 91 Pa                                 | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  | 3              | 2              |                          |
| 92 U                                  | 2              | 6                  | 10             |                    |                     | 2              | 6                  | 4              | 2              |                          |

Наконец, в неполном седьмом, последнем периоде начинаются постройка Q-оболочки и заполнение субоболочки  $P_{IV} + P_V$ , однако эти заполнения не доводятся даже до промежуточной законченности (см. табл. 10).

Таким образом, в целом имеется постоянное и последовательное повторение химических свойств, что на примере гафния имеет особо яркое подтверждение. Окончательные доводы для таких выводов были получены позже из спектроскопических исследований.

## § 6. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Ядерная физика существует с тех пор, как Резерфорду<sup>1)</sup> в 1919 г. удалось искусственно расщепить ядра легчайших элементов, в первую очередь азота. При этом стало впервые возможным доказать, что ядро водорода является элементарным «кирпичом» в «ядерной постройке» и стали доступны последующие измерения.

Работы Резерфорда по  $\alpha$ -излучению из RaC дали следующие результаты: скорость  $\alpha$ -частиц составляет  $2 \cdot 10^9$  см/сек, а длина их свободного пробега равна 7 см, т. е. при их движении в воздухе при атмосферном давлении они достигают сцинтиллирующего экрана (ZnS-экран) лишь при нахождении последнего на расстоянии, меньшем 7 см. Такие  $\alpha$ -лучи представляли собой по тому времени огромную концентрацию энергии, которой можно было распоряжаться. При встрече с молекулой водорода или с водородосодержащим веществом  $\alpha$ -лучи выбивали ядра Н, превращая их в быстролетающий поток «Н-лучей». Длина свободного пробега этих вторичных «Н-лучей» соответствует их малой массе; длина свободного пробега у них больше, чем у первичных  $\alpha$ -частиц, а именно равна в воздухе 28 см. Благодаря этому обстоятельству вторичные лучи можно с полной уверенностью отличить от первичных с помощью светящегося экрана. Природа этих лучей была позже точно выяснена Стеттером<sup>2)</sup> путём одновременного приложения электрического и магнитного полей (определение  $e/m_H$  с точностью до 1%).

Однако не только в водородосодержащих газах можно обнаружить Н-лучи, но также и в воздухе, свободном от водяных паров. В чистом азоте появляется значительно больше сцинтилляций, чем в азотно-кислородной смеси. Отсюда можно сделать заключение, что Н-лучи возникают из ядер азота. Таким образом, впервые удалось добиться искусственного превращения атома; мечта алхимиков стала выполнимой.

Первоначально существовала полная неосведомлённость о том, что получается из атома N при его разрушении. Затем склонялись к мнению, что происходит переход в атом С благодаря отщеплению двух протонов. В настоящее время известно из фотографий Блэкетта<sup>3)</sup> в камере Вильсона, что  $\alpha$ -частица внедряется в ядро азота, а затем происходит испускание Н-луча:



Таким образом, происходит не распад вещества путём его разрушения, а синтез путём внедрения!

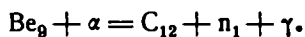
Следующий шаг на пути создания ядерной физики заключался в открытии нейтронов. Это было осуществлено в опытах Боте в январе 1930 г. при бомбардировке  $\alpha$ -лучами атома Ве. Тогда были получены указания, что,

<sup>1)</sup> Rutherford, Phil. Mag. 37, 537, 562, 571, 581 (1919); Rutherford, Chadwick, Phil. Mag. 42, 89 (1921); 44, 417 (1922).

<sup>2)</sup> G. Stetter, Zs. f. Phys. 34, 158 (1925).

<sup>3)</sup> P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. 107, 349 (1925).

кроме в первую очередь наблюдаемых  $\gamma$ -лучей, существуют ещё лучи, не производящие ионизирующего действия, так что в камере Вильсона они не оставляют видимого следа. Как показали исследования супругов Кюри-Жолио, в парафине эти частицы могут порождать протоны. В 1932 г. Чедвик выяснил действие этих незаряженных частиц на окружающие их протоны вещества. Он назвал эти частицы *нейтронами*. Обозначают эту частицу через  $n$  или  $n_1$ , если указывать её атомный вес. В этих обозначениях ядерный процесс Боте запишется в следующем виде:



Проверим, выполняются ли в этом уравнении законы сохранения заряда ( $Z$ ) и атомного веса вещества ( $A$ ).

$$\text{Для } Z: 4 + 2 = 6 + 0 + 0;$$

$$\text{для } A: 9 + 4 = 12 + 1 + 0.$$

Во втором уравнении приписанная нейтрону масса 1, естественно, не совсем точная; аналогично это имеет место у протона или атома H (протон + электрон), которым тоже приписывают единичную массу. Точные значения несколько больше, а именно (может быть, нижезаписанные значения приведены с несколько завышенной точностью):

$$m_{\text{H-атом}} = 1,00813, \quad m_n = 1,00895; \quad (1)$$

в обоих случаях принято, что масса O равна 16,000. Нейтрон, как и электрон и протон, обладает спином, причём таким же, как и указанные частицы. Далее, нейтрон, как и электрон и протон, имеет магнитный момент, что для незаряженной частицы является весьма примечательным и казалось бы приводит к пересмотру амперовской трактовки магнетизма как явления, связанного с движущимися зарядами. Однако по сравнению с магнитным моментом электрона, даваемым формулой (13) § 8 гл. II:

$$\mu_1 = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}, \quad (2)$$

магнитный момент нейтрона и протона намного меньше, а именно порядка величины «ядерного момента»:

$$\mu_{\text{ядро}} = \frac{e}{m_{\text{H}}} \frac{h}{4\pi}. \quad (3)$$

По указанным на стр. 115 известным методам получается:

$$\mu_p = 2,785\mu_{\text{ядро}}, \quad \mu_n = -1,935\mu_{\text{ядро}}$$

(индексом  $p$  мы обозначаем протон). Магнитные моменты всех остальных ядер имеют тот же порядок величины  $\mu_{\text{ядро}}$ .

Сразу же после открытия нейтронов, а именно уже в 1932 г. Гейзенберг<sup>1)</sup> высказал смелое предположение, что ядра состоят из протонов и нейтронов. В связи с прежним, казалось само собой разумеющимся, представлением, что ядро построено из протонов и электронов, накопилось слишком много трудностей. Например по этому представлению ядро азота ( $A=14$ ,  $Z=7$ ) должно было бы состоять из 14 протонов и семи электронов. Магнитный момент этих семи электронов можно только попарно скомпенсировать, так что остался бы магнитный момент седьмого электрона, что противоречит факту наличия у всех ядер магнитного момента, по по-

<sup>1)</sup> Аналогичная гипотеза была выдвинута Д. Д. Иваненко в 1932 г. (Прим. ред.)

рядку величины равного  $\mu_{\text{ядро}}$ . Согласно же представлению Гейзенберга азот должен состоять из семи протонов ( $Z = 7$ ) и семи нейтронов ( $N = 7$ ). В таком случае не только у азота, но и вообще у всех ядер получается магнитный момент порядка величины  $\mu_{\text{ядро}}$ . Точно так же и правило (не имеющее исключений), что спины всех ядер с чётным  $A$  — чётные, а с нечётным  $A$  — нечётные, непосредственно получается при принятии гипотезы Гейзенберга.

Таким образом, мы постулируем в согласии с примечанием 1 на стр. 61, что ядро с порядковым числом  $Z$  и атомным весом  $A$  построено из

$$Z \text{ протонов и } N = A - Z \text{ нейтронов.}$$

Для обоих наиболее простых «составных» ядер, т. е. для дейтрона  $D$  и  $\alpha$ -частицы, отсюда получается

$$\begin{array}{lll} D: & Z = 1, & N = 1, & A = 2, \\ \alpha: & Z = 2, & N = 2, & A = 4. \end{array}$$

Здесь тотчас же возникает вопрос: как могут находиться в ядре вместе  $Z$  протонов, несмотря на кулоновское отталкивание? Ответ гласит: потому что между составными частями ядра действует *ядерное поле*, намного более сильное, чем кулоновское поле. Такое ядерное поле служит, так сказать, «цементом» для ядерных составных частей подобно тому, как электрическое поле удерживает вместе составные части атомной оболочки вне ядра. Этим даётесь весьма надёжный путь определения общей энергии поля в любом ядре.

Уже в 1900 г. Лоренц, исходя из выводов об электромагнитной инерции, пришёл к заключению, что масса системы из тесно связанных положительного и отрицательного зарядов должна быть меньше, чем сумма масс этих зарядов, когда они находятся обособленно. Теория относительности углубила и обобщила этот результат. Как мы знаем (см. гл. I, § 7), масса и энергия связаны между собой соотношением  $E = mc^2$ . Таким образом, если какая-либо система теряет энергию (например, путём излучения), то у неё происходит уменьшение массы («дефект массы»). Наоборот, мы можем из дефекта массы  $\Delta m$  сделать заключение о величине потери энергии  $\Delta E$ :

$$\Delta E = c^2 \Delta m. \quad (4)$$

Соответственно этому мы должны принять, что при соединении двух атомов  $H$  и двух нейтронов в атом  $He$  с атомным весом 4,003 выделяется энергия, определяемая по формуле (4). Такое выделение энергии происходит и при химическом атомарном соединении. Если эту энергию измеряют в тепловых единицах, её называют «теплотой образования». Если передача энергии происходит во вне, то образование обозначают как экзотермическое. Эти представления и обозначения следует также перенести на нашу ядерную реакцию. Энергетическая добавка определяется здесь по (3) и (4):

$$\Delta E = c^2 \Delta m = (2 \cdot 1,0081 + 2 \cdot 1,0090 - 4,003) c^2 = 0,031 c^2; \quad (5)$$

полученная здесь величина отнесена к 1 грамм-атому  $He$ .

Прежде всего определим работу, необходимую для расщепления всех ядер  $He$  в грамм-атоме на четыре их составляющие части. Эта затрачиваемая работа так велика, что мы не в состоянии её воспроизвести никакими физическими способами. Для примера сравним её с энергией,

поступающей в распоряжение вылетающих из RaC  $\alpha$ -частиц. Именно, последняя составляет (так как в этом случае  $v = 2 \cdot 10^9 = \frac{2}{30} c$ )

$$\frac{1}{2} m_{\text{He}} v^2 = 2m_{\text{H}} \left(\frac{2}{30}\right)^2 c^2 = \frac{8}{900} c^2 = 0,009 c^2.$$

Таким образом, последняя величина в пять раз меньше, чем величина (5).

Выражая путём деления на механический эквивалент тепла<sup>1)</sup> величину  $\Delta E$  в килокалориях, будем рассматривать её (аналогично рассмотрению атомных соединений в химии) как теплоту образования нашего ядерного соединения:

$$Q = \frac{0,03c^2}{4,19 \cdot 10^{10}} = 6,4 \cdot 10^8 \text{ ккал.} \quad (6)$$

Это — колоссальная величина энергии. Для сравнения уместно упомянуть, что теплота образования обычных химических процессов по порядку величины равна 100 ккал. Таким образом, He-образование (ядро) стабильнее обычных химических соединений в  $6,4 \cdot 10^8 : 10^2$  раз. В то время как у последних связи часто разрушаются под действием теплового движения, наша ядерная связь ни разу не была разрушена даже наиболее быстрыми  $\alpha$ -частицами.

Мы обобщим этот результат на другие ядра, причём, естественно, мы должны иметь дело только с ядрами одного вида атомов, а не со смесью изотопов. В то время как округлённое целочисленное значение атомного веса указывает нам число протонов и нейтронов ( $A = Z + N$ ), входящих в состав рассматриваемого ядра, массовый дефект  $\Delta m$ , вычисляемый по формуле (5), указывает нам энергию связи ядра.

Рассмотрим подробнее один замечательный график Астона<sup>2)</sup>, из которого мы получим и эмпирические обоснования приведённого утверждения, а именно точное значение (на основе масспектров) атомных весов изотопов. Астон принял за основу, как обычно, атомный вес O, равный 16,000, и разделил величину отклонения  $\delta m$  от так определённого целочисленного значения округлённого атомного веса на число частиц, составляющих ядро, т. е. на указанное целочисленное значение A. Полученное значение он назвал «упаковочным множителем на одну частицу».

На рис. 37 показан этот упаковочный множитель (увеличенный в  $10^4$  раз) как функция числа частиц. Как и должно быть, упаковочный множитель для кислорода равен нулю. Для He он равен округлённо  $\frac{4,003-4}{4} \cdot 10^4 = 7,5$ . За кислородом он отрицателен и лишь у Hg и Pb становится положительным. Бросается в глаза раздвоение кривой на две ветви при малом числе протонов; на нижней ветви находятся элементы, атомный вес которых можно представить в форме  $4n$ , а на верхней ветви лежат все остальные элементы. В остальном кривая гладкая и не указывает на какую-либо связь с периодической системой элементов.

Однако такая кривая даёт возможность сделать качественные заключения о единственно нас сейчас интересующем дефекте массы  $\Delta m$ , а отсюда возможно сделать заключение также об энергии связи ядра. Как обобщение формулы (5) имеем:

$$\Delta m = Z \cdot 1,0081 + N \cdot 1,0090 - (Z + N + \delta m), \quad (7)$$

<sup>1)</sup> 1 ккал =  $4,19 \cdot 10^{10}$  эрг.

<sup>2)</sup> Aston, Proc. Roy. Soc 115, 487 (1927).

где выражение справа, заключённое в скобки, есть не что иное, как нецелочисленный вес  $A + \delta m$  (принято, что атомный вес O равен 16). Формулу (7) можно также записать в виде

$$\Delta m + \delta m = (Z \cdot 8,1 + N \cdot 9,0) 10^{-8}, \quad (7a)$$

и поэтому допустимо пересчитать  $\delta m$  на поправку к  $\Delta m$ , так что и астоновская кривая для упаковочного множителя (рис. 37) перерасчитывается в кривую для величины  $\Delta m/(Z + N)$ , т. е. для «энергии связи на одну частицу». Последняя кривая в основном такая же, как и приведённая на фиг. 37, лишь с тем различием, что меняется на обратное положительное

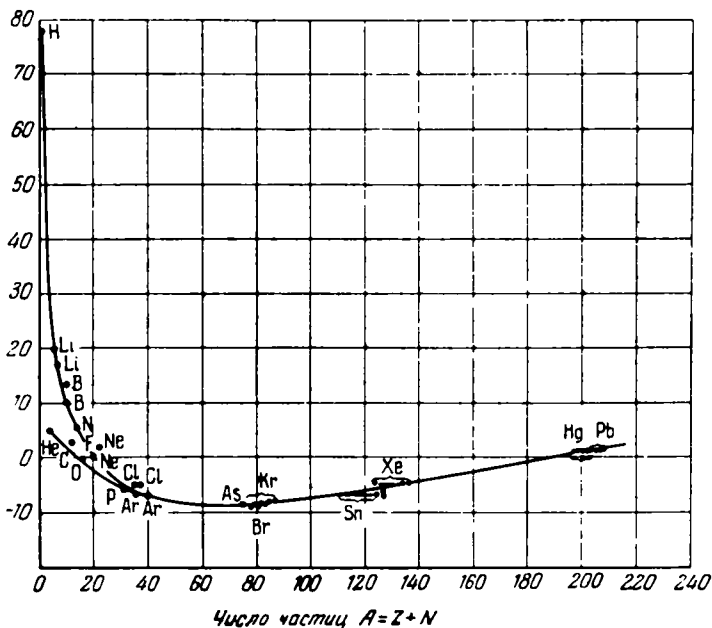


Рис. 37. Эффект упаковки на частицу, отнесённый к  $O = 16,0000$  (согласно Астону).

направление оси ординат и удлиняется ось абсцисс (так, для кислород  $\delta m = 0$ ,  $Z = N = 8$  и поэтому, согласно (7),  $\Delta m = 8 \cdot 17,1 \cdot 10^{-8} > 0$ ).

Отсюда мы видим, что кривая энергии связи на одну частицу для тяжёлых ядер становится почти горизонтальной с незначительным повышением вверх, к рассмотрению чего мы сейчас перейдём; для лёгких ядер ход кривой из-за расщепления на две астоновские ветви более сложен. Таким образом, энергия связи на одну частицу в основном постоянна. Отсюда мы можем сделать допущение, что объём, приходящийся на одну частицу, в основном постоянен. Это следует из опытов по отклонению  $\alpha$ -лучей тяжёлыми ядрами, содержащими различное число составляющих их частиц. Такие опыты показывают, что объём ядра пропорционален некоторой степени числа составляющих его частиц, так что отдельная частица в различных ядрах претендует на одно и то же пространство. Оба эти факта (постоянство энергии связи и постоянство объёма на одну частицу) приводят к капельной модели строения ядра.

Подобно тому как в капле жидкости молекулы равномерно заполняют пространство и действуют друг на друга с одинаковой силой, так и в капле-

ядре вне зависимости от его величины протоны и нейтроны распределены с равномерной плотностью и имеют одинаковую энергию взаимодействия. Как в случае капли жидкости, так и в случае ядерной капли исключение представляют собой только частицы на поверхности капли: они связаны слабее, чем частицы, расположенные внутри капли; благодаря этому к константе связи следует добавить поправочный член противоположного знака. Этот член пропорционален поверхности капли, т. е. пропорционален величине  $(Z+N)^{2/3}$ , поскольку объёму, как мы знаем, соответствует величина  $Z+N$ . Таким образом, поправочный член, отнесённый к одной частице, пропорционален  $(Z+N)^{-1/3}$ . В противоположность случаю капли жидкости, содержащей нейтральные молекулы, отсюда ещё не получается конечный результат, так как необходимо ещё учесть вклад в величину энергии, обусловленный взаимным отталкиванием  $Z$  протонов, расположенных в ядре, причём получаемая величина также входит в общее выражение с обратным знаком. Известна величина потенциальной энергии шара радиуса  $r$  и заряда  $e$ ; она равна:

$$\frac{e^2}{r} \text{ — для равномерно заряженной поверхности,}$$

$$\frac{3}{5} \frac{e^2}{r} \text{ — для равномерно заряженного объёма.}$$

В нашем случае подставим во второй строчке вместо  $e$  величину  $Ze$  ( $e$ —заряд протона) и вместо  $r$  величину  $(N+Z)^{1/3}r_0$ , причём  $r_0$ —постоянная, которую ещё предстоит определить, имеющая размерность длины [объём ядра тогда будет пропорционален  $Z+N$ , как то и должно быть, а именно он равен  $\frac{4\pi}{3}(N+Z)r_0^3$ ]. Таким образом, для кулоновского поправочного члена, отнесённого на одну частицу, входящую в ядро, получаем:

$$\frac{3e^2}{5r_0} \frac{Z^2}{(N+Z)^{1/3}}.$$

Объединим все полученные выше результаты в виде формулы для энергии связи на одну частицу:

$$\frac{E}{N+Z} = -A + B \frac{(N-Z)^2}{(N+Z)^2} + \frac{C}{(N+Z)^{1/3}} + \frac{3}{5} \frac{e^2}{r_0} \frac{Z^2}{(N+Z)^{1/3}}. \quad (8)$$

Среди четырёх членов правой части два последних являются только что объяснёнными поверхностным и кулоновским поправочными членами, а два первых представляют внутреннюю энергию связи. Постоянные  $A, B, C, r_0$  не могут быть вычислены, исходя из модельных соображений, а подбираются так, чтобы изменение величины (8) в зависимости от  $N+Z$  по возможности наилучшим образом совпадало бы с ходом кривой на рис. 37. Это приводит к значениям (ТМЕ):

$$A = 15,74, \quad B = 22, \quad C = 16,5, \quad \frac{3}{5} \frac{e}{r_0} = 0,646 \text{ ТМЕ.}$$

Здесь символ ТМЕ означает, что все четыре постоянные вычислены в тысячных единицах атомного веса, т. е. в  $1/1000$  атомного веса О.

Теперь ещё нам необходимо объяснить только первые члены в формуле (8). Среди них преобладает первый, так как второй, как и два последующих члена, является поправочным, поскольку в общем случае  $N+Z \gg N-Z$ . Поэтому знак всей правой части будет отрицательным,



как это для энергии связи фактически и *должно быть*: чтобы разложить ядро на составляющие его частицы, необходимо совершить работу. Особая форма второго члена есть следствие требования, чтобы он имел симметричную относительно  $N$  и  $Z$  форму и зависел бы только от отношения  $N/Z$ ; к этому члену можно добавить ещё поправочные члены более высоких порядков, которые также удовлетворяют указанному требованию.

Обсудим теперь рис. 37. Общая тенденция кривой стать горизонтальной определяется преобладающим влиянием первого члена формулы (8); отклонение от горизонтальности у лёгких атомов обусловлено поверхностным членом [зависимость  $(Z + N)^{-1/3}$ ]; слабое превышение горизонтали у тяжёлых атомов связано с наличием кулоновского члена [зависимость  $Z^2/(N + Z)^{1/2}$ ]. Второй член полностью объясняет особенности рис. 34, на котором по оси ординат указаны значения  $(Z + N)$ , а по оси абсцисс — значения  $Z$ . Для стабильности ядра, т. е. для того, чтобы правая часть формулы (8) приняла возможно наибольшее отрицательное значение, наиболее благоприятным было бы наименьшее возможное значение этого второго положительного члена, так что наилучшим было бы  $N = Z$ . Однако в действительности это выполняется только у *лёгких элементов*, в области которых, согласно рис. 34, имеет место равенство

$$\frac{N + Z}{2} = Z.$$

Для *тяжёлых ядер* энергетически более благоприятным является некоторое отличное от нуля значение второго члена, происходящее за счёт отклонения от единицы отношения  $N/Z$  (в сторону увеличения); благодаря последнему обстоятельству происходит уменьшение кулоновского члена. Этим объясняется показанное на рис. 34 постепенно увеличивающееся превышение половинного значения атомного веса над порядковым числом.

Можно себе представить формулу (8) для  $E$  как поверхность в пространстве, где нанесены взаимно перпендикулярные координаты  $Z$  и  $N$  (см. рис. 38, на котором дана проекция поверхности на плоскость — своего рода карта с представленными на ней линиями равной высоты). Поскольку энергия связи отрицательна, поверхность лежит под указанной на рисунке плоскостью и образует ущелье, всё более резко углубляющееся по направлению снизу — слева — вверх — направо. *Вдоль дна ущелья* расположены стабильные ядра (на рис. 38 они указаны точками). Можно видеть, как местоположение этих точек, вначале (при малых  $N + Z$ ) в точности совпадающее с прямой  $N - Z = 0$ , в дальнейшем при увеличении  $N + Z$  всё больше отклоняется от этой линии. Линии равной высоты  $E = \text{const}$  имеют форму гипербол; указанные на них значения  $E$  даны в единицах ТАЕ. Ядра с одинаковым порядковым числом, так называемые *изобарные ядра*, лежат вдоль прямых, направленных под углом  $45^\circ$  сверху — справа — вниз — налево. *Изотопные ядра* лежат на прямых, перпендикулярных к оси  $Z$ . Ядра, расположенные слева от дна ущелья, обладают большим числом нейтронов,

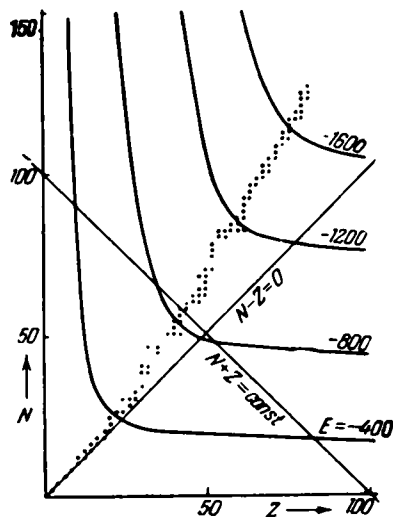


Рис. 38. Положение стабильных ядер и кривые одинаковой энергии связи.

чем протонов; они имеют тенденцию перейти в ядро, расположенное ближе ко дну ущелья, путём превращения нейтрона в протон за счёт испускания электрона; такие ядра являются *электронно лабильными*. Ядра, расположенные справа от дна ущелья, являются *позитронно лабильными*; у них имеется тенденция к превращению протона в нейтрон за счёт испускания позитрона.

Более трудным, чем вопрос об энергии ядра, является вопрос об обуславливающих эту энергию *ядерных силах*. О них мы с достоверностью знаем лишь то, что они в противоположность электромагнитным силам имеют *очень малый радиус действия*, порядка величины размера ядра ( $10^{-14}$ ). Далее, эти силы подобно валентным силам гомеоплярных связей (например,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , ...) обладают парным *насыщением*. Как и гомеоплярные силы, они являются *обменными силами*, причём смысл этого термина впервые был объяснён в волновой механике.

Свойство насыщения ядерных сил приводит к следствию: более стабильными являются ядра с *чётным* значением атомного числа, и такие ядра поэтому встречаются чаще, чем ядра с нечётным атомным числом (Харкинс, 1917 г.). Например, у очень распространённых на земле элементов  $O_{16}$  и  $Fe_{26}$  значения  $Z + N$  являются чётными. Особенно убедительно проявляется такое различие распространённости в группе редких земель: несмотря на своё большое сходство и трудную делимость отдельных элементов группы, последняя не представляет собой равномерную смесь, но всегда элементы с чётным атомным числом встречаются чаще, чем элементы с нечётным атомным числом<sup>1)</sup>. Такое же правило имеет место и у элементов, обнаруженных на Солнце путём анализа фраунгоферовых линий<sup>2)</sup>.

Особенно распространены *чётно-чётные* ядра (и  $Z$  и  $N$  имеют чётные значения), реже встречаются *чётно-нечётные* ядра (чётным является только одно из чисел  $N$  и  $Z$ ). Для *нечётно-нечётных* ядер имеются только несколько примеров, а именно:  $D(Z = N = 1)$ ,  $Li_6(Z = N = 3)$ ,  $B_{10}(Z = N = 5)$  и  $N_{14}(Z = N = 7)$ .

Для нечётно-чётных ядер справедливо *правило Маттауха*, которое можно вывести из вида поверхности энергии, точнее, вида дна её ущелья. Это правило гласит: *для данного нечётного массового числа имеется только одно стабильное ядро, т. е. не существуют другие изобарные ядра*. Напротив, снова согласно Маттауху, *для данного чётного массового числа в общем случае имеется много изобар*, но среди последних нет совершенно таких, которые отличались бы между собой в значении  $Z$  на единицу.

На основе такой предпочтительности чётных чисел можно также ответить на вопрос о *числе изотопов* (заданное  $Z$ ) в общей последовательности элементов. При этом получается открытое *Астоном правило*: *в случае чётных  $Z$ , как правило, имеется несколько (до 10) стабильных изотопов, при нечётном  $Z$ , как правило, стабильных изотопов нет или же иногда встречаются два стабильных изотопа (H, Li, N, Cl, Br)*. Кроме того, как при чётных, так и при нечётных  $Z$  имеется большое количество нестабильных изотопов.

Этим последним высказыванием мы коснулись широкой области *искусственной радиоактивности*. Опытами Кюри-Жолио было установлено, что при облучении неактивного алюминия  $\alpha$ -лучами появляется радиоактивный

<sup>1)</sup> V. W. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Norske Vid. Ac. I (1925—1927).

<sup>2)</sup> H. N. Russell, Astrophys. Journ. 70, 11 (1929).

фосфор. Упомянутая область была необычайно расширена, после того как Ферми ввёл в практику облучение пучком нейтронов. Пучок нейтронов настолько эффективен, что в противоположность пучку  $\alpha$ -частиц или пучку искусственно ускоренных протонов (последние использовались Коккрофтом и Вальтоном) он не отталкивается ядрами. Отсюда вытекает следствие, установленное Ферми, что скорость пучка нейтронов будет уменьшаться в водородосодержащем веществе (парафине), поскольку продолжительность реакции удлинится и облегчается его проникновение. Этим путём могут быть созданы многие сотни искусственных  $\beta$ -лучей как пучки электронов, так и позитронов. В биологических исследованиях очень важную роль как индикатора играет искусственный радиоактивный фосфор благодаря своей способности распространяться по всему человеческому телу. Производимый в больших количествах в циклотроне  $\beta$ -радиоактивный натрий  $\text{Na}_{24}$  для медицинских целей может служить заменой радия. Как показали Боте и Джентнер, ядерные превращения можно также вызвать  $\gamma$ -лучами достаточной жёсткости. В этом случае имеет место своего рода *ядерный фотоэффект*.

Высшей фазой всех ядерных превращений является открытое Ганом и Штрассманом деление ядра урана на две примерно равные части. Здесь впервые столкнулись с важнейшим способом ядерного расщепления. Следует себе представить, что «капля» урана (точнее говоря, изотопа урана  $\text{U}_{235}$ ) вследствие попадания в неё пучка нейтронов приходит в определённого рода колебательное движение и разрывается на две капли, что может произойти различными способами и в результате получается целый ряд продуктов деления. Практическое значение указанного открытия для управляемого производства энергии («урановая машина») необозримо. Его развитие в направлении создания орудия разрушения (атомной бомбы) общеизвестно.

Мы в этом параграфе ограничились только поверхностными сведениями, так как в противном случае тема «строение ядра» завела бы нас слишком далеко в сторону от нашей единственной темы «строение атома». Соответствующее популярное изложение вопросов, которых мы здесь только слегка коснулись, можно найти в коротенькой книге Гейзенберга<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> В. Гейзенберг, Физика атомного ядра, Гостехиздат, 1947.

## ГЛАВА IV РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

### § 1. ОТКРЫТИЕ ЛАУЭ<sup>1)</sup>

В нашем предварительном обзоре свойств рентгеновских лучей (гл. 1, § 5) мы выяснили, что рентгеновские лучи являются *поперечным волновым излучением*. Мы говорили о *длинах волн* и о *спектре рентгеновских лучей*, как о *собственном характеристическом излучении*, являющемся неизменной характеристикой материала антикатада (свободных колебаний электронов антикатада), так и о *тормозном излучении*, определяющемся значениями напряжения на рентгеновской трубке. При этом экспериментально установлено, что спектр характеристического излучения является *линейчатым спектром*, т. е. состоит из дискретной последовательности отдельных длин волн; спектр же тормозного излучения следует описывать как *непрерывный спектр*, который, распространяясь из области длинных волн, проходит через область максимальной интенсивности и круто обрывается на строго определённой коротковолновой границе. В обоих случаях длина волн (преобладающая длина волны, интервал длин волн, приходящийся на максимальную интенсивность) является обратной мерой жёсткости рентгеновских лучей.

Как же следует теперь понимать длину волны рентгеновского излучения? Общие свойства рентгеновских лучей, сравнимые с соответствующими свойствами света, указывают, что длины волн рентгеновского излучения должны быть намного меньше, чем длины волн в оптической области. В оптике лучшим способом измерения длины волн является метод *диффракции*, причём этот метод — единственный метод, который приводит к абсолютному определению длины волны.

Предварительные опыты по диффракции предпринял уже сам Рентген в 1895 г., проверяя на диффракцию свои X-лучи; при этом он получил отрицательный результат. Кажущиеся положительные результаты других исследователей в последующем были развенчаны, как оптический самообман, как явление полутени, вызванное пространственным распределением вторичного излучения. Настоящий диффракционный снимок впервые получили Хага и Винд в 1900 г. с помощью щели, установленной перпендикулярно к направлению распространения лучей, причём вопреки обычным опытам края щели не были параллельны, а сходились к нижнему концу: ширина щели вверху составляла несколько микрон, а внизу была порядка  $10^{-6}$  м. На эффект диффракции должно было указывать уширение фотографического

<sup>1)</sup> Новейшие исчерпывающие описания своего открытия Лауэ приводит в книге «Röntgenstrahl-Interferenzen», Leipzig, 1941. О применении к анализу кристаллов учат книги: В Брэгг, X-Rays and Crystal-Structure, London, 1924 и П. П. Эвальд, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin, 1923.

почернения (отвечающего щели) к нижнему концу. Более точно выполненное повторение этого снимка получили Вальтер<sup>1)</sup> и Поль; автор сделал вычисления, а затем Кох их фотометрировал. На одном из снимков жёсткого рентгеновского излучения в качестве пресобладающей длины волны («импульсная ширина», о чём только что говорилось) была получена  $\lambda \approx 4 \cdot 10^{-9}$  см. Длина волны жёлтого света равна  $6 \cdot 10^{-5}$  см.

Но только в последующие годы (1912 г.) благодаря открытию Лауэ определение длин волн по своей точности и строгости превзошло всё в ту пору мыслимое.

В оптике в качестве эффективной дифракционной щели служит дифракционная решётка, эффективной как благодаря своей светосиле, так и благодаря своей разрешающей способности. Действие дифракционной решётки основано на правильном чередовании штрихов решётки, расстояние между которыми можно назвать «постоянной решётки»  $a$ ; ширина и форма штрихов не оказывают никакого влияния на угол дифракции и проявляются лишь (как побочные факторы) в распределении интенсивности по спектрам различных порядков.

Теория дифракционной решётки принадлежит к хорошо известным разделам волновой оптики. Всё же отдельные основные положения мы здесь разовьём, чтобы выяснить истоки открытия Лауэ.

На рис. 39 показан разрез решётки; 1, 2, 3 означают следы штрихов решётки; расстояния  $(1, 2) = (2, 3) = \dots$  равны постоянной решётки  $a$ . Падающий пучок лучей имеет направляющий косинус  $\alpha_0$  относительно следов 1, 2, 3, ..., диффрагированный пучок лучей имеет направляющий косинус  $\alpha$  относительно тех же прямых ( $\alpha_0$  и  $\alpha$  являются одновременно синусами угла падения и угла прохождения, соответственно). Согласно принципу Гюйгенса представляем себе, что от каждого штриха решётки лучи распространяются по всем возможным направлениям. На рис. 39 представлен случай проходящего света; если бы на рисунке диффрагированные лучи были перевернуты в нижнюю сторону, то получился бы случай дифракции отражённого света.

Теория дифракционной решётки содержится в уравнении

$$a(\alpha - \alpha_0) = h\lambda. \quad (1)$$

В этом уравнении левая часть означает разность хода, например между лучами, идущими через отверстия 1 и 2 (вообще, разность хода между такими соседними лучами). Именно,  $a\alpha = 1P$  есть разность хода между диффрагированными лучами 1 и 2; точно так же  $a\alpha_0 = Q2$  есть разность хода между падающими лучами 1 и 2. Таким образом, наше уравнение требует, чтобы разность хода на всём пути лучей была равна одной длине волны или целому числу волн ( $h$  — целое число). В таких случаях получается усиление за счёт интерференции, т. е. дифракционный

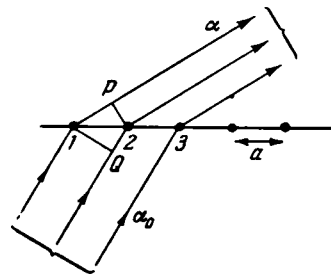


Рис. 39. Диффракция на штриховой решётке.

<sup>1)</sup> Отметим, что Вальтер в 1924 г. получил с монохроматическим рентгеновским излучением (Cu K $\alpha$ -линия) и узкой щелью отчётливую дифракционную «бахрому» и что Ларсон в своей диссертации (Упсала, 1929 г.) сообщил об исключительно хорошей дифракционной картине, которая не может быть достигнута с обыкновенным светом в отношении резкости и количества максимумов и минимумов.

максимум; диффракционный же минимум, провал в интенсивности, получается, если выбрать  $h = 1/2$  или  $h =$  целому числу  $+ 1/2$ .

Уравнение (1) показывает прежде всего, что диффракционная решётка является *спектральным прибором*; каждой длине волны  $\lambda$  она задаёт определённый диффракционный угол. Следовательно, падающий белый свет разлагается на составные спектральные части. Красный свет отклоняется сильнее, чем голубой. При  $h = 1$  получают *спектр первого порядка*, при  $h = 2$  — *второго* и т. д.;  $h = 0$  соответствует случаю *прямого, неотклонённого луча*, который спектрально не разлагается. С другой стороны, от прямого луча снова появляются спектры первого, второго, ... порядков при  $h = -1$ ,  $h = -2$ , ... «Расщепление» цветов (*дисперсия*) в спектре второго порядка вдвое больше, чем в спектре первого порядка, и т. д. Далее, уравнение (1) учит, что *постоянная решётки  $a$  должна быть больше, но не намного  $\lambda$* . Если  $a < \lambda$ , то было бы  $h\lambda/a > 1$ , и, следовательно, последняя величина не могла бы быть равной  $\alpha - \alpha_0$  [как того требует уравнение (1)], поскольку разность двух направляющих косинусов меньше единицы. Наоборот, если  $a \gg \lambda$ , то при умеренных значениях  $h$  величина  $\alpha - \alpha_0$  была бы очень малой; спектры первого, второго, ... порядков (собранные на экране) тесно располагались бы около прямого пучка; дисперсия была бы недостаточна, и решётка потеряла бы свойство спектрального прибора. В превосходных роуландовских решётках величина  $a/\lambda$  не превосходит десяти единиц.

Решающим фактором для качества решёток, наряду с постоянной решётки  $a$ , является число штрихов  $N$ . Последнее определяет не только светосилу диффракционного спектра (что непосредственно понятно), но и *разрешающую способность* решётки, т. е. возможность разделения нескольких линий, близких по длине волн, и их отдельного измерения. Разрешающая сила прямо даётся числом штрихов  $N$ .

От штриховой линейной решётки перейдём к *двухмерной решётке*. Каждому знакомы красивые диффракционные спектры, возникающие на паутине от отдалённого источника света. Представим себе квадратную систему узких отверстий, допуская, что нити паутины натянуты перпендикулярно друг к другу, и предполагая, что они достаточно толсты, так что промежуточные области пространства, пропускающие свет, можно считать точечными. Расстояние между двумя такими соседними отверстиями снова назовём «постоянной решётки»  $a$ . На рис. 40 два ряда таких отверстий объединены как оси  $x$  и  $y$ ; ось  $z$  следует расположить перпендикулярно к осям  $x$  и  $y$ . Нет возможности показать в плоскости рисунка ход падающего и диффрагированного луча, поскольку эти лучи лежат не в плоскости, а в пространстве. Тем не менее, как и в случае рис. 39 можно с уверенностью сказать следующее.

Пусть  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  — направляющие косинусы падающего луча относительно осей  $x$  и  $y$ , а  $\alpha$  и  $\beta$  — то же, но для диффрагированного луча. В диффрагированном пучке благодаря интерференции составные части пучка, прошедшие через различные отверстия, должны усилить друг друга; например, составные части 1 и 2. Для этого должно быть

$$a(\alpha - \alpha_0) = h_1\lambda. \quad (2)$$

Точно так же должны усиливать друг друга составные части 1 и 2'. Для этого должно быть

$$a(\beta - \beta_0) = h_2\lambda, \quad (2')$$

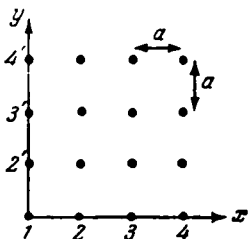


Рис. 40. Сетчатая решётка. Правильное расположение диффракционных узлов.

причём  $h_1$  и  $h_2$  — целые числа. Оба уравнения можно вывести из рис. 40, если спроектировать расстояния от 1 до 2 и, соответственно, от 1 до 2' на падающий и диффрагированный лучи. Однако, если 1 взаимодействует с 2 и 2', давая интерференционное усиление, то и каждое отверстие таким же образом взаимодействует с любым другим, и разность хода для таких двух отверстий составляет целое число длин волн.

Также и двухмерные решётки разлагают падающий свет на его составные части; из уравнений (2) и (2') для каждого  $\lambda$  при заранее заданных  $h_1$  и  $h_2$  определяется своё направление ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) диффрагированного луча. Ход такого луча можно найти следующим образом. Вокруг оси  $x$  вырежем конус такого рода, что косинус угла его раствора равен направляющему косинусу  $\alpha$ , причём последний вычисляется по уравнению (2). Точно таким же образом строится конус вокруг оси  $y$ , который определяется косинусом  $\beta$  из уравнения (2'). Оба конуса, пересекаясь, дают искомый луч (и симметричный по отношению плоскости  $xy$  луч, для которого двухмерная решётка действует как отражательная). Наше построение законно при определённой длине волны  $\lambda$ . При изменении длины волны  $\lambda$  раствор конусов изменяется согласно уравнениям (2) и (2'), и, следовательно, получается другое направление для диффрагированного луча. Таким путём для заранее заданных  $h_1$  и  $h_2$  получается *спектр*, который отвечает обоим *порядковым числам*  $h_1$  и  $h_2$ , так что получается *двухкратное счётное множество таких спектров*, поскольку числа  $h_1$  и  $h_2$  могут меняться местами. Каждый такой спектр повторяет полный набор спектральных цветов — от красного (снаружи) до фиолетового (внутри), за исключением «спектра» (0, 0), расположенного в направлении падающего луча и не разлагаемого в спектр. При перпендикулярном падении ( $\alpha_0 = \beta_0 = 0$ ) спектры (1, 0), (2, 0), (3, 0), ... лежат в плоскости, проходящей через падающий луч и ось  $x$ , а спектры (0, 1), (0, 2), (0, 3), ... — в плоскости, проходящей через падающий луч и ось  $y$ . Далее спектры (1, 1), (2, 2), (3, 3), ... находятся в плоскости, проходящей через падающий луч и направление, делящее угол между осями  $x$  и  $y$  пополам, и т. д. Кроме спектров ( $+h_1$ ,  $+h_2$ ) имеются также спектры ( $+h_1$ ,  $-h_2$ ), ( $-h_1$ ,  $+h_2$ ) и ( $-h_1$ ,  $-h_2$ ), отнесённые к другим квадрантам плоскости  $xy$ . *Как и в случае штриховых решёток должно быть  $a > \lambda$ , но не  $a \gg \lambda$ .*

От двухмерной решётки перейдём, наконец, к мыслимому случаю *пространственной решётки*, например *кубической пространственной решётке*. Можно себе представить, что к квадратной системе отверстий, как на рис. 40, добавлено большое число точно таких же систем и они все расположены друг за другом на одинаковом расстоянии. Вместе с тем следует говорить не об «отверстиях», а об «узлах решётки», которые действуют как «центры дифракции» или «центры рассеяния». Таким образом, имеем кубическую систему узлов решётки, среди которых вдоль координатных направлений  $x$ ,  $y$ ,  $z$  каждые два соседних отстоят друг от друга на расстоянии, равном постоянной решётки  $a$ . Пусть на эту систему падает свет в направлении  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  (направляющие косинусы относительно осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). На каждом узле решётки диффрагируется или рассеивается по всем направлениям определённая доля света (например, по направлению  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). На большом расстоянии от нашей решётки волны, вышедшие из всех узлов решётки в направлении  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , образуют единый луч, являющийся лучом, диффрагированным в направлении  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  на нашей решётке. (Чтобы этот луч мог свободно образовываться по любому направлению, необходимо понятие «дифракционное отверстие» заменить понятием «центр рассеяния», во всяком случае образованию дифракционного луча

будут препятствовать экраны, находящиеся между предполагаемыми диффракционными отверстиями.)

Однако диффракционный луч в направлении  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  только тогда имеет заметную интенсивность, когда доли, вносимые в него от разных диффракционных узлов, взаимодействуют софазно в создании этого луча. Поэтому требуется, чтобы разность хода любых таких соседей была равна целому числу длин волн. Так получаются *три условия*: одно для  $x$ -направления (т. е. для двух соседей, расположенных на оси  $x$  на расстоянии  $a$  друг от друга), одно для  $y$ -направления и одно для  $z$ -направления:

$$a(\alpha - \alpha_0) = h_1 \lambda, \quad (3)$$

$$a(\beta - \beta_0) = h_2 \lambda, \quad (3')$$

$$a(\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda. \quad (3'')$$

При выполнении этих условий имеет место *усиление действия* благодаря *интерференции*, причём не только между двумя соседями, но вообще между любыми двумя узлами нашей решётки, потому что для них разность хода выражается как умноженная на целое число разность хода между двумя соседями. Этот усиленный благодаря интерференции луч является единственным лучом, имеющим заметную интенсивность. Именно, при достаточно большом числе узлов решётки ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  в трёх координатных направлениях) те лучи, которые обусловлены взаимодействием лишь части узлов решётки (например, узлами решётки  $N_1$ ,  $N_2$ ), бесконечно слабы по сравнению с упомянутым выше интенсивным лучом.

Формулы (3)—(3'') составляют основу теории пространственных решёток. Из этих формул можно заключить, что каждый интерферирующий луч полностью описывается тремя целыми числами ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ) — порядками соответствующих интерференций.

Однако мы уже не можем, как то было прежде, говорить о спектре порядка ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ). Диффрагированный на пространственной решётке свет уже не может содержать подряд все длины волн, как то было в случае двухмерной решётки; напротив того, такой свет теперь *монохроматичен*.

Именно, согласно уравнению (3), имеем:

$$\alpha = \alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{a}, \quad \beta = \beta_0 + h_2 \frac{\lambda}{a}, \quad \gamma = \gamma_0 + h_3 \frac{\lambda}{a}. \quad (4)$$

Учитывая соотношения

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \quad \text{и} \quad \alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1, \quad (5)$$

после возведения (4) в квадрат и сложения получаем:

$$1 = 1 + 2(h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0) \frac{\lambda}{a} + (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \frac{\lambda^2}{a^2},$$

откуда

$$\lambda = -2a \frac{h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}. \quad (6)$$

Таким образом, заданием направления падения света полностью определяется длина волны, для которой излучение может быть диффрагировано в результате интерференции в порядке ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ). Это можно пояснить построением конусов, аналогичным нашему построению в случае двухмерной решётки. Вокруг направления  $x$ ,  $y$  и  $z$  вырезаем конусы с такими косинусами углов раствора, которые требует уравнение (4). Два из этих конусов пересекаются; третий же конус в общем случае не проходит через линию



пересечения первых двух. Однако такое пересечение нужно потребовать, чтобы имело место полное усиление при интерференции. Таким образом, в общем случае при произвольно выбранной длине волны не получается дифрагированный луч. Однако если изменять величину  $\lambda$ , то, согласно уравнению (4), непрерывно будет изменяться угол раствора конуса. Таким способом можно добиться, чтобы все три конуса при определённой длине волны имели общую линию пересечения. Таковым будет интерференционный луч  $\alpha, \beta, \gamma$ ; соответствующая длина волны вычисляется по формуле (6).

Из уравнений (3) здесь же мы хотим вывести дальнейшее следствие. Для этого введём следующие обозначения: пусть  $2\theta$  означает угол между падающим и дифрагированным лучами (рис. 41); следовательно,  $\theta$  есть угол, образуемый между падающим или дифрагированными лучами и средней плоскостью  $MM$  между этими двумя лучами. Тогда

$$\cos 2\theta = \alpha\alpha_0 + \beta\beta_0 + \gamma\gamma_0. \quad (7)$$

Возведя в квадрат и складывая уравнения (3), получаем с учётом формул (5) и (7):

$$\begin{aligned} (\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 &= 2 - 2 \cos 2\theta = \\ &= 4 \sin^2 \theta = (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \frac{\lambda^2}{a^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Извлекая корень квадратный, получаем:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}. \quad (9)$$

Эта формула будет служить основой рассмотрения в § 2.

Наша пространственная решётка для оптической области является лишь мысленным образом, к которому мы пришли, обобщая схему дифракционной решётки. При попытках осуществления пространственной решётки механикам и ткачам изменяет их искусство. Иначе обстоит дело в области рентгеновского излучения. Блестящей идеей Лауэ было предположение, что пространственное строение кристаллов, может быть, точно так же подойдёт к длинам волн рентгеновского излучения, как роуландовские решётки подходят к длинам волн обычного света. Тем самым природа непосредственно дала бы требуемый дифракционный прибор — правильно выращенные кристаллы.

Давно вынашивалась любимая идея минералогов и математиков (Гой, Браве, Франкенгейм, Фёдоров, Шенфлис) объяснить правильное строение кристаллов, исходя из правильного расположения его составных частей — молекул или атомов. При этом кристалл кубической системы следует считать решёткой кубического типа. Если определять постоянную решётки  $a$  из плотности кристалла и числа атомов, из которых он построен (как это выполнено в конце § 2 настоящей главы для случая каменной соли), то для  $a$  будет найдена величина порядка  $10^{-8}$  см (например, для  $\text{NaCl} = 5,6 \cdot 10^{-8}$  см). С другой стороны, в начале настоящего параграфа мы видели, что для длин волн рентгеновских лучей был найден порядок величины от  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  см (согласно грубым дифракционным оценкам  $4 \cdot 10^{-9}$  для «жестких» рентгеновских лучей). Таким образом, мы констатируем, что *постоянная решётки  $a$  кристалла больше длины волн  $\lambda$  рентгеновских лучей, но не намного больше*. Величины  $a$  и  $\lambda$  так относятся друг к другу, как то

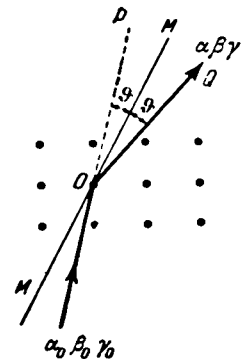


Рис. 41. Диффракция на пространственной решетке.

требуется для действия диффракционного прибора, что было объяснено выше. Требуемое условие получается из формулы (9): если отношение  $\lambda/a$  есть «умеренная» дробная величина, то для диффракционного угла получается значение  $2\theta$ , не чересчур малое. В качестве

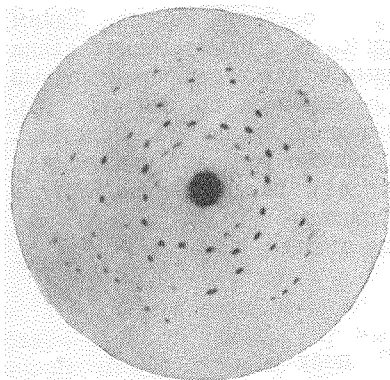


Рис. 42. Диффракция «белого» рентгеновского излучения на решётке кристалла  $ZnS$ . Кристалл вырезан параллельно кубической плоскости; падающее излучение перпендикулярно к поверхности кристалла. Фотографическая пластинка помещалась на расстоянии 3,5 см от кристалла. Имеется четвертная симметрия диффракционной картины.

«узла решётки» нашей пространственной решётки непосредственно действуют атомы, из которых построен кристалл. На их свойство быть рассеивающими центрами для падающих рентгеновских лучей нас могло натолкнуть изложение гл. I, § 5; там мы видели, что величина рассеивания атомами пропорциональна числу  $Z$ , т. е. числу входящих в атом электронов.

На рис. 42, 43 и 44 воспроизводятся известные снимки, полученные Лауэ, Фридрихом и Книппингом в начале 1912 г. Установка была очень проста. Из испускаемого рентгеновской трубкой излучения при помощи свинцовых диафрагм вырезался узкий пучок лучей. Он падал на кристаллическую пластинку (в рассматриваемом случае цинковая обманка  $ZnS$ ) толщиной около 0,5 мм, шириной 5 мм и такой же высоты. Эта пластинка монтировалась на столике спектрометра; при помощи спектрометра достигалась требуемая юстировка. Когда падающий «первичный» луч проходит через кристаллическую пластинку, от него «отщепляются» за счёт рассеяния на атомах кристаллической решётки «вторичные» интерференционные лучи. Эти лучи выходят из кристалла в виде широко раскрытого расслоённого пучка. В нескольких сантиметрах за пластинкой помещалась фотографическая пластинка. На последней, кроме первичного пучка (резко увеличенного за счёт переэкспонировки), проявляются следы интерференционных лучей. У первых снимков время выдержки составляло много часов; параметры трубки были 3 ма и 60 кв; пластинка и кристалл помещались в свинцовую защиту.

Рис. 42 и 43 отвечают случаям, когда использовались кристаллические пластинки, вырезанные параллельно грани куба и установленные перпендикулярно к падающему лучу. Различие заключалось лишь в том, что рис. 42 отвечает случаю, когда фотографическая пластинка помещалась на расстоянии 3,5 см от кристалла, а рис. 43 — только 1 см. Поэтому рис. 43 есть сечение точно такого же пучка интерференционных лучей, что и на рис. 42, только более собранного и уменьшенного. Как на рис. 42, так и на рис. 43 первичный луч распространяется по направлению оси симметрии *четвёртого порядка* (ребро куба). Соответственно этому получающаяся диффракционная картина имеет симметрию четвёртого порядка. Имеется четыре плоскости симметрии: две, параллельные рёбрам, и две, параллельные диагоналям, лежащим на грани куба. Каждое пятно, которое на картине лежит на одной

«узла решётки» нашей пространственной решётки непосредственно действуют атомы, из которых построен кристалл. На их свойство быть рассеивающими центрами для падающих рентгеновских лучей нас могло натолкнуть изложение гл. I, § 5; там мы видели, что величина рассеивания атомами пропорциональна числу  $Z$ , т. е. числу входящих в атом электронов.

На рис. 42, 43 и 44 воспроизводятся известные снимки, полученные Лауэ, Фридрихом и Книппингом в начале 1912 г. Установка была очень проста. Из испускаемого рентгеновской трубкой излучения при помощи свинцовых диафрагм вырезался узкий пучок лучей. Он падал на кристаллическую пластинку (в рассматриваемом случае цинковая обманка  $ZnS$ ) толщиной около 0,5 мм, шириной 5 мм и такой же высоты. Эта пластинка монтировалась на столике спектрометра; при помощи спектрометра достигалась требуемая юстировка. Когда падающий «первичный» луч проходит через кристаллическую пластинку, от него «отщепляются» за счёт рассеяния на атомах кристаллической решётки «вторичные» интерференционные лучи. Эти лучи выходят из кристалла в виде широко раскрытого расслоённого пучка. В нескольких сантиметрах за пластинкой помещалась фотографическая пластинка. На последней, кроме первичного пучка (резко увеличенного за счёт переэкспонировки), проявляются следы интерференционных лучей. У первых снимков время выдержки составляло много часов; параметры трубки были 3 ма и 60 кв; пластинка и кристалл помещались в свинцовую защиту.

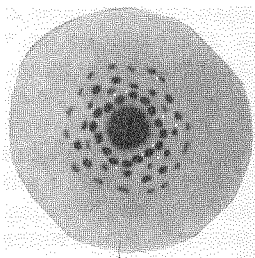


Рис. 43. Такой же снимок, как и на рис. 42: только фотографическая пластинка удалена от кристалла на расстоянии 1 см.

из этих плоскостей симметрии, встречается четырежды, остальные же пятна встречаются восьмикратно каждое. Каждая такая совместная группа пятен, которые путём поворота и отражения переходят друг в друга, обнаруживает *одинаковую резкость* и будет отвечать *одинаковым длинам волн*; если бы фотографическая пластинка и наша сетчатка были цветочувствительны для рентгеновских лучей, то каждая такая группа точек имела бы свой чистый цвет, а две различные группы точек в общем случае выглядели как имеющие различные цвета. Как на частный пример сошлёмся на то, что обеим наиболее резко начерченным на рис. 42 и 43 восьмиточечным группам пятен отвечают численные отношения

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{27} \text{ и соответственно } \frac{\lambda}{a} = \frac{2}{35};$$

так как для цинковой обманки постоянная решётки равна

$$a = 5,43 \cdot 10^{-8} \text{ см,}$$

то соответствующие длины волн равны

$$\lambda = 4,02 \cdot 10^{-9} \text{ см и } \lambda = 3,11 \cdot 10^{-9} \text{ см.}$$

На рис. 44 кристаллическая пластинка вырезана параллельно грани октаэдра и, следовательно, перпендикулярно к пространственной диагонали куба, которая представляет собой ось симметрии *третьего порядка* кристаллического тела. Первичный рентгеновский луч снова падает на пластинку перпендикулярно и, следовательно, проходит через пластинку кристалла в направлении её оси третьего порядка. Соответственно этому картина, изображённая на рис. 44, обладает симметрией третьего порядка, т. е. имеет три плоскости симметрии, расположенные под углом  $120^\circ$  по отношению друг к другу. В общем случае каждое пятно воспроизводится 6 раз; в частном случае нахождения пятна на плоскости симметрии оно воспроизводится 3 раза. Каждая *тройная* и соответственно *шестерная* группа пятен будет отвечать *одинаковым длинам волн*. Например, для резко проявленной шестерной группы пятен:

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{19\sqrt{3}}, \quad \lambda = 3,30 \cdot 10^{-9} \text{ см.}$$

Длины волн, которые таким образом выделяются кристаллической структурой и фиксируются отклонением в определённые места фотографической пластинки, уже совместно содержатся в первичном пучке лучей подобно тому, как все цвета радуги содержатся все вместе в белом солнечном свете. По методу Лауэ *непрерывный* спектр используется для создания интерференционной картины. Однако этот непрерывный спектр не будет полностью реализован (как то было в случаях штриховой и двухмерной решёток). Из непрерывного множества длин волн будут выделяться только отдельные длины волн (точнее говоря, отдельные узкие интервалы длин волн), которые отвечают кристаллической структуре. Особенно резкое выделение на интерференционной картине определённых длин волн обусловлено частично тем, что

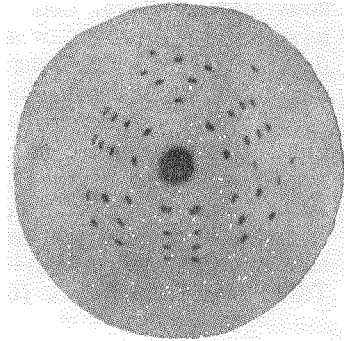


Рис. 44. Диффракция «белого» рентгеновского излучения на решётке кристалла  $ZnS$ . Кристалл вырезан параллельно октаэдрической плоскости; падающее излучение перпендикулярно к поверхности кристалла. Тройная симметрия диффракционной картины.

эти длины волн наиболее сильно представлены в первичном пучке (максимумы интенсивности непрерывного спектра), а частично тем, что они наиболее эффективно действуют на фотографическую пластинку (селективная чувствительность эмульсий из бромистого серебра). Относительно *линейчатого* спектра, дискретные длины волн которого, вообще говоря, не будут отвечать кристаллической структуре, метод Лауэ не даёт каких-либо сведений. Так как для изучения строения атома в первую очередь имеют значение линейчатые спектры, обусловленные собственным излучением атомов антикатада, то в дальнейшем мы не будем прибегать к первоначальному методу Лауэ. Собственно говоря, излагаемые в последующем спектротрические методы отличаются от лауэвского только устройством, но не по сути. Идея использовать кристалл в качестве анализатора рентгеновского излучения роднит эти новые методы с первоначальным методом.

До сих пор мы ограничивались изложением теории Лауэ для случая *правильных* систем с их постоянной решётки  $a$ . Однако ясно, что изложенное нами можно развить применительно к остальным кристаллическим системам. В случае *ромбической* системы, также характеризующейся тремя взаимно перпендикулярными осями, в уравнении (3) величину  $a$  придётся заменить на постоянные решётки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для трёх осевых направлений. Тогда вместо формулы (6) будем иметь:

$$\lambda = -2 \frac{\frac{h_1}{a} \alpha_0 + \frac{h_2}{b} \beta_0 + \frac{h_3}{c} \gamma_0}{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}}. \quad (10)$$

Соответственно вместо формулы (9) получим:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}}. \quad (11)$$

Случай *тетрагональной* системы получится, если положить  $b = a$ . Для прочих кристаллических систем, у которых в общем случае оси решётки образуют между собой не прямые углы, кроме длин рёбер в соответствующих формулах появятся также ориентационные углы осей кристалла.

Намеченный лауэвским открытием путь исследования разветвился на два направления: во-первых, занялись *измерением рентгеновского спектра данной трубки и данного материала антикатада в масштабе постоянной решётки подходящим образом выбранного кристалла*; во-вторых, занялись *измерением структуры данного кристалла в масштабе подходящим образом выбранной длины волны рентгеновского излучения*. Относительно результатов исследований по второму направлению знакомит, например, цитированная в начале главы книга Эвальда.

## 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛИН ВОЛН<sup>1)</sup>

В то время как в § 1 мы придерживались исключительно точки зрения Лауэ на дифракционную решётку, теперь обратимся к брегговской точке зрения. К концу изложения мы докажем следующие положения.

<sup>1)</sup> Экспериментальные методы рентгенокопии исчерпывающе изложены в книге: M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Berlin, 1923. Дополнительные сведения о современных методах можно найти в *Handbuch der Experimentalphysik*, 24, 2 (1930).

1. Средняя плоскость  $MM$  (см. рис. 41) между падающим лучом  $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$  и диффрагированным  $(\alpha\beta\gamma)$  является сетчатой плоскостью кристалла, т. е. такой плоскостью, которая из кристаллической решётки вырезает бесконечную сетку точек, и поэтому она также может рассматриваться как кристаллографически возможная граничная поверхность таких точек.

2. Возникновение диффрагированного луча можно рассматривать как отражение на такой сетчатой плоскости.

При доказательстве первого положения ограничимся, как и в § 1, случаем кубической системы.

Отрезки на рис. 41  $OP$  и  $OQ$  пусть будут равны единице:

$$OP = OQ = 1.$$

Выберем точку  $O$  за начало прямоугольной системы координат, совпадающей с осями кристалла. Тогда в этой системе точка  $P$  имеет координаты  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , а точка  $Q$  — координаты  $\alpha, \beta, \gamma$ . Пусть координаты какой-либо точки  $M$  на средней плоскости суть  $x, y, z$ . Средняя плоскость есть геометрическое место равноудалённых точек от точки  $M$ :  $PM = QM$ ; таким образом, уравнение этой плоскости имеет вид

$$(x - \alpha_0)^2 + (y - \beta_0)^2 + (z - \gamma_0)^2 = (x - \alpha)^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2,$$

или

$$(\alpha - \alpha_0)x + (\beta - \beta_0)y + (\gamma - \gamma_0)z = 0.$$

Если здесь учесть интерференционное условие (3) § 1, то получим:

$$h_1x + h_2y + h_3z = 0. \quad (1)$$

Пусть  $n$  — возможный общий делитель порядковых чисел  $h_1, h_2$  и  $h_3$ , т. е.

$$h_1 = nh_1^*, \quad h_2 = nh_2^*, \quad h_3 = nh_3^*, \quad (2)$$

где  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  не имеют общего делителя. Тогда из уравнения (1) вытекает, что любая плоскость, параллельная плоскости  $MM$ , отсекает на кристаллографических осях отрезки, отношение длин которых обратно отношению целых чисел  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$ , не имеющих общего делителя. Числа  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  обозначают индексы плоскости  $MM$ . Основное правило кристаллографии («правило рациональных индексов») гласит, что каждая плоскость с целочисленными индексами является возможной кристаллографической поверхностью. (Как и во всех физических законах, в которых фигурируют рациональные отношения, здесь под рациональными индексами подразумеваются такие индексы, которые в отношении выражаются *наименьшими* возможными целыми числами.) С точки зрения структурных представлений такое правило является само собой разумеющимся; оно утверждает не что иное, как то, что каждая грань кристалла содержит полную сеть точек решётки.

Таким образом видим, что *средняя плоскость  $MM$  между падающим и диффрагированным лучами является сетчатой плоскостью кристалла; порядковые числа  $h_1, h_2, h_3$  интерференции сразу же определяют индексы  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  этой сетчатой плоскости.*

Падающий и диффрагированный лучи образуют с этой плоскостью одинаковые углы, обозначенные на рис. 41 через  $\theta$ . Поэтому ничто не препятствует трактовать процесс дифракции как *отражение* от этой сетчатой плоскости. Но это не *отражение в плоскости*, а *пространственное отражение*. С одной стороны, совершенно необязательно, чтобы отражающая сетчатая плоскость была гранью кристалла: отражение так же хорошо возникает и от внутренних виртуальных поверхностей кристалла, как и от

внешних, действительных поверхностей. С другой стороны, совместно с плоскостью  $MM$  должна отражать вся система параллельных ей сетчатых плоскостей. Как мы видели в § 1, все узлы решётки, встречающиеся на пути первичного луча, вносят свою долю в явление интерференции. *Интенсивность отражённого света формируется внутри кристалла.*

Однако дальнейшее относится не к общему отражению всех длин волн, но к селективному отражению определённых длин волн. «Белый» свет не будет, как в оптике, возвращаться обратно белым светом, а окажется «окрашенным». В то время как все остальные длины волн остаются вместе в первичном пучке, проходя прямолинейно через кристалл, определённые

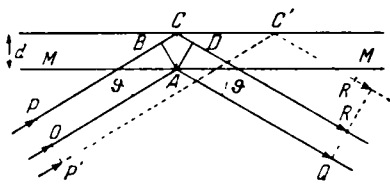


Рис. 45. Пояснение условия Брэгга  $2d \sin \vartheta = n\lambda$ .

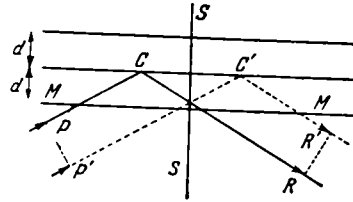


Рис. 46. Пояснение условия Брэгга  $2d \sin \vartheta = n\lambda$ .

отвечающие структуре решётки длины волн будут «отобраны» путём отражения. Такое селективное «окрашивание» интерференционного излучения нам уже знакомо по изложенному в § 1. Мы хотим теперь ещё раз дать вывод картины отражения.

Пусть  $OA$  и  $AQ$  (рис. 45) — падающий луч и отражённый луч в узле решётки  $A$ , а  $PC$  и  $CR$  — падающий луч и отражённый луч в узле решётки  $C$ , лежащем в соседней, параллельной  $MM$  плоскости. Разность хода обоих лучей будет найдена, если из точки  $A$  опустить перпендикуляры  $AB$  и  $AD$  на  $PC$  и  $CR$ , тогда разность хода равна

$$BC + CD = 2d \sin \vartheta,$$

где  $d = AC$  — расстояние между соседними узловыми плоскостями. Чтобы отражённые лучи  $AQ$  и  $CR$ , интерферируя, взаимно усиливали друг друга, нужно, чтобы разность хода была кратна длине волны  $\lambda$ . Это даёт фундаментальное соотношение <sup>1)</sup>

$$2d \sin \vartheta = n\lambda. \quad (3)$$

Однако при выводе этого соотношения не обязательно требуются специальные предположения. Не требуется, чтобы оба сравниваемых узла решётки  $A$  и  $C$ , показанных на рис. 45, лежали друг под другом, т. е. лежали на одном перпендикуляре к плоскости  $MM$ , как мы для большей ясности изобразили на рис. 45. Более того, точку  $C$  можно произвольно смещать в её узловой плоскости (например, в точку  $C'$ ). Путь луча  $P'C'R'$  (показанный пунктиром на рис. 45), означает, очевидно, ту же оптическую

<sup>1)</sup> Это соотношение Брэгга было уточнено Дарвином и Эвальдом:

$$2d_n \sin \vartheta = n\lambda, \quad d_n = \frac{d}{1 - \frac{k d^2}{n^2 \lambda^2}},$$

где  $k$  зависит от силы связи электронов. См. по этому поводу обстоятельные работы Эвальда в т. 24 Handbuch der Physik, относительно экспериментальной проверки соотношения см. A. Larsson, Zs. f. Phys. 35 401 (1926); 41, 507 (1927); M. Siegbahn, Journ. de Phys. 6, 228 (1925).

длину пути, что и путь луча  $PCR$ , если обе точки  $P$  и  $P'$ , а также  $R$  и  $R'$  считаются лежащими на одной волновой поверхности. Это пояснено на рис. 46, где точки  $RR'$  показаны не только лежащими на одной волновой поверхности, но и расположенными симметрично с точками  $PP'$  по отношению к плоскости  $SS$ , что для разности фаз в точках  $R$  и  $R'$  не имеет никакого значения. Следовательно, можно удостовериться, что оптические пути  $PCR$  и  $P'C'R'$  одинаковы, как зеркально отражённые. Если падающие лучи имеют в точках  $P$  и  $P'$  одинаковые фазы, то и оба отражённых луча в точках  $R$  и  $R'$  будут иметь одинаковые фазы. Отсюда, однако, из рис. 45 следует также, что и между отражёнными лучами  $C'R'$  и  $AQ$  должна быть та же разность хода, как и между отражёнными лучами  $CR$  и  $AQ$ , а именно: эта разность хода должна быть равна  $n\lambda$ . Во всех таких случаях одинаково хорошо будет происходить взаимное усиление интенсивности благодаря интерференции.

Вообще, два каких-либо узла решётки кристалла будут, интерферируя, взаимно усиливать друг друга, если только для этих узлов выполняется соотношение (3) между длиной волны и углом падения, причём совершенно безразлично, будут ли эти два узла лежать в соседних узловых плоскостях или же на плоскостях, отстоящих друг от друга на расстоянии  $2d$  или нескольких  $d$ , а также будут ли они лежать в плоскости падения или же нет. Совершенно не требуется, чтобы внутри своей узловой плоскости точки  $C$ ,  $C'$ , ... были расположены правильным (для решётки) образом, т. е. были бы расположены эквидистантно. Что влияет на отражение системой плоскостей  $MM$ , так это только закономерность в последовательности этих плоскостей, но не закономерность расположения точек внутри отдельной плоскости системы. Последнее необходимо учитывать впервые лишь тогда, когда мы хотим заменить систему отражательных плоскостей, т. е. тогда, когда кристалл, кроме системы плоскостей  $MM$ , должен ещё отражать на другой системе узловых плоскостей. Для этого (т. е. для существования ещё других узловых плоскостей и их интерференционного действия) необходимым предварительным условием является правильное расположение узлов в плоскостях первой системы плоскостей.

В оптической области известны опыты Винера: при помощи стоячих световых волн в эмульсии хлористого серебра выделяли частицы серебра в параллельных равноотстоящих плоскостях. Внутри каждой плоскости эти частицы серебра расположены беспорядочно; однако сами плоскости закономерным образом следуют друг за другом, находясь на расстоянии пучностей стоячих волн, что равно половине длины волны используемого света. Как известно, эти винеровские слои были применены по методу Липпмана к фотографированию в природных цветах. Здесь осуществляется предположенный выше случай закономерной на слоённой системы плоскостей, в которых беспорядочно расположены ядра серебра. При объяснении такого явления наше соотношение (3) также сыграло роль<sup>1)</sup>, причём это было ещё до того, как стали думать о возможной значимости этого соотношения для области рентгеновского излучения.

Естественно, что это соотношение тождественно с формулами (9) и (11). § 1, при помощи которых определяется длина волны. Действительно, из толкования величин  $h_1^*$ ,  $h_2^*$ ,  $h_3^*$  как индексов граней получается (если использовать простые геометрические построения), что расстояние  $d$  между двумя следующими друг за другом плоскостями из семейства параллельных

<sup>1)</sup> В теории благодаря Ценкеру (см. Zenker, Lehrbuch der Photochromie, Berlin, 1868).

плоскостей  $MM$  в кубической и ромбической системах соответственно определяются формулами:

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}, \quad \frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}}. \quad (4)$$

Если, учитывая формулу (2), подставить формулы (4) в формулы (9) и (11) § 1, то обе эти последние формулы совпадают с нашей формулой (3). Из этого вывода вытекает, что соотношение (3) закономерно не только в случае правильных систем, но и в общих случаях. Также становится теперь ясным физический смысл введённого в формуле (2) целого числа  $n$  (наибольшего общего делителя порядковых чисел  $h_1, h_2, h_3$ ); число  $n$  означает порядок отражения, т. е. число длин волн, на которое отличается длина пути данного отражённого луча от длины пути соседнего луча, который отражается на последующей или на предыдущей узловой плоскости.

При заданном угле отражения  $\vartheta$  и заданном расстоянии  $d$  между узловыми плоскостями формула (3) определяет одну и только одну вполне определённую длину волны, могущей быть отражённой в первом порядке ( $n=1$ ), одну такую же длину волны  $\lambda_2 = \lambda_1/2$  для отражения во втором порядке ( $n=2$ ), затем  $\lambda_3 = \lambda_1/3$  для  $n=3$  и т. д. Поэтому, если нужно, чтобы весь спектр отражался, например, в первом порядке на одних и тех же кристаллических плоскостях, то следует подобрать соответствующий угол для различных длин волн; с коротковолновой стороны спектра угол  $\vartheta$  следует выбрать малым, а с длинноволновой — достаточно большим. Экспериментально такое варьирование угла достигается различными способами. Прежде всего благодаря его историческому значению подробнее познакомимся с *методом вращающегося кристалла*. Этот метод в руках В. Г. Брэгга<sup>1)</sup> дал блестящие результаты при исследованиях в обоих указанных на стр. 166 направлениях: анализе рентгеновского спектра при помощи кристаллов и анализе кристаллической структуры при помощи рентгеновских лучей.

На рис. 47. показано в плане схематическое расположение установки в методе вращающегося кристалла. Наверху нарисована рентгеновская трубка ( $K$  — катод,  $A$  — антикатод); свинцовая диафрагма  $S_1$  вырезает узкий пучок из лучей, исходящих из антикатада;  $S_2$  — вторая свинцовая диафрагма, которая ещё больше ограничивает пучок лучей. Пучок лучей падает на кристалл  $Kr$ , установленный на гониометре  $T$ , причём так, что наружная (передняя) отражающая узловая плоскость кристалла проходит через вертикальную ось вращения  $O$  гониометра. Вокруг оси вращения  $O$  гониометр медленно поворачивается туда и обратно в пределах некоторого определённого угла поворота. При этом все длины волн, лежащие в определённом интервале значений длин волн, по очереди встречают кристалл под требуе-

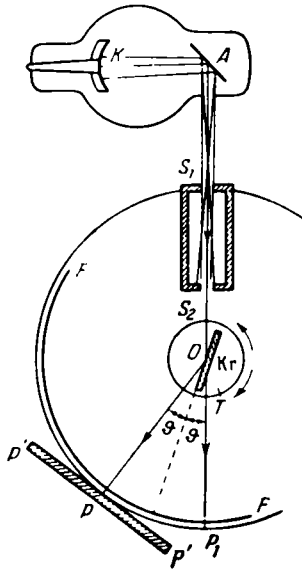


Рис. 47. Метод вращающегося кристалла для изучения рентгеновского излучения.

<sup>1)</sup> В. Г. Брэгг и его сын В. Л. Брэгг работали с помощью ионизационного метода (см. ниже); метод вращающегося кристалла для фотографирования спектров впервые был применён М. де Бройлем.



мым углом падения  $\theta$  и при отражении разлагаются в спектр. Этот спектр фиксируется на фотографической плёнке  $FF$ , которую лучше всего располагать по окружности, проходящей через точки  $S_1, P, P_1$ ; если ограничиться малой областью углов, то можно использовать и плоскую фотографическую пластинку  $P'P'$ . Точка  $P_1$  указывает место плёнки, на котором проявляется первичный пучок лучей рентгеновской трубки, проходящий через кристалл без отражения; примыкая к этому месту, на плёнку попадает отражённое излучение наиболее коротких длин волн, а далее идёт отражённое более длинноволновое излучение. Излучением с наибольшей длиной волны, допускаемой формулой (3) при данном расстоянии  $d$  между узловыми плоскостями, будет излучение с длиной волны  $\lambda = 2d$ , отражённое под углом  $\theta = \pi/2$ . Место, где окажется такой отражённый луч, на рис. 47 помечено буквой  $S_1$ . Очевидно, что это наиболее длинноволновое излучение может отражаться только в первом порядке ( $n = 1$ ).

Конечно, варьирование угла падения можно получить и без вращения кристалла, путём применения расходящегося или сходящегося пучка лучей. В последнем случае диафрагму, служащую для ограничения пучка лучей, можно заменить металлическим лезвием, помещённым вблизи наружной поверхности кристалла [метод лезвия Зеемана<sup>1)</sup>].

Для жёсткого излучения возникают трудности, так как из-за большой глубины проникновения такого излучения нельзя уже больше определить точное положение отражающегося слоя и поэтому невозможно строго измерить угол падения. В этом случае вместо отражённого рентгеновского пучка лучей используют пучок, прошедший через кристалл. В таком случае диафрагму устанавливают за кристаллом; она ограничивает выходящий пучок и строго определяет угол отражения. Такая установка впервые была использована Резерфордом и Андраде<sup>2)</sup> для анализа  $\gamma$ -излучения.

Следующая трудность в случае очень жёсткого излучения заключается в том, что для такого излучения угол  $\theta$ , согласно формуле (3), будет очень мал, так что точность определений будет очень ограничена. Для очень малого отношения  $\lambda/d$  потребуется почти касательное падение по отношению к отражающим узловым плоскостям. Несколько улучшить дело можно, если, с одной стороны, наблюдать отражения высоких порядков [см. множитель  $n$  в формуле (3)], а с другой стороны, перейти к наиболее малому расстоянию  $d$  между узловыми плоскостями. Замена кристалла в этом отношении мало что даст. Так, для каменной соли постоянная решётки равна  $a = 2d = 5,63 \cdot 10^{-8}$  см, а для алмаза, имеющего наименьшую известную постоянную решётки, последняя равна  $a = 2d = 3,55 \cdot 10^{-8}$  см. Целесообразнее перейти от одной кристаллической плоскости (например, кубической плоскости 100) к другой, с более высокими индексами (например, октаэдрической плоскости 111), так как при этом, согласно соотношению (4), величина  $d$  уменьшается (например, в отношении  $\sqrt{3}:1$ ). Однако оба этих вспомогательных приёма (переходы к отражению в более высоких порядках и к кристаллическим плоскостям с более высокими индексами) связаны с проигрышем в отношении интенсивности.

С другой стороны, при фотографировании очень мягкого излучения, которое уже сильно поглощается на нескольких сантиметрах пути в воздухе при атмосферном давлении, необходимо, чтобы весь свой путь луч проходил в вакууме. Это требование привело к созданию Мозли вакуумного спектро-

1) H. Seeman, Ann. d. Phys. 49, 470 (1916); Phys. Zs. 18, 242 (1917); см. также H. Seeman, Friedrich, Phys. Zs. 20, 55 (1919).

2) Rutherford, Andrade, Phil. Mag. 28, 263 (1914).

графа, который был в дальнейшем усовершенствован, в первую очередь Зигбаном. В таком варианте вся аппаратура, показанная на рис. 47 внутри круга  $S_1PP_1$ , включая и пластинку  $P'P'$ , помещается в вакуумную камеру, соединённую с насосом; рентгеновская трубка соединяется с этой камерой в точке  $S_1$  специальным вакуумпроводом.

Дальнейшие затруднения при исследовании здесь также связаны с постоянной решётки. Основное уравнение (3) для  $n = 1$  (наблюдение в первом порядке, которым можно ограничиться в случае очень мягкого излучения) требует выполнения неравенства

$$2d > \lambda. \quad (5)$$

В связи с этим для каменной соли ( $2d = 5,63 \cdot 10^{-8}$  см) можно иметь дело только с длинами волн по порядку не свыше  $5 \text{ \AA}$ . В этом отношении более удовлетворительными кристаллами являются гипс и слюда, у которых постоянная решётки значительно больше. (Это соответствует очевидному правилу, что разрешающая способность обыкновенно связана с большой постоянной решётки для соответствующих узловых плоскостей.) Переход к кристаллам с большей постоянной решётки сделали Зигбан и Торес<sup>1)</sup>, использовавшие в качестве отражающего кристалла кристалл пальмитиновой кислоты с  $2d = 70,98 \text{ \AA}$ .

Перейдём теперь к краткому освещению двух других методов рентгеновской спектроскопии, причём в первую очередь опишем ионизационный метод В. Г. Брэгга. В этом методе фотографическая пластинка или фотоплёнка заменяется ионизационной камерой, т. е. камерой, наполненной тяжёлым газом; камера помещается в точке  $P$  (см. рис. 47), где в неё попадает отражённое излучение. Под влиянием последнего газ, заполняющий сосуд, становится электропроводящим (происходит ионизация). Электропроводность газа измеряется электрометрически. Чтобы перейти от одной длины волны спектра к соседней, ионизационную камеру надо повернуть по окружности  $P_1PS$ , указанной на рис. 47, на величину, определённую поворотом кристалла. Таким образом, спектр здесь получается не в виде сплошного спектра, «чёрного распределения», а в виде разрывной последовательности, фиксируемой отклонением электрометра. Этот метод имеет свои преимущества для измерения интенсивности в рентгеновском спектре. Именно, электрометрический способ особо чувствителен в таких измерениях и допускает количественное сравнение результатов (благодаря приближённой пропорциональности между интенсивностью рентгеновского излучения и величиной ионизации).

В методе кристаллических порошков Дебая и Шерера необходимое варьирование углов падения для различных длин волн обеспечивается естественной беспорядочной ориентацией отдельных кристаллов в порошке. Такой же метод в Америке был разработан Гуллом. Это является типичным примером неизбежности научного развития в определённом направлении: несмотря на военную блокаду, одна и та же идея почти одновременно зародилась в Германии и Америке. Узкий рентгеновский пучок падает на трубочку, наполненную микрокристаллическим порошком, и встречает здесь на своём пути кристаллические плоскости, имеющие всевозможные ориентировки. Для каждой длины волны имеется кристаллическая плоскость с подходящим наклоном, причём такие плоскости встречаются всюду вокруг направления падающего луча. Следовательно, отражённые лучи образуют конус вокруг падающего. Плёнка, установленная по цилиндрической повер-

<sup>1)</sup> Siegbahn, Thorgaеus, Journ. Opt. Soc. Amer. B, 235 (1926).

ности, почернеет в точках кривой пересечения этой плёнки с указанным конусом. Если первичный луч направлен горизонтально, то образующая плёнки устанавливается вертикально. Такая установка особенно проста и пригодна для целей анализа кристалла. Здесь уместно отметить, что для большинства порошкообразных минералов чаще встречаются минералы в виде так называемых «аморфных» образований, а не в виде хорошо огранённых кристаллов; однако искусственным путём можно улучшить «кристалличность» зёрнышек порошка.

Чтобы составить себе представление об эффективности рентгеновской спектроскопии, мы приводим здесь репродукцию со снимка, заслуживающего упоминания благодаря своему историческому значению. На рис. 48 показана одна из первых удачных рентгеноспектрограмм, полученная Вагнером<sup>1)</sup>

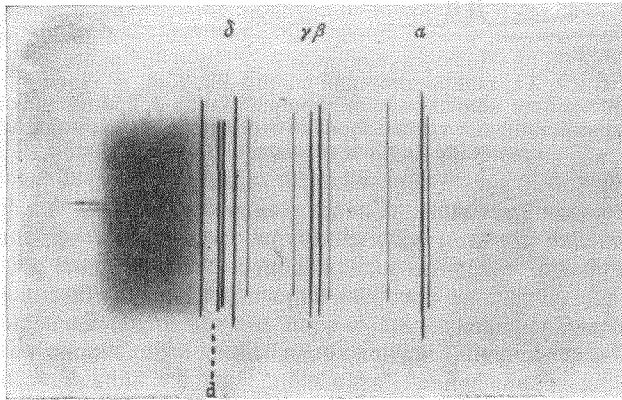


Рис. 48. Характеристический рентгеновский спектр Pt (*L*-серия,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), полученный при помощи вращающегося кристалла NaCl. Символом  $\alpha$  отмечено место начала сильного избирательного поглощения Br (*K*-край поглощения) в светочувствительном слое фотографической пластинки. Длины возрастают слева направо.

в 1917 г. при работе с платиновым антикатодом и вращающимся кристаллом. Длины волн возрастают слева направо. В правой части рисунка, отвечающей мало экспонированному участку, расположены исключительно резкие и прямые характеристические линии платины (так называемая *L*-серия, соответствующие линии обозначены через  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ); этим линиям сопутствуют несколько слабых линий иридия, содержащегося вместе с платиной, и отдельные линии ртути. Левая часть рисунка характеризуется большим почернением. Это связано с устройством механизма качания кристалла, благодаря которому в это место чаще попадали отражённые от кристалла лучи непрерывного спектра. В этой части рисунка можно видеть постепенно всё более сильное сплошное почернение, как соответствующее действию непрерывного спектра; благодаря селективной чувствительности фотографического слоя, содержащего соль бромистого серебра, справа, в месте, обозначенном на рисунке буквой *d* («полоса брома», см. § 7), интенсивность почернения сразу падает. Таким образом, здесь впервые представлена картина уже неоднократно упоминавшихся обеих составных частей рентгеновского спектра: линейчатого спектра и непрерывного спектра.

<sup>1)</sup> E. Wagner, Phys. Zs. 18, 405 (1917).

Рис. 49 отвечает целой серии систематических снимков, при помощи которых Брэгги расшифровали структуру каменной соли. В качестве источника лучей служила рентгеновская трубка с родиевым антикатодом. Этот элемент даёт, наряду со слабым непрерывным спектром, две линии, а именно: сильную, но мягкую  $\alpha$ -линию и слабую, но жёсткую  $\beta$ -линию так называемой  $K$ -серии. В качестве отражающей кристаллической плоскости служила кубическая грань каменной соли. Интенсивность отражённого излучения измеря-

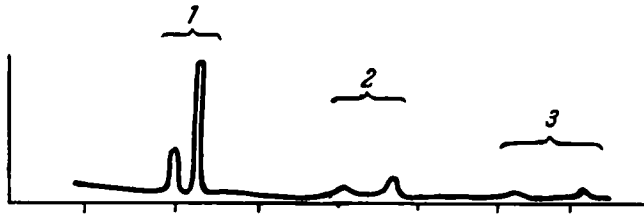


Рис. 49. Характеристический спектр Rh,  $K\alpha\beta$ , полученный при помощи ионизационной камеры. Числа 1, 2, 3 означают первый, второй и третий порядки отражения от поверхности кристалла (кубическая плоскость NaCl).

лась ионизационным методом. Следовательно, ордината на рис. 49 есть величина отклонения стрелки электрометра, отвечающая определённой величине ионизационного тока; по оси абсцисс отложен тот же угол  $2\theta$ , что и на рис. 47, т. е. угол, на который надо повернуть ионизационную камеру, чтобы можно было зафиксировать в этой камере интенсивность какого-либо определённого излучения. Рисунок показывает обе линии ( $\alpha$  и  $\beta$ ) в трёх разных порядках отражения. Расстояние между линиями, определяющее

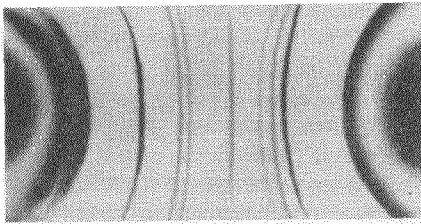


Рис. 50. Снимок Дебая — Шерера, полученный на распыленном LiF. Характеристический рентгеновский спектр Cu ( $K\alpha\beta$ ).

величину разрешения спектра, растёт с ростом порядка отражения; однако одновременно очень быстро падает интенсивность (скорость уменьшения интенсивностей, кроме всех прочих общих условий дифракции, зависит также и от конкретной структуры используемого кристалла). Оба эти факта (увеличение разрешения и уменьшение интенсивности) в общем виде уже подчёркивались выше.

По сравнению с предыдущей фотографией здесь резкость линий ничтожна. В качестве третьей иллюстрации мы приводим фотографию отражения от исключительно тонкого порошка LiF, полученную Дебаем и Шерером (рис. 50). Здесь опять источник излучения (рентгеновская трубка с медным антикатодом) испускал в основном две характеристические линии:  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии  $K$ -серии, причём первая линия сильнее второй. Чёрные линии на снимке принадлежат этим двум длинам волн; непрерывный спектр трубки с медным антикатодом не вызывает заметного почернения. Как выше было отмечено, чёрные линии отвечают пересечению плёнки конусом, направленным от кристаллического порошка в направлении падающего рентгеновского луча. В середине картины чёрные линии вытягиваются в прямую, потому что описанный вокруг первичного луча конус при увеличении угла раствора до  $90^\circ$  вырождается в плоскость, и поэтому он пересекает плёнку по прямой линии. Кривизна линий пересечения возрастает к левому и правому краям

фотографии (места выхода и входа первичного луча). Линии большой интенсивности точно так же и линии средней силы соответствуют  $\alpha$ -излучению  $\text{Cu}$ ; слабые же линии отвечают, вообще говоря,  $\beta$ -излучению. Как  $\alpha$ -излучение, так и  $\beta$ -излучение дают не одну, а целую систему линий, так как эти излучения заметно отражаются не от одной, а от многих плоскостей микрокристаллов (от октаэдрических, от декаэдрических, кубических граней, причём отражение имеет место не только в первом порядке, но и во втором, третьем и четвёртом), поскольку такие плоскости всегда имеются под подходящим наклоном относительно падающего рентгеновского луча.

Наконец, перейдём к главной цели настоящего параграфа, явно подчеркнутой самим заголовком параграфа: к измерению длин волн рентгеновского излучения. Измерение основывается на уравнении (3) и на идее Лауэ о сравнении искомой длины волны с размерами кристаллической решётки, в частности с расстоянием между узловыми плоскостями  $d$ .

Будем подразумевать, что имеем дело с методом вращающегося кристалла, и предположим, что на плёнке  $FF$  (см. рис. 47) образуется некоторое число фотографически резко проявленных линий.

Расстояние отдельной линии от следа прямого луча непосредственно даёт угол  $2\theta$  (см. рис. 47). Если величина  $d$  известна, то по уравнению (3) прямо получается величина  $\lambda$ .

Следовательно, остаётся ещё только указать, как находится величина  $d$ <sup>1)</sup>. Ранние прецизионные измерения были выполнены с использованием сколотого по кубическим граням куска каменной соли. Структура кристалла  $\text{NaCl}$  показана на рис. 51. Мы имеем простую кубическую решётку, узлы которой образованы поочередно атомами  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  (правильнее сказать, ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ). Интересующее нас при отражении от кубической грани расстояние между узловыми плоскостями равно  $d = a/2$ , т. е. равно половине ребра куба, на котором расположены ионы  $\text{Na}$  или ионы  $\text{Cl}$ . Если представить себе, что вокруг каждого иона  $\text{Na}$  и иона  $\text{Cl}$ , как центра, описан кубик  $d^3$ , то такие кубики полностью заполняют весь кристалл, не оставляя свободного пространства; таким образом, в пространстве объёмом  $2d^3$  находится масса  $m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}}$ . Численное значение этой массы следующее:

$$(23,00 + 35,46) m_{\text{H}} = \frac{58,46}{L} = \frac{58,46}{6,02} \cdot 10^{-23},$$

где  $L$  — число Лошмидта на 1 моль (см. рис. 16).

Таким путём для каменной соли в качестве плотности получается:

$$\rho = \frac{58,46}{6,02 \cdot 2d^3} \cdot 10^{-23}.$$

С другой стороны, эта плотность известна из прямых наблюдений. Другими словами, эту плотность каждый раз можно отдельно определить для используемого кристалла каменной соли. Очень точное измерение Рентгена дало  $\rho = 2,164$ .

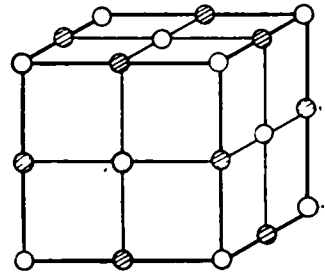


Рис. 51. Модель кристалла каменной соли; кубическая плоско-центрированная решётка.

<sup>1)</sup> См. по этому поводу строгое обсуждение вопроса у Вагнера [E. Wagner, Ann. d. Phys. 49, 625 (1916)].

Сравнивая оба значения для  $\rho$ , получаем:

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46 \cdot 10^{-23}}{2 \cdot 2,164 \cdot 6,02}} = 2,814 \text{ \AA} = 2814 \text{ X},$$

причём, согласно Зигбану, сделан переход к единице X:

$$1 \text{ X} = \frac{1}{1000} \text{ \AA}.$$

Наибольшая неточность используемых численных значений связана с числом Лошмидта; эта неточность составляет менее 10%. Поэтому ошибка в определении постоянной решётки  $d$  не превышает  $\frac{1}{3}\%$ .

Значение  $d = 2,814 \text{ \AA}$  впервые было положено в основу измерений длин волн Мозли (в 1913 г.); Зигбан в качестве более точного значения принял  $d = 2814,00 \text{ X}$ ; в дальнейшем будут указываться численные данные, полученные в лаборатории Зигбана.

Однако практически большие преимущества имеет гипс благодаря свойствам своих поверхностей скола и своему ничтожному коэффициенту растяжения. Поэтому прецизионные измерения имеется возможность производить с гипсом; постоянная решётки у гипса при 18°C составляет 3029,04 X.

Обсуждённые до сих пор методы допускают только относительные измерения длин волн, результаты которых зависят от точности знания численного значения  $d$  для нормального кристалла. Однако после 1925 г., точнее после фундаментальной работы Комптона и Доана<sup>1)</sup>, стало возможным производить *абсолютные* измерения длины волн по образцу оптических измерений при помощи решётки. При этом речь идёт об обычной штриховой решётке, нанесённой на металлическом зеркале или стекле, а не о специальной решётке с очень малой постоянной решётки (например, 500 штрихов на 1 мм).

Как это можно увязать с нашими рассуждениями в § 1 о том, что постоянная решётки не должна быть намного больше длины волны? Объяснение заключается в том, что в этих опытах применялся *необычайно малый угол падения*, исчисляемый дугowymi минутами. Уравнение (1) § 1 для решётки показывает непосредственно, что длина  $a$  должна увеличиваться, когда  $\alpha - \alpha_0$  уменьшается. К этому добавляется, что по новому методу используется не селективное, а полное отражение, что даёт большой выигрыш в смысле интенсивности и резкости линий. В оптической области, как известно, явление *полного отражения* наблюдается при переходе из плотной среды в разреженную (из стекла в воздух). В рентгеновской же области воздух или вакуум будут «плотными» средами, а стекло или металл — «разреженными». В дополнении 1 мы увидим, что поведение обычного и рентгеновского рассеянного излучения различно. В то время как в оптической области можно пренебречь частотой света  $\omega$  по сравнению с собственной частотой рассеивающего атома  $\omega_0$ , в рентгеновской области следует пренебрегать величиной  $\omega_0$  по сравнению с величиной  $\omega$ . В связи с этим знаменатель в выражении (2) дополнения 1 меняет свой знак на обратный. Но этот же знаменатель фигурирует в выражении дисперсии, определяя отклонение показателя преломления от единицы. В то время как для обычного света при переходе воздух → стекло показатель преломления больше единицы, для рентгеновского излучения этот показатель преломления *меньше единицы*, хотя лишь *немного*. Поэтому при таком переходе полное отражение может произойти только при *чрезвычайно малом угле*.

<sup>1)</sup> A. H. Compton, R. L. Doan, Proc. Nat. Ac. 11, 598 (1925).

Метод был доведён до совершенства Беклином в Упсала (диссертация, 1928 г.) и Бирденом в Чикаго (1929 г.). Этот метод даёт возможность получить безупречно резкие рентгеновские линии и добиваться разрешения вплоть до десятого порядка. При помощи таких снимков можно определять абсолютные длины волн  $\lambda$  исследуемых линий путём сравнения с постоянной решётки  $a$ . С другой стороны, сравнивая таким путём полученные значения  $\lambda$  со значениями, найденными при отражении от кристалла, можно определить постоянную решётки  $d$  кристалла. Так, для гипса Беклин получил значение

$$d = 3033 \text{ \AA},$$

которое лишь незначительно превышает приведённое выше значение.

Однако это расхождение всё же указывает на необходимость дальнейшего уточнения числа Лошмидта, а следовательно (см. стр. 14), и элементарного заряда  $e$ . Значение Милликена  $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$  (см. стр. 22) следовало бы по Беклину и Бирдену повысить соответственно до значений

$$e = 4,793 \cdot 10^{-10} \quad \text{и} \quad e = 4,804 \cdot 10^{-10}.$$

Современное общепринятое значение  $e$  в электростатических единицах равно  $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ . Это значение уже приводилось на стр. 22; в дальнейшем оно будет положено в основу всех расчётов.

### § 3. ОБЩИЙ ОБЗОР K-, L- И M-СЕРИЙ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ГРАНИЦ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Мы вступили теперь в ту область физических исследований, которая впервые была разработана в 1913 г. Но до этого была уже систематизирована целая область исследований, разрабатывавшаяся многие десятки лет, откуда новая область заимствует свои задачи и методы. В самом деле, *спектроскопия рентгеновских лучей* во многих отношениях предоставляет более простые данные, чем гораздо более сложная *спектроскопия видимой области*.

Причины этого поразительного обстоятельства мы уже рассматривали в гл. III, § 3; рентгеновские лучи возникают в глубине атома, где распределение электронов, находящихся под действием неискажённого экранированием заряда ядра, подчиняется простейшим закономерностям; видимые же спектры возникают на периферии атома, где электроны могут распределяться неравномерно, и ядро теряет своё определяющее влияние. Другой причиной является то, что рентгеновская спектроскопия с самого своего возникновения развивалась на основе новой атомной теории (Бор, 1913 г.), которая была её «поводырь»; оптическая же спектроскопия в течение десятилетий развивалась чисто эмпирически, без направляющего влияния теории, в качестве которой стала лишь атомная теория.

Прежде всего сделаем обзор состояния знаний в долауэвский период относительно рентгеновского излучения (точнее говоря, относительно *собственного характеристического излучения элементов*). Баркла (работы которого в то время были почти единственными по рассматриваемому вопросу) показал, что каждый элемент при облучении катодными или рентгеновскими лучами испускает характеристические первичные или вторичные рентгеновские лучи строго определённой жёсткости. При этом жёсткость измерялась путём определения коэффициента поглощения лучей, скажем, в алюминии. Простота законов поглощения позволяет заключить, что

характеристическое рентгеновское излучение является в высшей степени однородным. Кроме того, опыты показали простую зависимость жёсткости от атомного веса излучающего элемента: жёсткость увеличивается (поглощение уменьшается) с увеличением атомного веса. Оказалось, что для соединений испускаемое характеристическое излучение есть просто сумма характеристических излучений элементов, входящих в состав соединения. Тем самым выяснилось, что характеристическое рентгеновское излучение является фундаментальным свойством атома, определённым атомным весом.

Баркла смог установить два ряда характеристических лучей, которые он назвал *K*- и *L*-излучением. *K*-излучение он наблюдал у легчайших элементов (до Ag), а *L*-излучение — у тяжёлых металлов (например, Au, Pt). Экстраполяция *L*-излучения на лёгкие элементы показала, что у последних это излучение должно быть настолько мягким, что оно недоступно для обнаружения при помощи имевшихся в то время средств наблюдения. С другой стороны, экстраполяция *K*-излучения в сторону тяжёлых металлов показала, что у последних это излучение должно быть настолько жёстким, что оно также недоступно для обнаружения при помощи имевшихся в то время средств наблюдения. Как общее правило для возбуждения характеристического излучения имеет место закон, гласящий, что *возбуждающее излучение должно быть более жёстким, чем возбуждаемое*. Этот закон указывает на аналогию с оптической областью, на аналогию с *правилом Стокса для флуоресценции*. Когда флуоресцирующее тело облучается, то, чтобы возникла флуоресценция, облучающий свет должен иметь меньшую длину волны, чем *свет флуоресценции*. Таким образом, и здесь возбуждающий свет должен быть более «жёстким», чем возбуждаемый. В связи с этим обстоятельством характеристическое рентгеновское излучение обозначалось Баркла как флуоресцентное, чем метко характеризуется происхождение этого излучения: как флуоресцентное излучение определяется природой флуоресцирующего тела и не зависит от возбуждающего света, так и флуоресцентное рентгеновское излучение определяется строением излучающего атома и не зависит от свойств возбуждающего света (последний, конечно, должен только иметь достаточную жёсткость).

Однако гораздо более точными и определёнными все эти соотношения стали в свете лауэвских представлений. Вместо качественных измерений жёсткости измерением *поглощения* стали проводить количественные измерения длин волн. Высказывания относительно *однородности* собственного излучения, с одной стороны, были более конкретизированы, а с другой стороны, оговорены определёнными ограничениями; спектроскопическое разрешение собственного излучения дало спектр из резких линий, каждая из которых отвечает рентгеновскому излучению, в высшей степени однородному; однако совокупность таких линий всё же означает некоторую неоднородность излучения в целом. Далее, благодаря замене оценки поглощения измерением длины волны, а также (сообразуясь с теорией Бора) благодаря замене неточно определяемого атомного веса простым порядковым номером элемента теперь можно общую зависимость жёсткости от атомного веса выразить как простое *численное соотношение между длиной волны и порядковым номером элемента*. Точно так же теперь можно количественно выразить и условия возбуждения: если возбуждающее излучение разложить в спектр, то удастся выяснить, насколько жёстче (в смысле правила Стокса) должен быть коротковолновый край возбуждающего излучения. Наконец, оказалось возможным к открытым Баркла *K*- и *L*-характеристическим излучениям добавить последующие излучения, которые будут последовательно обозначаться как *M*-, *N*- и *O*-излучения.



Дадим прежде всего общий графический обзор длин волн *K*-, *L*- и *M*-излучений. Схема, приведённая на рис. 52, заимствована у Зигбана и Тореса. По оси абсцисс нанесены длины волн, а по оси ординат (сверху вниз) — порядковые номера элементов. Чёрточки, таким образом, указывают характеристические рентгеновские линии соответствующих элементов. Элементы указаны не все, а через два на третий в периодической последовательности элементов. Из трёх типов излучения наиболее жёстким является *K*-излучение. Это излучение наблюдается у лёгких элементов, причём у наилегчайших элементов *K*-излучение чрезвычайно мягкое, а у последую-

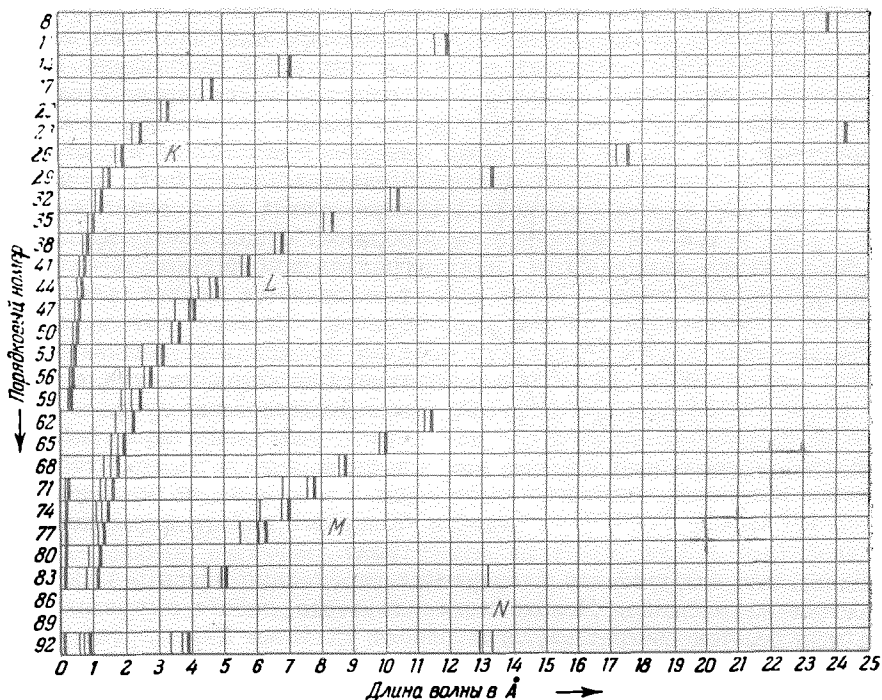


Рис. 52. Схематическое представление серий рентгеновского спектра согласно Зигбану и Торесу [M. Siegbahn and R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. 13, 235 (1926)].

щих элементов становится жёстче и, в конце концов, превращается в исключительно жёсткое излучение. У тех же элементов *L*-излучение мягче соответствующего *K*-излучения. Ещё более мягким является *M*-излучение, которое до настоящего времени удалось обнаружить только у тяжёлых элементов, но в этих случаях из-за мягкости *M*-излучения при наблюдении требуется принимать особые меры предосторожности (вакуумная спектроскопия, см. стр. 171). Ещё более мягким является *N*-излучение, которое наблюдалось только у наиболее тяжёлых элементов. Каждый из таких типов излучения состоит из нескольких линий, как это показано на рис. 52, причём жёсткость линий увеличивается с ростом порядкового номера элемента.

Кроме этого обзора экспериментальных результатов рассмотрим теоретическую картину, к которой приводят указанные результаты. Такая картина целиком покоится на модели атома, согласно которой атом состоит из расположенного в центре положительно заряженного ядра и окружающих

это ядро электронных оболочек, которые мы уже в предыдущей главе, следуя обозначениям Баркла, назвали  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... оболочками. Пока будем считать (как это в начале и делалось), что оболочки энергетически единые, т. е. не будем принимать во внимание, что каждая оболочка построена из различающихся подгрупп.

Далее, следуя Косселю<sup>1)</sup>, опишем, во-первых, методы возбуждения и, во-вторых, процесс испускания  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -излучений.

Для возбуждения  $K$ -излучения необходимо, чтобы электрон был удалён из самой внутренней оболочки ( $K$ -оболочки) на периферию атома. Если такое возбуждение достигается при помощи катодных лучей, то трудно себе представить, что вырывание « $K$ -электрона» происходит путём

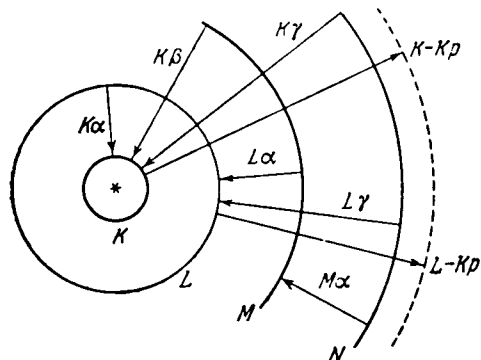


Рис. 53. Схематическое представление возбуждения и испускания рентгеновских серий ( $K$ -,  $L$ -,  $M$ -серии).

удара проникшей в атом катодной частицы. Для вырывания  $K$ -электрона требуется определённая энергия (работа вырывания электрона); энергия налетающего катодного электрона должна быть, по меньшей мере, равна этой энергии. Таким образом, существует определённая граница возбуждения  $K$ -излучения, т. е. задаётся нижняя граница требуемой жёсткости катодных лучей. Если же для возбуждения используются не катодные лучи, а первичные рентгеновские лучи, то в качестве требуемой меры жёсткости последних должно быть, чтобы их  $h\nu$  (см. гл. I, § 6), по меньшей мере, был равен работе вырывания электрона.

Далее, для возбуждения  $L$ -излучения необходимо удалить электрон из  $L$ -оболочки на внешние. Необходимая для этого работа вырывания электрона меньше, чем соответствующая работа удаления  $K$ -электрона того же атома. Поэтому для возбуждения  $L$ -излучения достаточна меньшая жёсткость катодных или рентгеновских лучей. На рис. 53 переходы при возбуждении схематически представлены стрелками, направленными изнутри наружу ( $K$ - $K\rho$  и  $L$ - $K\rho$  означают сокращённые записи:  $K$ -край и  $L$ -край).

Произошедшим возбуждением (ионизацией) атом подготовлен к последующему процессу испускания. Если вырван  $K$ -электрон, то  $K$ -оболочка стремится опять восстановиться до прежнего состояния. Место отсутствующего электрона может занять электрон из  $L$ - или  $M$ -оболочки. В то время как процесс возбуждения связан с затратой энергии (работа вырывания электрона, поглощение энергии), обратный процесс происходит с отдачей энергии (потеря энергии, испускание). Предположим, что высвобождаемая энергия уносится в виде энергии излучения, причём монохроматического излучения какой-либо одной длины волны. Однако высвобождаемая энергия будет различна в зависимости от того, из какой оболочки ( $L$ ,  $M$  или  $N$ ) переходит электрон на свободное место в  $K$ -оболочке. Соответственно этому существуют различные возможности  $K$ -излучения, каждой из которых отвечает определённая длина волны. Говорят о  $K\alpha$ -линии (переход из  $L$ -оболочки на  $K$ -оболочку),  $K\beta$ -линии (переход из  $M$ -оболочки на  $K$ -оболочку),

<sup>1)</sup> W. Kossel, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 899, 953 (1914); 339 (1916).

*K<sub>γ</sub>*-линии (переход из *N*-оболочки на *K*-оболочку). Совокупность линий *K<sub>α</sub>*, *K<sub>β</sub>* и *K<sub>γ</sub>* образует *K*-серию. Линия *K<sub>β</sub>* жёстче, чем линия *K<sub>α</sub>*, а линия *K<sub>γ</sub>* жёстче, чем линия *K<sub>β</sub>*. Это объясняется постепенным увеличением высвобождаемой энергии. Наоборот, линия *K<sub>α</sub>* более сильная, чем линия *K<sub>β</sub>*, а последняя более сильная, чем линия *K<sub>γ</sub>*. Это обусловлено постепенным уменьшением вероятности соответствующего перехода; в самом деле, разумно считать, что замена для отсутствующего *K*-электрона чаще найдётся в соседней оболочке, чем в более удалённых. На рис. 53 все эти переходы показаны стрелками, направленными извне внутрь; переходы, связанные с испусканием *K*-линий, обозначены через *K<sub>α</sub>*, *K<sub>β</sub>*, *K<sub>γ</sub>* и т. д.

В то время как все переходы, заканчивающиеся на *K*-оболочке, соответствуют *K*-серии, все переходы, заканчивающиеся на *L*-оболочке, приводят к *L*-серии. Если в результате предшествующего возбуждения на *L*-оболочке одно место стало пустым, то *L*-оболочка стремится восстановиться до прежнего состояния, заимствуя электрон у *M*- или *N*-оболочки и т. д. Высвобождаемая при этом энергия снова оказывается монохроматическим излучением. Говорят о *L<sub>α</sub>*-линии (переход из *M*-оболочки на *L*-оболочку), *L<sub>γ</sub>*-линии (переход из *N*-оболочки на *L*-оболочку) и т. д. Линия *L<sub>γ</sub>* более жёстче, но слабее линии *L<sub>α</sub>* по тем же причинам, что и у *K*-серии. Относительно обозначений следует заметить, что имеются также линии *L<sub>β</sub>* и *L<sub>δ</sub>*, которые, однако, как и последующие линии *L*-серии, нельзя охватить излагаемой сейчас схемой, служащей лишь для предварительного рассмотрения. Дальнейшие подробности об этом будут даны в следующем параграфе.

Электронные переходы, заканчивающиеся на *M*-оболочке, приводят к испусканию линий, принадлежащих *M*-серии. На рис. 53 эта серия представлена только *M<sub>α</sub>*-линией, отвечающей переходу из *N*-оболочки на *M*-оболочку. В действительности же эта серия состоит из нескольких линий.

Из результатов некоторых своих измерений поглощения в лёгких веществах (вода, алюминий, бумага) Баркла в 1917 г. сделал заключение о существовании излучения, ещё более жёсткого, чем *K*-излучение. Это излучение он назвал *J*-излучением. Повторные опыты (предпринятые с целью проверки) других исследователей не смогли подтвердить реальность этого излучения<sup>1)</sup>. Теория также не предусматривала существования такого излучения, рассматривая *K*-излучение, как наиболее жёсткое, что нашло своё отражение на рис. 53.

На рис. 54 дано ещё более схематизированное по сравнению с рис. 53 представление процесса испускания рентгеновских линий. Однако это представление имеет по сравнению с предыдущим то преимущество, что даёт возможность правильнее учитывать количественную сторону описываемого процесса. По такой схеме мы получаем ясное представление о различных оболочках не по взаимному расположению в атоме, а по относительной разности их энергий. Таким образом, указывается последовательность ступеней и разность высот двух ступеней даёт энергию, высвобождаемую при переходе электрона с более высокой на более низкую ступень. Низшая ступень обозначается буквой *K*, следующая — буквой *L* и т. д. Они образуют ряд по значениям квантового числа (главного квантового числа)  $n = 1, 2, \dots$ . Уровень энергии ядра принят равным  $-\infty$ . Верхняя пунктирная граница последовательности ступеней соответствует граничной области атома. Если не учитывать взаимодействие атомных электронов, а только рассматривать их энергию в поле ядра, как у атома *H*, то  $n$ -квантовую ступень в первом

<sup>1)</sup> Подробности см. в книге. W. G e r l a c h, Materie, Elektrizität, Energie, Dresden-1926, стр. 195.

приближении следует расположить ниже верхнего граничного уровня на величину, пропорциональную  $1/n^2$  (см. стр. 82). Соответственно этому на рис. 54 высоты между ступенями уменьшаются в отношениях, указанных на рис. 54 справа ( $1 : 1/4 : 1/9 : \dots$ ). Кроме того, на рис. 54 стрелками обозначены переходы  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $K\gamma$ , ...,  $L\alpha$ , ..., которые соответствуют различным возможным излучениям, стрелки  $K-K\beta$  и  $L-K\beta$  соответствуют различным возможным процессам поглощения.

При помощи такой схемы можно понять общие правила жёсткости рентгеновских линий, отчётливо выраженные на рис. 52. Согласно основному соотношению квантовой

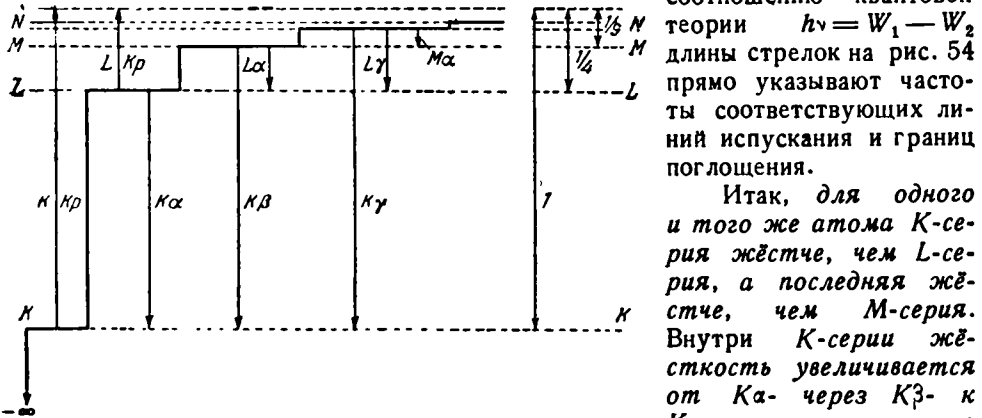


Рис. 54. Схематическое представление уровней энергии рентгеновского спектра.

теории  $h\nu = W_1 - W_2$  длины стрелок на рис. 54 прямо указывают частоты соответствующих линий испускания и границ поглощения.

Итак, для одного и того же атома  $K$ -серия жёстче, чем  $L$ -серия, а последняя жёстче, чем  $M$ -серия. Внутри  $K$ -серии жёсткость увеличивается от  $K\alpha$ - через  $K\beta$ - к  $K\gamma$ -линии; однако всегда возрастание жёсткости от линии к линии незначительно, кроме

того, жёсткость  $K\gamma$ -линии приближённо достигает жёсткости  $K$ -края. То же имеет место внутри  $L$ -серии и т. д. Следует, однако, отметить, что действительная величина разностей энергий существенно зависит от величины заряда ядра. Чем больше заряд ядра (порядковый номер  $Z$  элемента), тем сильнее электрическое поле вокруг ядра; энергетические ступени возрастают с ростом  $Z$  [в грубом приближении ступени возрастают пропорционально  $Z^2$ , как у водородоподобного атома; см. формулу (13) § 4 гл. II]. Но это означает, что жёсткость любой линии возрастает при переходе от элемента к элементу в периодической системе.

Рис. 54 позволяет сделать ещё одно принципиальное заключение. Обозначим при помощи букв  $K, L, M, \dots$ , делённых на  $h$ , величины энергии возбуждения (энергии ионизации), потребные для удаления электрона соответственно из  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... оболочек. Тогда, очевидно, имеем<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} K\alpha &= K - L, & K\beta &= K - M, & K\gamma &= K - N, \dots; \\ L\alpha &= L - M, & L\gamma &= L - N, \dots; \\ M\alpha &= M - N, \dots \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Эти уравнения являются первым шагом к выражению термов рентгеновских спектров, наилучшую форму которого мы дадим в § 7 настоящей главы. Эти уравнения в то же время показывают, как следует перенести на рентгеновские спектры комбинационный принцип Ритца (см. гл. II, § 2).

<sup>1)</sup> Если эти соотношения прямо выразить в волновых числах, то для этого работу возбуждения следует делить не на  $h$ , а на  $hc$  (см. стр. 67). В дальнейшем мы будем предполагать, что это сделано.

Из уравнений (1) путём исключений *K*-, *L*-, *M*-краёв получаются комбинационные соотношения, которые впервые были выведены Косселем. Именно:

$$\left. \begin{aligned} K\beta &= K\alpha + L\alpha && \text{из столбцов 1 и 2 формулы (1)} \\ K\gamma &= K\alpha + L\gamma && \text{» » 1 и 3 »} \\ L\gamma &= L\alpha + M\alpha && \text{» » 2 и 3 »} \\ K\gamma &= K\beta + M\alpha && \text{» » 2 и 3 »} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Эти соотношения можно было бы прямо получить из рассмотрения рис. 54, не прибегая к помощи уравнений (1). Особо поучительно то, что соотношения (2) осуществляются только приближённо, но не точно. Это связано не с недостаточной удовлетворительностью комбинационного принципа, а с тем, что данное нами до сих пор представление уровней энергии различных оболочек всё ещё слишком огрублено, а именно: *L*- и *M*-оболочки следует ещё подразделить на части. Об этом также свидетельствуют упомянутые на стр. 181 *L*<sub>3</sub>- и *L*<sub>2</sub>-линии *L*-серии. Необходимому уточнению схемы уровней будет посвящён следующий параграф.

#### § 4. *K*-СЕРИЯ. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

После Баркла Мозли<sup>1)</sup> был первым, кто пытался связать рентгеновские линии испускания с систематикой периодической системы элементов. Его первые снимки (1913 г.) относились к *K*-серии в ряду элементов от *Z* = 20 до *Z* = 29.

Рассмотрим известную фигуру из статьи Мозли (рис. 55). Фотографические изображения спектров скомпонованы здесь таким образом, что стоящие друг под другом линии отвечают одной и той же длине волн; длины волн растут слева направо.

Из рис. 55 можно заключить следующее.

1. С увеличением порядкового номера *Z* соответствующие друг другу линии смещаются в сторону коротких длин волн; жёсткость линий растёт с ростом *Z*. Это нам известно из содержания предыдущего параграфа и имеет место не только для *K*-серии, но и для *L*- и *M*-серий, о чём свидетельствует рис. 52.

2. У каждого элемента появляются две линии: более сильная, но менее жёсткая *K*<sub>α</sub>-линия, и слабее, но жёстче её *K*<sub>β</sub>-линия, о чём нам уже известно из предыдущего параграфа. Упомянутая один раз в § 3 слабая *K*<sub>γ</sub>-линия на фигуре Мозли ещё не была разрешена от *K*<sub>β</sub>-линии.

3. Рентгеновские спектры являются чистыми свойствами атома и при этом аддитивными свойствами. Последний нижний снимок на фигуре даёт

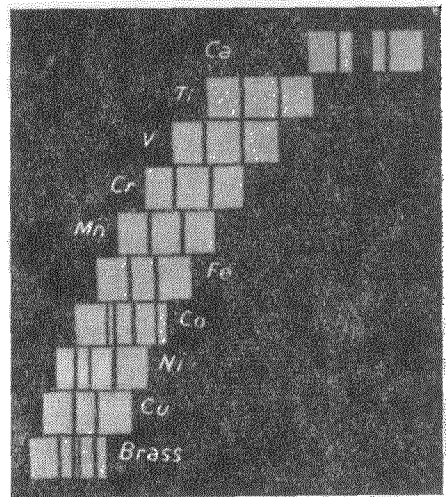


Рис. 55. Диаграмма Мозли *K*-серий элементов от Ca 20 до Cu 29. Длины волн растут слева направо; одинаковые длины волн размещены друг под другом.

<sup>1)</sup> Н. G. J. Moseley, Phil. Mag. 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).

спектр латуни, т. е. сплава Cu с Zn, и содержит соответственно те же линии, что и представленный выше K-спектр меди и расположенный дальше (не представленный на фигуре) K-спектр цинка.

Далее, в спектре элемента Co (который трудно отделить от Ni и Fe; первая триада в периодической системе элементов) наряду с  $\alpha$ - и  $\beta$ -линиями кобальта наблюдаются ещё  $\alpha$ -линии железа и никеля, но значительно менее интенсивные.

4. Правильный порядок расположения Co и Ni в периодической системе элементов был установлен при помощи рентгеновского излучения. В то время

как согласно их атомным весам (атомный вес Ni равен 58,69, а атомный вес Co равен 58,94) Ni стоит перед Co, при химической систематике в табл. 4 мы были вынуждены писать Ni после Co. Данные рентгеновского излучения, несмотря на указанный порядок атомных весов, правильно располагают Co и Ni. Рентгеновские спектры определяет не атомный вес, а порядковый номер  $Z$ .

То же самое имеет место для порядка Te и J, который правильно был установлен опять только при помощи рентгеновского излучения (см. рис. 57). Как отметил Резерфорд, при постановке своих опытов первоначальной задачей Мозли была следующая: что является определяющим для рода и жёсткости рентгеновских лучей — атомный вес или же заряд ядра.

5. После открытия периодической системы элементов особый интерес представляли подтверждение пропусков в системе и предсказание новых элементов (см. стр. 123). На фигуре Мозли между Ca и Ti отсутствует элемент

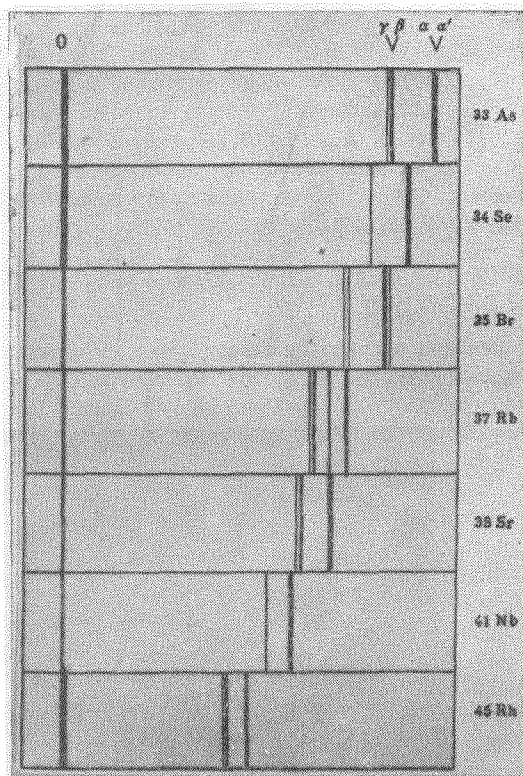


Рис. 56. Снимки K-серий элементов от As 33 до Rh 45 при помощи вращающегося кристалла.

скандий; отсутствие последнего выявлялось слишком уж большим сдвигом на рис. 55 следующих друг за другом элементов Ca и Ti. Отмеченное в пункте первом закономерное возрастание жёсткости с ростом  $Z$  с полной достоверностью обнаруживает все пробелы в периодической системе элементов. Поэтому она представляет также неоспоримое средство проверки любых притязаний на заполнение этих пробелов открытием новых элементов. Такая проверка была осуществлена открытием элемента гафния ( $Z=72$ ) Костером и Хевеши и элемента рения ( $Z=75$ ) Ноддаком и Такке. Ещё существующие в настоящее время пробелы при  $Z=43, 61, 85$  и  $87$  были подтверждены таким же методом.

Отчасти, чтобы продолжить снимки Мозли (рис. 55) в сторону элементов больших порядковых номеров, а отчасти, чтобы продемонстрировать прогресс в фотографировании рентгеновских спектров, на рис. 56 мы приводим

снимок Зигбана, воспроизводящий спектры К-серий элементов от  $Z = 33$  до  $Z = 45$ . Спектры были сняты при помощи качающегося кристалла; в связи с этим линии здесь более резкие, чем на снимке Мозли, и полностью разделены. Кроме вдвое более сильной линии  $K\beta$  здесь выявляется *слабая линия*  $K\gamma$  (она находится слева от линии  $K\beta$  и, следовательно, жёстче последней); условия появления этой линии нам уже известны из предыдущего параграфа. Далее, можно видеть, что наисильнейшая линия  $K\alpha$  является *дублетом* ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ) (линия  $\alpha'$  находится правее и, следовательно, она мягче). Кроме перечисленных линий на рисунке приводится нулевая «марка» (с левого края), которая обязана неотклонённому первичному рентгеновскому лучу.

К этому рисунку относятся те же замечания, что и к предшествующему: увеличение жёсткости каждой линии с ростом порядкового номера; примешивание линий Sr к спектру Rb; пробелы в последовательности элементов, о чём свидетельствует незакономерно большое различие в жёсткости, например между Br ( $Z = 35$ ) и Rb ( $Z = 37$ ), где пропущен благородный газ Kr ( $Z = 36$ ).

Дадим прежде всего небольшой обзор в виде таблицы (табл. 11) различных обозначений К-линий, а также укажем их происхождение и интенсивность; в табл. 11 линии расположены в порядке возрастания жёсткости. Обозначения Зигбана подразделяют линии на две группы: более мягкие  $\alpha$ -линии и более жёсткие  $\beta$ -линии; в обеих группах линии нумеруются по их интенсивности. Несколько наиболее слабых линий, встречающихся только у элементов самых малых порядковых номеров и обозначаемых Зигбаном  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ , ..., в табл. 11 не приведено. К этим линиям мы вернёмся в § 7.

Данные относительно интенсивностей линий нами заимствованы из цитированной книги Зигбана.

Данные относительно происхождения линий соответствуют выражениям (1) § 3 для термов, точнее, последние дополняются этими данными. В итоге символы оболочек  $L$ ,  $M$ ,  $N$  уточняются индексами. Общую схему такого обозначения мы обсудим в § 6. Линии  $\alpha'$  и  $\beta\beta'$  взаимно перекрываются; последнее и указывает, что они образуют дублетную разность  $L_{III} - L_{II}$  и  $M_{III} - M_{II}$ . Этот вопрос мы рассмотрим в следующем параграфе.

В табл. 12 приведены длины волн главных линий К-серий ряда элементов; длины волн указаны в подавляющем большинстве в X-единицах (см. стр. 176;  $1 X = 10^{-11} \text{ см} = 10^{-8} \text{ \AA}$ ). В основном приведены данные измерений в Институте Зигбана; только для Ma приведены данные Берга и Такке. Наконец, в предпоследнем столбце приведены ещё длины волн края поглощения (К-край) по данным измерений Лейда (диссертация, 1925 г.), чтобы собрать воедино все важнейшие данные о длинах волн К-серии. Данные о крае поглощения детально будут обсуждены в § 6.

В начале таблицы линии  $\alpha\alpha'$  ещё не разделены. Встречающиеся в таблице пропуски объясняются случайными причинами (например, отсутствие благородных газов);  $\gamma$ -линия впервые обнаруживается у Ti ( $Z = 22$ ), имея здесь свою естественную границу. Мы ещё в § 7 к этому вернёмся в связи с вопросом о последовательности образования оболочек.

Таблица 11

| Наше обозначение | Обозначение Зигбана | Переход                 | Интенсивность |
|------------------|---------------------|-------------------------|---------------|
| $\alpha'$        | $\alpha_2$          | $L_{II} \rightarrow K$  | 50            |
| $\alpha$         | $\alpha_1$          | $L_{III} \rightarrow K$ | 100           |
| $\beta'$         | $\beta_B$           | $M_{II} \rightarrow K$  | } 35          |
| $\beta$          | $\beta_1$           | $M_{III} \rightarrow K$ |               |
| $\gamma$         | $\beta_2$           | $N_{III} \rightarrow K$ | 15            |

Таблица 12

## Длины волн K-серии (в X-единицах)

| Z     | $\alpha'$ | $\alpha$  | $\beta$               | $\gamma$ | K-край  |
|-------|-----------|-----------|-----------------------|----------|---------|
| 8 O   |           | 23,73 (Å) | —                     | —        | —       |
| 9 F   |           | 18,30     | —                     | —        | —       |
| 11 Na |           | 11883,6   | 11591                 | —        | —       |
| 15 Mg |           | 9867,75   | 9534,5                | —        | —       |
| 13 Al |           | 8319,40   | 7940,5                | —        | —       |
| 14 Si |           | 7109,17   | 6739,3                | —        | —       |
| 15 P  |           | 6141,71   | 5789,0                | —        | —       |
| 16 S  | 5363,75   | 5360,90   | 5021,3                | —        | —       |
| 17 Cl | 4721,36   | 4718,21   | 4394,6                | —        | —       |
| 19 K  | 3737,06   | 3733,68   | 3446,80               | —        | —       |
| 20 Ca | 3354,95   | 3351,69   | 3083,43               | —        | —       |
| 21 Sc | 3028,40   | 3025,03   | 2773,94               | —        | —       |
| 22 Ti | 2746,81   | 2743,17   | 2508,98               | 2493,7   | —       |
| 23 V  | 2502,13   | 2498,35   | 2279,72               | 2264,6   | —       |
| 24 Cr | 2288,907  | 2285,033  | 2080,586              | 2066,71  | —       |
| 25 Mn | 2101,489  | 2097,506  | 1906,195              | 1893,27  | —       |
| 26 Fe | 1936,012  | 1932,076  | 1753,013              | 1740,80  | —       |
| 27 Co | 1789,187  | 1785,287  | 1617,436              | 1605,62  | —       |
| 28 Ni | 1658,353  | 1654,503  | 1497,045              | 1485,61  | —       |
| 29 Cu | 1541,16   | 1537,26   | 1389,33               | 1378,0   | 1377,6  |
| 30 Zn | 1435,87   | 1432,06   | 1292,60               | 1280,97  | 1280,8  |
| 32 Ge | 1255,21   | 1251,30   | 1126,74               | 1114,62  | —       |
| 33 As | 1177,40   | 1173,43   | 1055,18               | 1042,93  | 1042,63 |
| 34 Se | 1106,43   | 1102,42   | 990,25                | 977,90   | 977,73  |
| 35 Br | 1041,60   | 1037,56   | 930,84                | 918,26   | 918,09  |
| 37 Rb | 927,72    | 923,60    | 827,03                | 814,84   | 814,10  |
| 38 Sr | 877,54    | 873,37    | 781,53                | 769,19   | 768,37  |
| 39 Y  | 831,19    | 827,01    | 739,31                | 726,92   | —       |
| 40 Zr | 788,50    | 784,29    | 700,47                | 688,34   | 687,38  |
| 41 Nb | 748,82    | 744,57    | 664,44                | 652,55   | 651,58  |
| 42 Mo | 712,105   | 707,51    | 630,978 <sup>1)</sup> | 619,698  | 618,48  |
| 43 Ma | 0,675 (Å) | 0,672 (Å) | 0,601 (Å)             | —        | —       |
| 44 Ru | 646,15    | 641,81    | 571,43                | 560,48   | —       |
| 45 Rh | 616,371   | 612,023   | 544,491 <sup>1)</sup> | 533,957  | 533,03  |
| 46 Pd | 588,632   | 584,266   | 519,474 <sup>1)</sup> | 509,181  | 507,95  |
| 47 Ag | 562,669   | 558,277   | 495,004 <sup>1)</sup> | 486,030  | 484,80  |
| 48 Cd | 538,29    | 533,86    | 474,29                | 464,39   | 463,13  |
| 49 In | 515,46    | 511,03    | 453,72                | 444,08   | 442,98  |
| 50 Sn | 494,016   | 489,572   | 434,297 <sup>1)</sup> | 424,992  | 423,94  |
| 51 Sb | 473,87    | 469,31    | 416,23                | 407,10   | 406,09  |
| 52 Te | 454,91    | 450,37    | 394,26                | 390,37   | 389,24  |
| 53 J  | 437,03    | 432,49    | 383,29                | 374,71   | 373,44  |
| 55 Cs | 404,11    | 399,59    | —                     | —        | 344,07  |
| 56 Ba | 388,99    | 384,43    | —                     | —        | 330,70  |
| 57 La | 374,66    | 370,04    | —                     | —        | 318,14  |
| 58 Ce | 361,10    | 356,47    | —                     | —        | 306,26  |
| 60 Nd | 335,95    | 331,25    | —                     | —        | 284,58  |
| 62 Sm | 313,02    | 308,33    | —                     | —        | —       |
| 63 Eu | 302,65    | 297,90    | —                     | —        | —       |
| 64 Gd | 292,61    | 287,82    | —                     | —        | —       |
| 65 Tb | 282,66    | 278,20    | —                     | —        | —       |
| 66 Dy | 273,75    | 269,03    | —                     | —        | —       |
| 67 Ho | 264,99    | 260,30    | —                     | —        | 222,64  |
| 68 Er | 256,64    | 251,97    | —                     | —        | —       |
| 70 Yb | 240,98    | 236,28    | —                     | —        | —       |
| 74 W  | 213,52    | 208,85    | 184,36                | 179,40   | —       |
| 77 Ir | 195,8     | —         | 168,4                 | —        | —       |
| 78 Pt | 190,10    | 185,28    | 163,4                 | 158,2    | —       |

<sup>1)</sup> Для этих элементов линия  $\beta'$  отличается от  $\beta$ ; наши данные длин волн для  $\beta$  означают неразделённую совокупность линий  $\beta$  и  $\beta'$ . Разность между  $\beta'$  и  $\beta$  составляет:

$$Z \dots \dots \dots 42 \text{ Mo} \quad 45 \text{ Rh} \quad 46 \text{ Pd} \quad 47 \text{ Ag} \quad 50 \text{ Sn}$$

$$\beta' - \beta, \text{ X} \dots \dots \dots 0,565 \quad 0,602 \quad 0,619 \quad 0,638 \quad 0,650$$



Перейдём от длин волн  $\lambda$  к обратным им величинам: волновым числам  $\nu$ ; в целях удобства разделим волновые числа на константу Ридберга  $R$  [см. формулу (16) § 4 гл. III]. Соответствующие значения приведены в табл. 13 (столбцы 2—5). В столбце 6 и 7 приведены значения разности величин  $\nu/R$  для длин волн  $\alpha$  и  $\alpha'$  и значения  $\sqrt{\nu/R}$  для линии  $K\alpha$  (в таблице это сокращённо обозначено через  $\alpha - \alpha'$  и  $\sqrt{\alpha}$ ).

Столбец  $\alpha - \alpha'$  будет рассмотрен в следующем параграфе. Здесь же в первую очередь займёмся предпоследним столбцом. Он образует арифме-

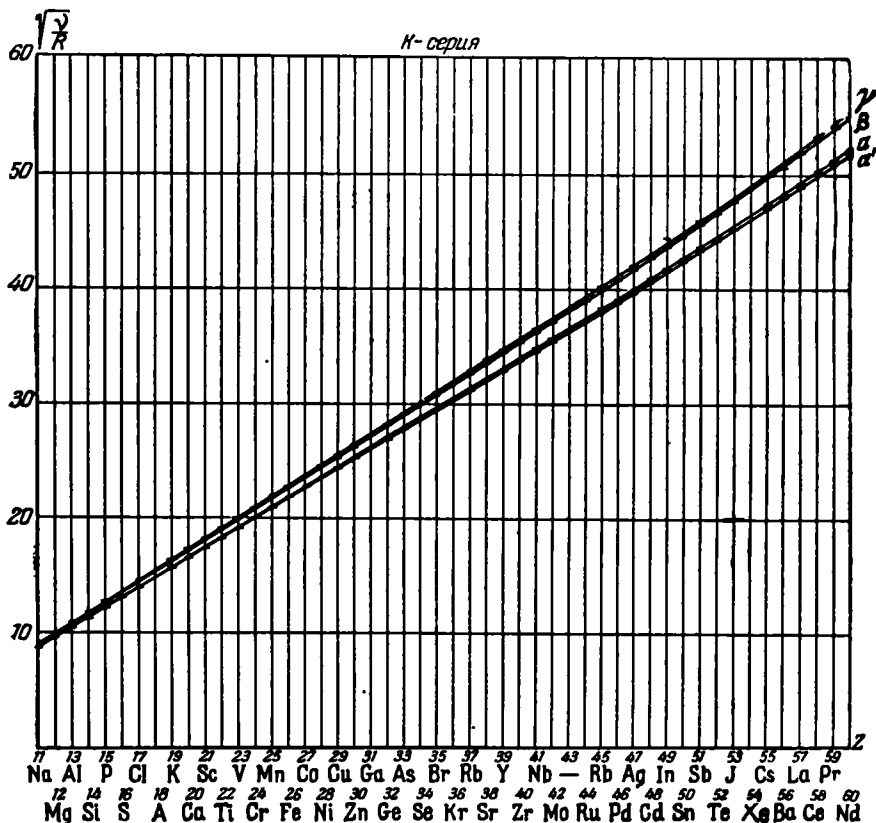


Рис. 57. Величины  $\sqrt{\nu/R}$  линий K-серий как (приближённо) линейные функции от Z.

тическую последовательность с постоянным приростом от элемента к элементу. В особенности равномерен прирост в начале таблицы; в дальнейшем он несколько повышается. Аналогичное имеет место и для  $\sqrt{\beta}$ . Это можно также заключить из рис. 57, на котором, следуя Зигбану, дана зависимость величины  $\sqrt{\nu/R}$  от порядкового номера элемента. Для линий  $\alpha$  и  $\beta$  (две средние линии на рис. 57) наблюдается равномерный подъём, линейный рост сохраняется вплоть до наибольших значений Z, где имеется небольшая кривизна; ход этих линий повторяют соседние с ними линии  $\alpha'$  и  $\gamma$  (наружные линии на рис. 57).

Кривые на рис. 57 особенно отчётливо иллюстрируют наши предшествующие заключения о поведении рентгеновских спектров и их связи

Таблица 13

Значения  $\nu/R$  K-серии

| Z     | $\alpha'$ | $\alpha$ | $\beta$     | $\gamma$ | $\alpha - \alpha'$ | $\sqrt{\alpha'}$ 1) |
|-------|-----------|----------|-------------|----------|--------------------|---------------------|
| 8 O   |           | 38,40    | —           | —        | —                  | 6,197               |
| 9 F   |           | 49,80    | —           | —        | —                  | 7,057               |
| 11 Na |           | 76,68    | 78,62       | —        | —                  | 8,757               |
| 12 Mg |           | 92,34    | 95,57       | —        | —                  | 9,609               |
| 13 Al |           | 109,53   | 114,76      | —        | —                  | 10,465              |
| 14 Si |           | 128,18   | 135,21      | —        | —                  | 11,321              |
| 15 P  |           | 148,37   | 157,41      | —        | —                  | 12,176              |
| 16 S  | 169,89    | 169,98   | 181,48      | —        | 0,09               | 13,037              |
| 17 Cl | 193,01    | 193,14   | 207,36      | —        | 0,13               | 13,897              |
| 19 K  | 243,84    | 244,07   | 264,38      | —        | 0,23               | 15,623              |
| 20 Ca | 271,61    | 271,88   | 295,51      | —        | 0,27               | 16,488              |
| 21 Sc | 300,90    | 301,24   | 328,51      | —        | 0,34               | 17,356              |
| 22 Ti | 331,75    | 332,20   | 363,20      | 365,42   | 0,45               | 18,226              |
| 23 V  | 364,19    | 364,75   | 399,72      | 402,40   | 0,56               | 19,097              |
| 24 Cr | 398,124   | 398,799  | 437,987     | 440,93   | 0,675              | 19,9700             |
| 25 Mn | 433,631   | 434,454  | 478,057     | 481,32   | 0,823              | 20,8436             |
| 26 Fe | 470,694   | 471,653  | 519,831     | 523,48   | 0,959              | 21,7176             |
| 27 Co | 509,321   | 510,433  | 563,404     | 567,65   | 1,112              | 22,5928             |
| 28 Ni | 549,503   | 550,781  | 608,712     | 613,40   | 1,278              | 23,4687             |
| 29 Cu | 591,27    | 592,79   | 655,91      | 661,30   | 1,52               | 24,347              |
| 30 Zn | 634,65    | 636,34   | 704,99      | 711,39   | 1,69               | 25,226              |
| 32 Ge | 725,99    | 728,26   | 808,77      | 817,56   | 2,27               | 26,986              |
| 33 As | 773,96    | 776,59   | 863,61      | 873,78   | 2,63               | 27,867              |
| 34 Se | 823,62    | 826,61   | 920,24      | 931,86   | 2,99               | 28,751              |
| 35 Br | 874,88    | 878,28   | 978,98      | 992,39   | 3,40               | 29,636              |
| 37 Rb | 982,27    | 986,65   | 1101,9      | 1118,3   | 4,38               | 31,411              |
| 38 Sr | 1038,4    | 1043,4   | 1166,0      | 1184,7   | 5,0                | 32,302              |
| 39 Y  | 1096,4    | 1101,9   | 1232,6      | 1253,6   | 5,5                | 33,195              |
| 40 Zr | 1155,7    | 1161,9   | 1300,9      | 1323,8   | 6,2                | 34,087              |
| 41 Nb | 1216,9    | 1223,9   | 1371,4      | 1396,5   | 7,0                | 34,948              |
| 42 Mo | 1279,692  | 1287,420 | 1444,227 2) | 1470,515 | 7,728              | 35,8807             |
| 44 Ru | 1410,3    | 1419,9   | 1594,7      | 1625,9   | 9,6                | 37,681              |
| 45 Rh | 1478,44   | 1488,95  | 1673,63 2)  | 1706,64  | 10,51              | 38,5869             |
| 46 Pd | 1548,12   | 1559,68  | 1754,22 2)  | 1789,64  | 11,56              | 39,493              |
| 47 Ag | 1619,55   | 1632,29  | 1837,20 2)  | 1874,96  | 12,74              | 40,402              |
| 48 Cd | 1692,9    | 1707,0   | 1921,3      | 1962,2   | 14,1               | 41,315              |
| 49 In | 1767,9    | 1783,2   | 2008,4      | 2052,0   | 15,3               | 42,227              |
| 50 Sn | 1844,62   | 1861,36  | 2098,27 2)  | 2144,21  | 16,74              | 43,144              |
| 51 Sb | 1923,0    | 1941,7   | 2189,3      | 2238,4   | 18,7               | 44,064              |
| 52 Te | 2003,2    | 2023,4   | 2282,4      | 2334,4   | 20,2               | 44,982              |
| 53 J  | 2085,2    | 2107,0   | 2377,5      | 2432,0   | 21,8               | 45,902              |
| 55 Cs | 2255,0    | 2280,5   | —           | —        | 25,5               | 47,755              |
| 56 Ba | 2342,5    | 2370,4   | —           | —        | 27,9               | 48,687              |
| 57 La | 2432,3    | 2462,6   | —           | —        | 30,3               | 49,625              |
| 58 Ce | 2523,6    | 2556,3   | —           | —        | 32,7               | 50,560              |
| 60 Nd | 2712,5    | 2751,0   | —           | —        | 39,5               | 52,450              |
| 62 Sm | 2911,2    | 2955,5   | —           | —        | 44,3               | 54,365              |
| 63 Eu | 3011,1    | 3059,1   | —           | —        | 48,0               | 55,309              |
| 64 Gd | 3114,3    | 3166,1   | —           | —        | 51,8               | 56,268              |
| 65 Tb | 3221,6    | 3275,6   | —           | —        | 54,0               | 57,233              |
| 66 Dy | 3328,8    | 3387,2   | —           | —        | 58,4               | 58,200              |
| 67 Ho | 3438,9    | 3500,8   | —           | —        | 61,9               | 59,168              |
| 68 Er | 3550,8    | 3616,6   | —           | —        | 65,8               | 60,138              |
| 70 Yb | 3781,5    | 3856,7   | —           | —        | 75,2               | 62,103              |
| 74 W  | 4267,8    | 4363,3   | 4942,9      | 5079,5   | 95,5               | 65,327              |
| 77 Ir | 4654      | —        | 5411        | —        | —                  | 68,21               |
| 78 Pt | 4793      | 4918     | 5577        | 5760     | 128                | 69,23               |

1) Между 8 O и 15 P включительно линии  $\alpha$  и  $\alpha'$  не разделены; только начиная с 16 S, наши значения  $\sqrt{\alpha}$  дают действительные значения  $\sqrt{\nu/R}$  одной линии  $\alpha$ .

2) Здесь линии  $\beta$  и  $\beta'$  разделены (см. табл. 12). Величина  $(\nu/R)_{\beta'}$  имеет следующие значения:

|                                  |          |         |         |         |         |
|----------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Z . . . . .                      | 42 Mo    | 45 Rh   | 46 Pd   | 47 Ag   | 50 Sn   |
| $(\nu/R)_{\beta'}$ , X . . . . . | 1442,935 | 1671,77 | 1752,13 | 1834,84 | 2095,13 |

с периодической системой. Мы наблюдаем закономерное (в теперешнем представлении — линейное) увеличение жёсткости с ростом порядкового номера. Здесь нет никаких признаков «периодичности» элементов. Мы это уже раньше объяснили тем, что только внешние части атома строятся периодически; наоборот, энергетические соотношения внутри атома монотонно изменяются с ростом заряда ядра.

Представление, данное на рис. 57, особенно ясным делает заключение о наличии пропусков в системе элементов. Например, если бы начертить рисунок, не учитывая существовавшего раньше пропуска при  $Z = 43$  (мазурий), то в соответствующем месте была бы нарушена непрерывность подъёма линии, что без дальнейшего прямо бы свидетельствовало о пропуске элемента. Можно также обратить внимание на то, что порядок следования Te ( $Z = 52$ ) и J ( $Z = 53$ ), согласно рис. 57, не может подлежать сомнению и соответствует требованиям химической систематики (J должен быть в седьмом вертикальном ряду, под F, Cl и Br).

Однако представляет интерес рассмотреть величину прироста  $\sqrt{\alpha}$  в табл. 13, т. е. изменение величины  $\sqrt{\nu/R}$  у  $K\alpha$ -линии при переходе от одного элемента к последующему. Этот прирост составляет приблизительно  $0,86 = \sqrt{\frac{3}{4}}$ . Следовательно, линейный рост, представленный на рис. 57, можно выразить следующей формулой:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{\frac{3}{4}}(Z - s). \quad (1)$$

Далее из рис. 57 следует, что введённая здесь новая постоянная  $s$  (называемая «постоянной экранирования») приблизительно равна единице. Таким образом, мы пришли к выражению для волнового числа  $K\alpha$ -линии, выведенному уже Мозли:

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

Эта формула показывает далеко идущую аналогию с бальмеровским представлением водородной серии, приведенным в гл. II; по сравнению с формулой (15) § 4 гл. II имеется лишь то различие, что теперь в выражение входит не  $Z$ , а величина, уменьшенная на  $s \sim 1$ . Как говорит за себя уже само название «экранирующее число», его следует истолковывать так: находящийся внутри водородоподобного атома вблизи от ядра электронный отрицательный заряд ослабляет действие положительного заряда ядра.

С точки зрения современной теории формулу Мозли (2), вообще говоря, нельзя уже больше рассматривать как точную. Исчерпывающее выражение  $K\alpha$ -линии для всех значений порядкового номера  $Z$  должно также объяснять наличие кривизны приведённой на рис. 57 линии за счёт «релятивистской поправки», рассмотренной в гл. V; нельзя также удовлетвориться приведённым нестрогим определением постоянной  $s$ .

Однако прежде всего с точки зрения комбинационного принципа применимость формулы (2) резко сужается. Согласно упомянутому принципу  $K\alpha$  представляется как разность двух термов, которые в уравнении (1) § 3 мы обозначили через  $K$  и  $L$ . Необоснованно предполагать, что постоянная  $s$  одинакова в обоих термах, как то молчаливо подразумевается в формуле Мозли. Наоборот, гораздо правдоподобнее, что экранирование в  $K$ -терме

слабее, чем в  $L$ -терме, потому что последний полностью экранируют оба электрона  $K$ -оболочки и, кроме того, частичное участие в экранировании принимают остальные электроны  $L$ -оболочки, в то время как для  $K$ -терма по существу только один  $K$ -электрон принимает участие в экранировании, да и то не полностью. Таким образом, чтобы получить рациональное выражение  $K\alpha$ -линий, надо исходить не из частной формулы Мозли (2), а из комбинационного принципа и общей формулы (1) § 3. Несмотря на это, навсегда остаются достойными упоминания первый вклад Мозли в рентгеновскую спектроскопию и сделанный им существенный шаг вперёд в теоретическом истолковании высокочастотных спектров.

### § 5. $L$ -серия. Дублетные соотношения

$L$ -серия построена более сложно, чем  $K$ -серия, о чём в первую очередь свидетельствует увеличение числа линий. В табл. 14 дан обзор различных обозначений главных линий

Таблица 14

| Наши обозначения | Обозначения Зигбана | Переход                      | Интенсивность |
|------------------|---------------------|------------------------------|---------------|
| $\alpha'$        | $\alpha_2$          | $M_{IV} \rightarrow L_{III}$ | 1             |
| $\alpha$         | $\alpha_1$          | $M_V \rightarrow L_{III}$    | 10            |
| $\beta$          | $\beta_1$           | $M_{IV} \rightarrow L_{II}$  | 8             |
| $\gamma'$        | —                   | $N_{IV} \rightarrow L_{III}$ | 0             |
| $\gamma$         | $\beta_2$           | $N_V \rightarrow L_{III}$    | 6             |
| $\delta$         | $\gamma_1$          | $N_{IV} \rightarrow L_{II}$  | 4             |
| $\zeta'$         | —                   | $O_{IV} \rightarrow L_{III}$ | 3             |
| $\zeta$          | $\beta_5$           | $O_V \rightarrow L_{III}$    |               |
| $\theta$         | $\gamma_6$          | $O_{IV} \rightarrow L_{II}$  | 2             |
| $\epsilon$       | $\iota$             | $M_I \rightarrow L_{III}$    | 3             |
| $\eta$           | $\gamma_7$          | $M_I \rightarrow L_{II}$     | 1             |
| $\varphi'$       | $\beta_4$           | $M_{II} \rightarrow L_I$     | 2             |
| $\varphi$        | $\beta_3$           | $M_{III} \rightarrow L_I$    | 3             |
| $\chi'$          | $\gamma_2$          | $N_{II} \rightarrow L_I$     | 1             |
| $\chi$           | $\gamma_3$          | $N_{III} \rightarrow L_I$    | 1             |
| $\psi'$          | —                   | $O_{II} \rightarrow L_I$     | 1             |
| $\psi$           | $\gamma_4$          | $O_{III} \rightarrow L_I$    |               |

серии соответствующих им переходов и сравнительных интенсивностей. Кроме приведённых в таблице линий имеются ещё линии меньшей интенсивности, к рассмотрению которых мы вернёмся в § 7. Схема  $L$ -серии для платины уже приводилась нами в § 2 (рис. 48).

Наши обозначения совпадают с принятыми Мозли, но полнее их (Мозли измерил и ввёл обозначения только для линий  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$ ); кроме того, мы постепенно использовали греческий алфавит букву за буквой, чтобы можно было, придерживаясь определённой системы, пополнять сводку линий. Обозначения Зигбана в настоящее время стали общепринятыми и практически удобными; в этой системе обозначений группы линий

различаются по их жёсткости: мягкая  $\alpha$ -группа, средняя  $\beta$ -группа и жёсткая  $\gamma$ -группа, причём, само собой разумеется, степень жёсткости и мягкости меняется от элемента к элементу в порядке возрастания атомного номера. Внутри каждой группы линии перенумерованы Зигбаном в порядке их интенсивности. Имеются в виду относительные интенсивности для тяжёлых элементов, причём они позволяют говорить лишь о средней приближённой оценке.

Третий столбец таблицы в противоположность первым двум даёт рациональные обозначения для линий. Они менее условные, чем две другие системы обозначений, и свободны от произвола. Следовательно, именно их надо будет выбрать взамен наших или зигбановских. Таким образом, дело обстоит здесь так же, как и в видимой области спектра. Фраунгоферовское произвольное обозначение линий в настоящее время почти не употребляется. Более того,

отсюда можно придти к заключению, что обозначение каждой линии должно указывать её сериальную принадлежность (см. гл. VII). В рентгеновской области этому будет соответствовать, если вместо  $K\alpha$ ,  $L\beta$ , ... будем, например, писать  $L_{III} \rightarrow K$ ,  $M_{IV} \rightarrow L_{II}$  или также  $K - L_{III}$ ,  $L_{II} - M_{IV}$ . Такие обозначения, вообще говоря, можно было сразу предвидеть, так как они обеспечивают полное истолкование линии. Однако пока что в целях изложения экспериментальных фактов мы будем прибегать к зигбановским обозначениям, а при теоретическом исследовании используем наши обозначения типа Мозли.

Последовательность расположения линий в табл. 14 не всюду отвечает порядку изменения жёсткости. Именно везде  $\alpha$  мягче  $\beta$ , а  $\gamma$  мягче  $\delta$ , но не у всех элементов  $\beta$  мягче  $\gamma$ .

Самой мягкой линией среди всех линий является у всех элементов линия  $\epsilon$  (открытая Зигбаном и обозначенная им буквой  $l$ ). Большое разнообразие в смысле сравнительной жёсткости встречается между линиями  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\varphi$ . Подробности можно выяснить из рассмотрения рис. 59.

Относительно происхождения линий табл. 14 даёт следующие указания. Линия  $L\alpha$ , как уже было показано на рис. 53 и 54, обязана переходу электрона с  $M$ -оболочки на  $L$ -оболочку, а линия  $L\gamma$  — переходу с  $N$ -оболочки на  $L$ -оболочку. Уже в табл. 11 (см. § 3) сделано было подразделение оболочки  $L$  на  $L_{II}$  и  $L_{III}$ ; теперь необходимо добавить ещё третий уровень энергии  $L_I$ . Для  $M$ -оболочки имеется пять таких ступеней, которые обозначаются через  $M_I$ ,  $M_{II}$ , ...,  $M_V$ . Аналогично на семь ступеней разбивается  $N$ -оболочка. Опытный материал, подтверждающий необходимость такого подразделения, приведём в следующем параграфе.

В первом столбце табл. 14 фигурные скобки, поставленные справа от символов линий, объединяют в правильные дублеты пары линий ( $\alpha'\beta$ ), ( $\gamma'\delta$ ), ( $\zeta'\eta$ ), ( $\epsilon\tau$ ). Их называют *L-дублетами*. Они обозначаются соседними буквами греческого алфавита. Их характерный признак заключается в следующем: обе линии *L*-дублета имеют *одинаковый исходный уровень*; более мягкая линия дублета отвечает переходу на *уровень*  $L_{III}$ , а более жёсткая — на *уровень*  $L_{II}$ .

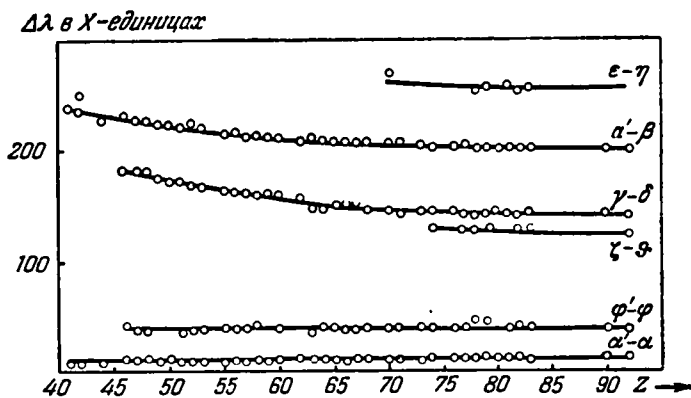
Пары линий ( $\alpha'\alpha$ ) и ( $\varphi'\varphi$ ) мы назовём *M-дублетами*, так как они отвечают *одинаковому конечному уровню*  $L$ , но *разным исходным уровням*  $M$ . По аналогичной причине пары линий ( $\gamma'\gamma$ ) и ( $\chi'\chi$ ) назовём *N-дублетами*. Наконец, предполагается по аналогии, что линии  $\zeta$  и  $\psi$  являются близкими неразрешёнными парами линий, которые назовём *O-дублетами*. В табл. 14  $M$ -,  $N$ - и  $O$ -дублеты показаны фигурными скобками, стоящими слева от символов линий. Обозначение более мягкой линии дублета от более жёсткой отличается лишь добавлением штриха у буквы. В противоположность *L*-дублетам у  $M$ -дублета и у  $N$ -дублета ( $\gamma'\gamma$ ) более мягкая компонента является в то же время более слабой. Для обозначаемых последними буквами греческого алфавита дублетов ( $\varphi'\varphi$ ), ( $\chi'\chi$ ) и ( $\psi'\psi$ ), для которых конечным уровнем является  $L_I$ , более мягкая компонента дублета, лишь несущественно слабее или даже вообще не слабее, чем более жёсткая компонента.

В табл. 15 приведены результаты Зигбана и Тореса по измерению *L*-линий лёгких элементов от V ( $Z = 23$ ) до Br ( $Z = 35$ ) (длины волн указаны в ангстремах). Что линии  $\alpha$ ,  $\alpha'$  здесь не удалось разделить — это понятно. Примечательно, что линии  $\gamma$  и  $\delta$ , обязанные переходам с  $N$ -оболочки (см. табл. 14), в табл. 15 вообще ещё не появляются. Очевидной причиной этого является то, что у приведённых элементов совсем отсутствует или недоразвита  $N$ -оболочка. Ряд более слабых сопутствующих линий, которые наблюдались указанными авторами, здесь мы не приводим (см. § 7).

Таблица 15  
Длины волн  $L$ -серии для лёгких элементов (в  $\text{Å}$ )

| $Z$   | $\alpha', \alpha$ | $\beta$ | $\epsilon$ | $\eta$ | $\varphi', \varphi$ |
|-------|-------------------|---------|------------|--------|---------------------|
| 23 V  | 24,2              | —       | —          | —      | —                   |
| 24 Cr | 21,53             | 21,19   | —          | —      | —                   |
| 25 Mn | 19,39             | 19,04   | —          | —      | —                   |
| 26 Fe | 17,58             | 17,22   | 20,12      | 19,65  | 15,61               |
| 27 Co | 15,94             | 15,62   | 18,20      | 17,77  | —                   |
| 28 Ni | 14,528            | 14,235  | 16,55      | 16,17  | 13,14               |
| 29 Cu | 13,308            | 13,029  | 15,19      | 14,83  | 12,10               |
| 30 Zn | 12,224            | 11,958  | 13,95      | 13,61  | 11,16               |
| 32 Ge | 10,414            | 10,152  | 11,920     | 11,585 | —                   |
| 33 As | 9,650             | 9,394   | 11,047     | 10,710 | 8,911               |
| 34 Se | 8,971             | 8,717   | 10,271     | 9,234  | —                   |
| 35 Br | 8,357             | 8,108   | 9,563      | 9,939  | —                   |

Отважный «рейд» в область экстремально мягких лучей совершили Милликен и Боуэн<sup>1)</sup>, причём, вообще говоря, не со стороны рентгеновского спектра, а со стороны ультрафиолетового спектра. Они производили наблюдение не при помощи кристаллической решётки, а при помощи усовершенствования изготовленной штриховой решётки; кроме того, использовался



«вакуумный искровой спектр», получаемый при высоком напряжении.  $L$ -серия была прослежена от алюминия ( $Z = 13$ ) до её слияния с оптическим спектром Li ( $Z = 3$ ).

В табл. 16 приведены результаты прецизионных измерений длин волн в X-единицах) для тяжёлых элементов, причём указаны только наиболее важные для систематики линии. Здесь проявляется первая характерная особенность дублетов. Вычислим какую-нибудь разность  $\Delta\lambda$  двух линий одного и того же дублета. При этом оказывается, что у всех элементов рассматриваемого ряда *разность  $\Delta\lambda$  для линий одного и того же дублета приблизительно одинакова*, или, выражаясь более строго, к дублетам мы относим те и только те линии, которые по шкале длин волн расположены *приблизительно на одинаковом расстоянии*.

<sup>1)</sup> Millikan, Bowen, Astrophys. Journ. 52, 47, 286 (1920); 53, 150 (1921); Phil. Mag. 4, 561 (1927).

Рассмотрим рис. 58. На нём прежде всего показаны *L-дублеты* ( $\varepsilon\tau$ ), ( $\alpha'\beta$ ), ( $\gamma\delta$ ), ( $\zeta\eta$ ). Наиболее высоко расположена кривая  $\varepsilon-\tau$ , под ней расположена кривая  $\alpha'-\beta$  и т. д. в порядке возрастания жёсткости пар линий. Однако внутри каждой кривой величина  $\Delta\lambda$  приблизительно постоянна во всей области от  $Z=40$  до  $Z=92$  (значения  $Z$  отложены по оси абсцисс), лишь

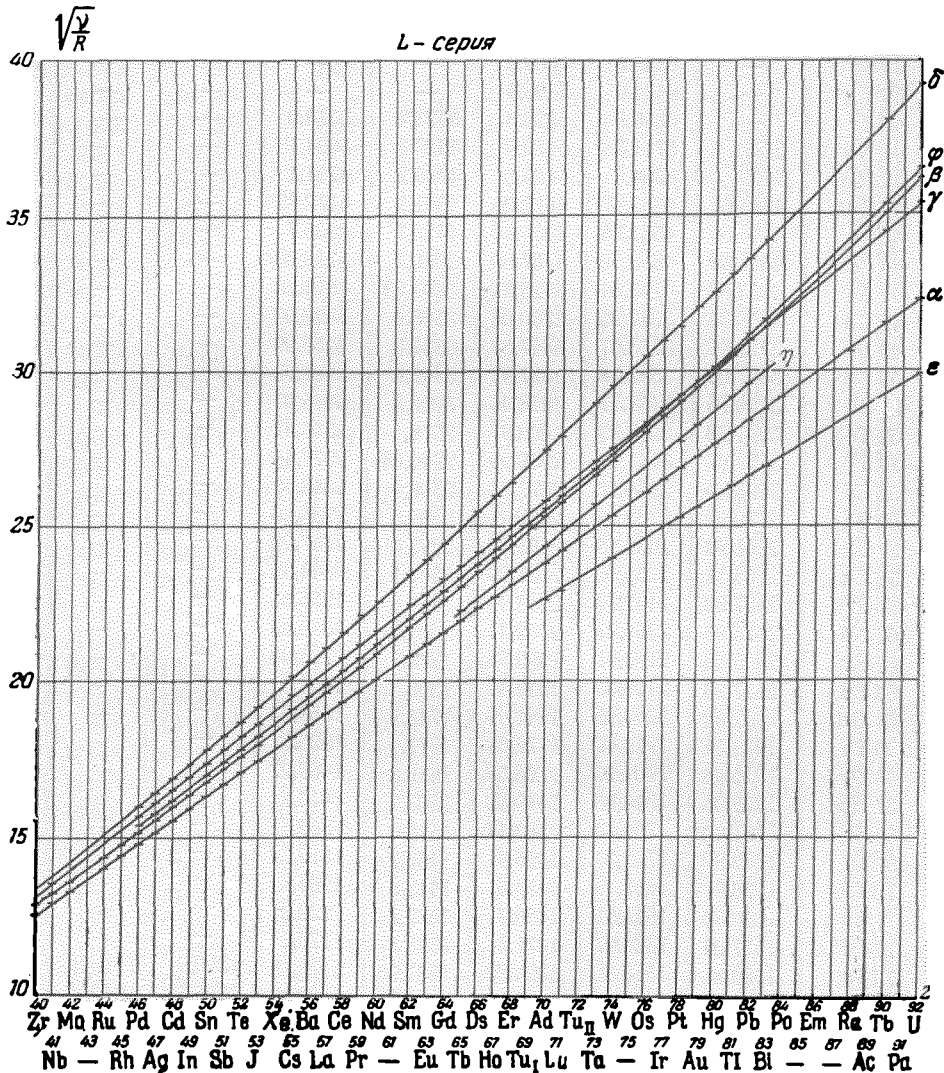


Рис. 59. Закономерный ход изменения значений  $\sqrt{\lambda^2/R}$  L-серии. Величина  $\sqrt{\lambda^2/R}$  есть почти линейная функция от  $Z$ .

с незначительным уменьшением при переходе от малых к большим значениям атомных номеров  $Z$ . Ещё лучшее постоянство  $\Delta\lambda$  наблюдается для *M-дублетов* ( $\alpha'\alpha$ ) и ( $\varphi'\varphi$ ) (см. две нижние кривые на рис. 58).

Перейдём теперь от значений  $\lambda$  к значениям  $\nu/R$  и дадим прежде всего графическое представление зависимости  $\sqrt{\nu/R}$  от  $Z$  (рис. 59), аналогично представленной на рис. 57. Чтобы не перегружать рисунок, на рис. 59

## ДЛИНЫ ВОЛН

| Z     | $\alpha'$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ | $\zeta$ | $\theta$ | $\epsilon$ |
|-------|-----------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|------------|
| 1     | 2         | 3        | 4       | 5        | 6        | 7       | 8        | 9          |
| 37 Rb | —         | 7302,7   | 7060,4  | —        | —        | —       | —        | —          |
| 38 Sr | —         | 6847,8   | 6609,2  | —        | —        | —       | —        | 7821       |
| 39 Y  | —         | 6434,9   | 6198,4  | —        | —        | —       | —        | —          |
| 40 Zr | —         | 6055,9   | 5822,8  | 5573,4   | 5373,0   | —       | —        | 6898       |
| 41 Nb | 5717      | 5711,3   | 5479,6  | 5225,3   | 5024,1   | —       | —        | 6509       |
| 42 Mo | 5400      | 5394,3   | 5165,8  | 4909,2   | 4711,1   | —       | —        | —          |
| 44 Ru | 4843,67   | 4835,67  | 4611,00 | 4361,9   | 4172,82  | —       | —        | —          |
| 45 Rh | 4595,56   | 4587,78  | 4364,00 | 4122,1   | 3935,7   | —       | —        | 5207,0     |
| 46 Pd | 4366,60   | 4358,50  | 4137,30 | 3900,7   | 3716,36  | —       | —        | 4939,6     |
| 47 Ag | 4153,82   | 4145,64  | 3926,64 | 3693,83  | 3514,85  | —       | —        | 4697,6     |
| 48 Cd | 3956,36   | 3947,82  | 3730,08 | 3506,4   | 3328,00  | —       | —        | 4471,3     |
| 49 In | 3772,42   | 3763,67  | 3547,83 | 3331,2   | 3155,29  | —       | —        | 4259,3     |
| 50 Sn | 3601,08   | 3592,18  | 3377,92 | 3167,9   | 2994,93  | —       | —        | 4063,3     |
| 51 Sb | 3440,75   | 3431,77  | 3218,36 | 3016,6   | 2845,07  | —       | —        | 3880,3     |
| 52 Te | 3291,00   | 3281,99  | 3069,97 | 2876,1   | 2706,47  | —       | —        | 3710,1     |
| 53 J  | 3150,87   | 3141,66  | 2930,93 | 2746,08  | 2577,48  | —       | —        | —          |
| 55 Cs | 2895,60   | 2886,10  | 2677,84 | 2506,4   | 2342,52  | —       | —        | —          |
| 56 Ba | 2779,02   | 2769,64  | 2562,24 | 2399,3   | 2236,60  | —       | —        | 3128,7     |
| 57 La | 2668,93   | 2659,88  | 2453,30 | 2298,0   | 2137,20  | —       | —        | 3000       |
| 58 Ce | 2565,11   | 2556,00  | 2351,00 | 2204,1   | 2044,33  | —       | —        | —          |
| 59 Pr | 2467,63   | 2457,70  | 2253,90 | 2114,8   | 1956,81  | —       | —        | 2778,1     |
| 60 Nd | 2375,63   | 2365,31  | 2162,21 | 2031,4   | 1873,83  | —       | —        | 2670,3     |
| 62 Sm | 2205,68   | 2195,01  | 1993,57 | 1878,1   | 1723,09  | —       | —        | 2477,0     |
| 63 Eu | 2127,33   | 2116,33  | 1916,31 | 1808,2   | 1654,3   | —       | —        | 2390,3     |
| 64 Gd | 2052,62   | 2041,93  | 1842,46 | 1741,9   | 1558,63  | —       | —        | 2307,1     |
| 65 Tb | 1982,31   | 1971,49  | 1772,68 | 1679,0   | 1526,6   | —       | —        | 2229,0     |
| 66 Dy | 1915,64   | 1904,60  | 1706,58 | 1619,8   | 1469,27  | —       | —        | 2154,0     |
| 67 Ho | 1852,06   | 1840,98  | 1643,52 | 1563,7   | 1414,2   | —       | —        | 2082,1     |
| 68 Er | 1791,40   | 1780,40  | 1583,44 | 1510,6   | 1362,3   | —       | —        | 2015,1     |
| 69 Tu | 1733,9    | 1722,8   | 1526,8  | 1460,2   | 1312,7   | —       | —        | 1951,1     |
| 70 Yb | 1678,9    | 1667,79  | 1472,5  | 1412,8   | 1264,8   | —       | —        | 1890,0     |
| 71 Lu | 1626,36   | 1615,51  | 1420,7  | 1367,2   | 1220,3   | —       | —        | 1831,8     |
| 72 Hf | 1577,04   | 1566,07  | 1371,1  | 1323,5   | 1176,5   | —       | —        | 1777,4     |
| 73 Ta | 1529,8    | 1518,85  | 1324,23 | 1281,90  | 1135,58  | 1250,6  | 1110,0   | 1724,2     |
| 74 W  | 1484,38   | 1473,36  | 1279,17 | 1242,03  | 1096,30  | 1212,5  | 1072,0   | 1675,0     |
| 75 Re | —         | 1429,88  | 1236,04 | 1204,1   | —        | —       | —        | —          |
| 76 Os | 1398,2    | 1388,16  | 1194,59 | 1168,38  | 1022,47  | 1140    | —        | —          |
| 77 Ir | 1359,8    | 1348,47  | 1155,40 | 1132,97  | 988,76   | 1103,0  | 963,6    | —          |
| 78 Pt | 1321,55   | 1310,33  | 1117,58 | 1099,74  | 955,99   | 1070,1  | 931,7    | 1497,23    |
| 79 Au | 1285,02   | 1273,77  | 1081,28 | 1068,01  | 924,61   | 1038,2  | 901,25   | 1456,54    |
| 80 Hg | 1249,7    | 1238,63  | 1046,52 | 1037,70  | 894,6    | 1007,8  | —        | 1418,3     |
| 81 Tl | 1216,03   | 1204,93  | 1012,99 | 1008,22  | 865,71   | 978,3   | 841,7    | —          |
| 82 Pb | 1183,52   | 1172,58  | 980,83  | 979,90   | 838,01   | 949,52  | 813,70   | 1346,62    |
| 83 Bi | 1153,3    | 1141,50  | 950,02  | 953,24   | 811,43   | 922,3   | 787,4    | 1312,95    |
| 90 Th | 965,24    | 954,05   | 763,56  | 791,92   | 651,76   | 762,59  | 630,1    | 1112,41    |
| 92 U  | 920,14    | 908,74   | 718,51  | 753,07   | 613,59   | 724,13  | 592,6    | 1064,77    |



L-серии (в X-единицах)

Таблица 16

| $\eta$ | $\varphi'$ | $\varphi$ | $\chi'$ | $\chi$  | $\psi$ | $L_I$  | $L_{II}$ | $L_{III}$ | Z     |
|--------|------------|-----------|---------|---------|--------|--------|----------|-----------|-------|
| 10     | 11         | 12        | 13      | 14      | 15     | 16     | 17       | 18        | 19    |
| 8029,0 | 6802,8     | 6769,9    | 6028,2  | —       | —      | 5985,4 | —        | 6841,3    | 37 Rb |
| 7505   | 6385,5     | 6349,9    | 5629,4  | —       | —      | 5571,4 | 6162,1   | 6362,0    | 38 Sr |
| —      | 6001,9     | 5967,8    | —       | —       | —      | 5221,6 | 5737,3   | 5944,4    | 39 Y  |
| 6593,1 | 5652,7     | 5618,2    | 4941,2  | —       | —      | 4857,4 | 5365,9   | 5561,0    | 40 Zr |
| 6195   | 5331,4     | 5295,9    | 4639    | —       | —      | 4571,7 | —        | 5212,1    | 41 Nb |
| 5835   | 5035,8     | 5000,2    | 4361,3  | —       | —      | 4289,7 | 4712,0   | 4904,2    | 42 Mo |
| —      | 4512,6     | 4476,4    | 3887,9  | —       | —      | —      | 4164,8   | 4357,7    | 44 Ru |
| 4911,2 | 4277,8     | 4241,3    | 3677,0  | —       | —      | 3620,8 | 3931,5   | 4118,4    | 45 Rh |
| 4650,2 | 4062,3     | 4025,7    | 3480,9  | —       | —      | —      | —        | —         | 46 Pd |
| 4410,1 | 3861,1     | 3824,45   | 3299,7  | —       | —      | 3244,8 | 3506,2   | 3693,0    | 47 Ag |
| 4187,5 | 3674,25    | 3636,42   | 3131,6  | —       | —      | 3070,9 | 3321,8   | 3495,3    | 48 Cd |
| 3976,1 | 3499,0     | 3461,9    | 2973,3  | 2919,1  | 2919,1 | 2919,4 | 3139,5   | 3315,5    | 49 In |
| 3781,8 | 3336,3     | 3298,9    | 2827,3  | 2771,3  | 2771,3 | 2769,6 | 2972,3   | 3149,3    | 50 Sn |
| 3599,6 | 3184,3     | 3145,14   | 2688,9  | 2633,6  | 2633,6 | 2631,7 | 2821,9   | 2990,7    | 51 Sb |
| —      | 3040,0     | 3001,3    | 2564,9  | 2005,7  | 2005,7 | 2503,9 | 2679,3   | 2845,7    | 52 Te |
| —      | 2906       | 2867      | —       | —       | —      | 2383,9 | 2547,5   | 2713,9    | 53 J  |
| 2983,3 | 2660,5     | 2622,93   | 2232,2  | 2227,0  | 2169,1 | —      | 2307,5   | 2467,4    | 55 Cs |
| 2857,1 | 2549,8     | 2511,0    | 2134,0  | 2129,5  | 2071,5 | 2062,0 | 2199,3   | 2356,8    | 56 Ba |
| 2734   | 2443,8     | 2405,3    | 2041,6  | 2036,5  | 1978,7 | 1968,9 | 2098,9   | 2253,7    | 57 La |
| 2614,7 | 2344,2     | 2305,9    | 1955,9  | 1950,9  | 1895,2 | 1885,6 | 2006,7   | 2159,7    | 58 Ce |
| 2507   | 2250,1     | 2212,4    | 1875,0  | 1869,9  | 1815,3 | 1807,1 | 1920,1   | 2072,8    | 59 Pr |
| 2404,2 | 2162,2     | 2122,2    | 1797,4  | 1792,5  | 1740,8 | 1731,7 | 1839,1   | 1990,7    | 60 Nd |
| 2214   | 1996,4     | 1958,0    | 1655,9  | 1651,7  | 1603,3 | 1595,4 | 1699,1   | 1840,8    | 62 Sm |
| —      | 1922,1     | 1882,7    | 1593,9  | 1587,7  | —      | 1533,3 | 1622,8   | 1771,7    | 63 Eu |
| —      | 1849,3     | 1810,9    | 1531,0  | 1525,9  | 1481,8 | 1474,0 | 1558,7   | 1706,2    | 64 Gd |
| —      | 1781,4     | 1742,5    | 1473,8  | 1468,3  | 1423,9 | 1418,1 | 1498,1   | 1645,3    | 65 Tb |
| 1892,2 | 1716,7     | 1677,7    | 1420,3  | 1413,9  | 1371,4 | 1364,8 | 1441,4   | 1587,0    | 66 Dy |
| 1822,0 | 1655,3     | 1616,0    | 1367,7  | 1361,3  | 1319,7 | 1314,6 | 1386,9   | 1532,2    | 67 Ho |
| 1754,8 | 1596,4     | 1557,9    | 1318,4  | 1311,8  | 1273,2 | 1266,0 | 1334,9   | 1479,6    | 68 Er |
| 1692,3 | 1541,2     | 1502,3    | 1271,2  | 1265,3  | 1226,4 | 1219,6 | 1284,9   | 1429,9    | 69 Tm |
| 1631,0 | 1488,2     | 1449,4    | 1225,6  | 1219,8  | 1182,0 | 1176,5 | 1239,2   | 1382,4    | 70 Yb |
| 1573,8 | 1437,2     | 1398,2    | 1183,2  | 1177,5  | 1141,0 | 1136,2 | 1194,5   | 1337,7    | 71 Lu |
| 1519,7 | 1389,3     | 1349,7    | 1141,3  | 1135,6  | 1100,1 | 1095,3 | 1151,5   | 1293,0    | 72 Hf |
| 1465,5 | 1343,1     | 1304,1    | 1102,9  | 1097,1  | 1062,4 | 1057   | 1110,2   | 1251,7    | 73 Ta |
| 1418,1 | 1298,79    | 1259,92   | 1065,88 | 1059,87 | 1025,8 | 1020,5 | 1071,3   | 1211,6    | 74 W  |
| —      | —          | —         | —       | —       | —      | —      | —        | —         | 75 Re |
| —      | 1215,0     | 1177,2    | —       | —       | —      | —      | —        | —         | 76 Os |
| —      | 1176,4     | 1137,9    | 963,6   | 956,6   | —      | —      | —        | —         | 77 Ir |
| 1240,1 | 1139,8     | 1099,50   | 931,7   | 925,6   | 895,0  | —      | —        | —         | 78 Pt |
| 1199,5 | 1104,4     | —         | 901,25  | 895,68  | 866,3  | —      | —        | —         | 79 Au |
| 1161,9 | 1068,6     | 1030,1    | 869,5   | —       | 834,8  | —      | —        | —         | 80 Hg |
| 1125   | 1037,1     | 997,8     | 844,7   | 837,9   | 810,0  | —      | —        | —         | 81 Tl |
| 1090,2 | 1004,69    | 966,02    | 818,2   | 813,70  | 783,6  | —      | —        | —         | 82 Pb |
| 1057   | 975,4      | 935,7     | 792,9   | 787,4   | 761    | —      | —        | —         | 83 Bi |
| —      | 789        | 752,1     | —       | —       | —      | —      | —        | —         | 90 Th |
| 802,9  | 745,4      | 708,4     | 604,4   | 597,0   | —      | —      | —        | —         | 92 U  |

## Значения

| Z     | $\alpha'$ | $\alpha$ | $\xi$   | $\gamma$ | $\delta$ | $\zeta$ | $\theta$ |
|-------|-----------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|
| 1     | 2         | 3        | 4       | 5        | 6        | 7       | 8        |
| 37 Rb | —         | 124,79   | 129,07  | —        | —        | —       | —        |
| 38 Sr | —         | 133,07   | 137,88  | —        | —        | —       | —        |
| 39 Y  | —         | 141,61   | 147,02  | —        | —        | —       | —        |
| 40 Zr | —         | 150,48   | 156,50  | 163,50   | 169,60   | —       | —        |
| 41 Nb | 159,4     | 159,56   | 166,30  | 174,40   | 183,38   | —       | —        |
| 42 Mo | 168,7     | 168,93   | 176,40  | 185,62   | 193,43   | —       | —        |
| 44 Ru | 188,14    | 188,45   | 197,63  | 208,92   | 218,38   | —       | —        |
| 45 Rh | 198,29    | 198,63   | 208,82  | 221,07   | 231,54   | —       | —        |
| 46 Pd | 208,69    | 209,08   | 220,26  | 233,62   | 245,20   | —       | —        |
| 47 Ag | 219,38    | 219,81   | 232,07  | 246,70   | 259,26   | —       | —        |
| 48 Cd | 230,33    | 230,83   | 244,30  | 259,89   | 273,82   | —       | —        |
| 49 In | 241,56    | 242,12   | 256,85  | 273,56   | 288,81   | —       | —        |
| 50 Sn | 253,05    | 253,68   | 269,77  | 287,66   | 304,27   | —       | —        |
| 51 Sb | 264,85    | 265,54   | 283,15  | 302,09   | 320,30   | —       | —        |
| 52 Te | 276,83    | 277,66   | 296,83  | 316,84   | 336,70   | —       | —        |
| 53 J  | 289,21    | 290,05   | 310,91  | 331,87   | 353,55   | —       | —        |
| 55 Cs | 314,71    | 315,74   | 340,30  | 363,58   | 389,01   | —       | —        |
| 56 Ba | 327,91    | 329,02   | 355,65  | 379,81   | 407,44   | —       | —        |
| 57 La | 341,44    | 342,62   | 371,45  | 396,55   | 426,38   | —       | —        |
| 58 Ce | 355,26    | 356,52   | 387,31  | 413,44   | 445,75   | —       | —        |
| 59 Pr | 369,29    | 370,78   | 404,31  | 430,90   | 465,69   | —       | —        |
| 60 Nd | 383,59    | 385,26   | 421,45  | 448,59   | 486,31   | —       | —        |
| 62 Sm | 413,15    | 415,16   | 457,10  | 485,21   | 528,86   | —       | —        |
| 63 Eu | 428,36    | 430,59   | 475,53  | 503,97   | 550,85   | —       | —        |
| 64 Gd | 443,95    | 446,28   | 494,59  | 523,15   | 573,62   | —       | —        |
| 65 Tb | 459,70    | 462,22   | 514,06  | 542,75   | 596,93   | —       | —        |
| 66 Dy | 475,70    | 478,46   | 533,94  | 562,58   | 620,04   | —       | —        |
| 67 Ho | 492,03    | 494,99   | 554,46  | 582,77   | 644,37   | —       | —        |
| 68 Er | 508,69    | 511,83   | 575,50  | 603,25   | 668,92   | —       | —        |
| 69 Tu | 525,57    | 528,93   | 596,84  | 624,10   | 694,23   | —       | —        |
| 70 Yb | 542,78    | 546,39   | 618,86  | 645,01   | 720,49   | —       | —        |
| 71 Lu | 560,31    | 564,08   | 641,42  | 666,52   | 746,76   | —       | —        |
| 72 Hf | 577,84    | 581,89   | 664,60  | 688,51   | 774,55   | —       | —        |
| 73 Ta | 595,69    | 599,97   | 688,15  | 710,88   | 802,47   | 728,65  | 820,98   |
| 74 W  | 613,90    | 618,50   | 712,39  | 733,70   | 831,22   | 751,56  | 850,07   |
| 75 Re | —         | 637,305  | 737,249 | 756,81   | —        | —       | —        |
| 76 Os | 651,75    | 656,45   | 762,83  | 780,58   | 891,25   | 799,6   | —        |
| 77 Ir | 670,17    | 675,78   | 788,70  | 804,32   | 921,63   | 826,18  | 945,6    |
| 78 Pt | 689,55    | 695,45   | 815,40  | 828,63   | 953,22   | 851,57  | 978,07   |
| 79 Au | 709,15    | 715,41   | 842,77  | 853,24   | 985,57   | 877,70  | 1011,12  |
| 80 Hg | 729,19    | 735,71   | 877,76  | 878,16   | 1018,64  | 904,22  | —        |
| 81 Tl | 749,39    | 756,29   | 899,59  | 903,84   | 1052,62  | 931,4   | 1082,6   |
| 82 Pb | 769,96    | 777,15   | 929,08  | 929,98   | 1087,42  | 959,72  | 1119,97  |
| 83 Bi | 790,20    | 798,31   | 959,22  | 955,97   | 1123,04  | 987,98  | 1157,5   |
| 90 Th | 944,08    | 955,16   | 1193,45 | 1150,71  | 1398,16  | 1194,94 | 1446,2   |
| 92 U  | 990,37    | 1002,78  | 1268,28 | 1210,07  | 1485,15  | 1258,43 | 1537,7   |

Таблица 17

 $\nu/R$  L-сериИ

| $\epsilon$ | $\eta$ | $\varphi'$ | $\varphi$ | $\chi'$ | $\chi$  | $\psi$  | Z     |
|------------|--------|------------|-----------|---------|---------|---------|-------|
| 9          | 10     | 11         | 12        | 13      | 14      | 15      | 16    |
| —          | 113,50 | 133,96     | 134,61    | 151,17  | —       | —       | 37 Rb |
| 116,5      | 121,4  | 142,71     | 143,51    | 161,88  | —       | —       | 38 Sr |
| —          | —      | 151,83     | 152,70    | —       | —       | —       | 39 Y  |
| 132,1      | 138,22 | 161,21     | 162,20    | 184,42  | —       | —       | 40 Zr |
| 140,0      | 147,1  | 170,93     | 172,07    | 196,4   | —       | —       | 41 Nb |
| —          | 156,1  | 180,96     | 182,25    | 208,94  | —       | —       | 42 Mo |
| —          | —      | 201,94     | 203,57    | 234,39  | —       | —       | 44 Ru |
| 175,01     | 185,55 | 213,02     | 214,86    | 247,83  | —       | —       | 45 Rh |
| 184,48     | 195,96 | 224,32     | 226,36    | 261,79  | —       | —       | 46 Pd |
| 193,99     | 206,63 | 236,01     | 238,27    | 276,17  | —       | —       | 47 Ag |
| 203,80     | 217,62 | 248,02     | 250,59    | 290,99  | —       | —       | 48 Cd |
| 213,95     | 229,19 | 260,44     | 263,22    | 306,45  | —       | 312,17  | 49 In |
| 224,27     | 240,96 | 273,14     | 276,23    | 322,31  | —       | 328,82  | 50 Sn |
| 234,85     | 253,16 | 286,18     | 289,74    | 338,90  | —       | 346,02  | 51 Sb |
| 245,62     | —      | 299,76     | 303,63    | 355,26  | —       | 363,68  | 52 Te |
| —          | —      | 313,5      | 317,8     | —       | —       | —       | 53 J  |
| —          | 305,46 | 342,52     | 347,42    | 408,24  | 409,19  | 420,11  | 55 Cs |
| 291,26     | 318,95 | 357,39     | 362,91    | 427,02  | 427,93  | 439,91  | 56 Ba |
| 303,7      | 333,3  | 372,89     | 378,86    | 446,35  | 447,45  | 460,54  | 57 La |
| —          | 348,52 | 388,73     | 395,19    | 465,91  | 467,10  | 480,83  | 58 Ce |
| 328,02     | 363,4  | 404,99     | 411,89    | 486,01  | 487,34  | 501,99  | 59 Pr |
| 341,26     | 379,03 | 421,44     | 429,40    | 506,99  | 508,38  | 523,48  | 60 Nd |
| 367,89     | 411,5  | 456,46     | 465,41    | 550,32  | 551,72  | 568,37  | 62 Sm |
| 381,24     | —      | 474,10     | 484,02    | 571,72  | 573,96  | —       | 63 Eu |
| 394,99     | —      | 492,76     | 503,21    | 595,21  | 597,20  | 614,98  | 64 Gd |
| 408,82     | —      | 511,55     | 522,97    | 618,31  | 620,63  | 639,98  | 65 Tb |
| 423,06     | 481,59 | 530,83     | 543,17    | 641,60  | 644,51  | 664,48  | 66 Dy |
| 437,67     | 500,15 | 550,52     | 563,90    | 666,28  | 669,41  | 690,5   | 67 Ho |
| 452,22     | 519,30 | 570,83     | 584,93    | 691,19  | 694,67  | 715,73  | 68 Er |
| 467,05     | 538,49 | 591,26     | 606,60    | 716,83  | 720,22  | 743,03  | 69 Tu |
| 482,15     | 558,72 | 612,33     | 628,72    | 743,53  | 747,07  | 770,96  | 70 Y  |
| 497,47     | 579,01 | 634,06     | 651,75    | 770,17  | 773,90  | 798,59  | 71 Lu |
| 512,70     | 599,66 | 655,91     | 675,20    | 798,46  | 802,48  | 827,68  | 72 Hf |
| 528,50     | 621,83 | 678,50     | 698,78    | 826,26  | 830,65  | 857,74  | 73 Ta |
| 544,05     | 642,60 | 701,63     | 723,27    | 854,94  | 859,80  | 888,35  | 74 W  |
| —          | —      | —          | —         | —       | —       | —       | 75 Re |
| —          | —      | 748,25     | 774,08    | —       | —       | —       | 76 Os |
| —          | —      | 774,62     | 800,82    | 945,6   | 952,6   | —       | 77 Ir |
| 608,64     | 734,82 | 799,52     | 828,80    | 978,07  | 984,52  | 1018,17 | 78 Pt |
| 625,63     | 759,97 | 825,15     | —         | 1011,12 | 1017,41 | 1051,8  | 79 Au |
| 642,50     | 784,29 | 852,77     | 884,6     | 1048,0  | —       | 1091,6  | 80 Hg |
| —          | 810,3  | 878,64     | 913,2     | 1078,8  | 1087,5  | 1125,0  | 81 Tl |
| 676,70     | 835,90 | 907,01     | 943,3     | 1113,8  | 1119,9  | 1162,8  | 82 Pb |
| 694,07     | 862,3  | 934,22     | 973,8     | 1149,2  | 1157,5  | 1196,8  | 83 Bi |
| 819,19     | —      | 1155,0     | 1211,6    | —       | —       | —       | 90 Th |
| 855,84     | 1131,9 | 1222,5     | 1286,2    | 1507,8  | 1526,4  | —       | 92 U  |

приводятся только линии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\varphi$ . По оси абсцисс снова отложен атомный номер  $Z$ . Здесь также ход линий в основном прямолинейный, что опять указывает на то, что  $\nu$  растёт пропорционально  $Z^2$ . Всё же здесь отклонение от прямолинейности сильнее, чем на рис. 57, в особенности для линии  $\delta$ ; эти отклонения связаны с «релятивистскими поправками» (см. стр. 189). Кроме того, на рис. 59 можно видеть наличие уже упомянутых нами *пересечений* кривых, которые отсутствуют у  $K$ -серии. Именно, на рис. 59 кривые для линии  $\beta$  пересекают кривые для линии  $\gamma$  у  $Pb$ ,  $Z = 82$ ; после  $Z = 82$  линия  $\beta$  жестче линии  $\gamma$ , а до  $Z = 82$  — мягче. Далее, линии  $\varphi$  и  $\gamma$  пересекаются у  $Pt$ ,  $Z = 78$ . Отсюда видно, что закономерности для линии  $L$ -серии не так просты и последовательны, как для линий  $K$ -серии.

В табл. 17 представлены значения  $\nu/R$ , отвечающие прецизионным измерениям  $\lambda$ , приведённым в табл. 16. При этом устанавливается новая характеристика для дублетных линий. Разности  $\Delta\nu/R$ , вычисленные не для одинаковых дублетов *различных элементов*, но для *разных  $L$ -дублетов одного и того же элемента*, оказываются в пределах ошибок вычислений одинаковыми:

$$\beta - \alpha' = \delta - \gamma = \eta' - \zeta = \eta - \varepsilon.$$

Значения этих разностей приведены в табл. 18. Легко видеть, что эти значения совпадают достаточно хорошо. Далее, следует обратить внимание, что значения разности  $\beta - \alpha$  отличаются от разностей у остальных дублетов заметно сильнее, чем значения  $\beta - \alpha'$ . Мы констатируем, таким образом, что  $\beta$ -линия, вторая по силе линия  $L$ -серии, образует характерный дублет не с  $L$ -линией, являющейся наиболее сильной линией  $L$ -серии, а с её более слабым спутником  $\alpha'$ . Следует заметить, что точно такое же явление типично и для видимой области (см. гл. VIII; так называемый «объединённый дублет»: здесь также не сама главная линия, а её слабый спутник образует дублет со второй по силе линией).

Также и  $\gamma$ -линия имеет более слабого спутника, который в табл. 14 обозначен через  $\gamma'$ . Более точно определить и измерить дублетную разность следует не по  $\delta$  и  $\gamma$ , а по линиям  $\delta$  и  $\gamma'$ . Но так как только у немногих элементов  $\gamma'$  и  $\gamma$  разрешаются<sup>1)</sup>, то выше в уравнения мы подставили  $\delta - \gamma$  вместо точного  $\delta - \gamma'$ . То же самое имеет место у  $\eta' - \zeta$ , где правильнее должна стоять разность  $\eta - \zeta'$  (см. табл. 14). В четвёртом, третьем и втором с конца столбцах приведены  $M$ - и  $N$ -дублеты  $\alpha - \alpha'$ ,  $\varphi - \varphi'$  и  $\chi - \chi'$ . Эти разности никак не связаны ни между собой, ни с  $L$ -дублетными расстояниями.

В последнем столбце табл. 18 приведены значения корня четвёртой степени из  $L$ -дублетной разности  $\Delta\nu/R = \beta - \alpha'$ . Как можно убедиться, эти значения образуют арифметическую прогрессию: с увеличением значения  $Z$  цифры этого столбца увеличиваются приблизительно одинаково на 0,043. Почему это обстоятельство, первоначально установленное эмпирически, заслуживает особого внимания, мы коснёмся в конце настоящего параграфа.

Закон постоянства разностей волновых чисел теперь понятен без дальнейших пояснений на основе выводов и предположений, сделанных нами из табл. 14 о природе возникновения линий; две  $L$ -дублетные линии различаются только по их конечным уровням ( $L_{II} - L_{III}$ ). Поэтому разности их волновых чисел не зависят от начальных уровней переходов и выражают постоянную разность уровней между  $L_{II}$ - и  $L_{III}$ -оболочками.

<sup>1)</sup> Allison, Phys. Rev. 34, 176 (1929)

Таблица 18

Значения  $\Delta\nu/R$  L-серии

| Z      | $\beta - \alpha$ | $\beta - \alpha'$ | $\delta - \gamma$ | $\delta - \gamma'$ | $\tau_1 - \epsilon$ | $L_{II} - L_{III}$ | $\alpha - \alpha'$ | $\varphi - \varphi'$ | $\chi - \chi'$ | $\sqrt[4]{\beta - \alpha'}$ |
|--------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------|-----------------------------|
| 1      | 2                | 3                 | 4                 | 5                  | 6                   | 7                  | 8                  | 9                    | 10             | 11                          |
| 37 Rb  | 4,28             | —                 | —                 | —                  | —                   | —                  | —                  | 0,65                 | —              | —                           |
| 38 Sr  | 4,81             | —                 | —                 | —                  | 4,9                 | 4,64               | —                  | 0,80                 | —              | —                           |
| 39 Y   | 5,41             | —                 | —                 | —                  | —                   | 5,54               | —                  | 0,87                 | —              | —                           |
| 40 Zr  | 6,02             | —                 | 6,10              | —                  | 6,1                 | 5,96               | —                  | 0,99                 | —              | —                           |
| 41 Nb  | 6,74             | 6,90              | 6,98              | —                  | 7,1                 | —                  | 0,16               | 1,14                 | —              | 1,622                       |
| 42 Mo  | 7,47             | 7,70              | 7,81              | —                  | —                   | 7,58               | 0,2                | 1,29                 | —              | 1,666                       |
| 44 Ru  | 9,18             | 9,49              | 9,46              | —                  | —                   | 9,58               | 0,31               | 1,63                 | —              | 1,755                       |
| 45 Rh  | 10,19            | 10,53             | 10,47             | —                  | 10,54               | 10,52              | 0,34               | 1,84                 | —              | 1,802                       |
| 46 Pd  | 11,18            | 11,57             | 11,58             | —                  | 11,48               | 11,65              | 0,39               | 2,04                 | —              | 1,849                       |
| 47 Ag  | 12,26            | 12,69             | 12,56             | —                  | 12,64               | 12,93              | 0,43               | 2,26                 | —              | 1,887                       |
| 48 Cd  | 13,47            | 13,97             | 13,93             | —                  | 13,82               | 13,91              | 0,50               | 2,57                 | —              | 1,933                       |
| 49 In  | 14,73            | 15,29             | 15,25             | —                  | 15,24               | 15,41              | 0,56               | 2,78                 | —              | 1,977                       |
| 50 Sn  | 16,09            | 16,72             | 16,61             | —                  | 16,69               | 17,23              | 0,63               | 3,09                 | —              | 2,022                       |
| 51 Sb  | 17,61            | 18,30             | 18,21             | —                  | 18,31               | 18,2               | 0,69               | 3,56                 | —              | 2,068                       |
| 52 Te  | 19,17            | 20,00             | 19,86             | —                  | —                   | 19,9               | 0,83               | 3,87                 | —              | 2,115                       |
| 53 J   | 20,86            | 21,70             | 21,68             | —                  | —                   | 21,9               | 0,84               | 4,3                  | —              | 2,158                       |
| 55 Cs. | 24,56            | 25,59             | 25,43             | —                  | —                   | 26,9               | 1,03               | 4,90                 | 0,95           | 2,249                       |
| 56 Ba  | 26,63            | 27,74             | 27,63             | —                  | 27,69               | 28,00              | 1,11               | 5,52                 | 0,91           | 2,294                       |
| 57 La  | 28,83            | 30,01             | 29,83             | —                  | 29,6                | 29,4               | 1,18               | 5,97                 | 1,10           | 2,341                       |
| 58 Ce  | 30,79            | 32,05             | 32,31             | —                  | —                   | 32,5               | 1,26               | 6,46                 | 1,19           | 2,379                       |
| 59 Pr  | 33,53            | 35,02             | 34,79             | —                  | 35,4                | 35,24              | 1,49               | 6,90                 | 1,33           | 2,433                       |
| 60 Nd  | 36,19            | 37,86             | 37,72             | —                  | 37,77               | 38,04              | 1,67               | 7,96                 | 1,39           | 2,481                       |
| 62 Sm  | 41,94            | 43,95             | 43,65             | —                  | 43,6                | 43,9               | 2,01               | 8,95                 | 1,40           | 2,575                       |
| 63 Eu  | 44,94            | 47,17             | 46,88             | —                  | —                   | 47,1               | 2,23               | 9,92                 | 2,24           | 2,621                       |
| 64 Gd  | 48,31            | 50,64             | 50,47             | —                  | —                   | 50,56              | 2,33               | 10,45                | 1,99           | 2,668                       |
| 65 Tb  | 51,84            | 54,36             | 54,18             | —                  | —                   | —                  | 2,52               | 11,42                | 2,32           | 2,715                       |
| 66 Dy  | 55,48            | 58,24             | 57,46             | —                  | 58,53               | 58,01              | 2,76               | 12,34                | 2,91           | 2,763                       |
| 67 Ho  | 59,47            | 62,43             | 61,60             | —                  | 62,48               | —                  | 2,96               | 13,38                | 3,13           | 2,811                       |
| 68 Er  | 63,67            | 66,81             | 65,67             | —                  | 67,08               | 66,77              | 3,14               | 14,10                | 3,48           | 2,859                       |
| 69 Tu  | 67,91            | 71,27             | 70,13             | —                  | 71,44               | 71,92              | 3,36               | 15,34                | 3,39           | 2,912                       |
| 70 Yb  | 72,47            | 76,08             | 75,48             | —                  | 76,57               | 74,50              | 3,61               | 16,39                | 3,54           | 2,953                       |
| 71 Lu  | 77,34            | 81,11             | 80,24             | —                  | 81,54               | 81,63              | 3,77               | 17,69                | 3,73           | 3 001                       |
| 72 Hf  | 82,71            | 86,76             | 86,04             | —                  | 86,90               | 86,60              | 4,05               | 19,29                | 4,02           | 3,052                       |
| 73 Ta  | 88,18            | 92,46             | 91,59             | 92,33              | 93,33               | 92,3               | 4,28               | 20,28                | 4,39           | 3,101                       |
| 74 W   | 93,89            | 98,49             | 97,52             | 98,51              | 98,55               | 98,71              | 4,60               | 21,64                | 4,86           | 3,150                       |
| 75 Re  | 99,944           | 104,84            | 103,76            | 105,29             | 104,88              | —                  | —                  | —                    | —              | 3,200                       |
| 76 Os  | 106,38           | 111,08            | 110,67            | —                  | —                   | 111,9              | 4,70               | 25,83                | —              | 3,246                       |
| 77 Ir  | 112,92           | 118,53            | 117,31            | 119,42             | —                   | 118,6              | 5,61               | 26,20                | 7,0            | 3,286                       |
| 78 Pt  | 119,95           | 125,85            | 124,59            | 126,50             | 126,18              | 126,3              | 5,90               | 29,28                | 6,45           | 3,349                       |
| 79 Au  | 127,36           | 133,62            | 132,33            | 133,42             | 134,34              | 133,6              | 6,26               | —                    | 6,29           | 3,400                       |
| 80 Hg  | 135,05           | 141,57            | 140,48            | —                  | 141,79              | 142,2              | 6,52               | 31,8                 | —              | 3,449                       |
| 81 Tl  | 143,30           | 150,20            | 148,78            | 151,2              | —                   | 150,7              | 6,90               | 34,6                 | 8,7            | 3,501                       |
| 82 Pb  | 151,93           | 159,12            | 157,44            | 160,25             | 159,20              | 161,0              | 7,19               | 36,3                 | 6,1            | 3,552                       |
| 83 Bi  | 160,91           | 169,02            | 167,07            | 169,52             | 168,23              | 168,7              | 8,11               | 39,6                 | 8,3            | 3,711                       |
| 90 Th  | 238,29           | 249,37            | 247,45            | 251,26             | —                   | 250,0              | 11,08              | 56,6                 | —              | 3,974                       |
| 92 U   | 265,50           | 277,91            | 275,08            | 279,27             | 279,1               | 276,6              | 12,41              | 63,7                 | 18,6           | 4,083                       |

Однако электрон может переходить не только на уровни  $L_{III}$ - и  $L_{II}$ -оболочек с более высоких уровней, но он может как с  $L_{III}$ -уровня, так и с  $L_{II}$ -уровня переходить на более глубоко лежащий  $K$ -уровень. Переход  $L \rightarrow K$  означает линию  $K\alpha$ , в целом уже обсуждённую.

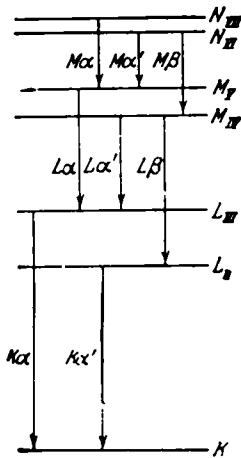


Рис. 60. Схематическое представление механизма возникновения важнейших  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -линий.

Теперь мы видим, что эта линия должна быть дублетом. Понятна становится причина появления линии  $K\alpha'$ , которая уже указывалась в табл. 11, а теперь подробно объясняется на рис. 60 (относительно обозначений в верхней части этого рисунка см. стр. 185). Из рис. 60 с очевидностью следует, что *дублетное расстояние ( $\alpha\alpha'$ ) в  $K$ -серии должно быть равно дублетному расстоянию ( $\alpha'\beta$ ) в  $L$ -серии*, а поэтому также равно и остальным  $L$ -дублетам: ( $\gamma'\delta$ ), ( $\epsilon\eta$ ), ( $\zeta\theta$ ) (которые, конечно, все должны измеряться или в  $\chi$  или в  $\chi/R$ ). В самом деле, это расстояние во всех случаях определяется разностью энергий между уровнями  $L_{II}$  и  $L_{III}$  на рис. 60. Наоборот, измеренные в волновых числах расстояния между линиями  $L\alpha$  и  $L\beta$ , которые не образуют истинного дублета, оказываются меньшими, чем ( $L_{II}L_{III}$ ). По длине стрелок, показанных на рис. 60, можно судить, что линия  $K\alpha'$ , обусловленная переходом с уровня  $L_{II}$ , слабее, чем линия  $K\alpha$ , обусловленная переходом с уровня  $L_{III}$ , подобно тому как линия  $L\beta$ , отвечающая переходу на уровень  $L_{II}$ , слабее, чем линия  $L\alpha$ , отвечающая переходу на уровень  $L_{III}$ . Таким образом, в смысле интенсивности

линия  $K\alpha'$  соответствует линии  $L\beta$ , а линия  $K\alpha$  — линии  $L\alpha$ . Однако в смысле жёсткости соотношение между этими линиями обратное, что сразу же можно установить из рис. 60, учитывая, что для рассмотренных  $K$ -линий уровни  $L_{II}$  и  $L_{III}$  являются начальными, а для линий  $L$ -серий эти уровни являются конечными. Таким образом, имеется следующее характерное различие между  $K$ - и  $L$ -сериями.

*В  $K$ -серии более слабая  $\alpha'$ -линия мягче, чем главная линия  $\alpha$  (меньший скачок при переходе); в  $L$ -серии более слабая  $\beta$ -линия жёстче, чем главная линия  $\alpha$  или  $\alpha'$  (большой скачок при переходе).*

Эти качественные теоретические следствия полностью соответствуют результатам наблюдений. Однако измерениями полностью подтверждаются и количественные следствия равенства дублета ( $\alpha\alpha'$ ) в  $K$ -серии « $L$ -дублетам» в  $L$ -серии. Это иллюстрировано на рис. 61. На нём приведены измерения для всех элементов атомных номеров от  $Z=40$  до  $Z=60$  для  $K$ -серий и  $L$ -серий. Крестиками показаны значения  $\Delta\nu_K/R$ , которые, согласно табл. 13, образуются как разности между значениями  $\chi/R$  для  $K\alpha$  и  $K\alpha'$ ; кружками показаны значения  $\Delta\nu_L/R$ , взятые из пятого с конца столбца 7 табл. 18.

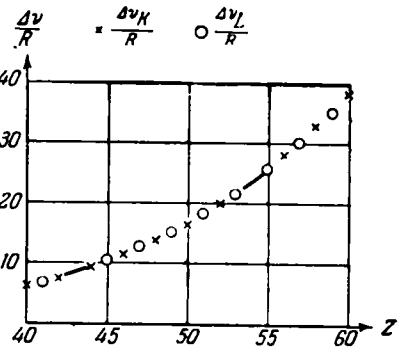


Рис. 61. Графическое представление значений  $\Delta\nu_K/R$  ( $K\alpha\alpha'$ ,  $L$ -дублет  $K$ -серии) и  $\Delta\nu_L/R$  ( $L$ -дублет  $L$ -серии) для элементов от  $Zr$  ( $Z=40$ ) до  $Nd$  ( $Z=60$ ).

В целях ясности рисунка точки  $\Delta\nu_K/R$  и  $\Delta\nu_L/R$  нанесены поочерёдно. Для одного

и того же элемента в принятом на рисунке масштабе обе точки слились.

Из табл. 12 можно заключить, что  $K$ -дублет (или, правильнее сказать,  $L$ -дублет  $K$ -серии) также подчиняется правилу приблизительного равенства разностей длин волн. В самом деле, во всём ряду элементов разность длин волн у  $K(\alpha\alpha')$  остаётся постоянной, равной примерно  $4-5 \text{ X}$ .

Это общее рассмотрение можно закончить предварительным обзором количественной теории рентгеновских дублетов.

Уже было отмечено, что приведённые в последнем столбце табл. 18 значения  $\sqrt[4]{\frac{\Delta\nu}{R}}$  для  $L$ -серии при увеличении  $Z$  на единицу возрастают примерно на 0,43. Таким образом, получается линейное соотношение вида

$$\sqrt[4]{\frac{\Delta\nu}{R}} = 0,043 (Z - s); \quad (1)$$

величину  $s$  легко определить из последнего столбца табл. 18;  $s \sim 3,5$ .

Возведём это соотношение в четвёртую степень и для удобства в знаменателе в явном виде выпишем множитель  $2^4$ ; тогда получим:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{5,3 \cdot 10^{-6}}{2^4} (Z - 3,5)^4. \quad (2)$$

Как мы увидим в гл. V, эта формула подводит нас к внутренней механике атома. Согласно Мозли *волновые числа изменяются как  $Z^2$  (квадрат атомного номера), разности же волновых чисел зависят от  $Z^4$* . Это имеет место не только для разобранных здесь случая  $L$ -дублетов, но и для всех аналогичных дублетов, например для  $M$ -дублета ( $\alpha'\alpha$ )  $L$ -серии. В последнем случае надо лишь заменить в знаменателе множитель  $2^4$  на множитель  $2 \cdot 3^4$ , а число 3,5 — на эмпирически определяемое большее число. Правило, что для всех таких дублетов  $\Delta\lambda$  приближённо постоянно, следует из соотношения (1) и правила Мозли.

Именно, имеем:

$$\lambda = \frac{1}{\nu}, \quad |\Delta\lambda| = \frac{\Delta\nu}{\nu^2}.$$

Если здесь  $\Delta\lambda$  представить как частное от деления биквадратичной функции  $Z$  на квадрат квадратичной функции  $Z$ , то это частное не будет зависеть от  $Z$ , в особенности при достаточно больших  $Z$ .

Кратко обсудим  $M$ -серию; опытные данные и их критический обзор дан в цитированной на стр. 166 статье Линда.

Две наиболее сильные линии  $M$ -серии назовём линиями  $M\alpha$  и  $M\beta$ . Линия  $M\alpha$  со стороны более низких частот имеет слабого спутника  $M\alpha'$ . Происхождение этих линий следующее:  $M\alpha = N_{VI} \rightarrow M_V$ ,  $M\alpha' = N_{VI} - M_V$ ,  $M\beta = N_{VI} - M_{IV}$ . Известны также (в особенности для тяжёлых элементов) целый ряд других линий  $M$ -серии, соответствующих переходам  $N \rightarrow M$  и  $O \rightarrow M$ .

Для пояснения различных соотношений в  $L$ - и  $M$ -сериях представляет особый интерес следующее замечание Свинне<sup>1)</sup>. *Разность  $\beta - \alpha'$  в  $M$ -серии равна разности  $\alpha - \alpha'$  в  $L$ -серии*. Таким образом, между  $M$ - и  $L$ -сериями обнаруживается такая же взаимосвязь, как установленная раньше

<sup>1)</sup> Swinne, Phys. Zs. 17, 485 (1916). В этой работе Свинне сравнивает дублеты  $(\alpha'\alpha)_L$  и  $(\alpha\beta)_M$ . Правильнее и последовательнее было бы вместо  $(\alpha\beta)_M$  брать  $(\alpha'\beta)_M$ , что было отмечено автором настоящей книги [Zs. f. Phys. 1, 135 (1920)].

взаимосвязь между *L*- и *K*-сериями (см. рис. 60). Наши обозначения подобраны так, что эту связь также можно сделать явной. Именно, имеем:

$$(\alpha'\beta)_M = (\alpha'\alpha)_L$$

в полной аналогии с равенством

$$(\alpha'\beta)_L = (\alpha'\alpha)_M.$$

Как можно понять из рис. 60, при этом для жёсткости и интенсивности линий находятся такие же взаимнообратные соотношения, как и между соответствующими линиями в *L*- и *K*-сериях. В то время как в *M*-серии более слабая линия  $\beta$  лежит с коротковолновой стороны от линии  $\alpha$ , в *L*-серии более слабая линия  $\alpha'$  лежит с длинноволновой стороны от главной линии  $\alpha$ .

В *M*-серии, кроме «*M*-дублета»  $(\alpha'\beta) = (M_V, M_{IV})$  во многих случаях появляется второй *M*-дублет, а именно  $(M_{III}, M_{II})$ , который подобно *L*-дублету является «регулярным дублетом» благодаря постоянству  $\Delta\lambda$  в ряду элементов и равенству  $\Delta\nu$  для линий одного и того же элемента.

Для *N*- и *O*-серий имеются только разрозненные наблюдения, в частности Яльмара для U, Th, Bi.

#### § 6. ГРАНИЦА ВОЗБУЖДЕНИЯ И КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПОВЕДЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ

Теперь мы должны подробнее разобрать процесс возбуждения, который мы обрисовали в общих чертах в § 3. В указанном параграфе мы упоминали о границе возбуждения *K*-линий, понимая под этим такую величину энергии, которую как минимум должен иметь катодный пучок, чтобы удалить электрон из *K*-оболочки за пределы атома. На рис. 54 эта граница возбуждения *K*-серии (*K*-Kp) показана энергетической ступенькой, которая расположена выше, чем энергетическая ступенька для  $K\alpha$  или  $K\beta$ , или даже  $K\gamma$ . Располагая волновые числа<sup>1)</sup> по закону  $h\nu$ , будем иметь:

$$K > K\gamma > K\beta > K\alpha.$$

Определённая в таком смысле граница возбуждения является *серийной границей*, определяющей предел *K*-линии (см. верхнюю пунктирную линию на рис. 54). Из этого представления можно получить несколько следствий. Увеличим напряжение *V* на катодной трубке до величины, определяемой равенством  $eV_\alpha = hcK\alpha$ , и выясним, при каком напряжении начнётся испускание характерной для материала антикатада линии  $K\alpha$ . При напряжениях вплоть до  $V_\alpha$  такого испускания ещё не будет. Увеличим напряжение дальше до  $V_\beta$ ; при таком напряжении не будут испускаться ни линия  $K\alpha$ , ни линия  $K\beta$ . Лишь когда напряжение на трубке будет поднято до напряжения границы возбуждения, определяемого равенством  $eV = hcK$ , одновременно появятся все три линии. Это, действительно, было подтверждено тщательными опытами Вебстера<sup>2)</sup>. Следуя Вагнеру, разность между волновыми числами *K* и  $K\alpha$  назовём *стоксовым скачком* для  $K\alpha$ -линии, тем самым подчёркивая связь с обозначениями Баркла для собственного излучения, как *флуоресцентного излучения*. Стоксовский скачок для  $K\beta$  меньше, чем для  $K\alpha$ , а для  $K\gamma$  этот скачок исчезающе мал.

<sup>1)</sup> Вычисляемые из энергии возбуждения делением на  $hc$ ; см. примечание на стр. 182.

<sup>2)</sup> Webster, Phys. Rev. 7, 599 (1916).



Стоксово правило видимой флуоресценции находит в рентгеновской области полное подтверждение без всяких исключений. В видимой области, где всё не так просто, как в рентгеновской области, появляются случайные, а также кажущиеся исключения из правила Стокса.

Ещё более интересны условия возбуждения  $L$ -серии. На рис. 54 показана граница возбуждения линий  $\alpha$ ,  $\gamma$ , ...,  $L$ -серии. Точнее эту границу следует назвать  $L_{III}$ -границей. Для волновых чисел, охватываемых этой границей, имеем:

$$L_{III} > L\zeta > L\gamma > L\alpha > L\varepsilon.$$

На рис. 60 уровень  $L_{II}$  расположен ниже (глубже) уровня  $L_{III}$ : линии  $\beta\delta\tau\eta$ , отвечающие переходу на этот уровень, жёстче, чем перечисленные выше дублетные линии  $\alpha\gamma\varepsilon\zeta$ . Для того чтобы их возбудить, необходимо электрон с уровня  $L_{II}$  удалить за пределы атома. Требуемая для этого энергия больше, чем для удаления электрона с уровня  $L_{III}$ . Определяемая по закону  $h\nu$  граница  $L_{II}$  даёт для волновых чисел вторых дублетных линий следующий порядок:

$$L_{II} > L\eta > L\delta > L\zeta > L\tau.$$

Таким образом, у  $L$ -серии граница возбуждения сама является дублетом. Расстояние  $L_{II}$  —  $L_{III}$  между этими границами для любого элемента равно величине  $\Delta\nu_L$   $L$ -дублета, о которой говорилось в предыдущем параграфе; это в дальнейшем мы подтвердим результатами прямых экспериментов.

Снова заключаем, что для возбуждения  $L\alpha$ -линии недостаточна энергия катодного пучка, эквивалентная  $L\alpha$ , а необходимо большее напряжение, определяемое равенством  $eV = hcL_{III}$ ; при этом напряжении одновременно появляются совместно линии  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ , ...  $L$ -серии, но ещё не появляются линии  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\eta$ ... Чтобы возбудить последние линии, следует опять повысить напряжение на катодной трубке до второй границы возбуждения. При энергиях между значениями энергии первой и второй границы возбуждения у каждого дублета возбуждаются только более мягкие линии. Как и у  $K$ -серии, у которой граница возбуждения  $K$  почти сливается с наиболее жёсткой линией  $K\gamma$ , так и у  $L$ -серии границы  $L_{III}$  и  $L_{II}$  практически совпадают с линиями  $\zeta$  и  $\eta$  наиболее жёсткого дублета.

Однако существует ещё третий уровень энергии  $L_I$  (под  $L_{II}$ ), на котором заканчиваются линии  $\varphi\varphi'$ ,  $\chi\chi'$ ,  $\psi\psi'$ . При достижении второй границы возбуждения эти линии все ещё не появляются. Напряжение следует ещё повысить вплоть до третьей границы возбуждения, определяемой равенством  $eV = hcL_I$ . Лишь тогда впервые появляется полностью вся  $L$ -серия. При этом имеет место

$$L_I > L\psi > L\psi' > L\chi > L\chi' > L\varphi > L\varphi'.$$

Все эти утверждения находят полное подтверждение в тщательных измерениях Вебстера и Кларка<sup>1)</sup>, а также Хойта<sup>2)</sup> для Pt и W. Для W три границы возбуждения оказались следующие:

$$\begin{aligned} L_{III}\text{-граница} & \dots \dots \dots V = 10,2 \text{ кв,} \\ L_{II}\text{-граница} & \dots \dots \dots V = 11,6 \text{ кв,} \\ L_I\text{-граница} & \dots \dots \dots V = 12,0 \text{ кв.} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> D. L. Webster, H. Clark, Proc. Nat. Acad. 3, 181 (1917); D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. 6, 26 (1920); см. также более раннюю работу M. de Broglie, Journ. de phys. 6, 161 (1916).

<sup>2)</sup> F. G. Hoyt, Proc. Nat. Acad. 6, 639 (1920).

Когда напряжение имеет величину вблизи этих значений, появление или исчезновение линий (или рост их интенсивности) можно наблюдать фотографическим способом или ионизационным методом. С большой убедительностью Хойт отнёс к этим трём границам и расположил по порядку следующие линии:

$$\begin{aligned} L_{III}\text{-граница} & \dots \dots \dots \nu\alpha'\alpha\gamma\zeta \\ L_{II}\text{-граница} & \dots \dots \dots \nu\eta\delta \\ L_{I}\text{-граница} & \dots \dots \dots \nu\varphi'\varphi\psi \end{aligned}$$

Что же происходит с энергией  $E$  падающего катодного пучка при достижении его границы возбуждения? Эта энергия затрачивается на удаление  $K$ - или  $L$ -электрона за пределы атома, т. е. она поглощается. Но что же происходит, когда один из рассматриваемых электронов удаляется под влиянием первичных рентгеновских лучей? Его  $h\nu$  также будет ослаблен, как и энергия катодного пучка.

Это означает, что граница возбуждения обозначается в непрерывном рентгеновском спектре как граница (край) поглощения.

Поясним это на примере. Пусть первичные рентгеновские лучи получены от технической трубки при напряжении около 40 кВ; это рентгеновское излучение имеет, следовательно, непрерывный спектр, простирающийся до длин волн порядка 300 X (см. стр. 43). Пусть далее, облучаемым материалом является серебряная фольга. Согласно предпоследнему столбцу табл. 12 граница возбуждения  $K$ -серии для Ag соответствует длине волны  $\lambda_K = 485$  X. Мягкая часть ( $\lambda > \lambda_K$ ) падающего спектрально разложенного излучения испытывает только общее поглощение, которое уменьшается с увеличением жёсткости. Однако при  $\lambda = \lambda_K$  возникает сильное селективное поглощение. Это поглощение сохраняется также и при  $\lambda < \lambda_K$ , вплоть до границы непрерывного спектра, но с некоторым уменьшением величины поглощения, соответственно с равномерным уменьшением поглощения при возрастании жёсткости излучения.

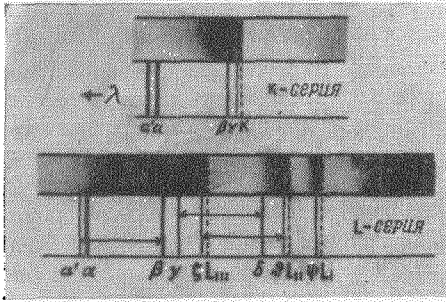


Рис. 62. Поглощение непрерывного рентгеновского излучения в серебряной (сверху) и золотой (снизу) фольгах. Прошедшее через фольгу излучение попадает на фотографическую пластинку; получаемые на пластинках картины как раз представлены схематически на рисунке ( $K$ -серия Ag и  $L$ -серия Au). Сильное избирательное поглощение в фольгах (т. е. ничтожное почернение пластинок) имеет место у границ возбуждения  $K$ -,  $L$ -серий.

селективное поглощение в фольге. Благодаря этому правая сторона фотопластинки сильно заэкранирована серебряной фольгой. В правой части полосы имеется область ничтожного почернения, а затем почернение понемногу усиливается с увеличением жёсткости лучей, чему соответствует постепенное увеличение проницаемости серебряной фольги для этих лучей.

<sup>1)</sup> При этом полностью не учитывается специфическое действие серебра в фотографическом слое, которое частично уменьшает действие серебряной фольги.

Подобное явление имеет место и для  $L$ -серии. В качестве материала, через который проходят лучи, возьмём, например, золотую фольгу. Три края поглощения, или границы возбуждения  $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$ , в случае Au лежат при 861, 901 и 1039 X. При  $\lambda > 1039$  X поглощение равномерно слабеет. При  $\lambda = 1039$  X сразу возникает первая полоса поглощения, при  $\lambda = 901$  X возникает вторая полоса поглощения, несколько менее интенсивная (соответственно ничтожной интенсивности вторых  $L$ -дублетных линий по сравнению с первыми линиями); при  $\lambda = 861$  X возникает третья, только слабо намечающаяся полоса поглощения.

В соответствии с изложенным на фотографической пластинке, помещённой позади золотой фольги, слева от наиболее мягкой границы  $L_{III}$  получается сильное почернение (см. нижнюю часть рис. 62); непосредственно справа наблюдается резкое просветление. Затем почернение медленно увеличивается направо вплоть до границы  $L_{II}$ , где почернение снова скачком уменьшается, однако меньше, чем у границы  $L_{III}$ ; у третьей границы  $L_I$  наблюдается третье слабое просветление. После  $L_I$  почернение снова непрерывно возрастает с увеличением жёсткости.

В связи с рис. 62 следовало бы ещё заметить, что в верхней части рисунка слева можно было бы мысленно добавить границу  $L$ -серии, а на нижней части справа — границу  $K$ -серии, но на достаточном удалении.

Наряду со схематическим рисунком 62 рассмотрим рис. 63, на котором воспроизведён снимок спектра вольфрамового антикатада, полученный Вагнером и Брентано<sup>1)</sup>; нижняя часть снимка отвечает отсутствию промежуточного поглощающего слоя, верхняя — случаю прохождения через алюминиевый лист толщиной 4 мм. Благодаря использованию вращающегося кристалла на снимке

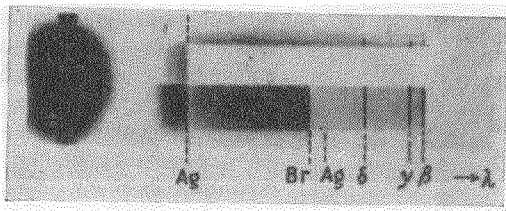


Рис. 63. Снимок при помощи вращающегося кристалла рентгеновского сектора ванадиевого антикатада ( $L$ -серия,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ); в качестве фона служит непрерывный спектр антикатада. Спектр частично дифрагмирован алюминиевым листом толщиной 4 мм (верхняя часть рисунка). Сильное избирательное поглощение рентгеновского излучения в слое Br — Al фотографической пластинки означает:  $K$ -край Ag (отмечены символом Ag) в первом (слева) и втором (справа) порядках.  $K$ -край Br (обозначен символом Br). Край Br листом алюминия стираются полностью (верх), а края Ag — нет.

длины волн спектра возрастают вправо, т. е. порядок расположения здесь обратный по сравнению со схематическим рисунком 62. У правого края рисунка можно заметить сравнительно мягкие  $L$ -линии вольфрамового антикатада, выделяющиеся на слабом фоне, который представляет собой непрерывный спектр антикатада. Линии  $\alpha$  и  $\alpha'$  уже больше не помещаются на пластинке. Снятые линии располагаются справа налево в следующем порядке:  $\varphi'$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ; наиболее сильные линии  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  помечены снизу. В верхней части рисунка благодаря наличию поглощающего листа алюминия происходит ослабление мягких линий и непрерывного фона, причём последний ослабляется сильнее. Однако если в нижней части рисунка непрерывный спектр продолжить налево, то мы натолкнёмся на резкий край поглощения; уменьшение почернения здесь (шкала длин волн!) происходит налево. Что обозначает такой край поглощения на нашей нижней части

<sup>1)</sup> Wagner, Brentano, Ann. d. Phys. 46, 868 (1915); см. также более ранние работы M. de Broglie, C. R. 157 (1913); 158 (1914).



сание было бы неудобно, особенно для общего обозначения термов. Поэтому мы предпочитаем использовать индексы I, II, III, ...

Из табл. 12 видно, что  $K$ -край вплотную примыкает к линии  $K\gamma$ , причём соответственно правилу Стокса, но на малую величину (примерно на  $1/2^{\circ}/\rho$ ) смещён в сторону коротких длин волн, что установили для  $W$  путём прецизионных измерений Дюан и Штенштрем<sup>1)</sup>. Исходя из табл. 16, такое же заключение можно сделать относительно  $L$ -краёв и линий  $L\zeta$ ,  $L\eta$  и  $L\psi$ . Однако, как показывает табл. 18, *дублет поглощения ( $L_{II} - L_{III}$ )  $L$ -серии в пределах точности измерений совпадает с эмиссионным дублетом*. Причина этого понятна из атомной модели, в особенности если прибегнуть к помощи схемы рис. 60: дублет поглощения определяется как разность высот подъёмов на ступени  $L_{II}$  и  $L_{III}$ , а эмиссионные дублеты определяются разностью величин спуска с этих ступеней.

Особым успехом рентгеноסקопии следует считать то, что удалось установить  $M$ -края поглощения, по крайней мере для наиболее тяжёлых элементов. Штенштрем нашёл для  $U$  и  $Th$  три, а Костер — пять различных границ поглощения, т. е. столько, сколько мы вынуждены были предположить при объяснении эмиссионных  $L$ -линий. Что же касается семи  $N$ -краёв, то пока нет никаких перспектив для возможности установить их с помощью спектроскопических методов<sup>2)</sup>. В самом деле, уже при определении краёв поглощения  $M$ -серии возникают исключительные экспериментальные трудности. Требуется не только вакуумный спектрограф, но, кроме того, необходимо поглощающую металлическую соль применять в ничтожных количествах; например, ею пропитывается папиросная бумага.

До сих пор мы интересовались только положением края поглощения. Относительно *величины поглощения* лишь указывалось, что имеются общее уменьшение поглощения при уменьшении длины волны и внезапное увеличение при достижении края поглощения. Численно величина поглощения определяется через *коэффициент поглощения*  $\mu$ . Последний определяется тем, что при прохождении однородного пучка через слой толщины  $d$  его интенсивность уменьшается в  $e^{-\mu d}$  раз. Путём вычитания из коэффициента  $\mu$  коэффициента рассеяния  $s$  (см. стр. 34) можно перейти к истинному коэффициенту поглощения  $\bar{\mu}$  на  $1 \text{ см}^3$ ; деля последний коэффициент на число атомов в  $1 \text{ см}^3$ , можно получить истинный коэффициент поглощения на атом, который обозначают через  $\mu_A$ . В последующем мы используем коэффициент поглощения на грамм-атом  $L\mu_A$ <sup>3)</sup>, где  $L$  — число Ломшмидта. Этот коэффициент удобен благодаря порядку своей величины. Согласно весьма точным измерениям Рихтмейера, Аллена и др., результаты которых были придирчиво проанализированы Вальтером<sup>4)</sup>, имеется следующая зависимость  $L\mu_A$  от длины волны  $\lambda$ , поглощаемого излучения и атомного номера  $z$  поглощающего элемента для коротковолновой стороны  $K$ -края поглощения ( $\lambda$  выражается в ангстремах):

$$L\mu_A = 136 \cdot 10^{-4} \cdot Z^4 \lambda^3 \quad \text{для } \lambda < \lambda_K; \quad (1)$$

1) Duane, Stenström, Proc. Nat. Acad. 6, 477 (1920).

2) Они наблюдались магнитным методом, усовершенствованным Робинзоном [H. Robinson, Proc. Roy. Soc., 104, 455 (1923)].

3) Обычно употребляемая величина  $\mu/\rho$  — поглощение на единицу массы, т. е. на  $1 \text{ г}$ . Поэтому наша величина  $L\mu_A$  равна  $A\mu/\rho$ , где  $A$  — атомный вес.

4) B. Walter, Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen 35, 927, 1038 (1927).

для длинноволновой стороны края поглощения зависимость от  $\lambda$  такая же, т. е.  $L_{\mu A}$  пропорционален  $\lambda^3$ ; однако зависимость от  $Z$  видоизменяется:

$$L_{\mu A} = 5,29 \cdot 10^{-4} Z^{4,3} \lambda^3 \quad \text{для } \lambda > \lambda_K. \quad (2)$$

Впервые пропорциональность  $Z^4$  встретила в работе Брэгга и Пейрса <sup>1)</sup>.

Можно придти к выражениям (1) и (2), если логарифмы численных значений измеряемого коэффициента поглощения откладывать по ординате, а логарифмы длины волны или атомного номера — по абсциссе. Получаемые таким путём точки образуют отрезки прямых, из положения и наклона которых определяются множители и показатели степени в выражениях (1) и (2). Мало объяснимое, выходящее не закономерным число 4,3 в показателе степени при  $\lambda > \lambda_K$  указывает, что здесь имеем дело с чисто эмпирическим выражением. Для зависимости  $\lg \mu$  от  $\lg \lambda$  получается характерная картина (рис. 64). На рис. 64 представлен случай Ag, для которого рассмотрим ход кривой зависимости в окрестности K-края поглощения ( $\lambda_K = 485 \text{ X}$ ). Начиная от излучения малой жёсткости ( $\lambda > \lambda_K$ , правый конец сплошной линии),  $\lg \mu$  равномерно уменьшается соответственно уменьшению  $\lg \lambda$  вплоть до  $\lambda = \lambda_K$ . При этом значении  $\lambda$  происходит мгновенное увеличение поглощения благодаря возбуждению собственного излучения Ag; коэффициент поглощения скачком увеличивается примерно в 7 раз; этому соответствует в логарифмическом представлении скачок на величину  $\lg 7 = 0,84$ . После скачка опять начинается равномерный спад величины  $\lg \mu$  с уменьшением  $\lg \lambda$ , т. е. с увеличением жёсткости поглощаемого излучения; наклон спада значений  $\lg \mu$  тот же самый, что и до скачка; этот наклон определяется показателем степени  $u$  в формуле (1), т. е. равен 3.

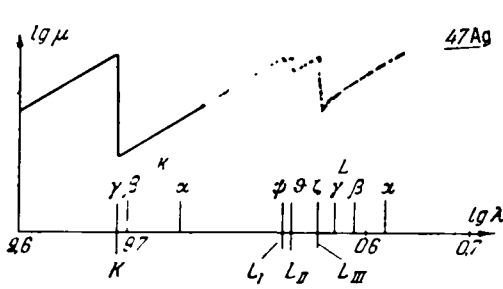


Рис. 64. Логарифм коэффициента поглощения  $\mu$  рентгеновского поглощения как прерывная линейная функция от логарифма длины  $\lambda$ ; зависимость схематически представлена для случая Ag.

Если мы продолжим наше рассмотрение дальше вправо, то мы дойдём до L-края поглощения (на рис. 64 эта область показана пунктиром, так как по сравнению с линиями в окрестности K-края здесь неправильно воспроизведена высота расположений линий; в связи с этим разрыв оси абсцисс должен условно компенсировать несоответствие высоты линий в области L-краёв). Ход кривой в области L-краёв поглощения подобен ходу у K-края поглощения: мгновенный скачок и параллельный ход линий до и после скачка. На рис. 64 указаны три таких скачка соответственно трём краям поглощения:  $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$ .

Что же касается увеличения поглощения у соответствующих краёв, то это увеличение не такое резкое, как показано на рис. 64. Напротив того, часто граница имеет определённую структуру. Это было показано для M-границ Штенштремом, для L-границ Герцем и для K-границ наиболее лёгких элементов Фриком. На рис. 65 приведена K-граница серы согласно Фрику <sup>2)</sup>; на рисунке дано микрофотометрическое изображение картины почернения. Ось абсцисс соответствует волновым числам (возра-

<sup>1)</sup> Bragg, Peirce, Phil. Mag. 28, 626 (1914).

<sup>2)</sup> H. Fricke, Phys. Rev. 16, 202 (1920).

стающих в направлении направо). Высокие ординаты указывают на слабое почернение фотометрированной пластинки и, соответственно, на сильное поглощение в помещенной перед пластинкой поглощающей плёнке. Снимок серы показывает крутое, однако всегда непрерывное возрастание поглощения между точками  $k$  и  $K$ . Расстояние  $kK$  составляет около  $5X$  и образует, так сказать, ширину  $K$ -края. Кроме того, примечательны оба максимума за  $K$ -краем, обозначенные на рисунке через  $A$  и  $B$  (более мелкие зубчики на кривой вызваны зернистостью фотографической эмульсии).

Появление последовательности максимумов Коссель <sup>1)</sup> объяснил следующим образом. Главной границе  $K$  соответствует энергия, которая необходима, чтобы перевести один электрон из  $K$ -оболочки на первую незанятую орбиту <sup>2)</sup>; следующие максимумы ( $A$  и  $B$ ) отвечают переходом на ещё более удалённые орбиты атома. Требуемая для этого энергия, естественно, больше, чем энергия, соответствующая наиболее резкой границе (обозначенной через  $K$ ); поэтому максимумы  $A$  и  $B$  лежат в области меньших длин волн. Из косселевского объяснения следует, что расстояния, измеренные по шкале длин волн, между этими максимумами и от них до максимума  $K$  должны по порядку величины быть равными постоянной Ридберга, что и подтверждается рис. 65. Далее, отсюда следует, что полосатая структура может быть наблюдаема только у наиболее мягких полос (в случае  $K$ -поглощения) и только у лёгких элементов. Для краёв поглощения в области жёсткого излучения последовательные максимумы по шкале длин волн оказываются расположенными тесно друг к другу.

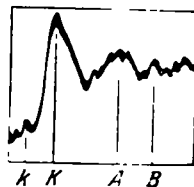


Рис. 65. Строение рентгеновского края поглощения ( $K$ -край серии) согласно Фрику.

Это приводит нас к основному вопросу: как получается, что спектральные линии в видимой области наблюдаются как в спектре испускания, так и в спектре поглощения, а в рентгеновской области линейчатым является только спектр испускания. Опять, согласно Косселю, причина этого заключается в резком различии свойств внутренней и внешней областей атома. Во внутренней области атома оболочки заполнены электронами; выбиваемый из внутренней области атома электрон, согласно принципу Паули, может занять свободное место, в лучшем случае только на периферии атома, или же вынужден удалиться за пределы атома. Поэтому в рентгеновской области линии поглощения встречаются лишь как сопутствующее явление краёв поглощения при переходах, которые заканчиваются на периферии атома при переходах на не занятые электронами уровни. В видимой же области, напротив, переходы происходят между незанятыми квантовыми состояниями в наружной части атома. В зависимости от направления перехода эти линии могут проявляться и как линии поглощения и как линии испускания.

Строение внешней оболочки зависит от химических свойств атома (или иона); уже Свинне <sup>3)</sup> и Коссель <sup>4)</sup> в 1916 г. предположили, что положение края зависит от валентности элемента. В дальнейшем это было обнаружено во многих случаях, а именно для  $K$ -краёв элементов между  $Si$  и  $Co$  и для  $L$ -краёв элементов  $J$ ,  $Sn$ ,  $Sb$ . Особо характерны свойства  $Cl$  и  $S$ . Согласно Линду, Штеллингу и др. у этих элементов могут наблюдаться три различных

<sup>1)</sup> Kossel, Zs. f. Phys. 1, 124 (1920).

<sup>2)</sup> Что это действительно первая незанятая орбита, соответствующая наибольшему увеличению поглощения, было доказано с большой точностью для ряда  $L$ - и  $M$ -краёв тяжёлых атомов [A. Sandström, Zs. f. Phys. 66, 784 (1930)].

<sup>3)</sup> R. Swinne, Phys. Zs. 17, 487 (1916).

<sup>4)</sup> W. Kossel, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18, 339 (1916).

положения края в зависимости от того, какую валентность имеют эти элементы в рассматриваемом случае (одно-, пяти- и семивалентный хлор и двух-, четырёх- и шестивалентная сера).

Не только для краёв поглощения, но и для линий испускания удалось установить наличие слабой зависимости от химических связей. Например, у лёгких элементов имеющаяся тонкая структура  $K\beta$ -линии изменяется с изменением типа связи; аналогичное имеет место с величиной смещения линии у дублета  $K\alpha\alpha'$ . Тем самым мы уточним наше замечание (стр. 183), почему рентгеновский спектр испускания должен быть связан только со свойствами атома. Однако всё это касается таких уточнений, которые сказываются только при прецизионных измерениях.

В заключение сделаем небольшое отступление в область применения *рентгеновского просвечивания в медицине*. Такие «просвечивания» фиксируются при помощи флуоресцирующего экрана или фотографической пластинки; при этом получается хорошо известный *теневой силуэт*. Следовательно, это связано с различной проникаемостью просвечиваемых частей объекта. Человеческое тело состоит главным образом из элементов H, C, N, O, P, Ca ( $Z = 1, 6, 7, 8, 15, 20$ ). Далее, как мы видели, величина атомного поглощения пропорциональна четвертой степени атомного номера элемента; кроме того, величина поглощения соединения, смеси или водного раствора складывается аддитивно из поглощения каждым из составных частей. Таким образом, чтобы найти поглощение  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , достаточно установить поглощение Ca, P и O и сложить получаемые величины, умножив их на соответствующие множители (в данном случае на 3, 2 и 8). Чтобы найти относительное поглощение костей по сравнению с поглощением окружающих их тканей, необходимо величину поглощения костей сравнить с величиной поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  — основной части тканей. Тогда получим:

$$\frac{3 \cdot 20^4 + 2 \cdot 15^4 + 8 \cdot 8^4}{2 + 8^4} \sim 3 \left(\frac{5}{2}\right)^4 + 2 \left(\frac{15}{8}\right)^4 + 8.$$

Отсюда можно видеть, что доля, вносимая в эту величину атомами Ca, значительно превосходит долю от атомов P. Экранирование флуоресцирующего экрана происходит, таким образом, только атомами Ca. Но если в кость попадает пуля (Pb = 82), то её поглощение резко превзойдёт поглощение собственно кости. На этом же основано резкое контрастное действие висмутовой массы, вводимой в кишки или пищевод (атомный номер висмута равен 83).

При этом даже не требуется особо высокой концентрации атомов висмута в висмутовой массе. Благодаря тому что порядковый номер Bi в 10 раз больше порядкового номера O, действие одного атома висмута примерно в 10 000 раз сильнее, чем действие атома кислорода, так что 1 г висмута действует примерно так же, как 1 кг воды. Этим и объясняется поразительно сильное поглощающее действие препаратов иода, который, например, в виде иодоформа фотографируется вместе с перевязкой (порядковый номер иода равен 53).

Для использования рентгеновских лучей в медицинской практике важное значение имеют также зависимость величины поглощения от длины волны и наличие скачка для длины волны, отвечающей краю поглощения. Именно на этом основаны обычное измерение жёсткости прибором Венельта и связанная с ним *шкала Венельта* (или основанная на таком же принципе *шкала жёсткости Бенюйша*). Схема прибора следующая. Алюминиевый клин устанавливается рядом с серебряной пластинкой однородной толщины. Отмечается то положение клина, при котором поглощение одинаково с погло-



шением в пластинке, т. е. то положение, для которого на флуоресцирующем экране получается одинаковая интенсивность свечения. В то время как серебро жёсткие лучи с длиной волны  $\lambda < 485 \text{ X}$  поглощает относительно сильнее, чем более мягкие лучи (см. рис. 62), для алюминия в спектральной области, даваемой промышленными трубками, нет какой-либо прерывности в ходе коэффициента поглощения с длиной волны; это связано с тем, что у алюминия  $K$ -край лежит в области таких мягких волн, о которых не может быть в данном случае и речи. Поэтому при переходе от мягких к более жёстким лучам смещение места одинаковой интенсивности происходит в сторону более толстых частей клина, потому что тогда для большей доли белого излучения происходит избирательное поглощение серебром, таким образом одной и той же толщине серебряной пластинки будет эквивалентна большая толщина алюминиевого клина.

Сказанного достаточно, чтобы показать, что и в медицинской рентгено-технике существенную роль играют результаты тонких физических исследований, в частности связанные с закономерностями поглощения.

## § 7. ОБЩАЯ СИСТЕМАТИКА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ; ТАБЛИЦА ТЕРМОВ. ПРАВИЛА ОТБОРА; РЕНТГЕНОВСКИЕ ИСКРОВЫЕ СПЕКТРЫ; СВЯЗЬ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ

Когда мы рассматривали возникновение границы возбуждения и поглощения после линии испускания, мы тем самым следовали ходу исторического развития. С точки зрения систематики следовало бы идти в обратном порядке. Края поглощения наиболее ясно передают энергетические свойства атома. Края поглощения непосредственно дают значения энергетических величин (термов), разнообразные комбинации которых дают линии испускания.

Соотношение между краями поглощения и линиями испускания в рентгеновской области то же самое, что и между «термами» и волновыми числами линий в видимой области. Напомним сказанное на стр. 69: *целью спектроскопии является изучение постоянной атомов и соответствующих им значений энергии*. Наблюдение спектральных линий является лишь средством нахождения термов. Соответственно этому в настоящем параграфе мы прежде всего приведём по возможности наиболее полную *таблицу рентгеновских термов*.

Предварительно сделаем одно важное замечание. До сих пор речь шла об энергетических ступенях, на которых до и после излучения или до и после возбуждения находится отдельный электрон. Теперь надо внести уточнение. *Энергетический баланс относится не к отдельному электрону, а ко всему атому*. Каждый процесс возбуждения передаёт атому энергию за счёт работы ионизации. Энергия ионизованного атома больше, чем нейтрального, причём тем больше, чем сильнее был связан в атоме вырванный электрон. Если условиться считать энергию нейтрального атома равной нулю, то энергия ионизованного атома будет равна произведению числа  $h$  на частоту соответствующего края поглощения. Соответствующее волновое число, или «рентгеновский терм», отвечающий краю поглощения, даёт энергию атома в определённом состоянии ионизации в сравнении с энергией нейтрального атома.

Каждое указание относительно происхождения линии испускания содержит совершенно определённое численное выражение между волновым числом линии испускания и двумя краями поглощения. Например, обозначая символом  $L_{III} \rightarrow K$  процесс возникновения линии  $K\alpha$ , тем самым мы утверждаем.

## Термы рентгеновских спектров

| Z     | K      | L <sub>I</sub> | L <sub>II</sub> | L <sub>III</sub> | M <sub>I</sub> | M <sub>II</sub> | M <sub>III</sub> | M <sub>IV</sub> | M <sub>V</sub> |
|-------|--------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|
| 1     | 2      | 3              | 4               | 5                | 6              | 7               | 8                | 9               | 10             |
| 12 Mg | 95,8   | —              | 3,5             | —                | —              | —               | —                | —               | —              |
| 13 Al | 114,7  | —              | 5,2             | —                | —              | —               | —                | —               | —              |
| 15 P  | 157,8  | —              | 9,9             | —                | —              | —               | 0,8              | —               | —              |
| 16 S  | 181,9  | —              | 11,8            | —                | —              | —               | 0,3              | —               | —              |
| 17 Cl | 207,8  | —              | 14,8            | 14,7             | —              | —               | 0,1              | —               | —              |
| 19 K  | 265,6  | —              | 21,4            | 21,2             | —              | —               | 0,9              | —               | —              |
| 20 Ca | 297,4  | —              | 25,9            | 25,6             | —              | —               | 2,0              | —               | —              |
| 21 Sc | 331,2  | —              | 30,3            | 30,0             | —              | —               | 2,7              | —               | —              |
| 22 Ti | 365,8  | —              | 32,6            | 32,2             | —              | —               | 2,2              | —               | —              |
| 23 V  | 402,7  | —              | 38,2            | 37,6             | —              | —               | 2,6              | —               | —              |
| 24 Cr | 441,2  | —              | 43,1            | 42,4             | —              | —               | 3,6              | —               | 0,1            |
| 25 Mn | 481,8  | —              | 48,2            | 47,3             | —              | —               | 3,7              | —               | 0,3            |
| 26 Fe | 524,0  | —              | 53,4            | 52,4             | 7,1            | —               | 4,2              | —               | 0,6            |
| 27 Co | 568,2  | —              | 59,0            | 57,8             | 7,7            | —               | 4,7              | —               | 0,7            |
| 28 Ni | 614,1  | —              | 64,7            | 63,4             | 8,3            | —               | 5,4              | —               | 0,7            |
| 29 Cu | 661,6  | —              | 70,3            | 68,8             | 8,8            | —               | 5,7              | —               | 0,4            |
| 30 Zn | 711,7  | —              | 77,1            | 75,4             | 10,1           | —               | 6,8              | —               | 0,9            |
| 33 As | 874,0  | —              | 100,0           | 97,4             | 14,9           | —               | 10,4             | —               | 3,0            |
| 34 Se | 932,0  | —              | 108,4           | 105,4            | 16,7           | —               | 11,6             | —               | 3,8            |
| 35 Br | 992,6  | —              | 117,7           | 114,3            | 19,0           | —               | 13,5             | —               | 5,2            |
| 37 Rb | 1119,4 | 152,1          | 137,1           | 132,7            | 23,6           | 18,1            | 17,5             | —               | 7,9            |
| 38 Sr | 1186,0 | 163,5          | 147,6           | 142,6            | 26,2           | 20,8            | 20,0             | —               | 9,5            |
| 40 Zr | 1325,7 | 187,0          | 170,0           | 163,8            | 31,8           | 25,8            | 24,8             | —               | 13,4           |
| 41 Nb | 1398,5 | 199,2          | 181,6           | 174,6            | 34,5           | 28,3            | 27,1             | 15,2            | 15,0           |
| 42 Mo | 1473,4 | 212,1          | 193,7           | 185,9            | 37,6           | 31,4            | 29,8             | 17,2            | 17,0           |
| 45 Rh | 1709,6 | 251,5          | 231,2           | 220,7            | 45,6           | 38,5            | 36,6             | 22,4            | 22,1           |
| 46 Pd | 1794,0 | 267,1          | 245,7           | 234,1            | 49,7           | 42,9            | 40,7             | 25,4            | 25,0           |
| 47 Ag | 1879,7 | 282,0          | 260,1           | 247,2            | 53,4           | 46,0            | 43,6             | 27,8            | 27,4           |
| 48 Cd | 1967,6 | 296,9          | 274,7           | 260,6            | 57,0           | 48,8            | 46,1             | 30,3            | 29,8           |
| 49 In | 2057,2 | 312,0          | 289,3           | 274,0            | 60,1           | 51,8            | 48,8             | 32,4            | 31,9           |
| 50 Sn | —      | 329,4          | 306,3           | 289,5            | 65,3           | 56,2            | 53,1             | 36,5            | 35,9           |
| 51 Sb | 2241,7 | 346,1          | 323,6           | 305,3            | 70,4           | 60,0            | 56,4             | 40,4            | 39,7           |
| 52 Te | 2345,0 | 364,1          | 340,3           | 320,1            | 74,5           | 64,4            | 60,5             | 43,2            | 42,4           |
| 53 J  | 2448,3 | 382,6          | 357,6           | 336,0            | 79,2           | 69,1            | 64,8             | 46,8            | 45,9           |
| 55 Cs | 2649,1 | 421,8          | 394,9           | 369,3            | 89,8           | 79,3            | 74,4             | 54,6            | 53,6           |
| 56 Ba | 2756,4 | 441,9          | 414,3           | 386,7            | 95,4           | 84,6            | 79,0             | 58,8            | 57,6           |
| 57 La | —      | 462,9          | 434,2           | 404,4            | 100,7          | 90,0            | 84,0             | 62,9            | 61,7           |
| 58 Ce | 2972,2 | 483,3          | 454,1           | 421,9            | 106,2          | 94,6            | 88,1             | 66,7            | 65,4           |
| 59 Pr | 3093,3 | 504,3          | 474,6           | 439,6            | 111,6          | 99,3            | 92,4             | 70,3            | 68,9           |
| 60 Nd | 3214,2 | 526,2          | 495,5           | 457,8            | 116,5          | 104,8           | 96,8             | 74,2            | 72,5           |
| 62 Sm | 3457,0 | 571,2          | 538,9           | 495,0            | 127,1          | 114,7           | 105,8            | 81,9            | 79,9           |
| 63 Eu | 3583,4 | 594,3          | 561,5           | 514,4            | 133,1          | 120,2           | 110,3            | 86,0            | 83,8           |
| 64 Gd | 3711,9 | 618,2          | 584,6           | 533,9            | 139,0          | 125,5           | 115,0            | 90,0            | 87,7           |
| 65 Tb | —      | 642,6          | 608,3           | 553,9            | 145,0          | 131,0           | 119,6            | 94,2            | 91,6           |
| 66 Dy | 3972,5 | 667,7          | 632,2           | 574,2            | 151,2          | 136,9           | 124,5            | 98,5            | 95,8           |
| 67 Ho | 4115,9 | 693,2          | 657,1           | 594,7            | 157,1          | 142,7           | 129,3            | 102,7           | 99,8           |
| 68 Er | —      | 719,6          | 682,6           | 615,9            | 163,6          | 148,8           | 134,7            | 107,2           | 104,0          |
| 69 Tu | —      | 746,8          | 708,8           | 637,3            | 170,3          | 155,5           | 140,2            | 111,7           | 108,4          |
| 70 Yb | —      | 774,6          | 735,4           | 659,2            | 177,1          | 162,2           | 145,8            | 116,4           | 112,8          |
| 71 Lu | —      | 802,6          | 762,9           | 681,2            | 183,8          | 168,6           | 150,9            | 120,9           | 117,2          |
| 72 Hf | —      | 832,0          | 791,3           | 704,5            | 191,8          | 175,9           | 156,9            | 126,6           | 122,6          |
| 73 Ta | —      | 862,2          | 820,8           | 728,0            | 199,5          | 183,2           | 162,9            | 132,2           | 127,8          |
| 74 W  | 5113,8 | 893,0          | 850,6           | 752,1            | 208,1          | 191,3           | 169,8            | 138,3           | 133,7          |
| 78 Pt | 5764,0 | 1026,8         | 978,7           | 852,0            | 243,4          | 227,3           | 198,0            | 162,3           | 156,4          |
| 79 Au | 5940,4 | 1060,2         | 1014,4          | 878,5            | 252,9          | 235,1           | 202,8            | 169,3           | 163,0          |
| 80 Hg | 6115,9 | 1094,6         | 1048,6          | 906,1            | —              | —               | —                | —               | —              |
| 81 Tl | 6289,0 | 1132,4         | 1084,2          | 933,2            | 273,9          | 253,8           | 219,2            | 184,0           | 176,8          |
| 82 Pb | 6463,0 | 1169,3         | 1121,9          | 960,5            | 283,8          | 262,3           | 226,0            | 190,5           | 183,0          |
| 83 Bi | 6646,7 | 1207,9         | 1159,4          | 990,0            | 295,9          | 273,6           | 234,0            | 199,4           | 191,4          |
| 90 Th | 8073,5 | 1509,7         | 1451,5          | 1200,6           | 381,6          | 354,4           | 298,0            | 256,9           | 244,9          |
| 92 U  | 8477,0 | 1603,5         | 1543,1          | 1264,3           | 408,9          | 382,1           | 317,2            | 274,0           | 261,0          |

в ридберговских единицах

Таблица 20

| $N_I$ | $N_{II}$ | $N_{III}$ | $N_{IV}$ | $N_V$ | $N_{VI}$ | $N_{VII}$ | $O_I$ | $O_{II}O_{III}$ | $O_{IV}O_V$ | $Z$   |
|-------|----------|-----------|----------|-------|----------|-----------|-------|-----------------|-------------|-------|
| 11    | 12       | 13        | 14       | 15    | 16       | 17        | 18    | 19              | 20          | 21    |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 12 Mg |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 13 Al |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 15 P  |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 16 S  |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 17 Cl |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 19 K  |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 20 Ca |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 21 Sc |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 22 Ti |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 23 V  |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 24 Cr |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 25 Mn |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 26 Fe |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 27 Co |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 28 Ni |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 29 Cu |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 30 Zn |
| —     | —        | 0,2       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 33 As |
| —     | —        | 0,2       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 34 Se |
| —     | —        | 0,2       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 35 Br |
| 1,9   | 0,9      | 1,1       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 37 Rb |
| 2,5   | 1,6      | 1,3       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 38 Sr |
| 3,7   | 2,6      | 1,9       | 0,4      | 0,3   | —        | —         | —     | —               | —           | 40 Zr |
| 4,1   | 2,9      | 2,0       | 0,2      | 0,2   | —        | —         | —     | —               | —           | 41 Nb |
| 4,6   | 3,2      | 2,9       | 0,3      | 0,3   | —        | —         | —     | —               | —           | 42 Mo |
| 5,3   | 3,7      | 3,5       | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 45 Rh |
| 6,7   | 5,3      | 5,0       | 0,5      | 0,5   | —        | —         | —     | —               | —           | 46 Pd |
| 7,3   | 5,8      | 4,9       | 0,8      | 0,5   | —        | —         | —     | —               | —           | 47 Ag |
| 8,0   | 5,9      | 5,3       | 0,9      | 0,7   | —        | —         | —     | —               | —           | 48 Cd |
| 8,2   | 5,5      | 5,2       | 0,5      | 0,4   | —        | —         | —     | —               | —           | 49 In |
| 10,2  | 7,1      | 7,2       | 2,0      | 1,9   | —        | —         | 0,2   | 0,6             | —           | 50 Sn |
| 12,1  | 8,9      | 8,9       | 3,3      | 3,2   | —        | —         | 0,8   | 0,1             | —           | 51 Sb |
| 12,7  | 9,4      | 9,4       | 3,6      | 3,2   | —        | —         | —     | 0,5             | —           | 52 Te |
| 14,0  | —        | —         | 4,1      | 4,1   | —        | —         | —     | 0,7             | —           | 53 J  |
| 17,1  | 13,6     | 12,6      | 5,9      | 5,7   | —        | —         | 1,9   | 1,7             | —           | 55 Cs |
| 18,8  | 14,9     | 14,0      | 6,9      | 6,9   | —        | —         | 3,1   | 2,0             | —           | 56 Ba |
| 20,5  | 16,5     | 15,4      | 7,8      | 7,8   | —        | —         | 3,0   | 2,3             | —           | 57 La |
| 21,7  | 17,4     | 16,2      | 8,4      | 8,5   | —        | —         | 3,2   | 2,5             | —           | 58 Ce |
| 22,7  | 18,3     | 16,9      | 8,9      | 8,7   | —        | —         | 3,1   | 2,3             | —           | 59 Pr |
| 23,7  | 19,2     | 17,8      | 9,2      | 9,2   | —        | —         | 3,1   | 2,7             | —           | 60 Nd |
| 25,9  | 20,9     | 19,5      | 10,0     | 9,8   | —        | —         | 3,1   | 2,8             | —           | 62 Sm |
| 27,2  | 22,6     | 20,4      | 10,7     | 10,4  | —        | —         | 3,6   | 2,9             | —           | 63 Eu |
| 28,6  | 23,0     | 21,0      | 11,0     | 10,8  | —        | —         | 4,0   | 3,3             | —           | 64 Gd |
| 29,4  | 24,3     | 22,0      | 11,4     | 11,1  | —        | —         | 3,5   | 2,6             | —           | 65 Tb |
| 31,0  | 26,1     | 23,2      | 12,2     | 11,6  | 0,8      | —         | 3,1   | 3,2             | —           | 66 Dy |
| 31,8  | 26,9     | 23,8      | 12,8     | 12,0  | 0,8      | 0,2       | —     | 2,7             | —           | 67 Ho |
| 33,1  | 28,4     | 24,9      | 13,7     | 12,6  | 0,9      | 0,3       | 3,9   | 3,9             | —           | 68 Er |
| 34,4  | 30,0     | 26,6      | 14,5     | 13,2  | 0,9      | 0,4       | —     | 3,8             | —           | 69 Tu |
| 36,2  | 31,0     | 27,5      | 14,9     | 14,2  | 0,9      | 0,6       | —     | 3,6             | —           | 70 Yb |
| 36,9  | 32,5     | 28,7      | 16,1     | 14,7  | 1,0      | 0,7       | 4,2   | 4,0             | —           | 71 Lu |
| 40,0  | 34,0     | 29,8      | 16,8     | 16,0  | 1,6      | 1,4       | 4,8   | 4,3             | —           | 72 Hf |
| 41,2  | 35,3     | 30,9      | 17,8     | 16,6  | 2,2      | 1,9       | 4,7   | 4,4             | —           | 73 Ta |
| 44,1  | 38,0     | 33,0      | 18,8     | 18,4  | 2,9      | 2,8       | 5,7   | 5,2             | —           | 74 W  |
| 52,5  | 48,7     | 42,3      | 24,5     | 23,2  | —        | 5,2       | 7,1   | 8,6             | 0,4         | 78 Pt |
| 58,0  | 49,1     | 42,8      | 26,4     | 25,0  | —        | 6,4       | 7,8   | 8,3             | 0,8         | 79 Au |
| —     | —        | —         | —        | —     | —        | —         | —     | —               | —           | 80 Hg |
| 63,7  | 53,6     | 44,9      | 30,6     | 29,0  | 10,0     | 9,6       | 10,6  | 7,4             | 1,7         | 81 Tl |
| 66,0  | 55,4     | 49,3      | 32,2     | 30,5  | 10,8     | 10,3      | 10,3  | 6,4             | 0,8         | 82 Pb |
| 71,0  | 58,7     | 50,3      | 35,7     | 33,7  | 13,6     | 13,0      | —     | 11,0            | 2,0         | 83 Bi |
| 97,8  | —        | —         | 51,2     | 48,7  | 24,8     | 24,1      | —     | —               | 5,7         | 90 Th |
| 106,6 | 95,7     | 77,1      | 56,3     | 53,6  | 28,4     | 27,6      | 26,2  | 15,4            | 5,8         | 92 U  |

что между волновым числом  $\nu$  линии  $K\alpha$  и волновыми числами краёв  $K$  и  $L_{III}$  существует и строго выполняется соотношение

$$\nu = K - L_{III}. \quad (1)$$

С теперешней нашей точки зрения это соотношение означает следующее. Сначала атом находился в ионизованном состоянии, причём недоставало одного электрона в  $K$ -оболочке. Затем один электрон переходит из  $L_{III}$ -оболочки в  $K$ -оболочку; при этом происходит испускание  $K\alpha$ -линии. В результате в конечном состоянии у атома будет недоставать одного электрона в  $L_{III}$ -оболочке. Следовательно, энергия атома в конечном состоянии такова, как если бы атом был прямо ионизован путём удаления из  $L_{III}$ -оболочки одного электрона. Таким образом, соотношение (1) выражает энергетическую связь между волновым числом линии  $K\alpha$  и энергиями (термами) двух состояний атома.

Из табл. 20 убеждаемся, что требуемая по теории зависимость строго выполняется. Вообще говоря, эмпирическое подтверждение теории возможно лишь в тех частных случаях, когда кроме линии испускания удаётся с достаточной точностью измерять края поглощения. Прецизионным измерениям границ поглощения мешает наличие тонкой структуры. По устанавливаемому максимуму получают различные значения волнового числа. Костер<sup>1)</sup> выполнил точную проверку теории для  $L$ -серии элементов  $Bi$ ,  $Th$ ,  $U$ , т. е. для элементов, где кроме  $L$ -краёв доступны измерению также и  $M$ -края.

Из табл. 20 для термов видно, что все ожидаемые по теории соотношения между линиями и краями (см. табл. 11 и 14, столбцы «Переход») настолько точно воспроизводятся, что для остальных соотношений, где нет возможности провести точные измерения краёв, данные этой таблицы могут служить для корректировки и давать новые результаты, где вообще невозможны измерения, например  $N$ -краёв (когда измерения невозможны из-за большой мягкости соответствующего излучения).

В противоположность видимым спектрам, где совокупность серий термов необозримо велика, число рентгеновских термов мало, и полная таблица термов всех элементов занимает лишь не намного больше двух страниц. Согласно табл. 19 нужно знать величины 24 границ, из которых у лёгких элементов большая часть отсутствует. Таким образом, для всех 92 элементов число величин термов оказывается меньше чем  $24 \cdot 92$ . Величины этих термов являются фундаментальной характеристикой атома.

Кроме численных величин, данных в табл. 20, на рис. 66 дано графическое представление этих же величин. Этот рисунок составлен по тому же принципу, что и предыдущие рисунки настоящей главы;  $K$ -уровень занимает низшее положение. Можно было бы (следуя Бору и Костеру) принять обратный порядок; тогда энергия всего атома была бы наибольшей, когда ионизована  $K$ -оболочка, и энергия уменьшалась бы, когда, например, испускается  $K\alpha$ -линия и заполняется  $K$ -оболочка за счёт ионизации  $L$ -оболочки. В таком построении высота уровня отвечала бы *положительной энергии* всего атома. В нашем же построении эта высота соответствует *отрицательной энергии*. На рис. 66 стрелки показаны двусторонними. Это должно означать, что, с одной стороны, можно рассматривать энергию всего атома (в этом случае стрелка направлена вверх), но, с другой стороны, процесс подчинён закону сохранения энергии, и с этой точки зрения стрелки можно направить и в обратную сторону.

<sup>1)</sup> Coster, Zs. f. Phys. 6, 195 (1921).



Рис. 66 грубо схематичен; так, например, каждая группа уровней (оболочка) показана отстоящей от соседней группы на одном и том же расстоянии. В действительности же эти расстояния сильно разнятся между собой. Аналогично уменьшение расстояний между уровнями по мере перехода к внешним оболочкам в действительности гораздо более сильное, чем это показано на рисунке. Те из стрелок  $M$ - и  $N$ -серий, около которых указана буква, отвечают линиям, ожидаемым теоретически, но они пока что не обнаружены или не имеют особого обозначения в принятой нами системе обозначений. Некоторые из указанных на рисунке обозначений линий (например,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  в  $K$ -серии;  $\iota$ ,  $\chi$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  в  $L$ -серии) исчерпывающе определяются только самой схемой уровней.

Наша схема уровней основана на большом числе комбинационных соотношений между линиями испускания. Рис. 60, представлявший такое соотношение, фактически является вырезкой из рис. 66. Здесь мы рассмотрим только такие комбинационные соотношения, которые играют особую роль в установлении общей схемы.

В первую очередь рассмотрим  $K\beta$ -линию. Согласно первоначальному соотношению Косселя для волновых чисел имеет место следующее соотношение [см. формулу (2) § 3]:

$$K\beta = K\alpha + L\alpha. \quad (2)$$

Автор настоящей книги <sup>1)</sup> в 1916 г. исследовал, насколько правильно уравнение в такой форме, и пришёл к выводу, что оно неудовлетворительно.

Действительно, из толкования соответствующих линий по рис. 66

$$K\beta = K - M_{III}, \quad K\alpha = K - L_{III}, \quad L\alpha = L_{III} - M_V;$$

в качестве исправленной формы соотношения (2) получается:

$$K\beta = K\alpha + L\alpha + (M_V - M_{III}). \quad (3)$$

Рассмотрим далее два соотношения, которые привели Смекаля <sup>2)</sup> к правильному описанию происхождения линий  $L\varphi$  и  $L\varphi'$ :

$$\left. \begin{aligned} K\beta &= K\alpha + L\varphi + (L_I - L_{III}), \\ K\beta - K\beta' &= L\varphi - L\varphi'. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Входящая сюда линия  $K\beta' = M_{II} \rightarrow K$  (см. нашу схему уровней на рис. 66) является более мягким спутником линии  $K\beta$ , который, вообще говоря, был установлен только у немногих элементов [впервые у Rh М. де Бройлем <sup>3)</sup>].

Путём сравнения с результатами измерений  $M$ -краёв Костер <sup>4)</sup> дал верное истолкование  $L - M$ -комбинаций при помощи доказательства следующих соотношений между  $L$ -линиями:

$$\left. \begin{aligned} L\varphi - L\varphi' &= M_{II} - M_{III}, \\ L\alpha - L\epsilon &= M_I - M_V. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Ещё более исчерпывающе понятно, чем эти численные подробности, говорит за себя закономерная структура всей схемы уровней. Чтобы сделать это более явным, необходимо ввести два понятия, обосновать которые

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, 125 (1916).

<sup>2)</sup> Smekal, Zs. f. Phys. 5, 91 (1921). Эта работа наравне с цитированной работой Костера послужила основой для установления схемы уровней.

<sup>3)</sup> M. de Broglie, C. R. 170, 1053, 1245 (1920).

<sup>4)</sup> Coster, Zs. f. Phys. 5, 139 (1921).

мы сможем только в гл. V, а именно: правильный или релятивистский дублет и неправильный или дублет экранирования.

Уже в конце § 5 мы познакомились с характерной зависимостью разности для краёв  $L_{II} - L_{III}$  (изучаемого там  $L$ -дублета) от атомного номера  $Z$ . Эта зависимость объясняется релятивистской теорией, устанавливающей тип *правильных дублетов*. Наряду с этим в той же  $L$ -серии имеется разность краёв  $L_I - L_{II}$ , у которой проявляется другая и притом не менее характерная зависимость от  $Z$ , объяснённая Герцем (см. гл. V, § 5). Эта зависимость указывает на различие «постоянных экранирования» и приводит к установлению типа неправильного дублета.

Оба эти типа дублетов встречаются не только в  $L$ -, но и в других сериях, причём происходит закономерное изменение числа дублетов каждого типа, как это показано на схеме, приведённой на этой странице.

Фигурные скобки сверху объединяют уровни *правильных дублетов*, а снизу — *неправильных*. Число дублетов этих обоих типов является некоторой аналитической функцией атомного номера.

Теперь покажем, как комбинируют друг с другом характеризованные таким образом уровни энергии. Этим уровням нужно сопоставить «квантовые числа». Это делается способом, аналогичным применённому при построении дублетных спектров щелочных металлов. Именно, различают три квантовых числа:

$$n, l, j.$$

1. Как мы знаем из §§ 4 и 5 предыдущей главы, главное квантовое число  $n$  возрастает при последовательном переходе от оболочки к оболочке. Именно:

- $n = 1$  в  $K$ -оболочке,
- $n = 2$  в  $L$ -оболочке,
- $n = 3$  в  $M$ -оболочке,
- $n = 4$  в  $N$ -оболочке,
- $n = 5$  в  $O$ -оболочке,
- $n = 6$  в  $P$ -оболочке.

Это квантовое число не связано каким-либо правилом отбора <sup>1)</sup>.

2. Азимутальное квантовое число  $l$  внутри каждой оболочки (если последняя заполнена) принимает значения

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \tag{6}$$

Значение его для различных подоболочек уровней показано на следующей схеме:

|         |     |                    |                    |                    |         |
|---------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|---------|
| $l = 0$ | $K$ | $L_I$              | $M_I$              | $N_I$              | $\dots$ |
| $l = 1$ |     | $L_{II} + L_{III}$ | $M_{II} + M_{III}$ | $N_{II} + N_{III}$ | $\dots$ |
| $l = 2$ |     |                    | $M_{IV} + M_V$     | $N_{IV} + N_V$     | $\dots$ |
| $l = 3$ |     |                    |                    | $N_{VI} + N_{VII}$ | $\dots$ |



<sup>1)</sup> Иногда предполагают, что существует особый запрет для переходов внутри одной и той же оболочки, т. е. для  $\Delta l = 0$ . Это обосновывают следующим образом: Костер [Coster, Phil. Mag. 43, 1070 (1922)] безуспешно пытался обнаружить линию  $L_I - L_{III}$ , которая у W лежит в области  $M$ -серии и не запрещена другими правилами отбора [см. также Njalmag, Zs. f. Phys. 15, 65 (1923)]. Однако впоследствии эту линию в отдельных случаях удалось наблюдать [см. В. Д. Н. Tomboulian, W. M. Cady, Phys. Rev. 59. 432 (1941)].

В качестве правил отбора имеем:

$$\Delta l = -1 \quad \text{или} \quad \Delta l = +1. \quad (7)$$

3. Введение «внутреннего» квантового числа  $j$  стало необходимым из-за спина электрона (см. стр. 139). В каждой оболочке это число может принимать значения

$$j = l \pm \frac{1}{2} \begin{cases} \text{минимальное значение } j = \frac{1}{2}, \\ \text{максимальное значение } j = n - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (8)$$

Значение его для различных подоболочек показано на следующей схеме:

$$\begin{array}{l} j = \frac{1}{2} \quad K \quad L_I + L_{II}, \quad M_I + M_{II} \quad N_I + N_{II} \dots \\ j = \frac{3}{2} \quad \quad L_{III} \quad M_{III} + M_{IV} \quad N_{III} + N_{IV} \dots \\ j = \frac{5}{2} \quad \quad \quad M_V \quad N_V + N_{VI} \dots \\ j = \frac{7}{2} \quad \quad \quad \quad N_{VII} \dots \end{array}$$

В качестве правил отбора имеем:

$$\Delta j = -1 \quad \text{или} \quad \Delta j = 0, \quad \text{или} \quad \Delta j = +1. \quad (9)$$

На рис. 66 около каждого уровня энергии указаны соответствующие ему значения  $l$  и  $j$ . Комбинируя правила (7) и (9), получим все линии, обозначенные на рис. 66, и притом только эти линии и больше никаких. Это было показано Вентцелем <sup>1)</sup> и одновременно Костером <sup>2)</sup>.

Кроме того, можно в общем случае предсказать не только появление линии, но и её силу (*интенсивность*). Дополним приведённые правила отбора качественными правилами для интенсивностей. Этим правилам несколько не вредит, что здесь первоначально они кажутся чисто эмпирическими постулатами. Их теоретическое обоснование требует расширения рамок изложения и привлечения дираковской теории спина электрона.

Постулируем следующие правила. *Те переходы сильнее (вероятнее), при которых  $l$  и  $j$  изменяются одинаково; переход тем слабее (менее вероятен), чем больше разнятся изменения  $l$  и  $j$ .* К этому надо добавить, что переход  $l \rightarrow l-1$  сильнее, чем переход  $l \rightarrow l+1$ . Впрочем, такое же правило сохраняется также для мультиплетных спектров видимой области (см. гл. VIII) как «качественное правило для интенсивностей», причём там это правило впервые используется в полном объёме, так как у рентгеновских спектров (и, вообще, у дублетных спектров) даже не может быть и речи о случае перехода с разным направлением изменения  $l$  и  $j$  (например,  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = +1$ ), потому что такой переход приводит к конечному состоянию, у которого разность  $j-l$  была бы на две единицы больше, чем у начального состояния. Однако это запрещено, поскольку, согла-

<sup>1)</sup> Wentzel, Zs. f. Phys. 6, 84 (1921).

<sup>2)</sup> Coster, Zs. f. Phys. 6, 185 (1921). Предложенная Костером систематика лишь формально отличается от вентцелевской, поскольку первоначально он исходил из одного квантового числа ( $l$  или  $k$ ); позже он и Бор ввели второе квантовое число (наше теперешнее  $j$ ).



сно (5), различие между  $j$  и  $l$  всегда должно быть равно  $\pm 1/2$ . Поэтому у рентгеновских спектров кроме сильных переходов, при которых  $l$  и  $j$  изменяются одинаково, возможны только такие слабые переходы, у которых  $\Delta j = 0$ .

Очень просто применение этих правил к  $K$ -серии. Здесь сильные линии принадлежат переходам  $\Delta l = \Delta j = -1$ , а слабые (в 2 раза более слабые) спутники  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  принадлежат переходам  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = 0$ . Большее разнообразие имеется у  $L$ -серии. Снова сильнейшие переходы  $M \rightarrow L$ , а именно  $L\alpha$  и  $L\beta$ , соответствуют изменению  $\Delta l = \Delta j = -1$  (см. рис. 66); то же самое имеет место для сильнейших переходов  $N \rightarrow L$ , а именно для  $L\gamma$  и  $L\delta$ . Более слабые спутники  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  соответствуют переходу с  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = 0$ , в то время как линии  $\beta$  и  $\delta$ , согласно только что упомянутой зависимости между  $j$  и  $l$ , не могут иметь никаких таких спутников,

Рассмотрим теперь пару  $\varepsilon (M_I \rightarrow L_{III})$  и  $\eta (M_I \rightarrow L_{II})$ . Для  $\varepsilon$  имеет место  $\Delta l = +1$ ,  $\Delta j = +1$ , для  $\eta$  имеет место  $\Delta l = +1$ ,  $j = 0$ . Поэтому  $\varepsilon$  сильнее (примерно в 2 раза), чем  $\eta$ . То, что эта пара много слабее чем, например, пара  $\alpha$ ,  $\beta$ , объясняется тем, что  $\varepsilon$  и  $\eta$  соответствуют изменению  $\Delta l = +1$ , а не  $\Delta l = -1$ , как  $\alpha$  и  $\beta$ . То же самое, что и для  $\varepsilon$ ,  $\eta$ , имеет место для ещё более слабых пар линий  $\iota$ ,  $\kappa$ ;  $\lambda$ ,  $\mu$  (см. рис. 66); подобное же паре  $\alpha$ ,  $\beta$  имеет место у пар  $\varphi$ ,  $\varphi'$ ;  $\gamma$ ,  $\gamma'$  и т. д. ( $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = -1$  для  $\varphi$ ,  $\gamma$ , ...;  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = 0$  для  $\varphi'$ ,  $\gamma'$ , ...). Для  $M$ - и  $N$ -серий имеют место такие же правила отбора и правила интенсивностей; мы их, однако, здесь приводить не будем.

Наши правила отбора не являются абсолютно обязательными. Однако там, где имеются исключения из этого правила, появляющаяся линия настолько слаба, что она становится наблюдаемой только при исключительно долгой экспозиции; на рис. 66 такие линии не указаны; также не указаны они в табл. 12 и 16.

К этим случаям отступления от правила принадлежит интересная линия  $L_I \rightarrow K^1$ , которая была разрешена в третьем и четвёртом порядке от соседней с ней линии  $K\alpha' = L_{II} \rightarrow K$  у элемента W Дюаном и Штенштремом ионизационным методом. Переходу  $L_I \rightarrow K$  соответствует  $\Delta l = 0$ , что противоречит правилу отбора (7). Иногда встречаются также переходы с  $\Delta l = -2$ , которые характерным образом связаны чаще с изменением  $\Delta j = -2$ , а не с  $\Delta j = -1$ .

Как и в видимой области (см. гл. VI), здесь также сильные внешние поля нарушают правила отбора. В рентгеновском спектре появление запрещённых линий также указывает на действие сильного внутреннего атомного поля. Можно даже предполагать, что, вообще говоря, вполне возможно, что при длительной экспозиции удастся получить следы запрещённых линий.

Однако имеются линии, которые вообще нельзя получить из диаграммы уровней. В общем случае они появляются как спутники более сильных диаграммных линий: большей частью с более жёсткой стороны, но иногда и с более мягкой стороны. В качестве примера назовём открытые в 1916 г. Зигбаном и Штенштремом в  $K$ -серии наиболее лёгких элементов линии  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ , которые слабы по сравнению с остальными спутниками. Далее, назовём установленные Яльмаром в 1920 г. спутники  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ . При этом для волновых чисел спутников имеет место неравенство

$$K\alpha < \alpha_3 < \alpha_4 < \alpha_5 < \alpha_6.$$

<sup>1)</sup> В противоположность этому истолкованию Вентцель [Wentzel, Zs. f. Phys. 31, 4 (1925)] идентифицировал эту линию как линию искрового спектра (см. ниже).

Также и  $K\beta$ -линия имеет коротковолновые сателлиты. В  $L$ -серии известны как коротковолновые, так и длинноволновые сателлиты [последние у элементов, у которых соответствующий начальный уровень главной линии не полностью заполнен; Костер и Дриввестейн <sup>1)</sup>].

Для коротковолновых сателлитов Вентцель <sup>2)</sup> предложил замечательную теорию, которая довольно подробно будет изложена в дополнении 4. В этой теории указанные сателлиты трактуются как «искровые линии рентгеновского спектра». Как было указано в гл. II, § 2, под искровыми линиями в оптическом спектре подразумеваются линии, испускаемые ионизованным атомом. Для возбуждения обычных рентгеновских линий требуется однократная ионизация; для возбуждения «искровых линий» в рентгеновском спектре, согласно Вентцелю, необходима *двукратная или более высокая ионизация*.

Эта теория качественно может быть подтверждена <sup>3)</sup> во многих отношениях в случае коротковолновых сателлитов в  $K$ -серии; однако имеются также и возражения против этой теории. Двукратная или более высокая ионизация атома является процессом с ничтожной вероятностью. Требуемый для этого потенциал возбуждения намного выше потенциала однократной ионизации. В то же время имеются экспериментальные указания, что различие в напряжениях возбуждения главной линии и сателлита в общем случае не настолько высокое, как это ожидается по теории Вентцеля. Кроме того, по другой причине, которую впервые указал сам Вентцель <sup>4)</sup>, вся проблема ещё более усложняется: в то время как обычные рентгеновские спектры имеют дублетный характер, рентгеновские искровые спектры должны показывать синглетную, триплетную или вообще мультиплетную (для более высокого порядка ионизации) структуру. Границы возбуждения, в силу сказанного, определяются испусканием рентгеновских искровых линий и должны не только отличаться от границ возбуждения обычных или «дуговых» линий, но, кроме того, должны быть многочисленнее. Соответственно этому возрастает число возможных комбинаций. При двукратной ионизации Вентцель ожидал не менее 24 линий, причём вне зависимости от того, происходит ли двукратная ионизация  $K$ -оболочки или  $L$ -оболочки или же одновременные однократные ионизации  $K$ - и  $L$ -оболочек ( $K^2$ -,  $L^2$ -,  $KL$ -термы. Дриввестейн <sup>5)</sup> успешно модифицировал и развил дальше теорию Вентцеля.

Отличные от Вентцеля—Дриввестейна представления развил Рихтмейер <sup>6)</sup>. Он также в качестве предварительного условия появления сателлитов принял наличие двукратной ионизации и предположил, что одна ионизация происходит на внутренней оболочке, а вторая — на внешней оболочке, причём последняя вызывается удаляемым из внутренней оболочки с избыточной скоростью электроном. Для  $K$ - и соответственно  $L$ -сателлитов внутренними оболочками были бы  $K$ - и соответственно  $L$ -оболочки, а внешними — например,  $M$ - или  $N$ -оболочки. Сателлит возникает в результате двойного скачка, когда оба незанятых места занимаются электроном с более внешней оболочки; при этом  $h\nu$  испущенного сателлита складывается из  $h\nu$  этих двух скачков. Существование таких двойных скачков уже известно из

<sup>1)</sup> Coster, Druyvesteyn, Zs. f. Phys. 40, 765 (1927).

<sup>2)</sup> Wentzel, Ann. d. Phys. 60, 437 (1921); 73, 647 (1923).

<sup>3)</sup> T. Wetterblad, Zs. f. Phys. 42, 611 (1927). В частности, это касается равенства разности волновых чисел  $\alpha_6 - \alpha_4$  одного элемента и разности волновых чисел  $\alpha_5 - \alpha_1$  следующего через один элемента.

<sup>4)</sup> Wentzel, Zs. f. Phys. 31, 445 (1925); 34, 730 (1925).

<sup>5)</sup> M. J. Druyvesteyn, Dissertation Groningen, 1928.

<sup>6)</sup> K. F. Richtmyer, Phil. Mag. 6, 64 (1928); Phys. Rev. 34, 574 (1929).

видимых спектров, причём там эти скачки даже приводят к особо характерным группам сильных линий (например,  $pp'$ -линии дублетных и триплетных спектров; см. гл. VII, § 7). Для разности  $\Delta\nu$  между волновыми числами сателлита и его «материнской линией» (т. е. диаграммной линией, которая соответствует заполнению внутренней оболочки) справедливо правило типа правила Мозли. Именно, величина  $\sqrt{\Delta\nu}$  есть линейная функция атомного номера. Это правило было хорошо подтверждено Рихтмейером для коротковолновых сателлитов как линии  $K\alpha$ , так и линий  $L\alpha$ ,  $L\beta$  и  $L\gamma$ , в особенности для таких элементов, у которых  $M$ - или  $N$ -оболочка заполнена не полностью, т. е. для элементов, у которых требуемое незанятое место во внешней оболочке существует само по себе. Отмеченная в теории Вентцеля трудность, связанная с высоким потенциалом возбуждения, отпадает в объяснении, данном Рихтмейером: напряжение возбуждения сателлита лишь не намного (экспериментально на 20—30%) должно превышать напряжение возбуждения материнской линии.

Однако законченное удовлетворительное объяснение недиаграммных линий отсутствует и по настоящее время.

Обратимся теперь вновь к собственно диаграммным линиям и рассмотрим их появление или отсутствие во взаимосвязи с теорией периодической системы элементов.

Повторно напоминаем, что число уровней оболочки увеличивается вплоть до  $N$ -оболочки, а затем опять уменьшается. Если бы это число и дальше возрастало, так что у  $O$ -оболочки было бы девять уровней, а не пять, то, согласно правилам отбора, в  $M$ -серии появилось бы больше линий, чем это наблюдается. В этом мы могли бы усмотреть первую проверку боровской теории периодической системы.

Теперь исследуем общую область рентгеновских спектров, чтобы отыскать дальнейшие оптические черты этой теории. Вообще говоря, отсюда получается, что при переходе от тяжёлых к лёгким элементам определённые линии уже не участвуют в создании общей интенсивности, и последняя убывает, так как строение атома теперь уже не реализует соответствующие исходные состояния.

Рассмотрим прежде всего уровни  $P_{II}$  и  $P_{III}$ ; они застраиваются между  $U_{92}$  и  $T_{181}$ . Фактически же линия  $P_{III} \rightarrow N_I$ , кроме  $U_{92}$  и  $Th_{90}$ , наблюдается ещё у  $W_{83}$ ; переходы  $P_{III} \rightarrow M_I$ ,  $P_{III} \rightarrow M_V$  до сих пор наблюдались только у  $U_{92}$  и  $Th_{90}$ . Поразительным является факт внезапного появления между  $Ho_{67}$  и  $Ce_{58}$  линий  $L$ -серий, которые относятся к переходам  $P_{II, III} \rightarrow L_I$ . Согласно табл. 9 у этих элементов  $P_I$ -оболочка занята двумя электронами (высшими по энергии). Упомянутые выше линии соответствуют, таким образом, переходам с ещё незанятых (виртуальных) уровней энергии на  $L_I$ -уровни. Однако во всяком случае не наблюдаются линии, отвечающие переходам с  $P$ -уровней, у элементов, у которых, согласно нашим представлениям, на  $P$ -оболочке вообще нет ни одного электрона. Мы познакомимся ещё с двумя примерами комбинаций с незанятыми уровнями; однако в каждом случае это касается уровней, которые принадлежат оболочке, где уже находится хотя бы один электрон.

Следующими уровнями энергии, исчезающими при переходе в периодической системе от самых тяжёлых к более лёгким элементам, являются  $O_{IV}$  и  $O_V$ .

В то время как у  $Pt$  на них находятся восемь электронов, у  $Hf$  на них имеются только два электрона, а затем число последних уменьшается до одного. В этой же области периодической системы наблюдается резкое падение интенсивности линий  $L^{\epsilon}$  ( $O_V \rightarrow L_{III}$ ) и  $L^{\delta}$  ( $O_{IV} \rightarrow L_{II}$ ); после  $Ta_{73}$  уже

больше не наблюдается линий, которые соответствовали бы комбинациям с этими двумя уровнями  $O_{IV}$  и  $O_V$ .

Уровни энергии  $N_{VI} + N_{VII}$  постепенно исчезают в области редких земель (от Hf72 до Ce58); у Ce58 имеется не более одного электрона на этой оболочке. В действительности же комбинации с этим уровнем установлены только у элементов, кончая Dy66.

Последующими постепенно исчезающими уровнями являются  $O_{II} + O_{III}$ ,  $N_{IV} + N_V$ ,  $O_I$ . Исчезновению  $O_{II} + O_{III}$  у In49 соответствует то, что здесь окончательно исчезает линия  $L\psi(O_{III} \rightarrow L_I)$ . Уровень  $O_I$ , который в наблюдениях проявляется только в слабых линиях  $L$ -серии  $L\lambda(O_I \rightarrow L_{III})$  и  $L\mu(O_I \rightarrow L_{II})$ , теоретически должен исчезнуть у Rb37. В наблюдениях же линия  $L\lambda$  в последний раз наблюдается у In49, а линия  $L\mu$  — у Ва56.

Исчезновение  $N_{IV} + N_V$ , ожидаемое у Y39, может быть проверено на сильных линиях  $L\gamma(N_V \rightarrow L_{III})$  и  $L\delta(N_{IV} \rightarrow L_{II})$ . Эти линии установлены вплоть до Zr40.

Для дальнейшего рассмотрения особенно хорошо подходят линии  $K$ -серий, линии  $L$ -серии мы будем рассматривать лишь в тех случаях, когда из-за правил отбора в нашем распоряжении не имеется линий  $K$ -серии.

Рассмотрим уровни  $N_{II} + N_{III}$ , т. е. линии  $K\gamma$ ,  $\gamma'$ ; более сильная линия из этих двух своим возникновением обязана переходу  $N_{III} \rightarrow K$ . Теоретически уровень  $N_{III}$  в последний раз встречается у Ga31. Таким образом, на опыте следует ожидать, что линия  $K\gamma$  будет хорошо наблюдаться примерно до As33 и не может быть прослежена за Ga31. Однако в действительности  $K\gamma$ -линия обнаруживается<sup>1)</sup> вплоть до K19, т. е. вплоть до элемента, у которого вообще впервые появляется электрон на  $N$ -оболочке. Отсюда заключаем, что, как и в случае видимых спектров, у рентгеновских линий в качестве исходного состояния могут служить не только реально занятые уровни, но и виртуальные уровни. Правда, принимая это, мы несколько поколеблем логическую силу развитых здесь представлений. После этого наблюдения по исчезновению рентгеновских линий можно рассматривать не в подробностях, связывающих их с теорией, а лишь в общем плане, как поучительный пример для теории.

Последним рядом исчезающих уровней являются  $N_I$ ,  $M_{IV} + M_V$ ,  $M_{II} + M_{III}$ ,  $M_I$ ,  $L_{II} + L_{III}$ ,  $L_I$ . Уровень  $N_I$  может комбинировать только с уровнями  $L_{II}$  и  $L_{III}$ ; согласно рис. 66 переход  $N_I \rightarrow L_{II}$  вызывает линию  $Lx$ , а переход  $N_I \rightarrow L_{III}$  — линию  $Li$ . Обе эти линии слабые и известны только до Rb37; теоретически же в последний раз они должны встречаться у K19. Уровни тянутся вплоть до Sc21; как и в случае  $N_I$ , здесь также комбинации с  $K$ -уровнями в нормальных условиях невозможны; но в то же время имеются линии  $L\alpha(M_V \rightarrow L_{III})$  и  $L\alpha'(M_{IV} \rightarrow L_{III})$ , которые фиксируются до V23, и линия  $L\beta(M_{IV} \rightarrow L_{II})$ , которая известна вплоть до Cr24. Уровни  $M_{II}$  и  $M_{III}$  должны исчезать у Al13; в действительности же обнаружено, что линия  $K\beta$  заканчивается только у Na11, т. е. у первого элемента, имеющего электрон на  $M$ -оболочке. Следовательно, поведение линии  $K\beta$  совершенно подобно поведению линии  $K\gamma$ . Твёрдо установлено, что ниже Na11 линия  $K\beta$  не существует. Исчезновение уровня  $M_I$  невозможно проследить, потому что здесь опять возможны только комбинации с  $L_{II}$  и  $L_{III}$ , а  $L$ -серия изучена недостаточно (Na11). Уровни  $L_{II}$  и  $L_{III}$  дают с уровнем  $K$  комбинации  $L_{II} \rightarrow K(K\alpha')$  и  $L_{III} \rightarrow K(K\alpha)$ . Их следует ожидать вплоть до B5, где берёт начало  $L$ -оболочка. Наблюдения  $K\alpha$  доходят до B5<sup>2)</sup>. Наконец, уровень  $L_I$

<sup>1)</sup> E. Bäcklin, Siegbahn, Thoraеus, Phil. Mag. 49, 513, 1320 (1925).

<sup>2)</sup> J. Thibaud, A. Soltan, C. R. 185, 642 (1928); Journ. de phys. et rad. 8, 484 (1927); A. Dauvillier, Journ. de phys. et rad. 8, 1 (1927).

в комбинации с  $K$  не даёт линий, так что его исчезновение нельзя проследить при помощи рентгеновских спектров испускания.

Как результат последнего рассмотрения отметим, что в общем получается убедительное подтверждение развитой в предыдущей главе теории периодической системы. Однако ещё более существенным является итоговый результат, получаемый в связи с содержанием настоящего параграфа: удалось полное и окончательное отнесение по схеме термов и уровней всего материала наблюдений рентгеновской спектроскопии. Эта схема содержит в себе бесчисленное множество комбинационных соотношений, которые регулируются простыми правилами отбора.

---

## ГЛАВА V ТЕОРИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

### § 1. РЕЛЯТИВИСТСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ КЕПЛЕРОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

В предыдущем изложении в настоящей книге мы воздержались от особого введения в теорию относительности<sup>1)</sup>, во-первых, потому, что теория относительности всё более и более становится достоянием всех научных произведений, и, во-вторых, потому, что то небольшое количество результатов, которые нам потребуются в дальнейшем (это касается только результатов «специальной теории относительности», а не «общей теории относительности»), мы уже упомянули в начале нашего изложения в гл. I. Этими результатами были следующие.

1. Изменение массы со скоростью (см. стр. 26):

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (1)$$

2. Свойство инерции у энергии. Определяя кинетическую энергию как избыток энергии у движущегося тела по сравнению с покоящимся и выражая соответствующие величины энергии через отвечающие им массы  $m$  и  $m_0$ , получим:

$$E_{кин} = c^2(m - m_0) = c^2 m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right). \quad (2)$$

Выражение классической механики  $m_0 v^2/2$  получается из (2), как то и должно быть, при разложении в ряд по степеням  $\beta$  и ограничении первым приближением, т. е. в предположении предельного случая  $c \rightarrow \infty$ .

Мы рассмотрим прежде всего задачу Кеплера наиболее элементарно, однако сразу же после этого перейдём к общему методу Гамильтона (как в гл. II, § 7), который замечательно подходит к характеру нашей задачи. Пусть заряд ядра равен  $Ze$  (заряд электрона равен  $-e$ ). Мы не будем принимать во внимание движение самого ядра. Местоположение ядра выберем за начало отсчёта (нулевую точку) в полярной системе координат  $(r, \varphi)$ . В таком случае релятивистская механика приводит к той же формулировке, что и классическая: изменение импульса пропорционально внешней силе. В нашем случае роль внешней силы играет кулоновское притяжение со сто-

---

<sup>1)</sup> Основные представления теории относительности изложены в книгах: Г. А. Лоренц, А. Пуанкаре, А. Эйнштейн, Г. Минковский, Принцип относительности, ОНТИ, 1935; В. Паули, Теория относительности, Гостехиздат, 1947.

роны ядра. Импульс (количество движения) равен  $mv$ . Разложим его на составляющие  $p_r$  и  $p_\varphi$  импульса<sup>1)</sup>:

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}. \quad (3)$$

Эти составляющие отличаются от таких же составляющих при классическом рассмотрении [см. формулу (4) § 7 гл. II] только тем, что теперь масса подвержена изменению. Вместо того чтобы исходить из дифференциального уравнения движения, соответствующего задаче, лучше исходить из *законов сохранения момента количества движения и энергии*.

Первый закон выражается, как и в случае классической механики: момент количества движения относительно силового центра, т. е. наша составляющая  $p_\varphi$  является постоянной величиной:

$$p_\varphi = p = \text{const.} \quad (4)$$

Кинетическая энергия даётся выражением (2); потенциальная энергия такая же, как и при классическом рассмотрении, а именно она равна  $-Ze^2/r$ . Таким образом, энергетическое соотношение<sup>2)</sup> имеет вид

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = m_0c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) - \frac{Ze^2}{r} = W,$$

или

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = 1 + \frac{W + \frac{Ze^2}{r}}{m_0c^2}. \quad (5)$$

Далее, принимая во внимание (3), получим:

$$\beta^2 = \frac{v^2}{c^2} = \frac{1}{c^2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) = \frac{1}{c^2m^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right),$$

или с учётом (1)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{1}{c^2m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right),$$

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{1}{c^2m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right).$$

Подставляя последние выражения в соотношение (5), получим:

$$1 + \frac{1}{c^2m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) = \left( 1 + \frac{W + \frac{Ze^2}{r}}{m_0c^2} \right)^2. \quad (6)$$

Далее, согласно (3),

$$\frac{p_r}{p_\varphi} = \frac{m\dot{r}}{mr^2\dot{\varphi}} = \frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} = - \frac{ds}{d\varphi}; \quad (7)$$

1) Канонически сопряжённый с координатой  $q$  импульс есть производная не от кинетической энергии, а от «кинетического потенциала»  $F = -m_0c^2 \sqrt{1-\beta^2} + \text{const.}$ , по которому определяется  $\dot{q}$  (см. дополнение 6).

2) Здесь в потенциальной энергии не учитывается энергия покоя  $m_0c^2$ . Следовательно, постоянная энергии здесь имеет прежнее (см., например, гл. II) истолкование как энергия без энергии покоя. В дополнении 6 мы учтём энергию покоя. Фигурирующая там постоянная энергии  $E$  связана с  $W$  соотношением

$$E = W + m_0c^2.$$

здесь сделана подстановка

$$s = \frac{1}{r}. \quad (8)$$

Вынося в левой части формулы (6) величину  $p_\varphi^2 = p^2$  за скобки, получим:

$$1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2} \left[ \left( \frac{ds}{d\varphi} \right)^2 + s^2 \right] = \left( 1 + \frac{W + Ze^2 s}{m_0 c^2} \right)^2. \quad (9)$$

Это соотношение удобно продифференцировать по  $\varphi$ :

$$p^2 \left( \frac{d^2 s}{d\varphi^2} + s \right) \frac{ds}{d\varphi} = m_0 Z e^2 \left\{ 1 + \frac{1}{m_0 c^2} (W + Ze^2 s) \right\} \frac{ds}{d\varphi}.$$

Сокращая на  $\frac{ds}{d\varphi}$  и группируя члены, получим следующее *линейное* дифференциальное уравнение относительно  $s$ :

$$\frac{d^2 s}{d\varphi^2} + \gamma^2 (s - C) = 0; \quad (10)$$

здесь для сокращённой записи введены обозначения

$$\gamma^2 = 1 - \frac{Z^2 e^4}{p^2 c^2}, \quad (10a)$$

$$C = \frac{m_0 Z e^2}{p^2 \gamma^2} \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right). \quad (10b)$$

Общий интеграл уравнения имеет вид

$$s = A \cos \gamma \varphi + B \sin \gamma \varphi + C, \quad (11)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные интегрирования.

Будем отсчитывать угол  $\varphi$  так, чтобы значение  $\varphi = 0$  соответствовало перигелию орбиты, т. е. значениям  $r = r_{\text{мин}}$ ,  $s = s_{\text{макс}}$ . Тогда при  $\varphi = 0$  будем иметь:

$$\frac{ds}{d\varphi} = 0$$

и, согласно (11),

$$B = 0.$$

Выражение (11) тогда принимает вид

$$s = \frac{1}{r} = C + A \cos \gamma \varphi. \quad (12)$$

Это уравнение отличается от нерелятивистского уравнения орбиты лишь наличием множителя  $\gamma$  в аргументе косинуса. Этот множитель, согласно (10a), даётся выражением

$$\gamma^2 = 1 - \frac{p_0^2}{p^2}, \quad (13a)$$

где  $p_0$  — сокращённое обозначение величины:

$$p_0 = \frac{Ze^2}{c}; \quad (13b)$$

величина  $p_0$  имеет ту же размерность, что и  $p$ . Для  $c = \infty$   $p_0 = 0$ ,  $\gamma = 1$ , и в этом случае уравнение (12) переходит в обычное уравнение эллипса



Кеплера. Во всех рассматриваемых случаях  $p_0$  много меньше  $p$ , так что величины  $\gamma$  лишь незначительно меньше единицы.

Форма релятивистской кеплеровой орбиты показана на рис. 67. Точка  $O$  означает неподвижный фокус,  $P$  — начальное положение перигелия. Пусть  $\varphi$  выбрано так, что прямая  $OP$  отвечает углу  $\varphi = 0$ ; тогда орбиты достигают своего последующего перигелия не при угле  $\varphi = 2\pi$ , а при  $\gamma\varphi = 2\pi$ , т. е. при угле

$$\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi.$$

Таким образом, имеется движение перигелия в смысле его кругового вращения, причём соответствующая угловая величина сдвига равна

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi. \quad (14)$$

Вводя полярную систему координат, связанную с движением перигелия, т. е. систему с координатами

$$r = r, \quad \psi = \gamma\varphi, \quad (15)$$

мы должны в качестве орбиты снова получить обычный замкнутый эллипс. На рис. 67 пунктиром показаны также геометрические места соответствующих перигелия

и афелия, являющиеся внешней и внутренней огибающими орбиты.

Движение перигелия релятивистского кеплеровского эллипса возвращает нас к астрономической стороне вопроса. Как известно, у Меркурия в отклонение от закона Ньютона имеется *смещение перигелия*, составляющее, согласно Ньюкомбу<sup>1)</sup>,  $43''$  за столетие. Можно ли эту аномалию объяснить при помощи формулы (14)? Прежде всего ясно, что наше релятивистское движение перигелия скорее всего могло бы проявляться у Меркурия как наиболее близкой к Солнцу планеты. Смещение перигелия увеличивается с уменьшением  $\gamma$ , а величина  $\gamma$  уменьшается с уменьшением  $p$ ; вместе с тем величина  $p$  наименьшая у планеты, наиболее близкой к Солнцу. В то же время вычисления показывают, что получаемое релятивистское смещение перигелия, несмотря на указанные обстоятельства, всё же очень занижено: для Меркурия получили бы величину  $7''$  за столетие. Только при переходе от специальной теории относительности к общей теории относительности, используя закон гравитации Эйнштейн смог дать теоретическое объяснение наблюдаемому движению Меркурия. Таким путём он нашёл в качестве теоретического значения  $43''$  за столетие!

Перейдём теперь к условиям квантования и к вычислению энергии. При этом мы будем придерживаться общего метода Гамильтона, при помощи которого в гл. II, § 7 мы рассматривали нерелятивистский эллипс Кеплера.

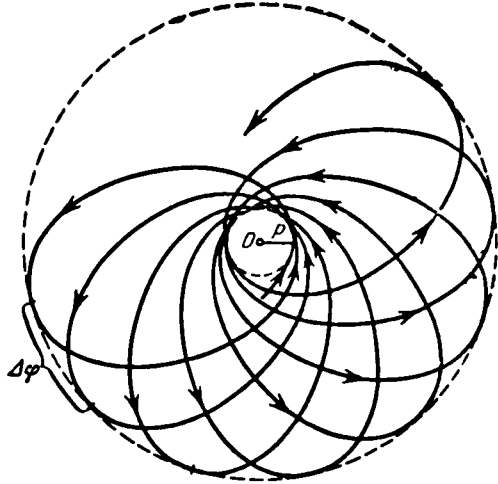


Рис. 67. Релятивистское кеплеровское движение. Перигелий и афелий движутся по двум концентрическим окружностям вокруг ядра, находящегося в точке  $O$ .

<sup>1)</sup> Более позднее вычисление Ньюкомба дало  $41''$ . Оба значения были критически проанализированы [E. Grossmann, Zs. f. Phys. 5, 280 (1921)].

Таким образом, введём вместо импульса функцию действия  $S$  при помощи соотношений

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial r}, \quad p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}. \quad (16)$$

Тогда уравнение (6) превращается в дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби для релятивистской задачи Кеплера:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = 2m_0W + \frac{2m_0Ze^2}{r} + \frac{1}{c^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r}\right)^2. \quad (17)$$

Последний член справа представляет собой релятивистский добавочный член, благодаря которому уравнение (17) и отличается от уравнения (5) § 7 гл. II.

Уравнение (17) допускает разделение в наших координатах  $r$  и  $\varphi$ ; при этом уравнение разделяется только в этих координатах. Так как  $\varphi$  является циклической переменной, имеет место закон сохранения момента количества движения:

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = p. \quad (18)$$

Условие азимутального квантования требует выполнения соотношения

$$J_\varphi = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = n_\varphi h; \quad (19)$$

здесь  $n_\varphi$  — положительное целое число, азимутальное квантовое число. Согласно (18) имеет место

$$2\pi p = n_\varphi h,$$

или

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{n_\varphi h}{2\pi}.$$

При этом уравнение (17) принимает вид

$$\frac{\partial S}{\partial r} = \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}, \quad (20)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= 2m_0W + \frac{W^2}{c^2} = m_0^2c^2 \left\{ \left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right)^2 - 1 \right\}, \\ B &= m_0Ze^2 + \frac{Ze^2W}{c^2} = m_0Ze^2 \left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right), \\ C &= -\frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2} + \frac{Z^2 e^2}{c^2} = -\frac{n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2} \left[1 - \frac{\alpha^2}{n_\varphi^2} Z^2\right]. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

В последнем выражении для  $C$  введено сокращённое обозначение (уже использованное в уравнении (8) § 4 гл. II)

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}. \quad (22)$$

Величина  $\alpha$  называется *постоянной тонкой структуры*. Это просто безразмерное число, которое приблизительно (а может быть, и точно?) равно  $1/137$ .

Условие радиального квантования требует выполнения соотношения

$$J_r = \oint p_r dr = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = n_r h; \quad (23)$$

здесь  $n_r$  — положительное целое число, *радиальное квантовое число*. Согласно (20) и (23) получаем:

$$\oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr = n_r h.$$

Это условие как по своей форме, так и по своему смыслу ничем не отличается от условий (10) и (11) § 7 гл. II, а поэтому имеет место

$$-2\pi l \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right) = n_r h. \quad (24)$$

Однако в согласии с определениями (21) величин  $A$ ,  $B$  и  $C$  теперь будет

$$\begin{aligned} -2\pi l \sqrt{C} &= -n_\varphi h \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\varphi^2} Z^2}, \\ \frac{B}{\sqrt{A}} &= \frac{Ze^2}{c} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right\}^{-1/2}. \end{aligned}$$

Формула (24) принимает вид

$$\frac{2\pi l Ze^2}{c} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right\}^{-1/2} = [n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2 Z^2}] h. \quad (25)$$

Если разделить обе стороны равенства на  $h$ , то слева перед скобками будет стоять величина  $\alpha Z$ ; возводя обе части в квадрат, получим:

$$\begin{aligned} 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} &= - \frac{\alpha^2 Z^2}{[n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2 Z^2}]^2}, \\ 1 + \frac{W}{m_0 c^2} &= \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{[n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2 Z^2}]^2} \right\}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Отсюда сразу же можно получить *общую релятивистскую формулу для всей водородоподобной серии*. Для этого потребуется только ещё дополнительно учесть боровское основное соотношение

$$h\nu = W_1 - W_2,$$

где  $W_1$  и  $W_2$  — энергии начального и конечного уровней водородного электрона. Тогда получим:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2} \left[ \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right\}_1^{-1/2} - \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right\}_2^{-1/2} \right]; \quad (27)$$

индексы 1 и 2 у фигурных скобок означают, что в этих скобках для величин  $n_r$  и  $n_\varphi$  надо подставить значения, отвечающие соответственно начальной или конечной орбите. Величина  $Z$  равна 1, 2, 3, ... для H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>, ...

Поскольку правая часть выражения (27) безразмерная, величина  $B$  должна иметь ту же размерность, что  $\nu$ . Таким образом, в зависимости от необходимости величины  $\nu$  и  $R$  одновременно можно определять либо в волновых числах, либо в частотах.

Требуется ещё сделать замечание относительно множителя, стоящего перед прямыми скобками в формуле (27). Прежде всего из (26) получаем:

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h} [ \quad ]; \quad (28)$$

в то же время формулу (27) можно переписать в виде

$$\nu = \frac{2R}{\alpha^2} [ \quad ]. \quad (28a)$$

Однако, поскольку множители в (28) и (28a) должны совпадать, отсюда сразу же можно получить выражение для  $R$  в  $\text{сек}^{-1}$ :

$$R = R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}.$$

То, что мы здесь написали  $R_{\infty}$ , связано с тем, что в настоящем параграфе мы отвлекаемся от движения ядер. Если последнее учитывать (ср. примечание 2 на стр. 231), то под  $R$  следует понимать значение  $R_H$  (в случае He следует подставить  $R_{He}$ ; см. гл. II, § 5).

Наша теперешняя спектральная формула уже больше не зависит только от суммы  $n_r + n_{\varphi}$ , как это было в случае прежней спектральной формулы (14) § 7 гл. II. Отсюда следует, что *линии с одинаковым главным квантовым числом, считавшиеся прежде совпадающими, при релятивистском рассмотрении оказываются разделёнными*. Такое разделение обусловлено поправочным членом, содержащим в качестве множителя малую величину  $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ . В связи с этим разделение линий ничтожно и может быть установлено только при помощи весьма тонких спектроскопических измерений. Линии, казавшиеся до этого совпадающими, расщепляются, образуя *тесные группы линий*. Расстояния каждой компоненты от положения первоначальной линии и их интенсивности определяют *тонкую структуру*.

Вычисленные выше *уровни энергии* и соответствующая им *картина расположения линий* в точности сохраняются и при волномеханическом рассмотрении. По сравнению с применённым здесь способом вычисления волномеханический метод не только менее нагляден, но и кажется более вычурным. Поскольку же волномеханические расчёты оставляют без изменения полученные здесь методами старой квантовой теории результаты, в дальнейшем все получаемые из этих результатов следствия можно будет непосредственно переносить и в волновую механику.

## § 2. ОБЩИЕ СЛЕДСТВИЯ. РАСЩЕПЛЕНИЕ И РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ПОПРАВКА

Чтобы придать формуле (27) § 1 удобный для расчётов вид, разложим выражение по степеням величины  $\alpha^2$ . Если  $Z$  невелико (случай H и  $\text{He}^+$ ), достаточно ограничиться двумя первыми членами разложения. Это есть случай спектров в *видимой* или *ультрафиолетовой областях*. Однако при возрастании величины  $Z$  следует принимать во внимание ещё третий или даже четвёртый члены разложения. При экстремально большом значении величины  $Z$  (случай U, Th и т. д.) даже удобнее совсем отказаться от разложения в ряд по степеням  $\alpha^2$  и использовать прямо формулу (27).

Для спектров в видимой области вычисления очень просты. Для основного знаменателя в формуле (27) § 1 введём обозначение

$$S = n_r + \sqrt{n_{\varphi}^2 - (\alpha Z)^2} = n_r + n_{\varphi} - \frac{1}{2n_{\varphi}} (\alpha Z)^2 + \dots \quad (1)$$

Тогда прежде всего будем иметь:

$$\left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{S^4} - \dots \quad (2)$$

Далее, имеем в соответствующих приближениях ( $n = n_r + n_\phi$ ):

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{S^2} &= \left[ n - \frac{1}{2n_\phi} (\alpha Z)^2 + \dots \right]^{-2} = \frac{1}{n^2} \left[ 1 + \frac{1}{nn_\phi} (\alpha Z)^2 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^4} &= \frac{1}{n^4} (1 + \dots). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Подставляя это в (2), получим:

$$\left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{n^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{n^4} \left( \frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) + \dots \quad (4)$$

Подставим это разложение в формулу (27) § 1. Тогда в выражении разности взаимно уничтожатся первые члены разложения (т. е. 1) и сократится множитель  $2/\alpha^2$ , стоящий в (27) перед знаком скобки. Тогда волновое число выражается как разность между термом, зависящим от квантовых чисел *конечной орбиты*, и термом, зависящим от квантовых чисел *начальной орбиты*. Вводя для термов в качестве обозначения тот же символ  $\nu$ , что и для волнового числа, отвечающего излучению, напомним:

$$\nu = \nu_1 - \nu_2, \quad (5)$$

$$\nu_i = RZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\}, \quad i = 1, 2. \quad (6)$$

Первый член справа в (6) совпадает с выражением термов водородоподобных линий в гл. II; этот член зависит только от главного квантового числа  $n$ . Второй член указывает влияние релятивистского движения. Для состояния с  $n = n_\phi$ <sup>1)</sup> этот член равен

$$\frac{1}{4} \frac{\alpha^2 R}{n^4} Z^4.$$

Он обуславливает повышение термов по сравнению с их положением по бальмеровской формуле. Этот член мы назовём *общей релятивистской поправкой*. Для первого терма бальмеровской серии ( $Z = 1$ ,  $n = 2$ ) отношение величины этой поправки к величине всего терма составляет

$$\frac{\alpha^2 R}{16} = 3 \cdot 10^{-6}.$$

С другой стороны, в случае состояний  $n > n_\phi$  учёт релятивистской теории приводит дополнительно (кроме общей релятивистской поправки) ещё к повышению термов; величина повышения зависит отдельно от  $n$  и  $n_\phi$ , причём с уменьшением  $n_\phi$  она увеличивается. Эта величина вычисляется по формуле

$$\left( \frac{n}{n_\phi} - 1 \right) \frac{\alpha^2 R}{n^4} Z^4.$$

Мы назовём эту величину *расщеплением терма*; ею обусловлена тонкая структура линий<sup>2)</sup>. Для первого терма бальмеровской серии и для

<sup>1)</sup> С точки зрения старых орбитальных представлений состояние с  $n = n_\phi$  является круговой орбитой ( $n_r = 0$ ), а состояние с  $n > n_\phi$  — эллиптической орбитой ( $n_r > 0$ ).

<sup>2)</sup> Дарвин провёл такое же вычисление по возможности наиболее строгим путём (с учётом одновременного движения ядра) [Darwin, Phil. Mag. 39, 537 (1920)]. Он установил, что учёт движения ядра приводит к поправке не только в значении ридберговской постоянной, но и в значении поправочного члена, причём в последнем поправка равна  $\alpha^2 m/M$  ( $m$  — масса электрона,  $M$  — масса ядра); практически такая поправка бессмысленна. На тонкой структуре этот учёт вообще не отражается.

единственного имеющегося в этом случае состояния с  $n \neq n_\varphi$  ( $n = 2$ ,  $n_\varphi = 1$ ) отношение величины расщепления к величине всего термина составляет

$$\frac{\alpha^2}{4} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

Следует теперь продолжить вычисления в более высоком приближении, прежде всего для того, чтобы сделать результаты пригодными для рентгеновских спектров. Для этого вместо (1) и (2) надо написать:

$$S = n_r + n_\varphi - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n_\varphi} - \frac{\alpha^4 Z^4}{8n_\varphi^3} - \frac{\alpha^6 Z^6}{16n_\varphi^5} - \dots \quad (1a)$$

$$\left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{S^2} + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{S^4} - \frac{5}{16} \frac{(\alpha Z)^6}{S^6} + \frac{35}{128} \frac{(\alpha Z)^8}{S^8} + \dots \quad (2a)$$

и в соответствующих приближениях

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{S^2} &= \frac{1}{n^2} \left[ 1 + \frac{1}{nn_\varphi} (\alpha Z)^2 + \frac{n + 3n_\varphi}{4n^2 n_\varphi^3} (\alpha Z)^4 + \frac{n^2 + 3nn_\varphi + 4n_\varphi^2}{8n^3 n_\varphi^5} (\alpha Z)^6 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^4} &= \frac{1}{n^4} \left[ 1 + \frac{2}{nn_\varphi} (\alpha Z)^2 + \frac{n + 5n_\varphi}{2n^2 n_\varphi^3} (\alpha Z)^4 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^6} &= \frac{1}{n^6} \left[ 1 + \frac{3}{nn_\varphi} (\alpha Z)^2 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^8} &= \frac{1}{n^8} [1 + \dots]. \end{aligned} \right\} \quad (3a)$$

Подставляя (3a) в (2a), получим (вычитая 1 и умножая на  $-2R/\alpha^2$ ) в качестве более полного представления термов выражение

$$\begin{aligned} \nu_i &= RZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right) + \right. \\ &+ \frac{\alpha^4}{n^6} Z^4 \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^2 + \frac{3}{4} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right) - \frac{3}{2} \frac{n}{n_\varphi} + \frac{5}{8} \right] + \frac{\alpha^6}{n^8} Z^6 \left[ \frac{1}{8} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^5 + \right. \\ &\left. \left. + \frac{3}{8} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^4 + \frac{1}{8} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^3 - \frac{15}{8} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^2 + \frac{15n}{8n_\varphi} - \frac{35}{64} \right] + \dots \right\}, \quad l = 1, 2. \quad (6a) \end{aligned}$$

Это представление мы используем в § 4. Для задач же, которые будут сейчас рассматриваться и которые касаются видимой области спектра, достаточно представление (6). Речь идёт о *расщеплении* различных термов серии. Наглядное представление о типах расщепления даёт рис. 68. Линии задаются их расстояниями от первоначальной линии, во-первых, по разнице в величинах термов и, во-вторых, через разность частот спектральных линий, образуемую этими величинами термов. Написанные на рис. 68 числа между линиями являются относительными числами; они будут объяснены при помощи формул (8a), (9a) и (10). Показанные друг под другом на рис. 68 термы нельзя сравнивать непосредственно по величине, так как расстояние между их внешними компонентами во всех случаях нарисовано одним и тем же, а в действительности оно становится всё меньшим в отношении  $2^4 : 3^4 : 4^4, \dots$

$n = 1$ ,  $n_\varphi = 1$ . Как и в нерелятивистском случае (см. стр. 107), здесь исключается значение  $n_\varphi = 0$ . Терм серии является простым.

$n = 2, n_{\varphi} = 2$  или  $1$ . Терм серии является двойным. Разница между обоими уровнями термов в спектроскопии, согласно (6), соответствует дублету с расстоянием по шкале частот

$$\Delta\nu = \frac{Ra^2}{24} Z^4. \tag{7}$$

$n = 3, n_{\varphi} = 3$  или  $2$  или  $1$ . Терм серии является тройным. Значения терма с  $n_{\varphi} = 3, 2, 1$  имеют увеличивающиеся в указанном порядке величины. Разница в величинах между соседними термами, согласно (6), следующая:

$$\left. \begin{aligned} &\text{разница между термами с } n_{\varphi} = 3 \text{ и} \\ &n_{\varphi} = 2 \text{ составляет } \frac{Ra^2 Z^4}{3^4} \left( \frac{3}{2} - \frac{3}{3} \right), \\ &\text{разница между термами с } n_{\varphi} = 2 \text{ и} \\ &n_{\varphi} = 1 \text{ составляет } \frac{Ra^2 Z^4}{3^4} \left( \frac{3}{1} - \frac{3}{2} \right). \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

Этому соответствует разница в частотах у триплета с относительным расстоянием между линиями

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = 1 : 3.$$

$n = 4, n_{\varphi} = 4, 3, 2, 1$ . Терм серии является квартетным. Разница между соседними термами вычисляется согласно (6):

$$\left. \begin{aligned} &\text{разница между термами с } n_{\varphi} = 4 \text{ и} \\ &n_{\varphi} = 3 \text{ составляет } \frac{Ra^2 Z^4}{4^4} \left( \frac{4}{3} - \frac{4}{4} \right), \\ &\text{разница между термами с } n_{\varphi} = 3 \text{ и} \\ &n_{\varphi} = 2 \text{ составляет } \frac{Ra^2 Z^4}{4^4} \left( \frac{4}{2} - \frac{4}{3} \right), \\ &\text{разница между термами с } n_{\varphi} = 2 \text{ и} \\ &n_{\varphi} = 1 \text{ составляет } \frac{Ra^2 Z^4}{4^4} \left( \frac{4}{1} - \frac{4}{2} \right). \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

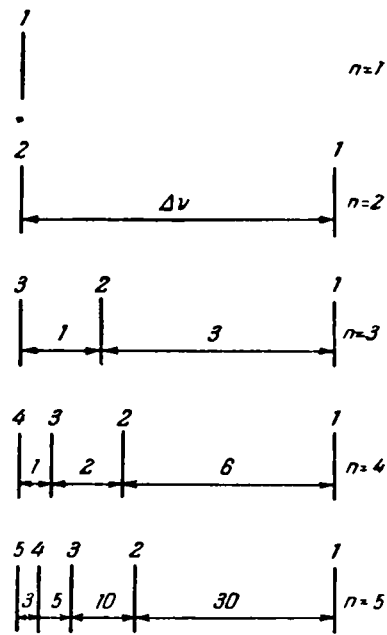


Рис. 68. Расщепление водородного терма ( $n, n_{\varphi}$ ) согласно релятивистской формуле (6). Выписанные около линий числа указывают соответствующие значения  $n_{\varphi}$ .

Это приводит к квартету со следующим относительным расстоянием между соседними линиями:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 = 1 : 2 : 6. \tag{9a}$$

$n = 5$ . Для соответствующего квинтета получаем:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 : \Delta\nu_4 = 3 : 5 : 10 : 30 \tag{10}$$

и т. д.

От этого расщепления терма отличается расщепление линий, образуемых различной комбинацией термов. Если эта мультиплетность заключена в первом, т. е. постоянном и положительном терме серии [в формуле (5) обозначен через  $\nu_1$ ], то имеем аналогию <sup>1)</sup> дублетов, триплетов и т. д. с постоянной разностью частот в побочной серии щелочных, щелочно-земельных и т. д. атомов (см. гл. VII, § 1). Если же мультиплетность

<sup>1)</sup> Аналогия не полная, так как структура линий у таких элементов не водородоподобная. •

заклучена во втором, т. е. переменном и отрицательном терме [в формуле (5) обозначен через  $\nu_2$ ], то имеем аналоги уменьшающихся *разностей частот*, как это наблюдается в *главных сериях* водородоподобных атомов (см. гл. VII, § 1). Благодаря отрицательному знаку у переменного члена здесь компоненты расположены в обратном порядке, чем в структуре, возникающей из первого терма. Если и постоянный и переменный термы мультиплетны, то благодаря наложению возникает запутанная картина, представление о которой дают рисунки следующего параграфа.

### § 3. СРАВНЕНИЕ С ОПЫТОМ

Постоянный терм  $1/2^2$  *бальмеровской серии* водорода обуславливает *дублет с постоянным расстоянием между компонентами* (в шкале волновых чисел). Величина этого расстояния  $\Delta\nu_H$  в последующем послужит нам в качестве единицы измерения (масштабной единицы). Эта величина, согласно (7) § 2, равна (так как  $Z = 1$ )

$$\Delta\nu_H = \frac{R\alpha^2}{2^4} = 0,3650 \text{ см}^{-1}; \quad (1)$$

здесь использовано  $\alpha^2 = 5,323 \cdot 10^{-5}$  и  $R = 1,097 \cdot 10^8$ . Для вычисления величины  $\alpha^2$  использовались значения

$$e = 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ и } h = 6,622 \cdot 10^{-27}.$$

Из серии экспериментальных определений мы приведём только наиболее ранние и новейшие результаты. Наиболее ранние измерения были произведены Майкельсоном <sup>1)</sup> (1887 г.) методом, основанным на использовании интерферометра; его результаты следующие:

$$\begin{array}{ccc} \text{для } H_\alpha & H_\beta & \\ \Delta\nu = 0,32 & 0,33 & \text{см}^{-1} \end{array}$$

Новейшее определение выполнено Ханzenом <sup>2)</sup> на установке завода Цейсса, изготовившим превосходные пластинки Люммера—Герке. Для дублетных расстояний были найдены следующие значения (без учёта поправок):

$$\begin{array}{cccccc} \text{для } H_\alpha & H_\beta & H_\gamma & H_\delta & H_\epsilon & \\ \Delta\nu = 0,316 & 0,317 & 0,328 & 0,322 & 0,324 & \text{см}^{-1} \end{array}$$

Таким образом, внутри серии величина  $\Delta\nu_H$  остаётся в основном постоянной. Последнее обусловлено связью  $\Delta\nu_H$  с *первым, постоянным* термом серии; по этому поводу см. конец предыдущего параграфа. Различие между наблюдаемым значением и вычисленным по формуле (1) частично объясняется влиянием второго переменного терма (см. ниже).

Прямые наблюдения затруднены из-за размытости H-линий. Такая размытость связана с наличием теплового движения излучающих атомов и обусловленным последним обстоятельством эффектом Допплера. Чем выше температура, тем больше скорость теплового движения; чем больше атомный вес, тем меньше эта скорость. Таким образом, в случае водорода тепловое движение особенно интенсивно. Поэтому здесь требуется производить изме-

<sup>1)</sup> Michelson, Phil. Mag. 24, 466 (1887); 34, 280 (1892).

<sup>2)</sup> Hansen, Ann. d. Phys. 78, 558 (1925).



рения при как можно более низких температурах; только в этом случае можно получить достаточно резкие линии.

Кроме указанного затруднения существует ещё другое — наличие эффекта Штарка. Последний приводит в водороде к гораздо большему расщеплению, чем в других атомах. Этот эффект возникает не только в искусственно созданном внешнем поле, но и в электрическом поле соседних атомов, которое искажает электронную орбиту «исследуемого» атома.

Однако существует *косвенный метод наблюдения*, разработанный Пашеном (см. ниже); по этому методу оценку величин  $\Delta\nu_{\text{H}}$  получают, исходя из наблюдений тонкой структуры линий другого подходящего атома ( $\text{He}^+$ ). Таким путём Пашен<sup>1)</sup> нашёл:

$$\Delta\nu_{\text{H}} = \begin{cases} 0,3645 \pm 0,0045 \text{ см}^{-1} & (\text{в } 1916 \text{ г.}), \\ \text{от } 0,358 \text{ до } 0,363 \text{ см}^{-1} & (\text{в } 1927 \text{ г.}) \end{cases} \quad (2)$$

Это значение хорошо согласуется с теоретическим значением, получаемым из (1). Тем самым, *водородный дублет, казавшийся раньше загадочным, стал понятным как с качественной, так и с количественной стороны.*

В бальмеровской серии, согласно теории (см. конец предыдущего параграфа), на возникающий из постоянного терма дублет налагается *мультиплет*, возникающий из *второго, переменного терма*.

В связи с этим обе компоненты дублета в случае линии  $\text{H}_\alpha$  состоят из *триплета*, в случае линии  $\text{H}_\beta$  — из *квартета*, в случае линии  $\text{H}_\gamma$  — из *квинтета* и т. д.

Поясним прежде всего структуру линии  $\text{H}_\alpha$ , приведённую на рис. 69. Начнём с *дублета* (линии I и II), который соответствует первому терму  $1/2^2$ . Линия II указана по шкале волнового числа правее линии I, т. е. порядок линий соответствует *возрастанию* волнового числа. К обоим этим линиям присоединяем *триплет* a, b, c, возникающий из второго терма  $1/3^2$ , причём порядок расположения соответствует убыванию волнового числа в соответствии с отрицательным знаком второго терма. Таким образом, мы имеем две линии I и II, причём каждая группа состоит из трёх линий (всего шесть линий, однако одна из них имеет ничтожную интенсивность). На рис. 69 интенсивности показаны размерами вертикальных линий. Линии a, b, c отстоят друг от друга на относительных расстояниях, характерных для триплетов и даваемых формулой (8a) § 2:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = ab : bc = 1 : 3.$$

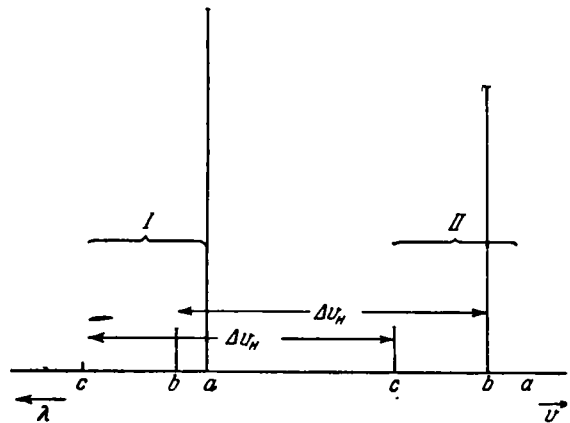
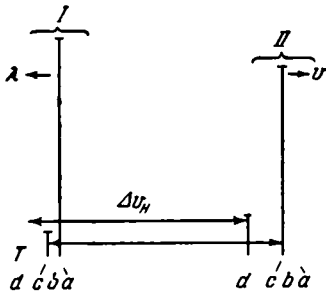


Рис. 69. Тонкая структура  $\text{H}_\alpha$ . Структуры I, II возникают из-за релятивистского подразделения конечного уровня с  $n=2$ ; структуры же a, b, c возникают из начального уровня с  $n=3$ . Указанные столбиками длины означают вычисленные по волновой механике интенсивности. Линия IIa отсутствует.

<sup>1)</sup> Paschen, Ann. d. Phys. 50, 901 (1916); 82, 689 (1927).

Дублетное расстояние  $I II = \Delta\nu_H$ , даваемое формулой (7) § 2, воспроизводится дважды: между одинаково обозначенными компонентами  $bb$  и  $cc$  (то, что это расстояние не выступает так же, как расстояние между  $aa$ , связано с тем, что более коротковолновая компонента  $a$  имеет исчезающе малую интенсивность). Через  $\Delta\nu_H$  можно выразить расстояния  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  в триплете следующим образом [согласно (8) § 2]:



$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_1 &= \frac{1}{2} \frac{R\alpha^2}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta\nu_H = \frac{8}{81} \Delta\nu_H, \\ \Delta\nu_2 &= \frac{3}{2} \frac{R\alpha^2}{3^4} = \frac{3}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta\nu_H = \frac{8}{27} \Delta\nu_H. \end{aligned} \right\} (3)$$

Рис. 70. Тонкая структура  $H\beta$ . Структуры  $I, II$ , как и на рис. 69, соответствуют структуре конечного уровня с  $n=2$ ; структуры  $a, b, c, d$  — начального уровня с  $n=4$ . Указанные столбиками длины означают вычисленные по волновой механике интенсивности. Линии  $Ia, IIa$  и  $Ib$  отсутствуют.

На рис. 70 по той же схеме представлена структура линии. Опять исходят из дублета  $I, II$ , соответствующего первому терму  $1/2^2$ , а затем дополняют их квартетами  $a, b, c, d$ , причём располагают последние в порядке убывания волнового числа, соотносясь с тем, что им отвечает второй терм  $1/4^2$ , имеющий отрицательный знак. Из получаемых таким способом восьми линий снова только 5 имеют заметную интенсивность. Линии  $a, b, c, d$  удалены друг от друга на относительные расстояния, характерные для квартета [см. формулу (9a) § 2]:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 = ab : bc : cd = 1 : 2 : 6.$$

Дублетное расстояние  $I II = \Delta\nu_H$  выступает снова дважды (благодаря ничтожной интенсивности у части линий), а именно как расстояния  $cc$  и  $dd$ .

Разницы в частотах у квартета, согласно (9) § 2, выражается через  $\Delta\nu_H$  следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_1 &= \frac{1}{3} \frac{R\alpha^2}{4^4} = \frac{1}{3} \frac{2^4}{4^4} \Delta\nu_H = \frac{1}{48} \Delta\nu_H, \\ \Delta\nu_2 &= \frac{2}{3} \frac{R\alpha^2}{4^4} = \frac{2}{3} \frac{2^4}{4^4} \Delta\nu_H = \frac{1}{24} \Delta\nu_H, \\ \Delta\nu_3 &= 2 \frac{R\alpha^2}{4^4} = 2 \frac{2^4}{4^4} \Delta\nu_H = \frac{1}{8} \Delta\nu_H. \end{aligned} \right\} (4)$$

Обе группы линий выступают у  $H\beta$  там же, где и у  $H\alpha$ ; сохраняется также число заметных линий, а именно, оно равно 5.

Из рис. 69 и 70 можно сделать заключение, что наблюдаемый водородный дублет бальмеровской серии немного отличен от идеального водородного дублета. Под идеальным дублетом подразумеваются расстояния между одинаково обозначенными линиями ( $aa, bb$  и т. д.). При действительных же измерениях расстояние между максимумами распределения интенсивности в группах  $I$  и  $II$  оказывается меньше, чем  $\Delta\nu_H$ . Идеальный дублет впервые действительно обнаруживается при измерениях только в случае высших членов бальмеровской серии ( $H\delta, H\epsilon, \dots$ ), когда тонкая структура, обусловленная вторым термом, всё более и более сужается, так что группы линий  $I$  и  $II$  всё более и более стягиваются в чистый дублет, обусловленный первым термом. Упомянутые выше наблюдения Ханзена указывают на соответственное увеличение  $\Delta\nu$  по мере перехода к высшим

членам в бальмеровской серии; всё же это увеличение не настолько велико, как то должно быть согласно теории. Однако следует заметить, что результаты Ханзена по измерению дублетного расстояния у  $H_\alpha$  почти совпадают с результатами волномеханического вычисления расстояния между «центрами тяжести» распределения интенсивности в группах *I* и *II*.

Перейдём теперь к настоящему «пробному камню» нашей теории — к спектру ионизованного гелия. Последний был получен Пашеном<sup>1)</sup> и был им истолкован в духе теории автора настоящей книги, созданной в те же годы и нашедшей в пашеновских результатах надёжное подтверждение.

Почему для наших целей более подходит спектр  $He^+$ , чем спектр  $H$ ? Оба спектра в одинаковой степени просты и теоретически ясны; оба спектра порождены системой из одного электрона и одного ядра. Однако линии спектра  $H$  не так резки, как линии спектра  $He^+$ . Атом  $He$  в 4 раза тяжелее атома  $H$ ; поэтому  $He$ -линии меньше уширяются под влиянием эффекта Допплера, возникающего из-за теплового движения. Кроме того, заряд ядра  $He$  вдвое больше заряда ядра  $H$ , так что  $He$ -линии меньше подвержены влиянию эффекта Штарка (см. гл. VI). Всё же и у  $He$  разделение компонент далеко не полное, так что их спектроскопическое разрешение предъявляет высокие требования к экспериментатору.

Прежде всего это касается серии Фаулера, ошибочно названной «главной серией водорода» (см. гл. II, § 2). Формула для этой серии, если не принимать во внимание всех релятивистских поправок, имеет вид

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

Этим значениям отвечают следующие линии (точнее говоря, группы линий):

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} n & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \hline \lambda & 4686 & 3203 & 2733 & 2511 & 2385 \end{array}$$

Группа линий  $\lambda = 4686$  (начальный терм четырёхкратный, конечный — трёхкратный) виртуально состоит из  $4 \cdot 3 = 12$  компонент; это образуется путём подмены каждой компоненты триплета *I*, *II*, *III* (с относительными расстояниями между компонентами  $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = 1 : 3$ ) квинтетом *a*, *b*, *c*, *d*, имеющим обратный порядок (в шкале частот) и относительные расстояния  $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 = 1 : 2 : 6$ .

На рис. 71 в верхнем ряду показано взаимное расположение 12 компонент. Приведённые там интенсивности (размеры вертикальных линий) снова определены волномеханическим расчётом; при этом здесь представлен случай, когда атом не подвержен какому-либо возмущающему влиянию (постепенный разряд); тогда из 12 компонент только восемь будут обладать заметной интенсивностью, а линии *Id*, *IIa*, *IIIa* и *IIIb* отсутствуют. В квинтете *II* линия *d* заходит в область расположения квинтета *I*. Все расстояния между компонентами могут быть выражены как произведения постоянной тонкой структуры  $\alpha^2$  на рациональные числа, а следовательно, и как произведения  $\Delta\nu_H$  также на рациональные числа. Например, согласно формулам (8) § 2 и формуле (1), имеем (в волновых числах):

$$(IIa - Ia) = (IIb - Ib) = \dots = 8 \left( \frac{2}{3} \right)^4 \Delta\nu_H,$$

$$(IIIa - IIa) = (IIIb - IIb) = \dots = 24 \left( \frac{2}{3} \right)^4 \Delta\nu_H.$$

<sup>1)</sup> Paschen, Ann. d. Phys. 50, 901 (1916) (боровские гелиевые линии).

Далее, согласно формулам (9) § 2 и формуле (1), имеем:

$$(Ic - Id) = (IIc - IIId) = \dots = 32 \left(\frac{2}{4}\right)^4 \Delta \nu_H$$

и т. д.

На рис. 71 во втором ряду для сравнения приведена экспериментальная картина, получаемая при сильном искровом разряде (большая плотность потока). Направо с края видны слившиеся соседние компоненты  $a$  и  $b$  группы III, однако линии  $c$  и  $d$  выступают

раздельно. Ширина и высота представленных прямоугольников показывают относительную ширину и интенсивность наблюдаемых линий. Линии  $a$  и  $b$  как в группе I, так и в II сливаются вместе, причём линия  $Iab$  выглядит более сильной, чем линия  $IIab$ . Слабая линия  $Ic$  на рисунке кажется слившейся с линией  $Iab$ . Линия  $Ic$  не отделена от линии  $IId$ .

Чтобы можно было полностью оценить успех такой попытки, на рис. 71 мы проводим также шкалу длин волн. По этой шкале расстояние между крайними линиями IIIa и Id составляет меньше  $0,8 \text{ \AA}$ .

На рис. 71 в нижнем ряду показана спектральная картина обычного разряда в разрядной трубке, наполненной гелием. Различия в спектрах искрового разряда и обычной дуги постоянного тока касается лишь интенсивностей линий, но не их положения. Распределение интенсивностей в спектре дуги постоянного тока близко к теоретическому распределению, показанному в верхнем ряду

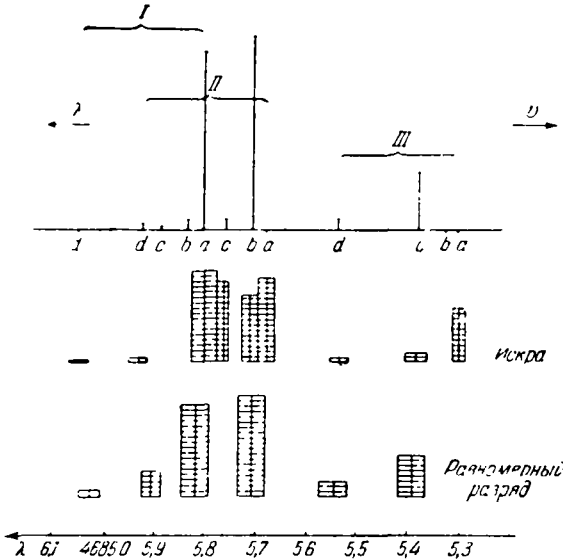


Рис. 71. Тонкая структура линии  $\lambda = 4686 \text{ He}^+$ ,  $n = 4 \rightarrow n = 3$ . Сверху указаны теоретические расщепление и распределение интенсивностей, вычисленные для случая равномерного разряда (отсутствует возмущение электрическим полем соседних атомов). В середине показана экспериментальная картина при конденсированном искровом разряде; набросок картины сделал Пашен по своим визуальным наблюдениям. Внизу указан такой же случай равномерного разряда. Теоретически здесь из 12 компонент должны отсутствовать четыре, а именно:  $Ia$ ,  $IIa$ ,  $IIIa$ ,  $IIIb$ .

на рис. 71; например, здесь также отсутствуют линии  $IIIa$  и  $IIIb$ .

На рис. 72 приведены результаты фотометрического измерения; этот рисунок нам любезно предоставил для опубликования Пашен. Здесь воспроизводятся оригинальные снимки; они же воспроизведены на рис. 71, но только с визуальной точки зрения. Здесь же представлены объективные результаты отсчёта по гальванометру термоэлектрического фотометра. Здесь вместо прежних прямоугольников получается непрерывная кривая с отчётливо выраженными максимумами. На обеих кривых максимумы лежат в точности друг под другом; отличие заключается лишь в разном распределении интенсивности.

Теперь в серии (5) перейдём к группе линий  $\lambda = 3203$ ,  $\nu = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right)$ . Теоретически эта группа получается из комбинации триплета с квинтетом;

всего, таким образом, должно быть 15 компонент, из которых опять только восемь имеют заметную интенсивность. Квинтеты здесь расположены более тесно (благодаря знаменателю  $5^4$ ), чем рассмотренные выше квартеты; поэтому квинтеты *I* и *II* здесь уже взаимно не перекрываются. На экспериментальной картине (случай дуги постоянного тока) наиболее интенсивной выглядит *Icd*; следующее место по интенсивности занимает *Ibcd* и *Ile*; гораздо слабее линия *IIId*; совсем слабыми выглядят линии *IIIe* и *Ie*.

Особенно простым выглядит экспериментально получаемый спектр (в случае дуги постоянного тока) группы линий  $\lambda = 2733$ ,  $\nu = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2}\right)$ . Секстет, обусловленный вторым термом, здесь занимает настолько узкую область, что при наблюдении он везде выглядит неразделённым. В связи с этим наблюдается чистый триплет с характеристическими относительными расстояниями 1 : 3 (рис. 74).

Пашен также изучал вторую из упомянутых на стр. 70, 71 серию  $\text{He}^+$ , называемую серией Пикеринга (раньше она ошибочно называлась второй побочной серией водорода):

$$\nu = 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

Тонкая структура обусловлена происходящим от первого терма квартетом с относительными расстояниями 1 : 2 : 6; очень узкий мультиплет, возникающий от второго терма, не удаётся разрешить. Здесь снова три первые линии квартета сливаются в одну довольно размытую компоненту; около этой компоненты с фиолетовой стороны находится могущая быть отдельно измеренной, но в большинстве случаев слабая четвёртая линия квартета. Длины волн главных линий этой серии приведены, по данным измерений Пашена, в табл. 3 (стр. 89); там же помещены соседние им балмеровские линии.

Мы должны теперь ещё объяснить сделанные нами предварительные замечания относительно распределения интенсивности в тонкой структуре, т. е. мы должны обсудить *правила отбора* и *правила интенсивностей*, имеющих место в случаях H и  $\text{He}^+$ . В качестве исторической справки предварительно уместно отметить, что когда эти правила были получены, их первоначальная формулировка была очень туманной. Коренная перемена произошла в 1926 г. благодаря открытию Гаудсмитом и Уленбеком спина электрона. В то время как раньше отдельные уровни энергии водородоподобных атомов характеризовали *двумя* квантовыми числами  $n$  и  $n_\varphi$ , теперь

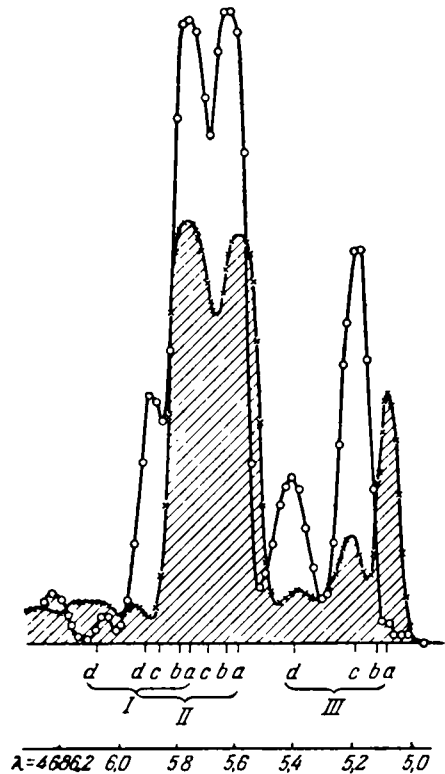


Рис. 72. Фотометрическая кривая тонкой структуры линии  $\lambda = 4686 \text{ He}^+$  согласно Пашену. Кружки отвечают равномерному разряду, крестики — конденсированному искровому разряду. Площадь, соответствующая последнему разряду, заштрихована. Под кривыми указаны вертикальными чёрточками теоретические положения линий.

их характеризуют *три* квантовыми числами  $n, l, j$ , где  $j = l \pm 1/2$ . Введение при помощи  $j$  характеристической добавки  $\pm 1/2$  указывает на *спин электрона*, т. е. на релятивистское уточнение волновой механики.

Как происходит перераспределение по  $n, l, j$  прежних  $n, n_\varphi$ -уровней, объяснено на рис. 75 на примере  $\text{H}_\alpha$ . Это имеет место также для тонкой структуры термов с  $n = 2$  и 3. С левой стороны рисунка указаны прежние обозначения  $n$  и  $n_\varphi$ . Уровни, показанные на рис. 75 близкими соседями (в действительности они сливаются), имеют одинаковое значение  $n_\varphi$ ; при этом  $n_\varphi$  пробегает значения  $1, 2, \dots, n$ . С правой стороны рисунка приведены новые обозначения. Величина  $l$  пробегает значения  $0, 1, \dots$

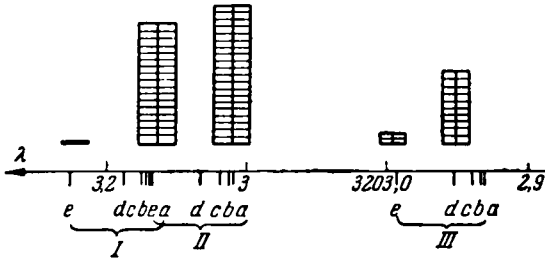


Рис. 73. Тонкая структура линии  $\lambda = 3203 \text{ He}^+$ ,  $n = 5 \rightarrow n = 3$  при равномерном разряде. Рисунок составлен по визуальным данным Пашена. Внизу помечены теоретические положения линий. Теоретически здесь из 15 компонент должны отсутствовать компоненты  $Ia, Ie, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IIIc$ .

...,  $n - 1$ . *Значения  $l$ , отвечающие совпадающим уровням, различаются на единицу*; в то же время значение  $j$  в обоих таких уровнях *одно и то же*. Значения  $j$  различаются на единицу в соседних

релятивистски разделённых уровнях. У каждого значения  $n$  верхний из только что упомянутых уровней указан простым; это обусловлено тем, что в противном случае соответствующее значение было бы больше  $n - 1$ , а соответствующее значение  $j$  — больше  $n - 1/2$ . Таким образом, уровням водорода отвечают те же квантовые числа, что рентгеновским термам, рассмотренным в гл. IV (см. рис. 66). Из этого соответствия можно заключить, что спектр H, а также соответствующие рентгеновские термы являются дублетными. Только у спектра H проявляется уже отмеченная особенность: два уровня с одинаковыми значениями  $n$  и  $j$  всегда совпадают. На рис. 75 справа, кроме новых квантовых чисел, указаны также соответствующие рентгеновские уровни в обозначениях, введённых в гл. IV; на рисунке здесь же указаны ещё соответствующие термы щелочных металлов; они нам потребуются позже; из них путём определённой специализации можно получить наши уровни водорода. Сейчас мы не будем останавливаться на объяснении обозначений термов щелочных металлов.

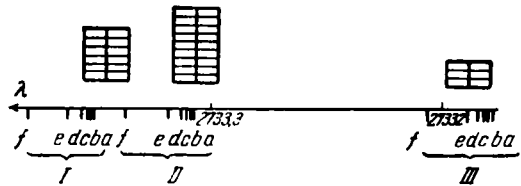


Рис. 74. Тонкая структура линии  $\lambda = 2733 \text{ He}^+$   $n = b \rightarrow n = 3$  при равномерном разряде. Фигуры составлены по визуальным данным Пашена. Внизу указаны теоретические положения линий. Теоретически здесь из 18 компонент должны отсутствовать компоненты  $Ia, Ib, If, IIa, IIb, IIc, IIIa, IIIb, IIIc, IIId$ .

Для  $l$  и  $j$  имеют место следующие *правила отбора*, известные нам уже из рентгеновских спектров:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = \pm 1 \text{ или } 0. \tag{6}$$

Эти правила были усмотрены эмпирически; они подтверждали схему термов. Здесь мы также примем эти правила как опытный факт; в гл. VI (см. также дополнение 7) мы дадим им предварительное обоснование, а в т. II

дадим строгое волномеханическое обоснование и укажем границы применимости.

Рассмотрение рис. 75 с учётом приведённого правила отбора сразу показывает, что всего имеется семь возможных переходов, причём среди них дважды встречаются по два перехода, тождественных между собой. Такие переходы на рис. 75 объединены фигурной скобкой. Остаётся, следовательно, пять компонент тонкой структуры. Объединим переходы, кончающиеся на самом верхнем из конечных уровней, в группу I, а переходы, кончающиеся на следующем уровне, — в группу II; пронумеруем начальные уровни сверху вниз при помощи букв *a, b, c* (причём совпадающие уровни считаются за один уровень); тогда тождественные пары переходов будут обозначены как *Ib* и *Ic*; согласно правилу отбора запрещён переход *IIa*, в связи с чем на рис. 60 ему была приписана нулевая интенсивность. Около стрелок (посередине) приведены обозначения рентгеновских линий *L*-спектра; для них, естественно, совпадение пар не имеет места.

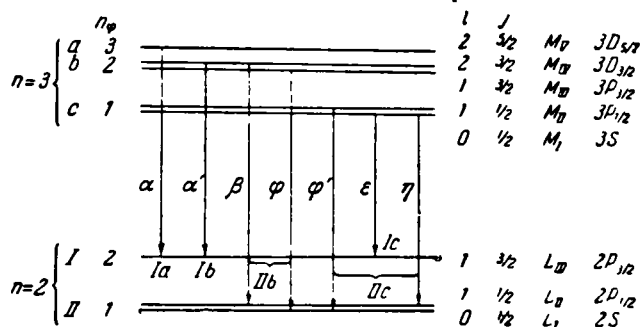


Рис. 75. Старая (слева) и новая (справа) квантовая систематика уровней водорода; кроме того, справа указаны ещё обозначения соответствующих рентгеновских и щелочных термов.

Этот же рис. 75 может быть также использован для предсказания структуры бальмеровских линий  $H_\alpha, H_\beta, \dots$ . У  $H_\beta$  конечный терм имеет ту же мультиплетность, что и у  $H_\alpha$ ; начальный терм  $n = 4$  отличается от начального терма  $H_\alpha$  тем, что прежний самый верхний уровень следует указать двойным (дополнительно появляется  $l = 3, j = 5/2$ ), а сверху следует добавить в качестве самого верхнего уровня простой уровень ( $l = 3, j = 7/2$ ). Эти два дополнительно появляющихся уровня нельзя комбинировать ни с I, ни с II (так как  $\Delta l = 2$  или 3). Поэтому число компонент у  $H_\beta$  (и у всех последующих бальмеровских линий) остаётся прежним, а именно равным пяти, так что у каждой последующей бальмеровской линии будет всё больше компонент с нулевой интенсивностью (у  $H_\beta$  нулевую интенсивность имеют *Ia, IIIa* и *IIIb*).

Перейдём теперь к обсуждению линии  $He^+ \lambda = 4686$  (рис. 76). В этом случае имеются триплетный конечный терм и квартетный начальный терм или, если считать порознь совпадающие уровни, квинтетный конечный терм (*M*-уровни) и септетный начальный терм (*N*-уровни). Согласно рис. 76 число переходов равно 13, причём, однако, имеется пять пар тождественных переходов (на рис. 76 они объединены фигурными скобками). Таким образом, остаётся восемь переходов. Подсчёт по старому методу (три квартета *Ia, \dots, IIId*) давал 12 компонент. Из них четыре (а именно *Ia, IIa, IIIa* и *IIIb*) запрещены согласно нашим правилам отбора, в связи с чем на

рис. 76 они не показаны (на рис. 71 им была приписана нулевая интенсивность). Соответствующие рентгеновские линии принадлежат *M*-серии (на рис. 66 символы этой серии не указаны).

Число 8 в качестве числа компонент сохраняется и у последующих линий серии.

Наши правила отбора непригодны в случае сильного электрического поля (см. гл. VI, § 1 и гл. VII, § 2). Поэтому спектр искрового разряда, приведённый на рис. 71, показывает большее число компонент, чем соответствующий дуговой спектр; например, в первом спектре наблюдается компонента *IIIab*<sup>1)</sup>, а во втором она отсутствует. Кроме того, вообще распределение интенсивности по спектру в указанных двух случаях несколько различно.

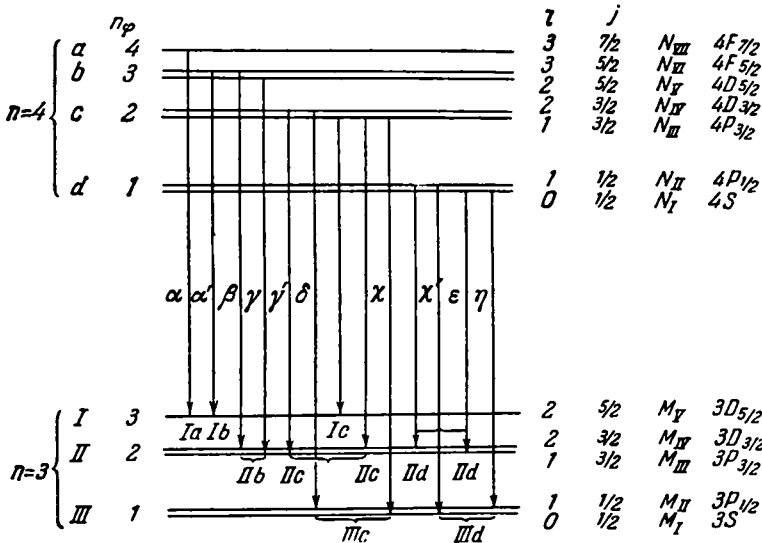


Рис. 76. Новая квантовая систематика (справа); схема уровней для  $\lambda = 4686 \text{ He}^+$ . Обозначения такие же, как на рис. 75.

Мы подошли теперь к вопросу о *правилах интенсивности*. Поскольку полное теоретическое рассмотрение этого вопроса осуществимо только на основе волновой механики, здесь мы в основном ограничимся эмпирической точкой зрения аналогично тому, как это было сделано при рассмотрении рентгеновских спектров.

По аналогии (см. стр. 218) можно сказать, что те переходы более интенсивные, которым отвечает одинаковое изменение  $j$  и  $l$ . Кроме того, переход, отвечающий увеличению  $l$ , менее интенсивен, чем переход, отвечающий увеличению  $l$ . Тогда, так же как и в случае рентгеновских спектров, следует рассмотреть комбинации  $\Delta l = \pm 1$  с  $\Delta j = \pm 1$ ; при этом различаются четыре случая:

- $\Delta l = -1, \Delta j = -1$  — наиболее интенсивный,
- $\Delta l = -1, \Delta j = 0$  — менее интенсивный,
- $\Delta l = +1, \Delta j = +1$  — слабый,
- $\Delta l = +1, \Delta j = 0$  — самый слабый.

<sup>1)</sup> Правда, Пашен отметил [Paschen, Ann. d. Phys. 82, 689 (1927)], ссылаясь на Лео [Leo, Ann. d. Phys. 81, 757 (1927)], что эту компоненту следовало бы приписать He-полосе. Оценённая первоначальная интенсивность (воспроизведённая на рис. 71) относится к «запрещённой» линии, возникающей за счёт поля.



Сравним схему переходов, представленных на рис. 75, с приведёнными на рис. 69 данными интенсивности для  $H_{\alpha}$ . Наиболее интенсивными компонентами являются  $Ia$  и  $Ib$  (тип перехода  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = -1$ , причём в случае  $Ib$  этим типом являются оба совпадающих перехода); менее интенсивными являются компоненты  $Ib$  и  $Ic$  (тип перехода  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = 0$ ); ещё более слабой является компонента  $Ic$  (тип перехода  $\Delta l = +1$ ,  $\Delta j = +1$ ). Компонента, отвечающая переходу типа  $\Delta l = +1$ ,  $\Delta j = 0$ , которую мы классифицировали как совсем слабую, отдельно не проявляется, а сливается с  $Ic$ .

Точно так же и для  $\lambda = 4686$  (рассмотрение касается представления спектра постепенного разряда на рис. 71) наиболее интенсивные компоненты отвечают переходу типа  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = -1$ , а именно компоненты  $IIIc$ ,  $Ib$ ,  $Ia$ . То, что компонента  $Ib$  более интенсивная, чем  $Ia$ , можно связать с тем обстоятельством, что компоненте  $Ib$  отвечают два слившихся перехода рассматриваемого типа. Более слабые компоненты отвечают переходу типа  $\Delta l = -1$ ,  $\Delta j = 0$  и т. д. В спектре дуги постоянного тока компонента  $Id$  теоретически должен отсутствовать. Количественные значения в распределениях интенсивностей, намеченных на рис. 69, 70 и 71, вычисляются на основе волновой механики; результаты вычислений находятся в согласии с нашими качественно сформулированными правилами интенсивностей; однако провести здесь такое обоснование правил не представляется возможным.

#### § 4. РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ДУБЛЕТ В РЕНТГЕНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

От дублета водорода через тонкую структуру ионизованного гелия можно непосредственно придти к дублетам рентгеновского спектра. Дублет водорода возникает в поле однократно заряженного ядра, а структура линий  $He^+$  — в поле двукратно заряженного ядра. Рентгеновские спектры связаны с внутренними оболочками атомов и, следовательно, в этом случае имеется гораздо более сильное поле (заряд ядра гораздо больше). Множитель, увеличивающий расстояния в тонкой структуре по сравнению с расстоянием в дублете водорода, у  $He^+$  равен  $2^4$ ; вообще же этот множитель у рентгеновских спектров в ряду элементов с возрастающим порядковым номером  $Z$  растёт<sup>1)</sup> как  $Z^4$ , так что у урана ( $Z = 92$ ) он составляет

$$92^4 = 7,2 \cdot 10^7.$$

Относящиеся сюда опытные факты нам уже известны из гл. IV, §§ 5 и 6. Прежде всего обсудим  $L$ -серию. « $L$ -дублет» образуют линии ( $\alpha'\beta$ ), ( $\gamma'\delta$ ), ( $\varepsilon\eta$ ), ( $\zeta^{\text{II}}$ ). Истолкование постоянства дублетного расстояния было дано в табл. 14: все линии  $L$ -серии получаются в результате переходов с различных начальных состояний на  $L$ -оболочку. При этом различием энергии уровней  $L_{III}$  и  $L_{II}$  и определяется  $L$ -дублет.

Теперь мы можем объяснить причину различия уровней энергии  $L_{II}$  и  $L_{III}$ .  $K$ -оболочка отвечает квантовому числу 1 и поэтому является простой.  $L$ -оболочка отвечает квантовой сумме 2 и, согласно рассмотрению гл. IV, является трёхкратной; однако здесь сначала нас будут интересовать только

1) Это положение относится к разности волновых чисел  $\Delta\chi$ . Разность же длин волн, наоборот, в основном не зависит от  $Z$  (см. стр. 193). Поскольку на спектрометре измеряется длина волны относительно постоянной решётки кристалла  $d$  [см. формулу (3) § 2 гл. IV], то точность измерений тонкой структуры практически одинакова для всех порядковых номеров  $Z$ . Это обстоятельство значительно облегчает измерение тонкой структуры в рентгеновской области по сравнению с измерениями в видимой области. Последнее обусловлено не увеличением величины  $\Delta\chi$ , а немного меньшим значением  $d$ , чем у самых мыслимо возможных совершенных решёток.

$L_{II}$  и  $L_{III}$ . Уровню  $L_{III}$  (см. рис. 75) отвечают квантовые числа  $l=1, j=3/2, n_0=2, n=2$ , а уровню  $L_{II}$  отвечают квантовые числа  $l=1, j=1/2, n_0=1, n=2$ . Следовательно, согласно формуле (6а) § 2, для термов уровню  $L_{II}$  соответствует более низкое (с учётом знака) значение энергии, чем уровню  $L_{III}$ .

« $L$ -терм» является положительным первым термом  $L$ -серии. Наши данные относительно постоянства  $L$ -дублета и распределения интенсивности между компонентами являются, таким образом, специальным случаем применения полученных в §§ 2 и 3 общих результатов, касающихся дублетов и триплетов с постоянной частотной разностью и интенсивностей таких «дублетных» комбинаций.

Формула (6а) § 2 даёт также количественное описание термов  $L_{III}$  и  $L_{II}$  со всей требуемой точностью. Мы получим (с  $Z = E/e$ ):

$$\left. \begin{aligned} \nu_{III} &= R \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[ \frac{1}{2^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{1}{8} \frac{\alpha^4}{2^6} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \frac{5}{64} \frac{\alpha^6}{2^8} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right], \\ \nu_{II} &= R \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[ \frac{1}{2^2} + \frac{5}{4} \frac{\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{21}{8} \frac{\alpha^4}{2^6} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \frac{429}{64} \frac{\alpha^6}{2^8} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right]. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Разница между обоими термами даёт величину (в волновых числах)  $L$ -дублета

$$\Delta\nu_L = \nu_{II} - \nu_{III} = R \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{2^4} \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{\alpha^2}{2^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{53}{8} \frac{\alpha^4}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \dots \right]. \quad (2)$$

Наше представление  $L$ -дублета полностью его определяет и рационально выражает через постоянную тонкой структуры  $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ , постоянную Ридберга  $R = R_\infty$  и значения заряда ядра  $E/e$ . Относительно последнего следует сделать уточняющие замечания.

Мы знаем, что внутри  $L$ -орбиты находится  $K$ -оболочка, электроны которой экранируют заряд ядра. К этому добавляется, поскольку  $L$ -оболочка многократно замещена, воздействие (также в смысле экранирования) её электронов на ядро. Поэтому место «истинного заряда ядра»  $Z$  занимает «эффективный заряд ядра», причём значение последнего меньше, чем  $Z$ . Подставим

$$\frac{E}{e} = Z - s. \quad (3)$$

Так как «экранирующее число»  $s$  заранее нельзя теоретически вычислить, то его значение берут из наблюдений, так что его следует рассматривать как параметр, находящийся в нашем распоряжении. Для предварительной ориентировки подставим (3) в (2), вычёркивая в последнем выражении высшие релятивистские члены; тогда получим:

$$\Delta\nu_L = \frac{R\alpha^2}{2^4} (Z - s)^4. \quad (4)$$

Это есть теоретическая (точнее, полуэмпирическая из-за введения параметра  $s$ ) формула, перенесённая на наш случай водорода, причём это есть формула первого приближения. Сравним её с эмпирической формулой (2) § 5 гл. IV:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{5,3 \cdot 10^{-5}}{2^4} (Z - 3,5)^4. \quad (5)$$

Обе эти формулы совпадают не только по своему строению, но даже по численным значениям входящих в неё численных членов. В этом обстоятельстве мы усматриваем первое подтверждение на основе опытного материала нашего релятивистского представления  $L$ -дублета и в дальнейшем будем использовать экранирующее число  $s = 3,5$  как эмпирическое значение.

Если использовать величину дублета водорода по (1) § 3

$$\Delta\nu_H = \frac{R\alpha^2}{2^4},$$

то формуле (4) можно придать следующую форму:

$$\Delta\nu_L = \Delta\nu_H(Z - s)^4. \quad (6)$$

Это соотношение пояснено на рис. 77, на котором по оси ординат отложены значения  $\Delta\nu_H$ , вычисляемые путём деления значений  $\Delta\nu$  из табл. 18 на  $(Z - s)$ , а по оси абсцисс отложены значения  $Z$ . Можно видеть, что интерполяционная кривая, проведённая через расчётные точки, при малых  $Z$  приближается к постоянному граничному значению, которое превосходно совпадает с нашим значением для идеализованного водородного дублета.

Таким образом, возможно изучать тонкую структуру, переходя от элемента к элементу через всю периодическую систему, от водородного до урана.  $L$ -дублет выглядит как прямое отображение водородного дублета.

Однако при количественном описании  $L$ -дублета мы не хотим ограничиться только первым приближением, а хотим принять во внимание также и высшие приближения. При этом мы сможем составить окончательное мнение о пригодности нашего значения  $s = 3,5$  в качестве экранирующего числа; кроме того, мы убедимся, что в пределах ошибок наблюдений наша релятивистская формула даёт точное представление о действительности.

Вычисления мы можем производить так, что для каждого элемента по отдельности вычислять значение  $E/e = Z - s$  по формуле (2). Будем исходить из выражения

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{\alpha^2}{2^4}(Z - s)^4 \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{\alpha^2}{2^2}(Z - s)^2 + \frac{53}{8} \frac{\alpha^4}{2^4}(Z - s)^4 + \dots \right] \quad (7)$$

и используем при этом разложение в биномиальный ряд корня квадратного, умноженного на  $2^4/\alpha^2$ . Тогда получим:

$$\frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{R}} = (Z - s)^2 \left[ 1 + \frac{5}{4} \frac{\alpha^2}{2^2}(Z - s)^2 + \frac{81}{32} \frac{\alpha^4}{2^4}(Z - s)^4 + \dots \right]. \quad (8)$$

Из (7) и (8) исключим член с  $(Z - s)^4$ , образуя выражение

$$\frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{R}} - \frac{5\Delta\nu}{R} = (Z - s)^2 \left[ 1 - \frac{19}{32} \frac{\alpha^4}{2^4}(Z - s)^4 + \dots \right]. \quad (9)$$

В правой части этого выражения для поправочного члена можно без всяких опасений взять его первое приближение. Тогда получим:

$$(Z - s)^2 = \left( \frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{R}} - 5 \frac{\Delta\nu}{R} \right) \left( 1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta\nu}{R} \right). \quad (10)$$

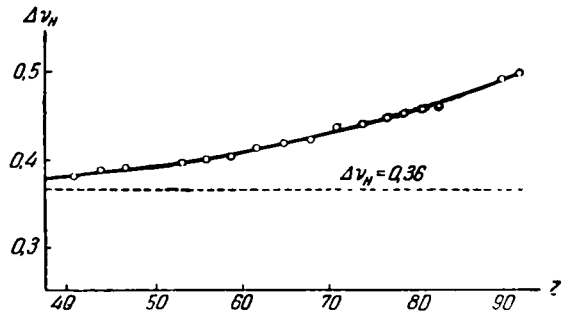


Рис. 77. Значения  $\Delta\nu_H$ , вычисленные при помощи формулы (6) из значений  $\Delta\nu_L$ . С уменьшением  $Z$  вычисленные значения  $\Delta\nu_H$  приближаются к постоянной границе — водородному дублету  $\Delta\nu_H = 0,36 \text{ см}^{-1}$  (пунктирная прямая).

Численные результаты вычислений по этой формуле приведены в табл. 21. Во втором столбце воспроизводятся значения  $\Delta\nu/R = L\beta - L\alpha'$  из табл. 18; в третьем столбце приводятся вычисленные по формуле (10) значения  $Z - s$ , причём здесь для  $\alpha^2$  принято значение  $5,305 \cdot 10^{-5}$  (см. § 6). В четвёртом столбце приводятся получающиеся отсюда значения  $s$ . Среднее всех значений  $s$  округлённо составляет 3,50. Как можно видеть, отдельные значения  $s$  колеблются около среднего значения без намёка на какую-либо закономерность в последовательности отклонений.

Таблица 21

| Z           | $\Delta\nu/R$ | $Z - s$ | s    | Z           | $\Delta\nu/R$ | $Z - s$ | s    |
|-------------|---------------|---------|------|-------------|---------------|---------|------|
| 41 Nb . . . | 6,90          | 37,53   | 3,47 | 63 Eu . . . | 47,17         | 59,51   | 3,49 |
| 42 Mo . . . | 7,7           | 38,5    | 3,5  | 64 Gd . . . | 50,64         | 60,50   | 3,50 |
| 44 Ru . . . | 9,49          | 40,54   | 3,46 | 65 Tb . . . | 54,36         | 61,51   | 3,49 |
| 45 Rh . . . | 10,48         | 41,53   | 3,47 | 66 Dy . . . | 58,24         | 62,51   | 3,49 |
| 46 Pd . . . | 11,57         | 42,55   | 3,45 | 67 Ho . . . | 62,43         | 63,52   | 3,48 |
| 47 Ag . . . | 12,69         | 43,52   | 3,48 | 68 Er . . . | 66,81         | 64,52   | 3,48 |
| 48 Cd . . . | 13,97         | 44,52   | 3,48 | 70 Yb . . . | 76,08         | 66,49   | 3,51 |
| 49 In . . . | 15,29         | 45,50   | 3,50 | 71 Lu . . . | 81,11         | 67,47   | 3,53 |
| 50 Sn . . . | 16,72         | 46,51   | 3,49 | 73 Ta . . . | 92,46         | 69,52   | 3,48 |
| 51 Sb . . . | 18,30         | 47,53   | 3,47 | 74 W . . .  | 98,49         | 70,52   | 3,48 |
| 52 Te . . . | 20,00         | 48,55   | 3,45 | 76 Os . . . | 111,08        | 72,51   | 3,49 |
| 53 J . . .  | 21,70         | 49,51   | 3,49 | 77 Ir . . . | 118,53        | 73,53   | 3,47 |
| 55 Cs . . . | 25,59         | 51,50   | 3,50 | 78 Pt . . . | 125,85        | 74,52   | 3,48 |
| 56 Ba . . . | 27,74         | 52,50   | 3,50 | 79 Au . . . | 133,62        | 75,52   | 3,48 |
| 57 La . . . | 30,01         | 53,46   | 3,54 | 81 Tl . . . | 150,20        | 77,51   | 3,49 |
| 58 Ce . . . | 32,05         | 54,33   | 3,67 | 82 Pb . . . | 159,12        | 78,50   | 3,50 |
| 59 Pr . . . | 35,02         | 55,48   | 3,52 | 83 Bi . . . | 169,02        | 79,55   | 3,45 |
| 60 Nd . . . | 37,86         | 56,51   | 3,49 | 90 Th . . . | 249,37        | 86,51   | 3,49 |
| 62 Sm . . . | 43,95         | 58,50   | 3,50 | 92 U . . .  | 277,91        | 88,51   | 3,49 |

Среднее  $s = 3,487$

Ещё более важным, чем постоянство значения  $s$ , для нас является точность, с которой подтверждается нашими вычислениями квантовая сумма 2; не менее важным для нас является проявление релятивистских правил в прогрессирующем возрастании дублетного расстояния. Последнее обстоятельство объясняет также увеличивающийся подъём линий, представляющих величину  $\sqrt{\nu/R}$  как функцию порядкового номера, в случаях  $K$ - и  $L$ -серий (см. рис. 57 и 59). Если бы рентгеновские спектры строго давались формулой типа формулы Бальмера—Мозли, то величина  $\sqrt{\nu/R}$  в зависимости от порядкового номера представлялась бы прямой линией. Однако дополнительное введение поправочных релятивистских членов первого и следующих порядков приводит к тому, что с увеличением  $Z$  прямая линия будет всё больше искривляться вверх.

Наша релятивистская формула тонкой структуры справедлива не только для  $L$ -дублета, но также и  $M$ - и  $N$ -дублетов.

Из наблюдений  $L$ -серии известны дублеты ( $\alpha'\alpha$ ) и ( $\varphi'\varphi$ ), которые мы причислили (см. табл. 14) к  $M$ -дублетам, так как своим различием они обязаны  $M$ -уровню. Дублет ( $\alpha'\alpha$ ) воспроизводит различие ( $M_V M_{IV}$ ), а дублет ( $\varphi'\varphi$ ) — различие ( $M_{III} M_{II}$ ) соответственно следующей схеме, составленной на основании табл. 14:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha' \dots M_{IV} \rightarrow L_{III} \\ \alpha \dots M_V \rightarrow L_{III} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi' \dots M_{II} \rightarrow L_I \\ \varphi \dots M_{III} \rightarrow L_I \end{array} \right.$$

$M$ -оболочке отвечает квантовое число  $n = 3$ . Из общей формулы (6а) § 2 представления термов определим разницу термов для  $n_\varphi = 2$  и 3, а также для  $n_\varphi = 1$  и 2. Это будет разница уровней  $M_{IV} - M_V$  и соответственно  $M_{II} - M_{III}$ ; обозначим эти разницы соответственно через  $\Delta v_1$  и  $\Delta v_2$ . Согласно (6а) § 2  $Z = E/e$ , тогда будем иметь:

$$\frac{\Delta v_1}{R} = \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{3^4} \left[ \frac{1}{2} + \frac{25}{32} \frac{\alpha^2}{3^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{317}{256} \frac{\alpha^4}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right], \quad (11)$$

$$\frac{\Delta v_2}{R} = \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{3^4} \left[ \frac{3}{2} + \frac{279}{32} \frac{\alpha^2}{3^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{13059}{256} \frac{\alpha^4}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right]. \quad (12)$$

Если пренебречь всеми членами, содержащими  $\alpha$  в степени выше второй, а также считать, что в обоих выражениях значение  $E/e$  одинаково, то эти величины относились бы как 1 : 3 в согласии с отношением (8а) § 2. В этом случае мы получили бы хорошо известный водородный триплет. Однако предположение об одинаковости значения  $E/e$  здесь непригодно. *Водородный триплет распадается на два водородоподобных дублета*. Два уровня, которые у водорода в некотором отношении случайно совпадают (см. рис. 75 для  $H_\alpha$ ), в рентгеновском спектре выступают раздельно и при  $n = 3$  служат основой для пяти  $M$ -уровней ( $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$ ), из которых две пары (о них здесь и шла всё время речь) образуют релятивистские или истинные дублеты.

Вычисления для дублета ( $\alpha'\alpha$ ) произвёл Яльмар<sup>1)</sup> на основе своих прецизионных измерений. Об этом здесь речь идёт для того, чтобы показать, что формула (11) при всех значениях  $Z$  приводит для ( $\alpha'\alpha$ ) к тому же результату, что и наблюдения, если надлежащим образом подобрать новое значение для «экранирующей постоянной»  $s$ , причём, как и в случае  $L$ -дублета, имеет место соотношение

$$\frac{E}{e} = Z - s$$

и  $s$  определяется эмпирически. Вычисление производится на основе формул (7) — (10), причём последняя формула в этом случае имеет вид

$$(Z - s)^2 = \left(\frac{3^2}{\alpha} \sqrt{\frac{2\Delta v}{R}} - \frac{225}{16} \frac{\Delta v}{R}\right) \left(1 + \frac{589}{1024} \alpha^2 \frac{\Delta v}{R}\right). \quad (13)$$

Для всех элементов между  $Z = 41$  и  $Z = 74$  эта формула для постоянной  $s$  даёт значение

$$s = 13,0, \quad (14)$$

причём без каких-либо систематических отклонений от указанного числа.

Совершенно аналогичным образом формула (12) представляет  $M$ -дублет ( $\varphi'\varphi$ ) в  $L$ -серии. То, что этот дублет заметно больше разделён, чем дублет ( $\alpha'\alpha$ ) в  $L$ -серии, объясняется, по крайней мере, качественно, отношением 3 : 1 для расстояний между компонентами в водородном триплете. Как и в случае дублета ( $\alpha'\alpha$ ), здесь также из наблюдений можно определить на основе формулы (12) экранирующее число  $s$ . Соответствующая формула, аналогичная формуле (13), имеет вид

$$(Z - s)^2 = \left(\frac{3}{\alpha} \sqrt{\frac{6\Delta v}{R}} - \frac{279}{16} \frac{\Delta v}{R}\right) \left(1 + \frac{191}{32} \alpha^2 \frac{\Delta v}{R}\right); \quad (15)$$

<sup>1)</sup> Hjalmar, Zs. f. Phys. 3, 262 (1920).

она даёт<sup>1)</sup>

$$s = 8,5. \quad (16)$$

$N$ -оболочка отвечает квантовому числу  $n = 4$ . Если в общую формулу (6а) § 2 для термов подставить  $n = 4$ ,  $n_\varphi = 4$  и 3;  $n = 4$ ,  $n_\varphi = 3$  и 2;  $n = 4$ ,  $n_\varphi = 2$  и 1 и образовать соответствующие разности, то получим три дублета:

$$\Delta\nu_1 = N_{VI} - N_{VII}, \quad \Delta\nu_2 = N_{IV} - N_V, \quad \Delta\nu_3 = N_{II} - N_{III},$$

которые у водорода благодаря попарному совпадению шести уровней объединяются в квинтет с  $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 = 1 : 2 : 6$  [см. формулу (9а) § 2]. Для этих дублетов имеем:

$$\frac{\Delta\nu_1}{R} = \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{4^4} \left[ \frac{1}{3} + \frac{23}{54} \frac{\alpha^2}{4^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{1069}{1944} \frac{\alpha^4}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right], \quad (17)$$

$$\frac{\Delta\nu_2}{R} = \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{4^4} \left[ \frac{2}{3} + \frac{56}{27} \frac{\alpha^2}{4^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{5905}{972} \frac{\alpha^4}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right], \quad (18)$$

$$\frac{\Delta\nu_3}{R} = \left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{4^4} \left[ 2 + 20 \frac{\alpha^2}{4^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{809}{4} \frac{\alpha^4}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right]. \quad (19)$$

Из трёх истинных дублетов только последний может быть установлен как « $N$ -дублет ( $\gamma'\gamma$ )  $L$ -серий» при подходящих условиях наблюдения из прямых измерений расстояний между линиями. При этом опять в полной мере справедлива релятивистская формула для дублета. Экранирующее число определяется по формуле, аналогичной формулам (13) и (15); при этом получается

$$s = 17,0. \quad (19a)$$

Два остальных  $N$ -дублета выводятся косвенным путём комбинирования нескольких разностей между линиями. Получаемые таким косвенным путём значения для дублетов отвечают, согласно формулам (17) и (18), экранирующим постоянным, примерно равным, соответственно<sup>2)</sup>,

$$s = 34, \quad (17a)$$

$$s = 24,4. \quad (18a)$$

Увеличение экранирующей постоянной с  $s = 3,5$  у  $L$ -дублета до  $s = 24$  и 34 у  $N$ -дублетов совершенно закономерно, если исходить из модельных представлений, поскольку это указывает на возрастание числа экранирующих электронов. Точно так же происходит возрастание  $s$  при переходе от  $\Delta\nu_2$  и  $\Delta\nu_1$  в  $M$ -ряду. Именно,  $\Delta\nu_3$  относится к эллиптической орбите с большим эксцентриситетом, благодаря чему орбита близко подходит к ядру, так что экранирование здесь слабое;  $\Delta\nu_2$  или  $\Delta\nu_1$  относится к орбитам с малым эксцентриситетом, так что естественно в этом случае ожидать сильного экранирования. Если бы мы, придерживаясь волномеханической точки зрения, дословно приняли орбитальное представление, то всё же мы увидели бы, что в её качественном рассмотрении содержится много истин.

В заключение следовало бы коснуться одного пункта, который до возникновения дираковской релятивистской теории казался загадочным. Полное

<sup>1)</sup> Относительно численных данных для вычисления этой постоянной экранирования и  $N$ -дублета см. A. Sommerfeld, G. Wentzel, Zs. f. Phys. 7, 86 (1921); G. Wentzel, Zs. f. Phys. 16, 46 (1923). Общая точка зрения изложена в работе: L. Pauling, Proc. Roy. Soc. A114, 181 (1927).

<sup>2)</sup> Постоянные экранирования от  $N_{VI}N_{VII}$  ниже  $Z = 74$  показывают систематическое уменьшение.

его рассмотрение будет дано в т. II на основе представлений упомянутой теории, а именно, речь идёт о сопоставлении квантовых чисел с релятивистским, или регулярным, дублетом, с одной стороны, и с иррегулярным дублетом, — с другой стороны. Относительно обозначений отсылаем читателей к стр. 216—217, где также дана схема рентгеновских уровней. На стр. 217—218 и 241 уровням мы сопоставляли квантовые числа  $l$  и  $j$ , причём так, чтобы регулярному дублету отвечали соседние значения  $j$  и одинаковые значения  $l$ , а иррегулярному дублету — соседние значения  $l$  и одинаковые значения  $j$ . Одновременно с этим двум уровням регулярного дублета мы приписывали соседние значения квантового числа  $n_\varphi$  (см., например, рис. 75). Согласно нашим прежним общим положениям должно быть  $n_\varphi = l + 1$ , так что какое-либо различие в значениях  $n_\varphi$  по необходимости обуславливает такое же различие в значениях  $l$ . Заключающееся здесь противоречие по дираковской теории объясняется тем, что в действительности квантовые числа  $l$  и  $j$  необходимы для различения водородных термов и их комбинаций; напротив, для вычисления релятивистской разности термов дополнительно требуется ввести ещё третье квантовое число, которое соответствует нашему квантовому числу  $n_\varphi$ , однако отличается от последнего тем, что оно может быть как положительным, так и отрицательным числом. Если перенести дираковскую теорию водорода на рентгеновские спектры, то можно было бы обосновать характер нашего изложения в настоящей и следующей главах, которое пока что выглядит всё ещё недостаточно оправданным.

### § 5. ЭКРАНИРУЮЩИЕ, ИЛИ ИРРЕГУЛЯРНЫЕ, ДУБЛЕТЫ

Правило для иррегулярных дублетов впервые было установлено в 1920 г. Герцем<sup>1)</sup>. Типичным среди них является разность краёв ( $L_I L_{II}$ ), измеренная Герцем. Измерения производились для элементов от Cs55 до Nd60. На рис. 78 воспроизводятся его результаты, а также результаты Дюана и Паттерсона по измерению разности краёв ( $L_I L_{II}$ ) для элементов от W74 до U92. Этот рисунок приводит к следующей формулировке правила. Если начертить в духе Мозли кривые зависимости  $\sqrt{\nu/R}$  от  $Z$ , то линии для  $L_I$  и  $L_{II}$  будут идти в основном параллельно в противоположность ходу линии  $L_{III}$ , которая, согласно правилу для регулярного дублета, с увеличением  $Z$  всё больше будет удаляться от линии для  $L_{II}$ .

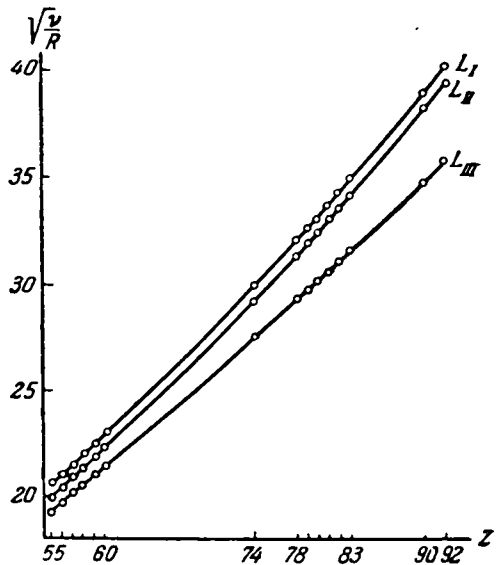


Рис. 78. Закономерность у иррегулярных дублетов рентгеновских спектров, пояснённая на примере  $L$ -уровней: при всех значениях порядкового номера  $Z$  значения  $\Delta \sqrt{\nu/R}$  приближённо остаются постоянными у иррегулярного дублета  $L_I L_{II}$ ; у регулярного же дублета  $L_{II} L_{III}$  обнаруживается увеличивающееся отклонение значения  $\Delta \sqrt{\nu/R}$ .

<sup>1)</sup> Н. Hertz, Zs. f. Phys. 3, 19 (1920). В табл. 22 измерения Герца заменены более точными результатами Костера и Линдсея; это подтверждается на рис. 78.

Таким образом, правило для иррегулярных дублетов в общем случае утверждает, что разность между значениями  $\sqrt{\nu}$  обеих компонент дублета приближённо постоянна. Табл. 22 свидетельствует об этом прежде всего для ( $L_I L_{II}$ ). Во втором столбце таблицы приведены разности значений  $\nu/R$ , заимствованные из табл. 20, в третьем столбце приведены разности значений  $\sqrt{\nu/R}$  (обозначены через  $\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}}$ ) для обоих уровней. Значения этих разностей внутри области наблюдений Герца строго постоянны и равны 0,66, а затем медленно и монотонно возрастают до значения 0,76.

Как показал Вентцель<sup>1)</sup>, такое же правило действительно также и для всех таких разностей уровней  $M$ - и  $N$ -оболочек, однако не установлено, что они являются релятивистскими дублетами. Таковыми дублетами являются дублеты, которые на схеме на стр. 217 объединены фигурными скобками снизу, т. е. в пределах  $M$ -оболочки это будут  $M_I M_{II}$  и  $M_{III} M_{IV}$ , а в пределах  $N$ -оболочки —  $N_I N_{II}$ ,  $N_{III} N_{IV}$ ,  $N_V N_{VI}$ . Используемые в табл. 22 для этих уровней значения  $\nu/R$  получены на основании данных для термов в табл. 20. Хотя в значениях разностей имеется небольшое нерегулярное колебание, не вызывает сомнения наличие приближённого постоянства в последовательности значений.

Таблица 22

|                 | $L_I - L_{II}$ | $\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}}$ | $\sqrt{M_I} - \sqrt{M_{II}}$ | $\sqrt{M_{III}} - \sqrt{M_{IV}}$ | $\sqrt{N_I} - \sqrt{N_{II}}$ | $\sqrt{N_{III}} - \sqrt{N_{IV}}$ | $\sqrt{N_V} - \sqrt{N_{VI}}$ |
|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 47 Ag . . . . . | 21,9           | 0,66                         | 0,53                         | 1,33                             | 0,29                         | 1,32                             | —                            |
| 51 Sb . . . . . | 22,5           | 0,62                         | 0,64                         | 1,15                             | 0,80                         | 0,87                             | —                            |
| 52 Te . . . . . | 23,8           | 0,63                         | 0,61                         | 1,20                             | 0,58                         | 1,09                             | —                            |
| 53 J . . . . .  | 25,0           | 0,65                         | 0,59                         | 1,21                             | 0,68                         | 1,04                             | —                            |
| 55 Cs . . . . . | 26,9           | 0,67                         | 0,57                         | 1,24                             | 0,45                         | 1,12                             | —                            |
| 56 Ba . . . . . | 27,6           | 0,67                         | 0,57                         | 1,22                             | 0,48                         | 1,12                             | —                            |
| 57 La . . . . . | 28,7           | 0,68                         | 0,55                         | 1,23                             | 0,47                         | 1,13                             | —                            |
| 58 Ce . . . . . | 29,2           | 0,67                         | 0,58                         | 1,22                             | 0,49                         | 1,13                             | —                            |
| 66 Dy . . . . . | 35,5           | 0,70                         | 0,60                         | 1,23                             | 0,46                         | 1,32                             | 2,5                          |
| 68 Er . . . . . | 37,0           | 0,70                         | 0,59                         | 1,24                             | 0,42                         | 1,29                             | 2,6                          |
| 69 Tu . . . . . | 38,0           | 0,70                         | 0,58                         | 1,27                             | 0,39                         | 1,35                             | 2,7                          |
| 70 Yb . . . . . | 39,2           | 0,71                         | 0,57                         | 1,28                             | 0,45                         | 1,38                             | 2,8                          |
| 71 Lu . . . . . | 39,7           | 0,71                         | 0,57                         | 1,29                             | 0,37                         | 1,34                             | 2,8                          |
| 72 Hf . . . . . | 40,7           | 0,71                         | 0,59                         | 1,23                             | 0,49                         | 1,36                             | 2,7                          |
| 74 W . . . . .  | 42,4           | 0,72                         | 0,59                         | 1,27                             | 0,48                         | 1,41                             | 2,6                          |
| 78 Pt . . . . . | 48,1           | 0,76                         | 0,52                         | 1,33                             | 0,27                         | 1,55                             | 2,5                          |
| 79 Au . . . . . | 45,8           | 0,71                         | 0,57                         | 1,23                             | 0,61                         | 1,40                             | 2,5                          |
| 81 Tl . . . . . | 48,2           | 0,72                         | 0,62                         | 1,24                             | 0,66                         | 1,17                             | 2,2                          |
| 82 Pb . . . . . | 47,4           | 0,70                         | 0,65                         | 1,23                             | 0,68                         | 1,35                             | 2,2                          |
| 83 Bi . . . . . | 48,5           | 0,70                         | 0,66                         | 1,18                             | 0,76                         | 1,12                             | 2,1                          |
| 90 Th . . . . . | 58,2           | 0,76                         | 0,71                         | 1,24                             | —                            | —                                | 2,0                          |
| 92 U . . . . .  | 60,4           | 0,76                         | 0,67                         | 1,26                             | 0,54                         | 1,28                             | 2,0                          |

Герц дал истолкование этому правилу, приближённо представляя волновое число  $\nu$  при помощи формулы Мозли; при этом он получил (понимая

<sup>1)</sup> Wentzel, Zs. f. Phys, 6, 84 (1921).



под  $\sigma$  новое экранирующее число)

$$\frac{\nu}{R} = \frac{1}{n^2} (Z - \sigma)^2, \quad \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - \sigma}{n}. \quad (1)$$

Пусть  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — два значения  $\sigma$ , принадлежащих обоим уровням иррегулярного дублета; тогда из второго соотношения формулы (1) следует (поскольку эти уровни всегда принадлежат одной и той же оболочке и, следовательно, имеют одинаковое  $n$ ):

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{n} = \frac{\Delta \sigma}{n}. \quad (2)$$

Это есть установленное Герцем правило для иррегулярных дублетов. Одновременно из первого соотношения формулы (1) для  $\Delta \nu$  само по себе получается:

$$\frac{\Delta \nu}{R} = \frac{2\Delta \sigma}{n^2} \left( Z - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right). \quad (3)$$

Из (3) можно сделать следующие сравнительные заключения относительно регулярных и иррегулярных дублетов. У иррегулярных дублетов изменение  $\Delta \nu$  (разности волновых чисел) с изменением порядкового номера, в основном, происходит линейно, а у регулярных дублетов  $\Delta \nu$  изменяется как  $Z^4$ ; у иррегулярных дублетов с ростом  $Z$  величина  $\Delta \lambda$  (разность длин волн), уменьшается как  $Z^{-3}$ , а у регулярных дублетов, как известно, эта разность, в основном, постоянна.

Однако выражение (1) всё ещё в достаточной мере неполное, подходящее только к рассматриваемой здесь задаче. Его можно дополнить, комбинируя с общим выражением (6а) § 2. При этом существенно, чтобы экранирующее число в первом члене (главный, или мозлиевский, член) выбирать другим, чем в высших членах (релятивистские поправочные члены первого, второго, ... порядков). Первое число мы обозначим через  $\sigma$ , как в формуле (1), а второе — через  $s$ , как в предыдущем параграфе. Тогда общее выражение для термов будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\nu}{R} = & \frac{1}{n^2} (Z - \sigma)^2 + \frac{\alpha^2}{n^4} (Z - s)^4 \left( \frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right) + \\ & + \frac{\alpha^4}{n^6} (Z - s)^6 \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^3 + \frac{3}{4} \left( \frac{n}{n_\varphi} \right)^2 - \frac{3}{2} \frac{n}{n_\varphi} + \frac{5}{8} \right] + \dots \quad (4) \end{aligned}$$

Отсюда получаются наши прежние формулы для регулярных дублетов, если в обоих уровнях такого дублета считать одинаковыми как постоянные  $\sigma$ , так и постоянные  $s$ . В этом случае при образовании разности главный член сокращается.

При помощи выражения (4) можно также сразу сформулировать правило для иррегулярных дублетов. Из (4) видно, что формула (2) не даёт полного выражения, поскольку при её выводе мы оставили без внимания релятивистские поправочные множители. С этим согласуется и то обстоятельство, что точные значения  $\Delta \sqrt{\nu/R}$ , приведённые в табл. 22, не являются постоянными; в лучшем случае [для ( $L_I$   $L_{II}$ ) и ( $M_I$   $M_{II}$ )] они обнаруживают тенденцию к регулярному небольшому изменению. Однако теперь на основе выражения (4) возможно уточнить правило Герца.

Образует с учётом (4) выражение

$$\frac{\nu_{\text{red}}}{R} = \frac{(R - \sigma)^2}{n^2} = \frac{\nu}{R} - \frac{\alpha^2}{n^4} (Z - s)^4 \left( \frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right) - \dots; \quad (5)$$

это выражение назовём «уменьшенным термом». Поскольку экранирующие числа  $s$  в членах с  $\alpha^3, \alpha^4, \dots$  известны<sup>1)</sup> из данных о релятивистских дублетах, величину  $v_{red}$  можно численно вычислить из  $v$ . Табл. 23 иллюстрирует, как изменяются значения, приведённые в табл. 22 для  $L$ - и  $M$ -уровней, если вместо  $\sqrt{v/R}$  подставить  $\sqrt{v_{red}/R}$ . У  $N$ -уровней учёт такого релятивистского уменьшения не имеет смысла, так как получающиеся значения сравнимы со средней допустимой ошибкой. Для этих уровней уже в табл. 22 фигурируют достаточно постоянные разности и нет необходимости приводить их исправленные значения в табл. 23.

Таблица 23

|                   | $\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}}$ | $\sqrt{M_I} - \sqrt{M_{II}}$ | $\sqrt{M_{III}} - \sqrt{M_{IV}}$ |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 47 Ag . . . . .   | 0,61                         | 0,51                         | 1,31                             |
| 51 Sb . . . . .   | 0,55                         | 0,62                         | 1,12                             |
| 52 Te . . . . .   | 0,57                         | 0,58                         | 1,17                             |
| 53 J . . . . .    | 0,58                         | 0,56                         | 1,18                             |
| 55 Cs . . . . .   | 0,59                         | 0,54                         | 1,21                             |
| 56 Ba . . . . .   | 0,59                         | 0,54                         | 1,19                             |
| 57 La . . . . .   | 0,60                         | 0,51                         | 1,20                             |
| 58 Ce . . . . .   | 0,59                         | 0,54                         | 1,19                             |
| 59 Pr . . . . .   | 0,59                         | 0,56                         | 1,19                             |
| 60 Nd . . . . .   | 0,59                         | 0,51                         | 1,19                             |
| 62 Sm . . . . .   | 0,59                         | 0,51                         | 1,20                             |
| 63 Eu . . . . .   | 0,58                         | 0,52                         | 1,19                             |
| 64 Gd . . . . .   | 0,58                         | 0,53                         | 1,19                             |
| 66 Dy . . . . .   | 0,58                         | 0,54                         | 1,18                             |
| 68 Er . . . . .   | 0,58                         | 0,53                         | 1,19                             |
| 69 Tu . . . . .   | 0,58                         | 0,51                         | 1,22                             |
| 70 Yb . . . . .   | 0,58                         | 0,50                         | 1,23                             |
| 71 Lu . . . . .   | 0,58                         | 0,50                         | 1,24                             |
| 72 Hf . . . . .   | 0,58                         | 0,51                         | 1,18                             |
| 74 W . . . . .    | 0,57                         | 0,51                         | 1,21                             |
| 78 Pt . . . . .   | 0,59                         | 0,43                         | 1,26                             |
| 79 Au . . . . .   | 0,53                         | 0,47                         | 1,15                             |
| 81 Tl . . . . .   | 0,53                         | 0,52                         | 1,16                             |
| 82 Pb . . . . .   | 0,50                         | 0,55                         | 1,15                             |
| 83 Bi . . . . .   | 0,50                         | 0,56                         | 1,09                             |
| 90 Th . . . . .   | 0,50                         | 0,58                         | 1,14                             |
| 92 U . . . . .    | 0,49                         | 0,54                         | 1,15                             |
| Среднее . . . . . | 0,56 <sub>7</sub>            | 0,52 <sub>0</sub>            | 1,18 <sub>8</sub>                |

Таким образом, уточнение правила Герца заключается в следующем. У каждого иррегулярного дублета постоянной величиной является не  $\sqrt{v/R}$ , а  $\sqrt{v_{red}/R}$ . Согласно нашему определению (5) уменьшенного терма это, конечно, означает не что иное, как постоянство экранирующей разности  $\Delta s$ . Из последней строки табл. 23 можно усмотреть интересную целочисленную взаимосвязь, а именно приведённые в этой строке средние значения  $\Delta\sqrt{v_{red}/R}$  приблизительно кратны числу 0,57. Поскольку, согласно (5), эти значения отличаются от  $\Delta s$  только на величину  $n$ , являющуюся цело-

<sup>1)</sup> Для уровней  $L_I, M_I, N_I$  это не имеет места; однако здесь  $s$  можно тем определить, что правило постоянства  $\Delta s$  постулируется как законное также для нижних экранированных дублетов [см. Wentzel, Zs. f. Phys. 16, 46 (1923)]. Соответствующие значения  $s$  равны: 2,0 для  $L_I$ ; 6,8 для  $M_I$ ; 14 для  $N_I$ .

численной, то значения  $\Delta z$  также кратны числу 0,57. Это же имеет место для  $\Delta\sigma$  и у  $N$ -уровней, для которых, как уже указывалось,  $\nu$  может быть отождествлена с  $\nu_{\text{red}}$ , так что интересующие нас значения  $\Delta z$  могут быть непосредственно получены из табл. 22.

Сопоставим полученные таким путём значения  $\Delta\sigma$  для нашей совокупности иррегулярных дублетов:

$$\begin{aligned} (L_I L_{II}) 2 \cdot 0,57; & & (N_I N_{II}) 4 \cdot 0,56; \\ (M_I M_{II}) 3 \cdot 0,57; & & (N_{III} N_{IV}) 2 \cdot 4 \cdot 0,56; \\ (M_{III} M_{IV}) 2 \cdot 3 \cdot 0,57; & & (N_V N_{VI}) 4 \cdot 4 \cdot 0,6. \end{aligned}$$

От  $\Delta z$  перейдём к рассмотрению абсолютных значений  $z$ , которые можно вычислить при помощи формулы (5).

На рис. 79 эти абсолютные значения представлены как функция  $Z$ . Прежде всего этот рисунок подтверждает уточнённое правило Герца, согласно которому линии уровней, принадлежащих одной и той же оболочке, должны идти параллельно друг другу. Далее, этот рисунок указывает, что в противоположность  $s$ , которая строго постоянна, т. е. не зависит от  $Z$ , величина  $z$  увеличивается с ростом  $Z$  и, кроме того, всегда намного больше, чем  $s$ . Увеличение  $z$  объясняется тем, что в экранирующее число  $z$  делают вклад не только внутренние, но и внешние электроны, а число последних растёт с ростом  $Z$ ; в то же время внешние электроны не оказывают никакого влияния на величину  $s$ . Этот эффект Бор назвал «внешним экранированием». В гл. VII мы его разберём подробнее, там же мы вернёмся к рассмотрению деталей рис. 79. В частности, там мы обсудим бросающуюся в глаза аномальность в ходе кривых в случае редких земель, с которыми связана дстройка  $N$ -оболочки.

Наши правила для регулярных и иррегулярных дублетов, а также правило Мозли справедливы не только для рентгеновских спектров, но и для спектров в видимой области. К этому мы вернёмся в гл. VII.

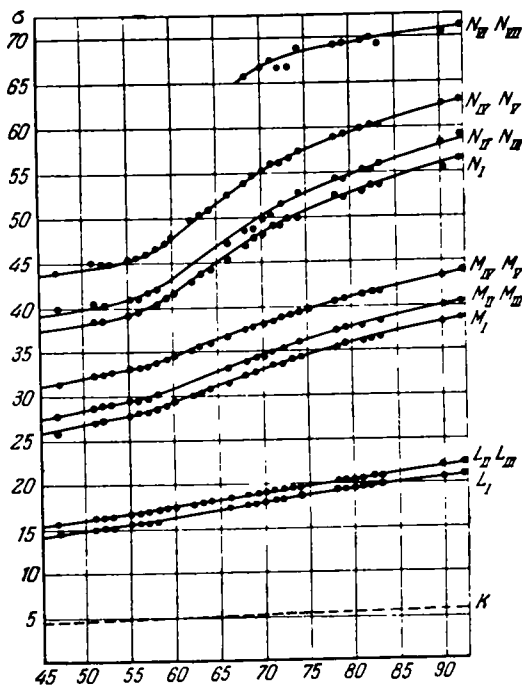


Рис. 79. Экранирующее число  $\sigma$  иррегулярного дублета как функция порядкового номера.

## § 6. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ; СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

В нашей теории тонкой структуры слились вместе три главных направления развития современной теоретической физики: электронная теория, квантовая теория и теория относительности. На это указывает, в частности,

уже само выражение для постоянной тонкой структуры

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}, \quad (1)$$

в которое входит  $e$  — представитель электронной теории,  $h$  — основа основ квантовой теории, а  $c$  происходит из теории относительности.

Спектроскопические значения  $\alpha$  получаются из измерений водородного дублета (или, ещё лучше, из косвенных измерений при помощи наблюдений линий  $\text{He}^+$ , так как прямые измерения не особенно точны; см. стр. 235). Согласно (1) § 3 зависимость между  $\Delta\nu_{\text{H}}$  и  $\alpha$  имеет вид

$$\Delta\nu_{\text{H}} = \frac{R\alpha^2}{2^4}, \quad (2)$$

откуда для  $\alpha^2$ , исходя из приведённого выше значения  $\Delta\nu_{\text{H}}$  [см. (1) § 3], получаем:

$$\alpha^2 = 5,323 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha = 7,296 \cdot 10^{-8}. \quad (3)$$

При этом следует напомнить, что определение (1) можно также представить [см. (136) § 1] в виде

$$\alpha = \frac{p_0}{p_1}, \quad p_0 = \frac{e^2}{c}, \quad p_1 = \frac{h}{2\pi}. \quad (1a)$$

Здесь  $p_0$  — элементарный момент количества движения, который связан с релятивистским кеплеровским движением, в частности с движением перигелия [см. (13a) § 1];  $p_1$  — момент количества движения, отвечающий первому квантовому состоянию. Множитель  $2\pi$ , который в определении (1) казался произвольным, благодаря определению (1a) становится естественным образом узаконенным.

Далее, следует отметить, что Эддингтон<sup>1)</sup> выдвинул предположение, что  $1/\alpha$  должно быть целым числом, которое можно вычислить при помощи матриц Дирака; при этом получается 136 или (при других расчётах) 137. Последнее значение лучше согласуется с (3), а именно:

$$\alpha = \frac{1}{137} = 7,2993 \cdot 10^{-8}.$$

Ясно, что предположение Эддингтона, если оно будет самостоятельно, независимо обосновано, вскроет глубокую взаимную связь между тремя теориями, что мы в начале настоящего параграфа назвали главной тенденцией развития современной физики.

Теперь мы в состоянии полностью указать смысл *спектроскопических единиц*, введённых на стр. 34 и предварительно обсуждённых на стр. 89. Три соотношения ( $m_0$  — масса покоя электрона)

$$R_{\text{H}} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c \left(1 + \frac{m_0}{m_{\text{H}}}\right)}, \quad (4)$$

$$R_{\text{He}} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c \left(1 + \frac{m_0}{m_{\text{He}}}\right)}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \quad (6)$$

<sup>1)</sup> H. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. 122, 358 (1928); 126, 696 (1930). По Эддинг-  
тону число 137 составляется так:  $137 = 16 + \frac{16 \cdot 15}{2} + 1$ .

дают три уравнения для определения трёх неизвестных  $e$ ,  $m_0$  и  $h$ , т. е. трёх важнейших универсальных постоянных. При этом следует заметить, что в эти уравнения, кроме них, входят массы  $m_{\text{H}}$  и  $m_{\text{He}}$ , которые очень точно определяются при помощи отношения масс He и H и электрохимического эквивалентного заряда [см. (1) § 2 гл. I и примечание на стр. 88]. Наше определение трёх неизвестных  $e$ ,  $m_0$ ,  $h$  требует только спектроскопических измерений; таким образом, эти определения базируются на весьма достоверных наблюдениях. Первоначальные определения  $h$  из измерений теплового излучения при высокой температуре и  $e/m_0$  из опытов по отклонению электронов в сильном поле во многом уступают по точности спектроскопическим измерениям. Точно так же достоверное определение на основе наблюдения коротковолновой границы рентгеновских спектров требует, как показал Пер Олин, экстремально высокого вакуума.

Решения уравнений (4), (5) и (6) можно так сгруппировать, что из (5) и (6) получится (электростатическая) величина  $e/m_0$ ; это было уже показано на стр. 89. При использовании хустоновских значений для  $R_{\text{H}}$  и  $R_{\text{He}}$  получается:

$$\frac{e}{m_0} = (1,761 \pm 0,001) \cdot 10^7 c. \quad (7)$$

При помощи этого значения от  $R_{\text{H}}$  и  $R_{\text{He}}$  можно перейти к

$$R_{\infty} = (109\,737,42 \pm 0,06) \text{ см}^{-1}. \quad (8)$$

Выражение для  $R_{\infty}$  имеет вид

$$R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi^2 \left(\frac{e^2}{h}\right)^8}{e \left(\frac{e}{m_0}\right) c}. \quad (9)$$

При нашем переходе к последнему члену в формуле (9) появляется уже встречавшаяся в формуле (6) величина  $e^2/h$ . Исключая её из формулы (9) при помощи формулы (6), получим:

$$R_{\infty} = \frac{\alpha^3 c^2}{4\pi e \frac{e}{m_0}}, \quad (10)$$

$$e = \frac{\alpha^3 c^2}{4\pi R_{\infty} \frac{e}{m_0}}. \quad (11)$$

Чтобы получить величину  $h$ , теперь только остаётся обратиться ещё раз к уравнению (6); тогда получим:

$$h = \frac{2\pi e^2}{\alpha c}. \quad (12)$$

При этом последовательно здесь было бы  $\alpha$  вычислять по формуле (2), исходя из эмпирически найденного значения  $\Delta_{\text{H}}$ . Однако в таком случае точность определения  $e$  и  $h$  будет колебаться в широких пределах. Поэтому в формулу (3) мы будем подставлять то значение  $\alpha$ , которое мы нашли в § 3 при помощи теоретической формулы, используя наилучшие значения  $e$  и  $h$ , найденные из наблюдений. Таким образом, к настоящему времени задачу определения спектроскопических единиц нельзя считать ещё полностью разрешённой. Если для неё имеет важное значение, чтобы универсальные постоянные получались по возможности наиболее точными, мы вынуждены пока что прибегать к неспектроскопическим измерениям.

Спектроскопический метод определения числа Лошмидта  $L$ , а отсюда также и вычисление элементарного кванта  $e$  были нами указаны в гл. IV, § 2. Это — «рентгеноспектроскопический» метод. Однако метод предполагает отсутствие каких-либо изъянов в кристаллической решётке, а также знание плотности кристалла, что существенно для изучения изменения рефлексов. Здесь уже внесена полная ясность, однако этот метод ставит на разрешение также и другие интересные вопросы.

В заключение ещё раз обратимся к началу настоящей главы, в частности к правилу, согласно которому масса электрона (и вообще масса любой частицы) зависит от его скорости. Это правило вытекает из теории относительности и имеет вид

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = m_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \right). \quad (13)$$

Прежние «абсолютные теории», принимавшие наличие абсолютного пространства или эфира и постулировавшие шарообразную форму электрона, в противоположность этому давали в качестве правила изменения массы следующую формулу<sup>1)</sup>:

$$m = \frac{3}{4} m_0 \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{1+\beta^2}{2\beta} \ln \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right) = m_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \beta^2 + \dots \right). \quad (13a)$$

Решение, какая из этих формул правильная, относилось к области опыта, который должен был вообще свидетельствовать за или против теории относительности. Попытка прямой проверки в электрической области (при помощи катодных лучей или потока  $\beta$ -частиц) была предпринята уже Кауфманом (см. гл. I, § 4), однако лишь много лет спустя его последователям впервые удалось достигнуть успеха при помощи уточнённых методов<sup>2)</sup>. Решение здесь было найдено на спектроскопическом пути исследования<sup>3)</sup>.

С правилом зависимости массы от скорости связана форма зависимости кинетической энергии от скорости. Как известно, по теории относительности имеет место соотношение

$$E_{\text{кин}} = (m - m_0) c^2 = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) = \frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left( 1 + \frac{3}{4} \beta^2 + \dots \right). \quad (14)$$

Взамен этого «абсолютная теория» давала

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{4} m_0 c^2 \left( \frac{1}{\beta} \ln \frac{1+\beta}{1-\beta} - 2 \right) = \frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left( 1 + \frac{3}{5} \beta^2 + \dots \right). \quad (14a)$$

Рассмотрим по «абсолютной теории» эллиптическое движение в задаче Кеплера для случая водородоподобного атома и вычислим, пользуясь полученными результатами, тонкую структуру спектральных линий. Прежде всего здесь вне зависимости от изменения массы также справедлив закон сохранения момента количества движения:

$$p = p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} = \text{const},$$

где  $r$  и  $\varphi$  — полярные координаты, отсчитываемые от неподвижного ядра. Тогда составляющая импульса в направлении  $\varphi$  (т. е. в направлении кас-

<sup>1)</sup> Впервые выведено Абрагамом.

<sup>2)</sup> Cl. Schäfer G. Neumann, Ann. d. Phys. 45, 529 (1914); Ch. E. Guye, Ch. Lavanichy, Arch. de Genève 41, 286 (1916).

<sup>3)</sup> Идея решения была впервые высказана автору Ленцем. Её развил Глитшер в своей диссертации [Мюнхен, 1917; см. также Glitscher, Ann. d. Phys. 52, 608 (1917)].

тельной к кругу с радиусом  $r = \text{const}$ ) равна  $m\dot{r}\dot{\varphi} = p/r$ , а полный импульс равен  $m\dot{v}/m\dot{\beta}c$ . Из этих двух величин по теореме Пифагора определяется составляющая импульса в направлении  $r$ :

$$p_r = m\dot{r} = \sqrt{(m\dot{v})^2 - \frac{p^2}{r^2}}.$$

Условия квантования имеют вид:

для азимута  $\varphi$

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p = n_\varphi h, \quad p = \frac{n_\varphi h}{2\pi}; \quad (15)$$

для радиус-вектора  $r$

$$\int p_r dr = \oint \sqrt{(m\dot{v})^2 - \frac{p^2}{r^2}} dr = n_r h; \quad (16)$$

интеграл здесь распространён на всю область значений  $r$ , т. е. от  $r_{\text{мин}}$  до  $r_{\text{макс}}$  и обратно до  $r_{\text{мин}}$ .

Для того чтобы взять интеграл в (16), необходимо знать  $m\dot{v}$  как функцию от  $r$ . Однако  $m$ , а следовательно, и  $m\dot{v} = m\dot{\beta}c$ , согласно (13а), известны только как функции от  $\beta$ . Используем теперь закон сохранения энергии в форме (14а) для кинетической энергии, чтобы таким путём определить  $\beta$  как функцию от  $r$ .

Полагая заряд ядра равным  $Ze$  и, следовательно, потенциальную энергию равной  $-Ze^2/r$ , закон сохранения энергии запишем в виде

$$E_{\text{кин}} = W - E_{\text{пот}} = W + \frac{Ze^2}{r}.$$

Используя здесь формулу (14а), получим:

$$\frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left(1 + \frac{3}{5} \beta^2\right) = W + \frac{Ze^2}{r}.$$

Чтобы отсюда определить  $\beta$  и  $m\dot{v} = m\dot{\beta}c$ , следует использовать метод последовательных приближений, подставляя решение первого приближения в поправочный член второго приближения. Результат запишем в форме, охватывающей как «абсолютную теорию», так и теорию относительности [т. е. с учётом (13) и (13а)], а именно результат имеет вид

$$(m\dot{v})^2 = 2m_0 \left(W + \frac{Ze^2}{r}\right) \left[1 + \frac{\gamma}{m_0 c^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r}\right)\right], \quad (17)$$

где в случае «абсолютной теории»  $\gamma = 2/5$ , а в случае теории относительности  $\gamma = 1/2$ . При подстановке (17) в условия квантования (16) подинтегральное выражение в (16) превращается в простую функцию от  $r$ . Интегрирование можно выполнить, следуя процедуре, описанной в дополнении 4, п. а); окончательный результат имеет вид

$$1 + 2\gamma \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{2\gamma (\alpha Z)^2}{[n_r + \sqrt{n_\varphi^2 - 2\gamma (\alpha Z)^2}]^2} \right\}^{-1/2}. \quad (18)$$

Наша обобщённая формула (18) отличается от формулы (26) § 1 только тем, что теперь справа вместо  $\alpha^2$  стоит  $2\gamma\alpha^2$ , а слева вместо  $W$  стоит  $2\gamma W$ . В связи с этим разложение в степенной ряд, приведённое в начале § 2 настоящей главы, можно сразу же применить к формуле (15). Например,

в выражении (6) § 2 для термов потребуется только вместо  $\alpha^2$  подставить  $2\gamma\alpha^2$ . Таким образом, *относительные величины в тонкой структуре* (например, 1 : 3 для триплета водородоподобных атомов) в «абсолютной теории» получаются такими же, как и в теории относительности; изменяются лишь абсолютные значения тонкой структуры, уменьшаясь в «абсолютной теории» на множитель

$$2\gamma = \frac{4}{5}$$

по сравнению с соответствующими значениями в теории относительности.

Это в особенности проявляется в водородном дублете, величина которого по «абсолютной теории» должна была бы быть равной

$$\Delta\nu_{\text{H}} = \frac{4}{5} \frac{R\alpha^2}{2^4} = \frac{4}{5} 0,36 = 0,29 \text{ см}^{-1}. \quad (19)$$

Эта величина не согласуется с результатами измерения водородного дублета Пашеном или Хустоном при помощи наблюдений He<sup>+</sup>-линий. То же самое можно сказать о водородном дублете в рентгеновской области, о L-дублете и т. д. Подытоживая, можно сделать вывод, что «абсолютная теория» потерпела крушение на спектроскопических фактах.

---



## ГЛАВА VI

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

#### § 1. ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ БОРА В СЛУЧАЕ АТОМА ВОДОРОДА

В то время как квантовая теория света имеет дело прежде всего с частотами, классическая оптика даёт нам дальнейшие заключения и о форме колебаний. Она различает переходы поляризованные и неполяризованные, поляризацию линейную и круговую, определяет относительные интенсивности колебательных компонент, исходя из уравнения движения излучающих частиц. Как можно использовать эти результаты в квантовой теории света? Последнее слово здесь принадлежит волновой механике. Поскольку в ней квантовые состояния описываются как волновые состояния, она позволяет получать количественное математическое выражение для интенсивности света. Мы удовлетворимся здесь качественными результатами и аппроксимацией, которую можно получить для интенсивности с помощью принципа соответствия. Следует отметить, что результаты, которые мы здесь получим для *поляризации и правил отбора* с помощью принципа соответствия, остаются в силе и в волновой механике.

Первые указания относительно формулировки принципа соответствия *между классической и квантовой теориями* даёт водородный спектр. Частота, определяемая в квантовой теории переходом из  $m$ -го в  $n$ -состояние, даётся формулой

$$\nu_{mn} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (1)$$

Эта частота отличается от частоты  $\nu_{mk}$ , даваемой классической теорией. По классическим представлениям колебание есть результат равномерного движения по орбите; частота равна  $1/\tau$ , где  $\tau$  — период обращения. Кроме этого колебания по эллиптической орбите имеются и обертоны колебаний. Согласно формуле (4а) § 4 гл. II или более общей формуле (17) § 6 гл. II для основного колебания имеем:

$$\nu_{mk} = \frac{1}{\tau} = \frac{2R}{n^3} \quad \text{или} \quad \frac{2R}{m^3} \quad (2)$$

в зависимости от того, рассматриваем ли мы начальную орбиту  $m$  или же конечную  $n$ .

Формулу (1) можно переписать в виде

$$\nu_{mn} = R \frac{(m-n)(m+n)}{n^2 m^2}. \quad (3)$$

Если  $\Delta n = m - n = 1$  и  $n \gg 1$ , то асимптотически будем иметь:

$$\nu_{mn} = \frac{2R}{n^3} = \frac{2R}{m^3} = \nu_{mk}. \quad (3a)$$

Квантовая частота совпадает с классической для двух соседних орбит с очень большими квантовыми числами.

Если же  $\Delta n > 1$ , но опять  $n \gg \Delta n$ , то из (3) следует

$$\nu_{кв} = \frac{2R}{n^3} \Delta n = \frac{2R}{m^3} \Delta n = \nu_{кл} \Delta n. \quad (36)$$

Высшие квантовые переходы соответствуют обертонам классических колебаний.

Дадим этому соотношению ещё более чёткую форму. Вводя  $J = nh$ -фазовый интеграл для главного квантового числа  $n$ , сразу получаем  $h = \Delta J / \Delta n$ . Тогда квантовомеханическое выражение для частоты  $h\nu = \Delta W$  можно переписать в виде

$$\nu_{кв} = \frac{\Delta W}{\Delta J} \Delta n. \quad (4)$$

С другой стороны,  $W = -R\hbar/n^2$ , так что, согласно (2), основная частота обращения по орбите равна

$$\nu_{кл} = \frac{1}{h} \frac{dW}{dn} = \frac{dW}{dJ};$$

вместе с более высокими обертонами и это даёт «спектр» обращающегося электрона, классическое вычисление которого производится по формуле

$$\nu_{кв} = \frac{dW}{dJ} \Delta n. \quad (5)$$

Следовательно, различие между квантовой и классической частотой заключается просто в различии между *величиной конечной разности* и *величиной дифференциала*. Такое различие, вообще, появляется при переходе от атомистических теорий к теориям континуума.

Теперь мы также знаем, что при достаточно большом  $n$  (лучше сказать, при  $n \gg \Delta n$ ) классическая и квантовомеханическая частоты асимптотически совпадают. Представляя графически  $W$  как функцию  $n$ , получим, что хорда и касательная (конечная разность и дифференциал) всё более и более будут сближаться по мере возрастания  $n$ .

При достаточно большом квантовом числе  $n$  имеет место *совпадение* между результатами классической и квантовой теорий, а при средних  $n$  имеется *соответствие* между этими теориями. Основное колебание классической теории соответствует квантовому переходу  $\Delta n = 1$ , каждое более высокое колебание соответствует по (4) и (5) другим квантовым переходам, в которых  $\Delta n$  равен порядку более высокого колебания.

Мы представили это на рис. 80. Верхняя часть рисунка представляет серию Бальмера (как и на рис. 19). Частота  $\nu = 0$  указана слева пунктиром; граница серии  $\nu = R/2^2$  указана справа. Нижняя часть рисунка сопоставляет этому классический спектр для конечной орбиты с  $n = 2$ . Основное колебание последнего спектра совпадает, согласно (2), с границей серии и обозначено символом  $\alpha$ , так как ему отвечает линия  $H_\alpha$ . Первый обертон, соответствующий линии  $H_\beta$ , лежит от нулевой линии на вдвое большем расстоянии, второй обертон — на тройном расстоянии и т. д. Таким образом, соответствие следует истолковывать кинематически в том смысле, что классический спектр следует сдвинуть влево, причём необычайно тонкие подробности обертонов у границы серии, т. е. у основного колебания  $H_\alpha$ , теряются. То, что в рассмотренном случае не получилось совпадения для серий более высоких порядков, связано с тем, что условие  $n \gg \Delta n$  не выполняется, так как здесь  $n$  самое большее равно 2, а для других линий серии  $\Delta n \gg 2$ .

Хотя реально существует формальное соответствие (совпадение), всё же имеется существенное различие в толковании результатов. С классической точки зрения при обращении по орбите *одновременно* (совместно) осуществляются все колебания. Общий спектр колебаний обусловлен «объединённым» переходом. С точки зрения квантовой теории, каждой линии спектра соответствует свой отдельный переход, причём отдельные квантовые скачки *различны между собой и независимы*. Опыты по возбуждению спектральных линий (см. в особенности гл. VII, § 3) с полной достоверностью подтверждают точку зрения квантовой теории.

Соответствие частот в обеих теориях не является случайным, а даёт глубокое обоснование роли классической теории излучения в качестве аппроксимации на случай континуума дискретной реальности. Действительно ли

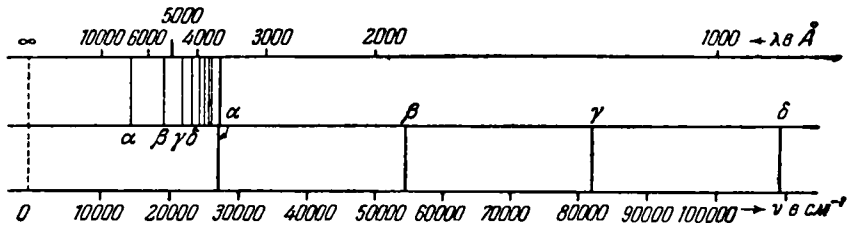


Рис. 80. Сравнение квантотеоретического спектра Н (сверху, бальмеровская серия, обозначенная при помощи букв  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ ) и классического спектра Н (снизу), соответствующих конечной орбите бальмеровской серии с  $n=2$  (основное колебание обозначено символом  $\alpha$ , обертоны — символами  $\beta, \gamma, \delta, \dots$ ). Не имеется какого-либо соответствия потому, что не выполняется неравенство  $\Delta n \ll n$ .

это соответствие только для частоты или же оно имеет место также и для других колебательных характеристик, таких, как поляризация, амплитуда? Для больших квантовых чисел последнее вне всякого сомнения. Бор потребовал даже принять приближённо пригодность понятия амплитуды для средних и малых квантовых чисел<sup>1)</sup>. Такое непосредственное распространение обусловлено плодотворностью его принципа соответствия. Мы сформулируем это расширение соответствия следующим образом.

*Когда мы распространяем спектр из классической области в квантовую, мы приписываем каждой её линии классическим путём вычисленную интенсивность и возможную поляризацию. Принцип соответствия утверждает, что в случае достаточно больших квантовых чисел действительные спектральные линии будут иметь в точности такие амплитуду и поляризацию, а для средних квантовых чисел это будет приближённо верно.*

При этом следует заметить, что вопрос об интенсивности в действительности является *статистической проблемой*. Квантовая теория рассматривает отдельные изолированные переходы и, следовательно, подходит с другой меркой, непригодной для статистики. Однако необходимую множественность явлений можно получить, если поставить вопрос об общей интенсивности всех переходов. В противоположность этому классическая теория излучения механически делает безоговорочный вывод из заданной орбиты об отвечающих последней колебательных характеристиках, включая и амплитуду. Однако принцип соответствия утверждает, что *неизвестная статистика квантовых*

<sup>1)</sup> См. Н. А. Крамерс, Dissertation, Kopenhagen, 1919.

*отдельных переходов вытекает непосредственно из классических вычислений; когда вычисляют относительные амплитуды классического спектра, получают правильную частоту соответствующего квантового перехода.*

Всё же этот способ не является совершенно определённым и считается поэтому приближённым. Следует ли при вычислении классической амплитуды вычислять амплитуду начальной орбиты или конечной, или же какой-либо из промежуточных орбит? Легко убедиться, что при асимптотическом условии  $\Delta l \ll n$  вычисленные амплитуды для начальной, конечной или какой-либо из промежуточных орбит не будут заметно различаться. При сравнимых же значениях  $\Delta l$  и  $n$  остаётся полный произвол. Впервые этот произвол смогла устранить волновая механика, а именно тем способом, что в ней при определении интенсивности в вычислительные формулы входят как величины, относящиеся к начальному состоянию, так и величины, относящиеся к конечному состоянию, причём они входят симметричным образом.

Другая трудность связана с особым свойством спектра водорода. Кеплеровская задача без учёта теории относительности имеет вырожденное решение. Спектр водорода квантуется при помощи главного квантового числа; при этом, хотя энергия (большая ось) и определяется, однако форма орбиты (эксцентриситет) остаётся неопределённой. Рассмотрим, например, конечную орбиту бальмеровской серии ( $n = 2$ ). Если не принимать во внимание тонкую структуру, то нет возможности сделать выбор между круговой и эллиптической орбитами (рис. 27). Но тогда у испускаемого спектра невозможно определить его относительные амплитуды. В самом деле, круговая орбита задаётся уравнениями

$$x = a \cos 2\pi\nu t, \quad y = a \sin 2\pi\nu t, \quad (6)$$

где под  $\nu = 1/\tau$  понимается классическая частота обращения. В этом случае классический спектр состоит только из основного колебания  $\nu$ ; амплитуды высших гармоник  $2\nu, 3\nu, \dots$  и т. д. равны нулю. Поляризация при наблюдении в направлении оси  $z$  будет круговой.

Иное получается в случае эллиптической орбиты. Считая её главные координаты по взаимно перпендикулярным направлениям функциями времени, получим их выражения в виде бесконечных рядов Фурье:

$$\left. \begin{aligned} x &= a \cos 2\pi\nu t + a' \cos 4\pi\nu t + a'' \cos 6\pi\nu t + \dots, \\ y &= b \sin 2\pi\nu t + b' \sin 4\pi\nu t + b'' \sin 6\pi\nu t + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

причём частная форма такого представления<sup>1)</sup> даёт, с одной стороны, периодичность орбиты, а с другой стороны, чётной и соответственно нечётной зависимостью от времени координат  $x$  и  $y$ . В обоих уравнениях (7) имеются высшие члены; это непосредственно указывает, что движение по эллипсу не является равномерным. Следовательно, здесь одновременно проявляются более высокие обертоны. Их относительные амплитуды (по отношению к амплитуде основного колебания) даются соотношениями

$$\sqrt{a^2 + b^2} : 4\sqrt{a'^2 + b'^2} : 9\sqrt{a''^2 + b''^2} : \dots$$

(множители 4, 9 и т. д. появляются у обертонов потому, что излучение характеризуется не самими координатами, а вторыми производными по ним,

<sup>1)</sup> Коэффициентами этого выражения являются функции Бесселя от аргументов, кратных эксцентриситету. Отсутствие в формуле (6) обертонов аналитически обусловлено тем, что бесселевы функции от различающихся аргументов и одинаковых индексов отличны друг от друга. Уже само имя Бесселя указывает, что теория этих функций непосредственно разработана в связи с задачами Кеплера.

т. е. ускорениями). Таким образом, при классическом расчёте спектра распределение интенсивности для случаев кругового и эллиптического движений получается разным: Мы можем лишь сказать, что наблюдаемая интенсивность, обусловленная излучением очень большого числа атомов, состоит из наложенных интенсивностей отдельных излучений, возникающих путём какого-либо из двух переходов (круговая или эллиптическая орбита). Однако с каким весом происходит наложение этих отдельных составляющих, опять впервые смогла рассчитать только волновая механика.

Второй трудностью для применения принципа соответствия является частный случай, когда обращаются в нуль коэффициенты Фурье как начальной, так и конечной орбит. В этом случае мы заключаем без всякого сомнения, что излучения нет (интенсивность равна нулю). Принцип соответствия специализирует и заостряет это частное заключение, вводя *правила отбора*: запрещено появление таких спектральных линий, которые отвечали бы парциальным колебаниям, соответствующим коэффициентам Фурье, отсутствующим в соответствующем разложении в ряды.

Простейший пример нам снова предоставляет спектр водорода. Может ли здесь происходить переход с круговой орбиты на круговую орбиту? В случае круговой орбиты, согласно формуле (6), отсутствуют обертоны. Когда это обстоятельство соответствует квантовым переходам  $\Delta l > 1$ , то, следовательно, мы должны заключить, что переходы с круговой на круговую орбиту здесь никогда не могут осуществляться. Полагая конечную орбиту круговой, мы по необходимости должны сделать вывод, что начальная орбита  $H_\beta$  ( $4 \rightarrow 2$ ) или  $H_\gamma$  ( $5 \rightarrow 2$ ) является эллиптической. Только в случае  $H_\alpha$  ( $3 \rightarrow 2$ ,  $\Delta l = 1$ ) может происходить переход с круговой орбиты на круговую же. Отсюда можно видеть, что правилами отбора ограничивается указанное на стр. 106 число различных способов осуществления бальмеровских линий, так что рис. 22, на котором приведены чисто круговые орбиты, является слишком уж схематичным.

Чтобы дать более строгую формулировку правилам отбора, рассмотрим невырожденный атом водорода (гл. V) или схематизированный водородоподобный атом (гл. VII). В обоих случаях азимутальный угол  $\varphi$  обращаемого электрона или соответственно внешнего «электрона серии» играет роль циклической переменной, поскольку  $\varphi$  не входит в выражение для энергии, а соответствующая ему составляющая импульса является постоянной  $p_\varphi = p$ . Явное различие с вырожденным эллипсом Кеплера заключается в том, что изменение  $\varphi$  не является чисто периодическим, а имеется «секулярное» движение, вращение перигелия. Для пояснения рассмотрим рис. 67. Напишем

$$\varphi = \omega t + \Phi(n, t)$$

и будем под  $\omega$  понимать угловую скорость секулярного движения. При вычитании из  $\varphi$  первого члена остаток  $\Phi$  получается чисто периодическим, зависящим, как и в случае вырожденной проблемы, только от главного квантового числа  $n$ . В выражении для координаты  $r$  не проявляется секулярное движение, т. е. не содержится секулярный член. Поэтому пишем

$$r = R(n, t)$$

и образуем (см. дополнение 7)<sup>4</sup>

$$x + iy = r e^{i\varphi} = e^{i\omega t} F(n, t). \quad (8)$$

Функция  $F$ , образованная из  $R$  и  $\Phi$ , имеет те же свойства, что и последние, т. е. периодична и зависит только от  $n$ . Функцию  $F$  можно разложить в ряд Фурье по переменной  $2\pi \nu t$ , что мы уже явно выписывали

в формуле (7). Положив  $\omega = 2\pi\nu_0$ , так что  $\nu_0$  означает частоту обращения при секулярном движении, из (8) получим (суммирование по отрицательным значениям  $s$  введено для упрощения):

$$x + iy = e^{2\pi i\nu_0 t} \sum_{s=-\infty}^{+\infty} C_s e^{2\pi i s \nu_0 t}. \quad (9)$$

Здесь бросается в глаза различие между обоими экспонентами: у  $\nu_0$  отсутствует целочисленный множитель, который у  $\nu$  обозначен через  $s$ ; это означает, что связанный с  $\nu_0$  множитель (скажем,  $s_0$ ) имеет значение 1, а так как в формуле (9) можно обратить знак перед  $i$ , последнее означает, что  $s_0 = \pm 1$ . Далее,  $s$  означает порядок обертона и, согласно принципу соответствия, величину квантового скачка ( $\Delta n = s$ ). Если встречаются все  $s$ , то соответственно разрешены и все  $\Delta n$ . С другой стороны, азимутальному углу  $\varphi$  принадлежит азимутальное квантовое число  $n_\varphi$ , причём целому числу  $s_0$  соответствует скачок  $\Delta n_\varphi$ . Из  $s_0 = \pm 1$  непосредственно заключаем, что

$$\Delta n_\varphi = \pm 1. \quad (10)$$

Вместо  $n_\varphi$  используем в дальнейшем квантовое число волновой механики  $l = n_\varphi - 1$  (ср. стр. 107; релятивистское различие между  $l$  и  $n_\varphi$  или соответственно  $n_\varphi - 1$ , которое показано на рис. 75, здесь мы можем не принимать во внимание). Таким образом, вместо (10) можно также написать:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (10a)$$

*Азимутальное квантовое число может изменяться только на единицу. Запрещены переходы с  $|\Delta l| > 1$ , а также с  $\Delta l = 0$ ; интенсивность этих переходов равна нулю.*

До сих пор мы считали орбиты плоскими, что безусловно имеет место для эллипса Кеплера и упрощённых водородоподобных атомов, если только у последних силу, действующую со стороны атомного остова на серийный электрон, схематически считать *центральной силой* и не принимать во внимание электронных спины. Однако если атом находится во внешнем поле, орбиту следует рассматривать как пространственную. К  $x$ - и  $y$ -составляющим прибавляется  $z$ -составляющая. Пусть внешнее поле направлено вдоль оси  $z$ . В противоположность азимутальному углу  $\varphi$  в плоской орбите теперь циклический характер будет иметь экваториальный азимут  $\psi$ , т. е. угол, лежащий в плоскости  $xy$  («экваториальная плоскость»). Его секулярное движение не затрагивает  $z$ -составляющую. Последнюю в противоположность выражению (9) можно представить в форме

$$z = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} D_s e^{2\pi i s \nu_0 t}, \quad (11)$$

в то же время для  $x$ - и  $y$ -составляющих сохраняется форма выражения (9) [см. дополнение 7, п. е)].

Отсутствие в выражении (11) экспоненты с  $\nu_0 t$  можно истолковать как то обстоятельство, что здесь  $s_0 = 0$ . Обозначим соответствующее циклической координате  $\psi$  экваториальное квантовое число через  $m$ ; непосредственно из (11) заключаем, что относительно  $z$ -составляющей разрешён переход

$$\Delta m = 0, \quad (12)$$

в то время как формула (9) снова указывает, что для  $x \pm l y$ -составляющих *переходы*

$$\Delta m = \pm 1 \quad (12a)$$

*имеют отличную от нуля интенсивность.*

Включение внешнего поля переводит в несколько видоизменённой форме правила отбора для азимутального квантового числа  $l$  в правила отбора для экваториального квантового числа  $m$ . При этом азимутальное квантовое число освобождается от ограничений для своего изменения; в общем случае плоская орбита деформируется внешним полем в пространственную и переходы, бывшие первоначально запрещёнными, т. е. переходы с

$$\Delta l = 0 \text{ и } |\Delta l| > 1, \quad (13)$$

происходят с заметной интенсивностью.

На появление новых спектральных линий в разрядной трубке с большой плотностью анодного тока (ср. гл. VII, § 2) указал Кунде; это полностью соответствует указанным здесь следствиям.

Представления (9) и (11) дают нам возможность сделать заключение не только об интенсивности, но и о поляризации света, о которой можно получить сведения из классической теории, если только рассматриваемый электрон находится на интересующей нас орбите. Здесь также классические результаты о поляризации можно по принципу соответствия перенести на квантовую теорию излучения.

Вообще говоря, поляризацию можно наблюдать только в присутствии внешнего поля. При отсутствии поля орбиты произвольно располагаются в пространстве и их поляризация неконтролируема. Во внешнем же поле поляризационные свойства всего измеримы.

При поле, направленном по оси  $z$ , из (9) можно сделать следующее заключение: *квантовый переход  $\Delta m = \pm 1$  соответствует круговой поляризации в плоскости, перпендикулярной к силовым линиям; квантовый переход  $\Delta m = 0$  соответствует линейной поляризации параллельно силовым линиям.*

Подробнее поляризационные соотношения мы приведём при изложении в этой главе эффекта Штарка и эффекта Зеемана.

Следует сравнить также приведённое в дополнении 8 исследование (начатое Рубиновичем) объединения квантовой теории и электродинамики.

## § 2. ОРБИТЫ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОНА ПРИ ЭФФЕКТЕ ШТАРКА

Влияние электрического поля на эмиссионную бальмеровскую линию было открыто Штарком<sup>1)</sup> в 1913 г., а в следующем году было образцово экспериментально исследовано, вплоть до изучения тонкой структуры<sup>2)</sup> и поляризации, причём не только в случае водорода, но и для ряда других элементов (He, Li и т. д.). По счастливому совпадению в том же 1913 г. возникла боровская теория спектров, которая к следующему году была уже настолько удовлетворительно разработана, что ей стало по плечу решение задачи об электрическом расщеплении водородных линий. Решение этой задачи было выполнено одновременно, притом, в основном, одинаковым способом, Шварцшильдом<sup>3)</sup> и Эпштейном<sup>4)</sup> в 1916 г. В то время как

1) J. Stark, Berliner Sitzungsber., November, 1913; Ann. d. Phys. 43, 965, 983 (1914).  
Обстоятельное изложение см. J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, Leipzig, 1914.

2) J. Stark, Göttingen Nachr., November, 1914.

3) K. Schwarzschild, Berliner Sitzungsber., April, 1916.

4) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50, 489 (1916).

классическая теория оказалась полностью не состоятельной для решения, квантовая теория предсказала отдельные детали тонкой структуры, наблюдаемой Штарком, в таком согласии с опытом, что в дальнейшем не могло быть и тени сомнения в правильности её истолкования.

Мы здесь только кратко укажем на экспериментальные трудности этой задачи. Речь идёт о том, что для осуществления этого эффекта необходимо поле порядка  $100\,000$  в/см. В обычных гейсслеровых трубках, в которых прежде наблюдали водородные линии, такие поля неосуществимы. Гейсслерова трубка — относительно хороший проводник; электрическое поле приведёт в ней к замыканию. В связи с этим Штарк использовал расщепление свечения каналových лучей непосредственно за просверленным катодом. Располагая вблизи катода параллельно ему противоположно заряженный электрод, можно в пространстве между этими электродами создать однородное поле измеримой величины в пределах долей миллиметра. Малое расстояние между электродами, между которыми приложено это дополнительное поле, обеспечивает достижение необходимой величины градиента напряжения, но и препятствует (благодаря своеобразному правилу образования тёмных областей в разрядной трубке) установлению самостоятельного разряда между электродами. Разность потенциалов (градиент поля) достаточно велика, чтобы ионы каналových лучей, пролетающие обычным путём через просверленный катод, испытывали сильное воздействие, такое, чтобы заметно искажались и полностью заполненные орбиты.

В противоположность Штарку Ло-Сурдо<sup>1)</sup> для выяснения влияния поля на световые переходы использовал не дополнительное поле, а непосредственно само поле разрядной трубки в несветящейся области около катода. Его метод, не допускающий количественного измерения приложенного поля и придания последнему однородности, для целей качественного исследования имеет большие преимущества. Во многих новых работах (главным образом японских авторов) поэтому используется метод Ло-Сурдо. В то же время Рауш фон Траубенберг<sup>2)</sup> в своих необычайно тщательных и точных исследованиях водородных линий снова прибег к штарковской установке.

Экспериментальные результаты Штарка, а также Ло-Сурдо в основном заключаются в следующем.

1. Каждая бальмеровская линия *расщепляется* на несколько компонент.
2. Число компонент *растёт с ростом номера серии* линий.
3. Компоненты *поляризованы линейно при поперечном наблюдении* (эффект Кера), причём поляризация частично параллельна полю ( $\pi$ -компоненты), а частично перпендикулярна к нему ( $\sigma$ -компоненты).

Прежде всего следует однозначно определить, что следует подразумевать в обычном понимании под этими обозначениями. При  $\pi$ -компоненте *направление колебания электрического вектора* в световом луче должно быть *параллельным* направлению наблюдения вдоль силовой линии внешнего поля; при  $\sigma$ -компоненте электрический вектор будет *перпендикулярен* к этим силовым линиям. Таким образом, не существует такого положения плоскости поляризации, при котором с помощью николя можно было бы отличить  $\pi$  и  $\sigma$ . Поскольку известно, что плоскость поляризации перпендикулярна к направлению колебаний электрического вектора (или, что то же самое, направлению колебаний магнитного вектора лежит в указанной плоскости), для

<sup>1)</sup> Lo Surdo, Accad. del Lincei 23, 83, 117, 143, 252, 236 (1914).

<sup>2)</sup> См., например, Rausch von Traubenberg, Bericht. Phys. Zs. 30, 750 (1929). Случай неводородных атомов см. Ladenburg, Bericht. Phys. Zs. 30, 369 (1929).



истинного суждения о положении правильнее было бы обозначения  $\pi$  и  $\sigma$  поменять местами. Введённое здесь употребление слов «параллельно» и «перпендикулярно» возникло из представлений классической волновой теории. Представив себе на месте излучающего атома колеблющийся электрон, для классически вычисленной испускаемой волны получим направление колебания электрического вектора, которое определялось бы одинаковым образом с рассматриваемым направлением излучения, обусловленным эффективной составляющей ускорения электрона ( $\dot{v}_n$  на рис. 7). Тогда определённые в указанном выше смысле компоненты  $\pi$  и  $\sigma$  возникали бы (по классическим представлениям) из-за колебания заданного электрона параллельно и соответственно перпендикулярно к силовым линиям внешнего поля.

4. При продольном наблюдении (эффект Ланге)  $\pi$ -компоненты не появляются, а  $\sigma$ -компоненты оказываются неполяризованными.

5. Более сильные  $\pi$ -компоненты в общем случае лежат снаружи, а более сильные  $\sigma$ -компоненты — внутри.

6. Расщепление и поляризация у водорода по обе стороны от первоначальной линии являются симметричными; у других атомов часто встречается несимметричное распределение.

7. Измеренное в шкале частот расстояние компонент от середины у водорода точно кратно наименьшему возможному расстоянию между линиями, причём последнее одно и то же для различных линий водорода.

8. Расщепление (в частности, указанное наименьшее расстояние) при не очень сильных полях растёт пропорционально полю. При более сильных полях эта зависимость превращается из линейной в квадратичную (эффект Штарка второго порядка); при дальнейшем увеличении поля наблюдаем такой же эффект третьего порядка.

Общие теоретические предпосылки для объяснения эффекта Штарка мы уже дали в гл. II, § 7. Мы говорили там о различных возможностях осуществления той или другой бальмеровской линии за счёт круговых или эллиптических орбит одинаковой квантовой суммы. Правда, эти различные возможности осуществления при отсутствии поля приводили к одной и той же линии (если не принимать во внимание релятивистской тонкой структуры). Однако при наличии поля линии уже не совпадут.

Таким образом, эффект Штарка означает искусственное расщепление за счёт воздействия внешнего электрического поля первоначально совпадающих начального и конечного состояний бальмеровской серии. При этом здесь приходят к трём квантовым числам. Отсюда легко понять, что действие электрического поля на орбиты водородного электрона сводится не только к влиянию на форму и на величину орбиты (два квантовых числа), но и к появлению зависимости пространственной орбиты от поля (третье квантовое число). В электрическом поле эти орбиты не будут уже в точности круговыми или эллиптическими; выражаясь более обще, состояния, возмущённые электрическим полем, отличаются от невозмущённых состояний атома водорода. Нашей задачей будет предугадать из совокупности механически возможных орбит квантов механически допустимые орбиты, выделяемые при помощи подходящим образом отобранных квантовых чисел, а также представить энергию орбиты как функцию этих квантовых чисел.

Каждой такой тройке квантовых чисел для начальной и конечной орбит отвечают в общем случае разные компоненты штарковской тонкой структуры. Из предыдущего непосредственно можно объяснить увеличение числа компонент в ряду линий  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ , ... Когда сумма квантовых чисел начальной орбиты ступенчато возрастёт, увеличится также и число квантовых троек, на которые можно разложить указанную сумму; с ростом же

этого числа растёт также и число компонент соответствующего разложения при эффекте Штарка.

Обсудим механическую задачу: как движется электрон под влиянием неподвижного ядра с зарядом  $Ze$  (для атома водорода  $Z=1$ ) и одновременного действия однородного внешнего электрического поля с напряжённостью  $F$ . Эту задачу можно сформулировать в несколько более общем виде: как движется материальная точка под влиянием двух произвольных и произвольно расположенных неподвижных ньютоновского и кулоновского центров притяжения. Подходящими координатами для рассмотрения этой обобщённой задачи являются (по Якоби) параметры совокупности конфокальных эллипсов и гипербол, для которых два указанных центра являются фокусами, и угол, отсчитываемый от линии, соединяющей фокусы. Пусть один центр находится в бесконечности, причём соответственно увеличена его сила

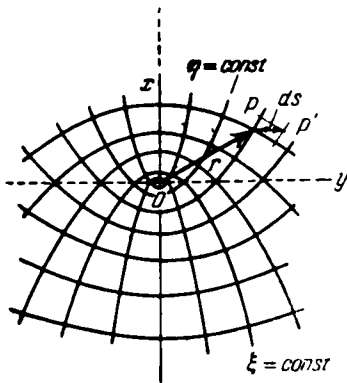


Рис. 81. Введение параболических координат  $\xi, \eta$  вместо декартовых координат  $x, y$  на плоскости. Координатные линии удовлетворяют формуле (1) с  $\xi = \text{const}$  и  $\eta = \text{const}$ .

притяжения. Тогда задача переходит в нашу специализированную задачу; при этом система конфокальных эллипсов и гипербол переходит в две совокупности конфокальных парабол, у которых второй неподвижный центр (ядро) находится в фокусе, а проходящие через него поля имеют общую ось. Параметры обеих этих систем парабол обозначим через  $\xi$  и  $\eta$ . Введём угол  $\psi$ , отсчитываемый от направляющей оси.

На рис. 81 в точке  $O$  находится ядро, ось  $x$  указывает направление силовых линий. Параболы  $\xi = \text{const}$  и соответственно  $\eta = \text{const}$  даются уравнениями

$$\frac{y^2}{\xi} + 2x = \xi, \quad \frac{y^2}{\eta} - 2x = \eta. \quad (1)$$

В каждой точке  $P(x, y)$  плоскости из уравнений (1) вычисляются значения  $\xi$  и  $\eta$  обеих парабол, которые пересекаются в точке  $P$ . Эти два параметра могут быть использованы взамен  $x$  и  $y$  для характеристики положения точки  $P$ , так что они могут служить для определения положения электрона где-либо внутри плоскости («меридиональной плоскости»).

По отношению к направляющей оси  $x$  парабола  $\xi = \text{const}$  имеет отрицательное направление, а парабола  $\eta = \text{const}$  — положительное.

Простейший способ введения параболических координат следующий. В меридиональной плоскости в дополнение к комплексной координате  $x + iy$  вводится вторая комплексная координата  $X + iY$  при помощи соотношения

$$x + iy = \frac{1}{2}(X + iY)^2. \quad (2)$$

Из равенства действительных и мнимых частей отсюда получается:

$$x = \frac{1}{2}(X^2 - Y^2), \quad y = XY. \quad (3)$$

Исключая из этих двух уравнений  $Y$  и соответственно  $X$ , получаем:

$$\frac{y^2}{X^2} + 2x = X^2, \quad \frac{y^2}{Y^2} - 2x = Y^2. \quad (4)$$

Эти уравнения тождественны с уравнениями (1), если положить

$$\xi = X^2, \quad \eta = Y^2. \quad (5)$$

Из (2) образуем линейный элемент на плоскости, т. е. расстояние между двумя соседними точками  $P$  и  $P'$ . Простейшим путём здесь будет опять использование мнимых величин. Дифференцируя (2), получаем:

$$dx + idy = (X + iY)(dX + i dY);$$

переходя к абсолютным значениям, будем иметь:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 = (X^2 + Y^2)(dX^2 + dY^2). \quad (6)$$

Однако из (5) следует

$$dX^2 = \frac{d\xi^2}{4\xi}, \quad dY^2 = \frac{d\eta^2}{4\eta};$$

поэтому

$$ds^2 = \frac{1}{4} (\xi + \eta) \left( \frac{d\xi^2}{\xi} + \frac{d\eta^2}{\eta} \right). \quad (7)$$

С другой стороны, переходя в (2) к абсолютным величинам, получим выражение для конечного расстояния  $r$  точки  $P$  плоскости от начала  $O$ :

$$r^2 = x^2 + y^2 = \frac{1}{4} (X^2 + Y^2)^2 = \frac{1}{4} (\xi + \eta)^2. \quad (8)$$

На рис. 81 показаны длины  $OP = r$  и  $PP' = ds$ .

Предположим теперь, что рассматриваемая плоскость вращается вокруг оси  $x$ , и введём угол  $\psi$ . Введённая раньше координата  $y$  становится тогда расстоянием  $\rho$  от оси поворота; вводимые теперь пространственные прямоугольные координаты  $x, y, z$  следующим образом выражаются через прежние плоские координаты (которые теперь мы будем обозначать через  $x'$  и  $y'$ ) и угол  $\psi$ :

$$x = x', \quad y = y' \cos \psi, \quad z = y' \sin \psi.$$

Тогда линейный элемент в пространстве имеет вид

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = dx'^2 + dy'^2 + y'^2 d\psi^2. \quad (9)$$

Подставим вместо  $dx'^2 + dy'^2$  выражение (7) и выразим  $y'$  через  $\xi$  и  $\eta$  при помощи (3) и (5); тогда выражение (9) преобразуется к виду

$$ds^2 = \frac{1}{4} (\xi + \eta) \left( \frac{d\xi^2}{\xi} + \frac{d\eta^2}{\eta} \right) + \xi\eta d\psi^2. \quad (10)$$

Из (10) можно получить выражение для кинетической энергии в параболических координатах ( $\mu$  — масса электрона):

$$E_{\text{кин}} = \frac{\mu}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{\mu}{2} \left\{ \frac{1}{4} (\xi + \eta) \left( \frac{\dot{\xi}^2}{\xi} + \frac{\dot{\eta}^2}{\eta} \right) + \xi\eta \dot{\psi}^2 \right\}. \quad (11)$$

Для потенциальной энергии имеем ( $Ze$  — заряд ядра,  $F$  — напряжённость поля,  $-eF$  — сила действия поля на электрон):

$$E_{\text{пот}} = -\frac{Ze^2}{r} + eFx.$$

Здесь  $r$  и  $x$  следует выразить в параболических координатах согласно (8), (3) и (5); тогда

$$E_{\text{пот}} = -\frac{2Ze^2}{\xi + \eta} + \frac{eF}{2} (\xi - \eta) = \frac{1}{2(\xi + \eta)} \{-4Ze^2 + eF(\xi^2 - \eta^2)\}. \quad (12)$$

Имеется существенное преимущество параболических координат перед прямоугольными, потому что в первых для потенциальной энергии получается рациональное выражение, не содержащее членов под знаком корня.

Из (11) путём дифференцирования по параболическим скоростям  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\psi$  получаются импульсы  $p_\xi$ ,  $p_\eta$ ,  $p_\psi$ :

$$p_\xi = \frac{\mu}{4} (\xi + \eta) \frac{\dot{\xi}}{\xi}, \quad p_\eta = \frac{\mu}{4} (\xi + \eta) \frac{\dot{\eta}}{\eta}, \quad p_\psi = \mu \xi \eta \dot{\psi}. \quad (13)$$

Кинетическую энергию (11) тогда можно записать следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2\mu (\xi + \eta)} \left\{ 4\xi p_\xi^2 + 4\eta p_\eta^2 + \left( \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) p_\psi^2 \right\}. \quad (14)$$

Сумма (12) и (14) даёт выражение полной энергии в параболических координатах положений и импульсов, т. е., согласно сказанному на стр. 95, получается выражение для функции Гамильтона  $H$ . Она не изменяется при движении и равна постоянной энергии  $W$ . Следовательно, имеем:

$$2\mu (\xi + \eta) W = 4\xi p_\xi^2 + 4\eta p_\eta^2 + \left( \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) p_\psi^2 - 4\mu Ze^2 + \mu eF (\xi^2 - \eta^2). \quad (15)$$

Согласно правилам, приведённым на стр. 94, здесь подставляем

$$p_\xi = \frac{\partial S}{\partial \xi}, \quad p_\eta = \frac{\partial S}{\partial \eta}, \quad p_\psi = \frac{\partial S}{\partial \psi},$$

и в результате получаем дифференциальное уравнение в частных производных для  $S$  в следующей форме:

$$4\xi \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)^2 + 4\eta \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right)^2 + \left( \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) \left( \frac{\partial S}{\partial \psi} \right)^2 = \\ = 2\mu (\xi + \eta) W + 4\mu Ze^2 - \mu eF (\xi^2 - \eta^2). \quad (16)$$

Здесь  $\psi$  — циклическая координата. Поэтому имеет место

$$\frac{\partial S}{\partial \psi} = p_\psi = \text{const.} \quad (17)$$

Уравнение (16) тогда преобразуется к виду

$$4\xi \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)^2 + 4\eta \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right)^2 = 2\mu (\xi + \eta) W + 4\mu Ze^2 - \\ - \mu eF (\xi^2 - \eta^2) - \left( \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) p_\psi^2. \quad (18)$$

Запишем слева члены, не зависящие от  $\xi$ , а справа — не зависящие от  $\eta$ , и достигнем тем самым *разделения переменных*. Обе части должны быть равны одной и той же постоянной, которую целесообразно обозначить через  $-2\mu\beta$ :

$$4\xi \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)^2 - 2\mu\xi W - 2\mu Ze^2 + \mu eF \xi^2 + \frac{1}{\xi} p_\psi^2 = \\ = -4\eta \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right)^2 + 2\mu\eta W + 2\mu Ze^2 + \mu eF \eta^2 - \frac{1}{\eta} p_\psi^2 = -2\mu\beta.$$

Отсюда вычисляем:

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = p_\xi = \sqrt{f_1(\xi)}, \quad \frac{\partial S}{\partial \eta} = p_\eta = \sqrt{f_2(\eta)}, \quad (19)$$

причём

$$\left. \begin{aligned} f_1(\xi) &= \frac{1}{4\xi} \left\{ 2\mu\xi W + 2\mu(Ze^2 - \beta) - \mu eF \xi^2 - \frac{1}{\xi} p_\psi^2 \right\}, \\ f_2(\eta) &= \frac{1}{4\eta} \left\{ 2\mu\eta W + 2\mu(Ze^2 + \beta) + \mu eF \eta^2 - \frac{1}{\eta} p_\psi^2 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Из этого представления уже можно (без дальнейших вычислений) сделать общие заключения о характере орбиты.

Прежде всего из (19) и (20) видно, что величина  $\xi$  может принимать только такие значения, при которых  $f_1 > 0$  и, следовательно,  $\frac{\partial S}{\partial \xi}$ , т. е.  $p_\xi$  является действительной величиной. Таким образом, предельными значениями величины  $\xi$  являются корни уравнения  $f_1(\xi) = 0$ ; обозначим их через  $\xi_{\text{макс}}$  и  $\xi_{\text{мин}}$ . В случае, когда  $F = 0$ , так что уравнение  $f_1 = 0$  становится квадратичным относительно  $\xi$ , имеется только два положительных корня. В случае, когда  $F \neq 0$ , третий корень растёт в бесконечности, что, однако, не годится для нашего рассмотрения. Поэтому под  $\xi_{\text{мин}}$  и  $\xi_{\text{макс}}$  мы понимаем такие два корня, в которые непрерывным образом переходят корни случая, когда  $F = 0$ . Точно такое же положение имеет место и для  $\eta$ ; здесь также имеются два действительных положительных корня  $\eta_{\text{мин}}$  и  $\eta_{\text{макс}}$ , между которыми заключены допустимые значения  $\eta$ .

Мы укажем ниже, повторяя основные положения, приведённые на стр. 96—97, что во время движения величина  $\xi$  должна монотонно изменяться от  $\xi_{\text{мин}}$  до  $\xi_{\text{макс}}$ . При изменении направления возрастание  $\xi$  меняется на противоположное в точке изменения  $\dot{\xi} = 0$ . Но, согласно (13), это значит  $p_\xi = 0$ . Однако  $p_\xi$  может обращаться в нуль только тогда, когда  $f_1 = 0$ , т. е. когда  $\xi = \xi_{\text{макс}}$  или  $\xi_{\text{мин}}$ . Таким образом, выйдя из точки  $\xi = \xi_{\text{мин}}$ , величина  $\xi$  впервые меняет направление своего монотонного изменения только в точке  $\xi = \xi_{\text{макс}}$ . В то время как до сих пор было  $p_\xi > 0$  и отбрасывался отрицательный знак перед квадратным корнем, при  $p_\xi < 0$ , согласно (13), также будет  $\dot{\xi} < 0$ . Уменьшение величины  $\xi$  будет происходить монотонно вплоть до  $\xi_{\text{мин}}$ , а затем снова начнётся её увеличение и т. д. Итак, можно видеть что точка  $\xi$  движется в области, ограниченной значениями  $\xi_{\text{мин}}$  и  $\xi_{\text{макс}}$ , причём эту область она непрерывно пробегает в обоих направлениях. То же самое имеет место и для  $\eta$ ; здесь также корни  $\eta_{\text{мин}}$  и  $\eta_{\text{макс}}$  уравнения  $f_2 = 0$  образуют «поворотные точки» для монотонного изменения координаты  $\eta$ .

Вид орбиты при эффекте Штарка теперь в основном ясен. На рис. 82 показан криволинейный четырёхугольник, образуемый внутри парабол  $\xi = \xi_{\text{мин}}$ ,  $\xi = \xi_{\text{макс}}$ ,  $\eta = \eta_{\text{мин}}$ ,  $\eta = \eta_{\text{макс}}$ . Орбита замкнута внутри этих границ. Она попеременно касается  $\xi$ - и  $\eta$ -границ и с течением времени проходит через все точки внутри этих границ. Рис. 82 даёт представление только в меридиональной плоскости, т. е. в плоскости  $\psi = \text{const}$ . Кроме движения в этой плоскости происходит вращение (с постоянной величиной импульса  $p_\psi$ ) плоскости в пространстве вокруг направления силовых линий. Согласно (13) границы изменения величины  $p_\psi$  определяются угловой скоростью  $\dot{\psi}$ . Таким образом, указанная на рисунке орбитальная

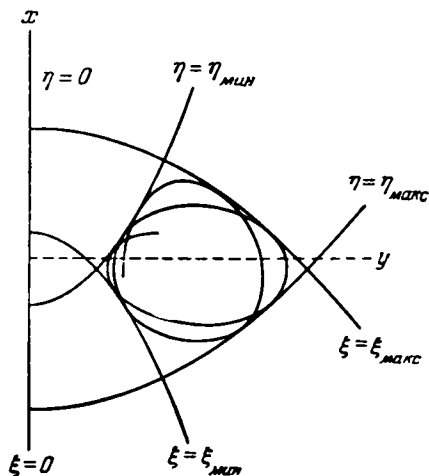


Рис. 82. Орбитальные кривые электрона водорода в случае эффекта Штарка (без учёта теории относительности). Свободное движение между точками  $\eta_{\text{мин}}$ ,  $\eta_{\text{макс}}$ ,  $\xi_{\text{мин}}$ ,  $\xi_{\text{макс}}$  на рисунке. Рисунок следует себе представить вращающимся вокруг оси  $x$  (направления поля).

кривая переходит в пространственную орбитальную кривую, непрерывно окружающую направление силовых линий.

После рассмотрения задачи с точки зрения обычной механики обратимся к квантотеоретическому рассмотрению. Наложим на наши координаты  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\psi$  квантовые условия, т. е. потребуем, чтобы  $n_\xi$ ,  $n_\eta$  и  $n_\psi$  были целыми числами:

$$\oint p_\xi d\xi = n_\xi h, \quad \oint p_\eta d\eta = n_\eta h, \quad \int_0^{2\pi} p_\psi d\psi = n_\psi h. \quad (21)$$

Назовём число  $n_\psi$  экваториальным квантовым числом. Интегрирование по  $\psi$  распространено по всем возможным положениям меридиональной плоскости, т. е. от 0 до  $2\pi$ . Поскольку  $p_\psi = \text{const}$ , уравнение (17) даёт

$$2\pi p_\psi = n_\psi h, \quad p_\psi = n_\psi \frac{h}{2\pi}. \quad (22)$$

Числа  $n_\xi$  и  $n_\eta$  можно назвать *параболическими квантовыми числами*. Интегрирование по  $\xi$  и  $\eta$  распространено по всей области значений переменных, т. е. для  $\xi$  от  $\xi_{\text{мин}}$  до  $\xi_{\text{макс}}$  и затем обратно снова до  $\xi_{\text{мин}}$  и соответственно для  $\eta$ . В обоих первых интегралах (21) такие замкнутые пути интегрирования обозначены специальным символом контурного интеграла. Подстановка в эти интегралы выражений (19) даёт

$$\oint \sqrt{f_1(\xi)} d\xi = n_\xi h, \quad \oint \sqrt{f_2(\eta)} d\eta = n_\eta h. \quad (23)$$

Согласно (20) оба интеграла имеют одинаковую форму. Объединим их вместе:

$$\oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} Dr dr = 2nh. \quad (24)$$

В этом уравнении стоящее справа число  $n$  заменяет один раз  $n_\xi$ , а другой раз  $n_\eta$ . Множитель 2 перед  $n$  перенесён из левой стороны (знаменатель в выражениях для  $f(\xi)$ ). Коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  принимают следующие значения:

$$A_1 = 2\mu W, \quad B_1 = \mu(Ze^2 - \beta), \quad C_1 = -\left(\frac{n_\psi h}{2\pi}\right)^2, \quad D_1 = -\mu eF \quad (24a)$$

и

$$A_2 = 2\mu W, \quad B_2 = \mu(Ze^2 + \beta), \quad C_2 = -\left(\frac{n_\psi h}{2\pi}\right)^2, \quad D_2 = +\mu eF. \quad (24b)$$

Вычисление левой части формулы (24) приведено в дополнении 4, п. 6). В первом приближении оно даёт

$$-2\pi l \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{3B^2}{A} - C \right) \right\}. \quad (25)$$

С помощью этого из уравнения (24) получаем:

$$B = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) + \frac{D}{4A} \left( C - \frac{3B^2}{A} \right). \quad (26)$$

Будем рассматривать член с  $D$  как поправочный (внешнее электрическое поле мало по сравнению с полем ядра). Пренебрегая им, определим из (26) выражение для  $B^2/A$ , а затем результат подставим в поправочный член, т. е.

$$\frac{B^2}{A} = \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right)^2, \quad C - \frac{3B^2}{A} = -2C + 6 \frac{nhl}{\pi} \sqrt{C} + 3 \left( \frac{nh}{\pi} \right)^2. \quad (26a)$$

Тогда получим:

$$B = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) + \frac{D}{4A} \left( \frac{3n^2\hbar^2}{\pi^2} + \frac{6nhl}{\pi} \sqrt{C} - 2C \right). \quad (27)$$

Это уравнение заменяет два отдельных уравнения. Мы полагаем, что один раз

$$B = B_1 = \mu(Ze^2 - \beta), \quad D = D_1 = -\mu eF, \quad n = n_\xi,$$

а другой раз для

$$B = B_2 = \mu(Ze^2 + \beta), \quad D = D_2 = +\mu eF, \quad n = n_\eta,$$

в обоих случаях

$$A = 2\mu W, \quad C = -\left( \frac{n_\psi \hbar}{2\pi} \right)^2,$$

и составляем полусумму обоих уравнений. Тогда исчезает постоянная, введённая для разделения переменных, и получается:

$$\mu Ze^2 = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{(n_\xi + n_\eta) h l}{2\pi} \right) - \frac{\mu e F}{4A} \left( \frac{3}{2} \frac{(n_\xi^2 - n_\eta^2) \hbar^2}{\pi^2} + \frac{3(n_\xi - n_\eta) h l \sqrt{C}}{\pi} \right). \quad (28)$$

Здесь подставлено:

$$\sqrt{C} = -\frac{n_\psi \hbar}{2\pi}$$

(относительно знака см. дополнение 4), и вычисляем прежде всего в первом приближении, т. е. при  $F = 0$

$$A = -\frac{4\pi^2 (\mu Ze^2)^2}{(n_\xi + n_\eta + n_\psi)^2 \hbar^2} = -\frac{14\pi^2 (\mu Ze^2)^2}{n^2 \hbar^2}, \quad (29)$$

где  $n = n_\xi + n_\eta + n_\psi$ . Это выражение для  $A$  подставляем в поправочный член выражения (28), содержащий  $F$ , и вычисляем  $A$  во втором приближении:

$$A = -\frac{4\pi^2 (\mu Ze^2)^2}{\hbar^2 n^2} - \frac{3\hbar^2 F}{4\pi^2 Ze} n (n_\eta - n_\xi). \quad (29a)$$

Отсюда путём деления на  $-2\mu\hbar$  получаем:

$$-\frac{W}{\hbar} = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{\hbar^3 n^2} + \frac{3\hbar F}{8\pi^2 \mu Ze} n (n_\eta - n_\xi). \quad (30)$$

Первый член справа является *невозмущённым бальмеровским термом*; как и должно быть, он получается в параболических координатах таким же, как и раньше в полярных координатах. Второй член даёт *возмущение первого порядка*, обязанное электрическому полю. Как мы увидим в следующем параграфе, он передаёт всё разнообразие явления Штарка у разных бальмеровских линий.

Здесь уместно сделать ещё одно замечание, которое касается вырожденного характера задачи и её квантовых чисел. В пределе  $F \rightarrow 0$ , при котором правая часть формулы (30) сводится только к первому члену, система *двукратно* вырождена: вместо зависимости от трёх чисел  $n_\xi$ ,  $n_\eta$ ,  $n_\psi$  имеет место зависимость только от главного квантового числа  $n$ . При этом в параболических координатах  $n$  трактуется как квантовая сумма:

$$n = n_\xi + n_\eta + n_\psi.$$

Однако в дальнейшем вместо  $n_\psi$  в качестве действительного экваториального числа мы введём число

$$m = n_\psi - 1, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (31)$$

в полной аналогии с азимутальным квантовым числом  $l$  в задаче Кеплера (см. стр. 107). Как и там, обоснованием такого определения служат волновомеханические соображения. В волновомеханических вычислениях величины  $m$  и  $l$  появляются первоначально как целые неотрицательные числа.

Наше главное квантовое число при эффекте Штарка запишется в виде

$$n = n_\xi + n_\eta + m + 1 \quad (32)$$

в полной аналогии с записью главного квантового числа в задаче Кеплера, где

$$n = n_r + l + 1. \quad (32a)$$

Из условия  $m \geq 0$  для  $n_\psi$  следует условие

$$n_\psi \geq 1,$$

так что наложен *запрет* на случай  $n_\psi = 0$ .

В старой квантовой теории этот запрет мотивировался неизбежностью столкновения электронов с ядрами, аналогично тому как мотивируется запрет  $n_\psi = 0$  в задаче Кеплера. Этому объяснению (что уже было отмечено на стр. 107) мы противопоставим волновомеханическую трактовку. Для дискуссии в следующем параграфе будет очень существенен запрет  $n_\psi = 0$ .

Теперь наши три параболические квантовые числа  $n_\xi$ ,  $n_\eta$ ,  $m$  имеют общий характер в том смысле, что они могут принимать все целые неотрицательные значения, *включая* нуль. Для главного квантового числа  $n$  отсюда следует, что оно может иметь все положительные целые значения, *исключая* нуль.

В противоположность граничному случаю  $F = 0$  при исчезающих значениях  $F$  задача в первом приближении имеет *простое вырождение*: полное выражение (30) зависит от двух квантовых чисел, а именно от комбинации квантовых чисел

$$n, n_\eta - n_\xi.$$

Все три квантовых числа (включая и  $m$ ) поэтому впервые появляются при переходе к квадратичному эффекту Штарка. Другими словами, лишь при появлении члена с  $F^2$  в выражении энергии *полностью снимается вырождение*.

Как мы выше заметили, в предельном случае  $F \rightarrow 0$  вычисления в параболических и в полярных координатах приводят к *одному и тому же* значению, но результирующие *орбиты* выглядят по-разному. Конечно, согласно общим правилам механики, эти орбиты в случае параболического расчёта также будут эллипсами с ядрами в фокусе. Однако они не будут представляться ранее приведённым рис. 27, который получен при квантовании в полярных координатах. Параболические расчёты приводят к другому образу кривой из совокупности механически возможных орбит, что происходит в результате квантования в параболических координатах. В последнем параграфе настоящей главы мы ещё вернёмся к различию между такими эллипсами.

Если с точки зрения вырождения системы такое различие понятно, то всё же с общей физической точки зрения оно неудовлетворительно. Такое различие остаётся и при переходе к волновомеханическому обобщённому в



углублённому представлению, где говорят не об орбитах, а о состояниях, а механические орбиты рассматриваются только как выражение для квантовых чисел.

Мы можем, однако, сгладить противоречивость между этими двумя орбитами и, соответственно, состояниями при помощи следующего замечания.

Свободное (при отсутствии сил) кеплеровское движение только тогда является вырожденной задачей, когда её исследуют при помощи классической механики; в релятивистском рассмотрении вырождение снимается (по крайней мере, для двухмерной задачи). С другой стороны, наше рассмотрение эффекта Штарка в параболических координатах в своей основе покоится на классической механике; наше квантование эффекта Штарка производится лишь постольку, поскольку это позволяет классическая механика. Последнее верно лишь в случае сильного <sup>1)</sup> электрического поля, а не для произвольно слабого поля. Какое поле следует считать сильным, а какое — слабым, проще всего решить следующим образом. Пусть  $\Delta\chi_F$  — расщепление бальмеровской линии за счёт поля  $F$ ; пусть, с другой стороны,  $\Delta\chi_H$  — естественное дублетное расстояние бальмеровской линии, существование которого обосновывает релятивистская механика. Если  $\Delta\chi_F < \Delta\chi_H$ , то поле считают слабым; если  $\Delta\chi_F \gg \Delta\chi_H$ , то поле считают сильным. При наблюдении эффекта Штарка последний случай всегда имеет место, так что поле надо считать сильным. В последнем случае квантование, проведённое в этом параграфе, является корректным; в первом же случае оно не правомочно.

На методически интересный, но трудный вопрос: как при очень сильном электрическом поле может происходить квантование, ответ дал Крамерс<sup>2)</sup>. Однако поскольку для истолкования эффекта Штарка у водорода этот вопрос не представляет интереса<sup>3)</sup>, рассуждения Крамерса мы здесь приводить не будем. Всё же следует подчеркнуть, что найденные Крамерсом формы движения содержат различие между параболическим квантованием в сильном поле и релятивистским квантованием в исчезающе слабом поле. Таким образом, вообще говоря, является незаконным предельный переход  $F \rightarrow 0$ , исходя из параболического квантования, что мы выше делали. Если же мы откажемся от такого перехода, то сразу потеряем различие в орбитах при переходе от параболических координат к полярным, что является необходимым следствием вырожденных соотношений.

### § 3. РАСЩЕПЛЕНИЕ БАЛЬМЕРОВСКИХ ЛИНИЙ ПРИ ЭФФЕКТЕ ШТАРКА

Обозначим через  $\Delta W_1$  и  $\Delta W_2$  изменение энергии начального и конечного состояний, вызванное электрическим полем. Изменение частоты (т. е.

<sup>1)</sup> Конечно, внешнее поле не должно быть настолько сильным, что наше вычисление возмущения перестает быть верным. Последнее предполагает, что внешнее поле намного меньше, чем притяжение вблизи ядра. При больших квантовых числах  $n$  (значительное удаление от ядра) внешнее поле по порядку величины может сравниться с полем ядра. В таком случае наш метод теории возмущений теряет свою силу, так что орбита невозможна (см. рис. 84).

<sup>2)</sup> K r a m e r s, Zs. f. Phys. 3, 199 (1920).

<sup>3)</sup> Однако исследование Крамерса существенно для эффекта Штарка у не водородоподобных атомов. Как и в случае водорода, у этих атомов при очень малом поле эффект Штарка квадратичен по  $F$ . У атома водорода в сильном электрическом поле преобладает линейный эффект Штарка вследствие вырождения атома водорода (см. конец настоящего параграфа). У не водородных атомов вырождение снимается внутренним атомным полем, так что возможен небольшой линейный эффект Штарка.

расщепление) вычисляется по формуле

$$h\Delta\nu = \Delta W_1 - \Delta W_2.$$

Тогда второй член в формуле (30) § 2 даёт

$$\Delta\nu = \frac{3hF}{8\pi^2\mu Ze} \{n_2(n_\eta - n_\xi)_2 - n_1(n_\eta - n_\xi)_1\}. \quad (1)$$

Индексы 1 и 2 указывают здесь начальное и конечное состояния. Для водорода, конечно,  $Z = 1$ . Формула (1) должна быть дополнена *правилами отбора и поляризации*, как это было развито в § 1.

Правила отбора и поляризации, очевидно, не зависят от абсолютной нормировки квантового числа  $m$ . Они одинаково пригодны и в случае использования прежнего числа  $n_\psi$ , и в случае использования числа  $n_\psi - 1$ . Мы условились предпочитать последнее.

Прежде всего из формулы (1) можно получить результаты, приведённые среди перечисленных экспериментальных результатов на стр. 267 под номерами 7 и 8, а именно: расщепления линий  $\Delta\nu$  в бальмеровской серии в *точности кратны наименьшему расстоянию между линиями*, равному

$$a = \frac{3hF}{8\pi^2\mu e}. \quad (2)$$

С увеличением поля величина  $a$  растёт (и расширяется общая картина расщепления бальмеровской линии) *пропорционально  $F$* .

Точно так же непосредственно из (1) вытекает опытный результат, приведённый на стр. 267 под номером 6, а именно: для каждой бальмеровской линии картина расщепления *симметрична* относительно положения первоначальной линии. Другими словами, если по правилам отбора возможен переход

$$(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2, \quad (3)$$

то также имеет место переход

$$(n_\xi n_\eta m)_2 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_1. \quad (3a)$$

Если первый переход, согласно (1), приводит к компоненте, расположенной на расстоянии  $+\Delta\nu$  от первоначальной линии, то второй переход приводит к компоненте, расположенной на расстоянии  $-\Delta\nu$ . Точно так же и *поляризация* обеих компонент одинакова, поскольку в обоих сравниваемых переходах  $m$  одно и то же, а поляризация зависит только от  $m$ . Что и интенсивности обоих переходов одинаковы, здесь нельзя доказать, поскольку мы не имеем подходящего правила для интенсивностей; однако об этом мы можем заключить путём внимательного анализа опытных данных; это подтверждается и уточнённой волновомеханической теорией.

О характере поляризации наше правило поляризации приводит к следующему заключению.

Если

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \pm 1,$$

то излучаемая волна будет поляризована по кругу с осью, совпадающей с направлением силовых линий (см. стр. 265). Такая волна при всех обстоятельствах проявляется в эффекте Кера поляризованной *перпендикулярно к силовым линиям* (в указанном на стр. 266—267 смысле). В эффекте Ланге она наблюдалась бы как волна, поляризованная по кругу, если только наблюдается отдельный процесс испускания. В действительности же наблюдается средний эффект от многих элементарных переходов. В такой совокупности переходы

с  $\Delta m = -1$  происходят столь же часто, что и переходы с  $\Delta m = +1$ . Если первые приводят к правой поляризации, то вторые столь же часто приводят к левой поляризации. Таким образом, при наблюдении будет зафиксировано *отсутствие какой-либо поляризации*.

Если

$$\Delta m = 0, \quad (5)$$

то поляризация — линейная в направлении силовых линий (см. стр. 265). В связи с этим при эффекте Керра *линейная поляризация будет наблюдаться параллельно силовым линиям*. В эффекте Ланге эти же компоненты расщепления не *проявляются* согласно общим правилам кинематики волновых процессов. Излучение по направлению колебаний, вообще говоря, недопустимо. Это следствие полностью подтверждается экспериментальными результатами (см. стр. 266—267, экспериментальные результаты 3 и 4).

Рассмотрим теперь расщепления ряда  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ , причём для краткости введём обозначение

$$\Delta = \frac{\Delta \nu}{a} = n_2(n_\eta - n_\xi)_2 - n_1(n_\eta - n_\xi)_1. \quad (6)$$

Введённая величина  $\Delta$  обозначает удаление каждой компоненты, измеренное в единицах  $a$ , от первоначальной линии. Расположим возможные переходы в виде таблицы по порядку убывания возможных значений  $m$  от его наибольшего до наименьшего значения, равного нулю.

Для  $H_\alpha$  имеем  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 2$ , так что

$$\Delta = 2(n_\eta - n_\xi)_2 - 3(n_\eta - n_\xi)_1. \quad (7)$$

Согласно формуле (32) § 2

$$m_1 \leq 2, \quad m_2 \leq 1,$$

поскольку сумма трёх положительных чисел  $n_\xi$ ,  $n_\eta$  и  $m$  равна 2 и соответственно 1. Для *параллельных компонент*  $\Delta m = 0$  значение  $m_1 = 2$  не годится, потому что тогда  $m_2$  могло бы быть больше единицы. Таким образом, мы начнём наш отсчёт с  $m_1 = 1$ . В то время как в этом случае соответствующая конечная орбита полностью определяется, а именно (001), для  $m_1 = 1$  имеется две подходящие начальные орбиты, а именно (101) и (011). Отсюда получается два возможных перехода:

$$101 \rightarrow 001, \quad 011 \rightarrow 001.$$

Эти переходы подобно переходам (3) и (3а) отличаются только перестановкой первых двух квантовых чисел и дают поэтому симметрично расположенные компоненты. Мы приведём в наших таблицах только первые из

Т а б л и ц а 24

$\pi$ -компоненты  $H_\alpha$ ,  $m_1 = m_2$

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $3(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 101 $\rightarrow$ 001                               | -3                    | 0                     | 3        |
| 110 $\rightarrow$ 010                               | 0                     | +2                    | 2        |
| 200 $\rightarrow$ 100                               | -6                    | -2                    | 4        |
| 200 $\rightarrow$ 010                               | -6                    | +2                    | 8        |

двух переходов, которые для  $\Delta$  дают положительное значение. Путём одновременной перестановки первых двух квантовых чисел можно представить себе соответствующие симметричные компоненты. Точно так же рассмотрим  $m_1 = 0$ .

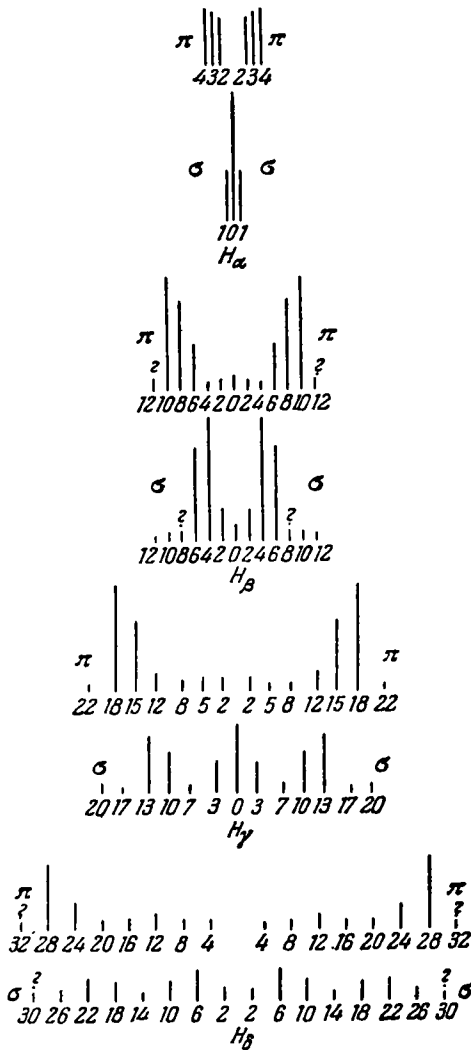


Рис. 83. Расщепление бальмеровских линий в электрическом поле согласно наблюдениям Штарка. Указана шкала волновых чисел (в  $см^{-1}$ ).  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты разделены. Высотой штрихов показана визуальная оценка интенсивностей. Сомнительные компоненты отмечены знаком вопроса. Числа прямо дают величину  $\Delta$  [см. формулы (6) и (2)].

компоненты с бóльшим расщеплением ( $\Delta = 8$  для  $\pi$ -компоненты и  $\Delta = 5$  для  $\sigma$ -компоненты), которые не были экспериментально обнаружены. Последнее обусловлено интенсивностью этих линий. Именно путём волново-

Здесь имеются три перехода, приводящих к положительным значениям  $\Delta$ . Эти переходы приведены в первом столбце табл. 24. Последний столбец даёт значения  $\Delta$ , вычисленные по формуле (7). В общем, расщеплённая электрическим полем линия  $H_\alpha$  содержит с каждой стороны от первоначальной линии четыре  $\pi$ -компоненты, расстояния которых от середины (первоначальной линии) приведены в табл. 24.

Переходя к *перпендикулярным* компонентам, начнём с  $m_1 = 2$ ,  $m_2 = 1$ , что соответствует первому переходу  $002 \rightarrow 001$  в табл. 25. При  $m_1 = 1$  и  $m_1 = 0$  имеется по два перехода, также приведённых в табл. 25. Компонента  $\Delta = 0$  встречается дважды; кроме того, имеются три перехода с положительными значениями  $\Delta$  и, конечно, столько же переходов с отрицательными значениями  $\Delta$ .

В связи с этим сравним с результатом наблюдений эффект Штарка. На рис. 83 показан несколько изменённый оригинал штарковского рисунка (пересчитанный со шкалы  $\Delta\lambda$  на шкалу  $\Delta\nu$ ). Длина штрихов означает штарковские оценки интенсивностей расщеплённых компонент. Приписанные цифры указывают величину расщепления (в волновых числах) в единицах  $a$ , т. е. нашу величину  $\Delta$ .

Таким образом, можно видеть, что *вплоть до значения  $\Delta = 4$  имеет место полное совпадение между результатами наблюдения линии  $H_\alpha$  и теоретическими предсказаниями*. Например, согласно теории, у  $\pi$ -компонент отсутствуют случаи  $\Delta = 0$  и  $\Delta = 1$ , а у  $\sigma$ -компонент, наоборот, отсутствуют случаи  $\Delta = 2$ ,  $\Delta = 3$ , как то должно быть согласно опыту. Теория даёт ещё

Таблица 25  
 $\sigma$ -компоненты  $H_{\alpha}$ ,  $m_1 = m_2 \pm 1$

| $(n_{\xi} n_{\eta} m)_1 \rightarrow (n_{\xi} n_{\eta} m)_2$ | $3(n_{\eta} - n_{\xi})_1$ | $2(n_{\eta} - n_{\xi})_2$ | $\Delta$ |
|---|---------------------------|---------------------------|----------|
| 002 $\rightarrow$ 001                                       | 0                         | 0                         | 0        |
| 101 $\rightarrow$ 100                                       | -3                        | -2                        | 1        |
| 101 $\rightarrow$ 010                                       | -3                        | +2                        | 5        |
| 200 $\rightarrow$ 001                                       | -6                        | 0                         | 6        |
| 110 $\rightarrow$ 001                                       | 0                         | 0                         | 0        |

механических вычислений Шредингер <sup>1)</sup> показал, что интенсивность указанной  $\pi$ -компоненты в 1000 раз, а интенсивность  $\sigma$ -компонент в 100 раз меньше, чем средняя интенсивность наблюдаемых компонент. Их отсутствие на снимках Штарка, таким образом, вполне закономерно.

Также и рассмотрение расщепления линий  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$  представляет убедительные доказательства точности теории.

Последующие таблицы не требуют особо подробных пояснений. Перечисление  $\pi$ -компонент в табл. 26 начинается с  $m_1 = 1$ , поскольку должно быть  $m_1 = m_2$ , а  $m_2 \leq 1$ . Имеется два перехода с  $m_1 = 1$  и четыре перехода с  $m_1 = 0$ , которые по правилам отбора приводят к  $\pi$ -компонентам, расположенным с положительной стороны ( $\Delta > 0$ ). Симметричные компоненты с отрицательной стороны ( $\Delta < 0$ ), получающиеся простой перестановкой первых двух квантовых чисел начальных и конечных состояний в схеме перехода, появляются также и здесь. Столько же переходов (а именно, шесть) приводят к положительным (и соответственно отрицательным) компонентам.

Таблица 26  
 $\pi$ -компоненты  $H_{\beta}$ ,  $m_1 = m_2$

| $(n_{\xi} n_{\eta} m)_1 \rightarrow (n_{\xi} n_{\eta} m)_2$ | $3(n_{\eta} - n_{\xi})_1$ | $2(n_{\eta} - n_{\xi})_2$ | $\Delta$ |
|---|---------------------------|---------------------------|----------|
| 201 $\rightarrow$ 001                                       | -8                        | 0                         | 8        |
| 111 $\rightarrow$ 001                                       | 0                         | 0                         | 0        |
| 300 $\rightarrow$ 010                                       | -12                       | +2                        | 14       |
| 330 $\rightarrow$ 100                                       | -12                       | -2                        | 10       |
| 210 $\rightarrow$ 010                                       | -4                        | +2                        | 6        |
| 210 $\rightarrow$ 100                                       | -4                        | -2                        | 2        |

Совпадение результатов с экспериментальной картиной расщепления, приведённой на рис. 83, является поразительным. Все теоретические компоненты оказались наблюдаемы (на рис. 83  $\pi$ -компоненты с  $\Delta = 4$  указаны как очень слабые, а наблюдение  $\pi$ -компонент с  $\Delta = 12$  вызывает сомнение;  $\sigma$ -компоненты с  $\Delta = 0$  обозначены как очень слабые, а наблюдение  $\sigma$ -компонент с  $\Delta = 8$  вызывает сомнение). Наиболее сильная, согласно наблюдениям,  $\sigma$ -компонента с  $\Delta = 4$  встречается в табл. 27 дважды, чем можно частично

<sup>1)</sup> Schrödinger, Ann. d. Phys. 80, 437 (1926).

обосновать её преобладающую интенсивность. Для более подробного обсуждения вопроса интенсивности здесь также следует отсылать к цитированным работам Шредингера.

Таблица 27

 $\sigma$ -компоненты  $H_\beta$ ,  $m_1 = m_2 \pm 1$ 

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $4(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 102 $\rightarrow$ 001                               | -4                    | 0                     | 4        |
| 201 $\rightarrow$ 010                               | -8                    | +2                    | 10       |
| 201 $\rightarrow$ 100                               | -8                    | -2                    | 6        |
| 111 $\rightarrow$ 010                               | 0                     | +2                    | 2        |
| 210 $\rightarrow$ 001                               | -4                    | 0                     | 4        |
| 300 $\rightarrow$ 001                               | -12                   | 0                     | 12       |

Полное, без всяких исключений, совпадение между теорией и наблюдением имеется в случае линии  $H_\gamma$ . Теоретические результаты сведены в табл. 28 и 29. Экспериментальная картина совершенно тождественна приведённой на рис. 83.

Таблица 28

 $\pi$ -компоненты  $H_\gamma$ ,  $m_1 = m_2$ 

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $5(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 301 $\rightarrow$ 001                               | -15                   | 0                     | 15       |
| 211 $\rightarrow$ 001                               | -5                    | 0                     | 5        |
| 400 $\rightarrow$ 010                               | -20                   | +2                    | 22       |
| 400 $\rightarrow$ 100                               | -20                   | -2                    | 18       |
| 310 $\rightarrow$ 010                               | -10                   | +2                    | 12       |
| 310 $\rightarrow$ 100                               | -10                   | -2                    | 8        |
| 220 $\rightarrow$ 010                               | 0                     | +2                    | 2        |

Таблица 29

 $\sigma$ -компоненты  $H_\gamma$ ,  $m_1 = m_2 \pm 1$ 

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $5(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 202 $\rightarrow$ 001                               | -10                   | 0                     | 10       |
| 112 $\rightarrow$ 001                               | 0                     | 0                     | 0        |
| 301 $\rightarrow$ 010                               | -15                   | +2                    | 17       |
| 301 $\rightarrow$ 100                               | -15                   | -2                    | 13       |
| 211 $\rightarrow$ 010                               | -5                    | +2                    | 7        |
| 211 $\rightarrow$ 100                               | -5                    | -2                    | 3        |
| 400 $\rightarrow$ 001                               | -20                   | 0                     | 20       |
| 310 $\rightarrow$ 001                               | -10                   | 0                     | 10       |
| 220 $\rightarrow$ 001                               | 0                     | 0                     | 0        |

Аналогичное имеет место для  $H_\beta$  (см. табл. 30 и 31).

Таблица 30

$\pi$ -компоненты  $H_\beta$ ,  $m_1 = m_2$

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $6(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 401 $\rightarrow$ 001                               | -24                   | 0                     | 24       |
| 311 $\rightarrow$ 001                               | -12                   | 0                     | 12       |
| 221 $\rightarrow$ 001                               | 0                     | 0                     | 0        |
| 500 $\rightarrow$ 010                               | -30                   | +2                    | 32       |
| 500 $\rightarrow$ 100                               | -30                   | -2                    | 28       |
| 410 $\rightarrow$ 010                               | -18                   | +2                    | 20       |
| 410 $\rightarrow$ 100                               | -18                   | -2                    | 16       |
| 320 $\rightarrow$ 010                               | -6                    | +2                    | 8        |
| 320 $\rightarrow$ 100                               | -6                    | -2                    | 4        |

Таблица 31

$\sigma$ -компоненты  $H_\beta$ ,  $m_1 = m_2 \pm 1$

| $(n_\xi n_\eta m)_1 \rightarrow (n_\xi n_\eta m)_2$ | $6(n_\eta - n_\xi)_1$ | $2(n_\eta - n_\xi)_2$ | $\Delta$ |
|---|-----------------------|-----------------------|----------|
| 302 $\rightarrow$ 001                               | -18                   | 0                     | 18       |
| 312 $\rightarrow$ 001                               | -6                    | 0                     | 6        |
| 401 $\rightarrow$ 010                               | -24                   | +2                    | 26       |
| 401 $\rightarrow$ 100                               | -24                   | -2                    | 22       |
| 311 $\rightarrow$ 010                               | -12                   | +2                    | 14       |
| 311 $\rightarrow$ 100                               | -12                   | -2                    | 10       |
| 221 $\rightarrow$ 010                               | 0                     | +2                    | 2        |
| 500 $\rightarrow$ 001                               | -30                   | 0                     | 30       |
| 410 $\rightarrow$ 001                               | -18                   | 0                     | 18       |
| 320 $\rightarrow$ 001                               | -6                    | 0                     | 6        |

Внутренние закономерности картин расщепления сводятся к следующим.

У  $H_\beta$  и  $H_\gamma$  встречаются только чётные значения  $\Delta$ , причём это имеет место как в эксперименте, так и в теории (теоретическое обоснование: общий множитель 2 значений главного квантового числа  $n$  в первом и втором терме серий  $H_\beta$  и  $H_\gamma$  переносится так же как множитель в величину  $\Delta$ ).

У  $H_\beta$  компоненты частично поляризованы; у  $H_\gamma$  и  $H_\delta$  — полностью, причём снова это имеет место как в эксперименте, так и в теории. Теория объясняет это тем, что в схеме переходов значения  $\Delta$  в рядах  $\pi$ -и  $\sigma$ -компонент частично совпадают в случае линии  $H_\beta$ , а у линий  $H_\gamma$  и  $H_\delta$  такое совпадение отсутствует.

Последовательность компонент в ряду линии  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  расположена с убывающей плотностью. Расстояние ближайших компонент составляет у  $H_\alpha$  единицу, у  $H_\beta$  два, у  $H_\gamma$  варьируется и составляет три или четыре, а у  $H_\delta$  все расстояния между соседями равны без всякого исключения четырем.

По поводу точных экспериментальных результатов об интенсивностях отсылаем к работе Марка и Вирла <sup>1)</sup>; эта работа имеет особый интерес, так как в ней приведено сравнение результатов с результатами волново-механических вычислений.

Кажется почти твёрдо установленным, что не только относительные расстояния между компонентами, но и *абсолютные значения* правильно даются теорией. Абсолютные значения расщепления вычисляются в единицах постоянной  $a$  [см. формулу (2)]; значения зависят от поля  $F$ . Однако величину поля невозможно экспериментально определить с очень большой точностью (точнее, чем до 1%). Поэтому целесообразно, как это сделали Эпштейн и недавно Рауш фон Траубенберг, вычислять поля из измеренных данных по расщеплению, так что расщепление в эффекте Штарка используется как средство для точного определения величины электрического поля, подобно тому как попутно измеренные результаты по расщеплению в эффекте Зеемана используются для определения величины магнитного поля. Найденные таким способом значения напряжённостей полей лишь незначительно отличаются от результатов прямых экспериментальных определений этих величин.

В то время как напряжённость поля в опыте Штарка составляла около 100 000 в/см, Рауш фон Траубенбергу удалось достичь напряжённости свыше 1 000 000 в/см. В этом случае существенны члены с  $F^2$  и  $F^3$ , которыми мы пренебрегали в нашей формуле (30) § 2.

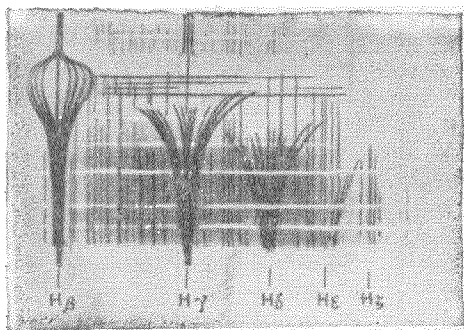


Рис. 84. Снимок бальмеровской линии методом Ло-Сурдо. Электрическое поле возрастает снизу вверх примерно от 100 000 до 1 140 000 в/см; в самом же верху оно сразу спадает до нуля. Линии от  $H_\gamma$  до  $H_\epsilon$  прекращают появляться при определённой силе поля, причём в ряд от  $H_\gamma$  до  $H_\epsilon$  каждая последующая линия исчезает при всё более слабом поле. Фиолетовые сильные компоненты более «устойчивые», чем красные.

На рис. 84 мы приводим более качественный снимок тех же авторов, полученный на установке Ло-Сурдо. Этот снимок частично был сделан, чтобы получить ясное представление о пригодности метода Ло-Сурдо для определения порядка в случае неводородных атомов, а частично для того, чтобы иметь современный снимок, могущий послужить для определения «границ суще-

ственности» в нашей формуле (30) § 2. Квадратичный эффект Штарка (пропорциональный  $F^2$ ) особенно поучителен, потому что волново-механическое вычисление приводит для него к результатам, несколько отличным от результатов старой квантовой теории (см. дополнение 9), а в то же время в рассмотренном до сих пор линейном эффекте Штарка результаты вычислений согласно обеим этим теориям полностью совпадают. Проведённые Рауш фон Траубенбергом и Гебауером <sup>2)</sup> измерения подтвердили в отношении квадратичного эффекта Штарка волновомеханические формулы и несколько ограничили приложимость данному здесь представлению линейного эффекта Штарка. Упомянутые количественные измерения были выполнены на штарковской установке.

<sup>1)</sup> Mark, Wierl, Zs. f. Phys. 53, 526 (1928); 55, 156 (1929).

<sup>2)</sup> Rausch von Traubenbergl, Gebauer, Zs. f. Phys. 54, 307 (1929); 62, 289 (1930).



ствования» различных штарковских компонент. На рис. 84 поле возрастает снизу вверх, но у верхнего края снова становится равным нулю. Горизонтальные светлые линии соответствуют натянутым проволочкам, которые при измерении напряжённости поля служат марками. Характер увеличения расщепления с ростом поля качественно указывает на наличие наряду с линейным эффектом также и эффектов более высоких порядков. Однако особый интерес этот рисунок представляет потому, что он показывает исчезновение некоторых линий при различных напряжённостях поля. Линия  $H_4$  «гасится» при более низких полях, чем линия  $H_3$ , которая исчезает раньше, чем линия  $H_1$ , в то время как линия  $H_2$  не исчезает даже при напряжённостях порядка 1 000 000 в/см. Всё это даёт возможность заключить, что длинноволновые компоненты исчезают несколько раньше, чем коротковолновые. Оба явления впервые были объяснены Ланкзосом <sup>1)</sup> при помощи волновой механики; однако эти явления можно также понять и непосредственно на основе представления орбит, в чём мы убедимся в последнем параграфе настоящей главы.

#### § 4. НОРМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

В 1896 г. Зеeman обнаружил, что спектральные линии подвержены влиянию магнитного поля. При *продольном* наблюдении, т. е. когда световой поток направлен вдоль магнитных силовых линий, вместо одной линии в простейшем случае наблюдаются две линии (*дублет Зеемана, эффект Ланге*); при *поперечном* наблюдении, т. е. когда световой поток перпендикулярен к магнитным силовым линиям, наблюдаются три линии (*триплет Зеемана, эффект Кера*); из этих трёх линий одна расположена на месте первоначальной нерасщеплённой линии, а две другие расположены от неё на равном расстоянии, одна — в сторону больших, а другая — в сторону меньших частот, причём эти две последние линии находятся в тех же местах спектра, где и две линии дублета при эффекте Ланге (рис. 85, а и б). Величина сдвига составляет

$$\Delta\nu = \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c} = 4,66 \cdot 10^{-5} \cdot H, \quad (1)$$

где  $H$  — напряжённость магнитного поля в абсолютных единицах (гауссах),  $\mu$  — масса электрона (масса обозначена, как и в предыдущем параграфе, через  $\mu$ , поскольку буква  $m$  уже использована для обозначения магнитного квантового числа). Если измерять  $\nu$  в  $\text{сек}^{-1}$ , то под символом  $e$ , стоящим в правой части формулы, следует понимать электростатически измеренный заряд электрона; если же  $\nu$  измерять в  $\text{см}^{-1}$  (как волновое число), то под  $e$  следует понимать заряд электрона, измеренный в электромагнитных единицах, так что  $e/\mu = 1,759 \cdot 10^7$ . Стоящий в формуле (1) справа численный множитель связан со вторым выбором единиц измерения заряда, так что формула представлена в шкале волновых чисел.

При первом наблюдении Зеемана ещё не было достигнуто полного разделения линий из-за ничтожного разложения и большой толщины линий.

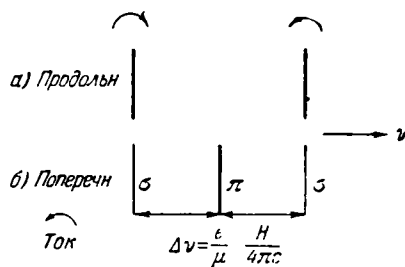


Рис. 85. Нормальный эффект Зеемана. а — продольный эффект (наблюдение вдоль поля); б — поперечный эффект (наблюдение перпендикулярно к полю).

<sup>1)</sup> L a n c z o s, Naturwiss. 18, 329 (1930); Zs. f. Phys. 62, 518 (1930).

Однако с несомненностью можно было установить наличие поляризации для линии на краях картины. Характер поляризации указан на нашем рисунке. Обозначения  $\pi$  и  $\sigma$  (параллельно и перпендикулярно к силовым линиям) следует понимать так, как было указано на стр. 266: они относятся не к положению оптической плоскости поляризации, а к положению направления колебания электрического вектора светового луча в точке наблюдения. Указанные в продольной схеме круговые стрелки означают, что наблюдается *круговая поляризация*, причём в обеих линиях она противоположна. Вообще оказывается, что в коротковолновой компоненте направление круговой поляризации совпадает с направлением положительного потока, который создаёт магнитное поле в обмотке электромагнита.

Прежде всего подчеркнём, что оба рисунка (58, а и б) выражают один и тот же факт, но при разных условиях наблюдения.  $\pi$ -компонента эффекта Кера не проявляет активности в эффекте Ланге, поскольку на рис. 85 на месте поперечной  $\pi$ -компоненты не появляется никакой линии. В самом деле, появление этой линии обусловлено (согласно старым представлениям электронной теории) колебаниями электрона, движущегося по направлению силовых линий. Однако, как мы знаем и что уже использовали при рассмотрении эффекта Штарка, такой колебательный процесс не даёт излучения в направлении колебания. С другой стороны, согласно старым представлениям, имеющиеся в эффекте Ланге круговые компоненты происходят из колебаний электрона, описывающего окружность в плоскости, перпендикулярной к силовым линиям. Однако с таким колебательным процессом связано испускание света линейно поляризованного в поперечном направлении (электрический вектор колеблется в плоскости, перпендикулярной к магнитным силовым линиям), так что здесь снова имеется аналогия с соотношениями в эффекте Штарка. Поэтому круговые компоненты продольной схемы соответствуют  $\sigma$ -компонентам поперечной схемы. В связи с этим обстоятельством достаточно изучить эффект Зеемана при каком-либо определённом, например поперечном, наблюдении. Поперечное наблюдение ещё потому предпочтительнее, что оно допускает оценку всех компонент, а последнее обстоятельство особенно важно при изучении аномального эффекта Зеемана (см. ниже), так как оно даёт возможность сделать окончательные выводы из анализа спектра.

Описанные выше факты полностью передаются *лоренцевской теорией эффекта Зеемана*. Эта теория основывается на допущении квазиупруго-связанного электрона, который вызывает вынужденные колебания эфира, происходящие синхронно с колебаниями электрона. Точнее говоря, электрон должен быть так связан в атоме, что при отклонении его от равновесного положения всего атома он возвращался бы обратно силой, пропорциональной величине отклонения, причём эта сила не зависит от направления отклонения. В настоящее время мы знаем, что такое образное представление слишком упрощённо. Тем не менее, его использование для объяснения типичного эффекта Зеемана превосходно себя оправдывает.

Рассмотрим движение такого электрона в магнитном поле. Его движение можно представить в виде трёх компонент: линейной компоненты вдоль направления силовых линий поля и двух круговых компонент, перпендикулярных к полю и обращающихся во взаимно противоположных направлениях. На первую компоненту магнитное поле не влияет, так что частота её колебания не изменяется при включении поля. *Поэтому-то и появляется  $\pi$ -компонента на месте первоначальной (при отсутствии поля) линии при поперечном наблюдении.* Из обеих круговых компонент в магнитном поле одна будет замедлена, а другая ускорена согласно правилу Био—Савара. *Поэтому появляются две компоненты при продольном наблюдении и*

соответственно им две  $\sigma$ -компоненты при поперечном наблюдении. Вычисляемое отсюда значение  $\Delta$  в дальнейшем будет обозначаться как лоренцова частотная разность, а картина, наблюдаемая при эффекте Кера, будет называться лоренцовым триплетом.

Теория Лоренца не охватывает все тонкости магнетооптических явлений, она пригодна только в случае линий простейшей структуры, так называемых синглетных линий. Для сложных линий (дублетов, триплетов и т. д.) вместо «нормального эффекта Зеемана», показанного на рис. 85, появляется картина так называемого *аномального, сложного эффекта Зеемана*. Ещё несколько лет назад относились с недоверием к тому факту, что даже у водорода эффект Зеемана является аномальным. Наличие аномального эффекта обусловлено существованием *спинов электронов*. Это будет изложено в следующем параграфе.

Здесь мы ограничимся изложением только нормального эффекта Зеемана. Он может встретиться только у атомов с чётным числом электронов и при том только тогда, когда *спины электронов взаимно скомпенсированы*. Несмотря на это, всё же допустимо использовать простую модель обращающегося электрона, как в случае атома водорода. Остальные электроны рассматриваются совместно с ядром как «атомный остов», причём действие этих электронов на обращающийся электрон объединяется с действием ядра и рассматривается в приближении центральных сил [потенциальная энергия задаётся в виде  $V = V(r)$ ]. В этом поле обращающийся электрон описывает некоторую орбиту, детальное знание которой нам не потребуется.

Следуя Лармору <sup>1)</sup>, мы утверждаем, что включение однородного, определённой величины магнитного поля оставляет без изменений форму орбиты, её ориентацию относительно направления магнитного поля и движение по орбите, а вызывает лишь равномерную «прецессию» орбиты вокруг направления поля, причём скорость прецессии равна

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{e}{\mu} \frac{H}{c}. \quad (2)$$

Выполнимость этого предположения (оговорка в приведённом утверждении «о силе поля») заключается в том, что добавка к скорости электрона благодаря наличию прецессии должна быть мала по сравнению со скоростью движения электрона по орбите при отсутствии прецессии; такое предположение выполняется даже при наиболее сильных достижимых магнитных полях. Доказательство предположения получается непосредственно при введении понятия силы Кориолиса, которое известно из механики относительного движения (например, движение по вращающейся Земле).

Обобщим частное представление формы центрального поля, рассмотрев движение материальной точки массы  $\mu$  под действием сил, распределённых симметрично относительно определённой оси  $A$ ; например, предположим существование нескольких силовых центров вокруг этой оси. Лежащую в основе такого рассмотрения координатную систему, мы назовём «неподвижной системой отсчёта». Далее, представим себе, что материальная точка обращается по одной и той же орбите за одинаковые промежутки времени, однако сама орбита относительно неподвижной системы отсчёта вращается вокруг оси  $A$  с равномерной угловой скоростью  $\omega$ . Движение материальной точки в этом случае уже не будет свободным, естественным движением; для сохранения последнего движения требуется приложение внешних, дополнительных сил в неподвижной системе отсчёта, которые непосред-

<sup>1)</sup> Larmor, Phil. Mag. 44, 503 (1897).

ственно уравновешивают инерциальное сопротивление вращению. В это инерциальное сопротивление входит, во-первых, обычная центробежная сила

$$Z = \mu r \omega^2, \quad (3)$$

где  $r$  — расстояние материальной точки от оси  $A$ , и, во-вторых, кориолисова сила

$$C = 2\gamma [\mathbf{v}\omega], \quad (4)$$

где  $\mathbf{v}$  — скорость материальной точки на вращающейся орбите и  $[\mathbf{v}\omega]$  — векторное произведение вектора  $\mathbf{v}$  на вектор, направленный по оси  $A$  и представляющий угловую скорость вращения. По уравнению (4) определяется не только величина, но и направление силы  $C$ , причём это направление перпендикулярно как к оси  $A$ , так и к вектору  $\mathbf{v}$ . С другой стороны, сила взаимодействия магнитного поля  $H$  с движущимся со скоростью  $\mathbf{v}$  <sup>1)</sup> электроном (заряд его равен  $-e$ ), согласно основным правилам электродинамики, равна

$$K = -\frac{e}{c} [\mathbf{v}H]. \quad (5)$$

Эта сила уравновешивает кориолисову силу, если, с одной стороны, направление силовых линий совпадает с направлением оси  $A$  и, с другой стороны, для величины магнитного поля имеет место равенство ( $C$  уравновешивает  $-K$ ):

$$2\gamma\omega = \frac{e}{c} H, \quad \omega = \frac{1}{2} \frac{e}{\mu} \frac{H}{c}. \quad (6)$$

Если исходить из обычной центробежной силы  $Z$ , то при подходящем выборе величины магнитного поля можно уравновесить инерционное сопротивление вращения, так что электроны на своей вращающейся орбите будут находиться в равновесии. Такая вращающаяся орбита в магнитном поле  $H$  будет его естественной орбитой; другими словами, *электрон в магнитном поле описывает ту же орбиту, что и при отсутствии поля, однако относительно системы отсчёта, которая вращается с угловой скоростью, определяемой согласно формулам (2) или (6). В этой системе отсчёта электрон можно рассматривать как движущийся по орбите при отсутствии поля. Прецессия системы отсчёта и действие магнитного поля производят противоположные эффекты, эквивалентные друг другу.*

Что же касается обычной центробежной силы, то на основании вытекающих из правила Лармора ограничений легко убедиться, что ею можно пренебречь по сравнению с  $C$ . Соответствующее условие для такого пренебрежения имеет вид

$$\mu r \omega \ll v. \quad (6a)$$

Это условие, как легко вывести из выражений (3) и (4), тождественно с условием

$$Z \ll C.$$

Выведем коротко ещё раз теорему Лармора, не делая каких-либо дополнительных предположений относительно выражения ларморовой силы, исключительно из принципов механики и электродинамики. Уравнение дви-

<sup>1)</sup> Вообще говоря, это  $\mathbf{v}$  означает скорость в покоящейся, а не во вращающейся системе. Однако, поскольку оба  $\mathbf{v}$  отличаются друг от друга только на величину, пропорциональную  $\omega$ , такая замена  $\mathbf{v}$  означает лишь пренебрежение величиной порядка  $\omega H$ , или, что то же самое, величиной  $\omega^2$ .

жения электрона в покоящейся системе имеет вид (без учёта релятивистских поправок)

$$\mu \dot{\boldsymbol{\varphi}} = -\frac{e}{c} [\boldsymbol{\varphi} \mathbf{H}] + f(r) \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (7)$$

Здесь  $f(r)$  означает центральную силу поля ядра или атомного остова. Перепишем это уравнение в декартовых координатах и разделим на  $\mu$ ; ось  $z$  выберем по направлению магнитного поля ( $|\mathbf{H}| = |\mathbf{H}_z| = H$ ). Вводя сокращения

$$\frac{eH}{\mu c} = \sigma, \quad \frac{1}{\mu} \frac{f(r)}{r} = \varphi(r), \quad (8)$$

получим:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} &= -\sigma \dot{y} + \varphi(r) x, \\ \ddot{y} &= \sigma \dot{x} + \varphi(r) y, \\ \ddot{z} &= \varphi(r) z. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

В третье уравнение магнитное поле не входит, колебания, параллельные полю, последним не изменяются. В дальнейшем это уравнение уже больше ни для чего не пригодится. Два других уравнения объединим вместе в комплексной форме, умножая второе из них на  $i$ :

$$(\ddot{x} + i\ddot{y}) - i\sigma(\dot{x} + i\dot{y}) = \varphi(r)(x + iy). \quad (10)$$

Введём вместо координатной системы  $x, y, z$  новую систему, равномерно вращающуюся вокруг оси  $z$ ; новые координаты обозначим через  $\xi, \eta, \zeta$ :

$$x + iy = (\xi + i\eta) e^{i\omega t}, \quad z = \zeta. \quad (11)$$

Согласно (10) можно образовать ряд производных:

$$\begin{aligned} (\dot{x} + i\dot{y}) &= \{(\dot{\xi} + i\dot{\eta}) + i\omega(\xi + i\eta)\} e^{i\omega t}, \\ (\ddot{x} + i\ddot{y}) &= \{(\ddot{\xi} + i\ddot{\eta}) + 2i\omega(\dot{\xi} + i\dot{\eta}) - \omega^2(\xi + i\eta)\} e^{i\omega t}. \end{aligned}$$

Здесь, а также в последующих формулах выражения для  $x - iy$  получаются путём простой замены в приведённых результатах  $+i$  на  $-i$ . Подстановка полученных выражений в уравнение (10) даёт

$$(\ddot{\xi} + i\ddot{\eta}) + (\dot{\xi} + i\dot{\eta})(2i\omega - i\omega) - (\xi + i\eta)(\omega^2 - \omega^2) = \varphi(r)(\xi + i\eta). \quad (12)$$

Если здесь подставить

$$\omega = \frac{\sigma}{2} = \frac{eH}{2\mu c}, \quad (13)$$

то исчезает член с первой производной. Легко убедиться, что в общем случае член в левой части, содержащий множитель  $(\xi + i\eta)$ , пренебрежимо мал по сравнению с первым членом. В самом деле, величина  $\omega$  при магнитных полях порядка  $10^8$  гаусс (Капица), согласно формуле (13), не превышает  $0,9 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$ , в то время как частота обращения электрона  $\omega = 2\pi/\tau$ , квадрат которой входит в первый член как множитель, согласно (4) § 4 гл. II, по порядку величины равна  $4 \frac{Z^2}{n^3} \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$ . Таким образом, очевидно, что при не слишком высоких значениях квантовых чисел вместо (12) можно написать:

$$(\ddot{\xi} + i\ddot{\eta}) = \varphi(r)(\xi + i\eta) \quad (14a)$$

и, следовательно, также

$$\left. \begin{aligned} \bar{\xi} &= \varphi(r)\xi, \\ \bar{\eta} &= \varphi(r)\eta. \end{aligned} \right\} \quad (14б)$$

Кроме того, согласно (9) и (11), имеем:

$$\bar{\zeta} = \varphi(r)\zeta. \quad (14в)$$

Эта система уравнений движения, выраженная во вращающейся системе координат, имеет такую же форму, что и система уравнений (9), связанная с покоящейся системой координат, если только в (9) положить поле равным нулю ( $\tau = 0$ ). Таким образом, действительно, действие магнитного поля эквивалентно равномерной прецессии координатной системы вокруг направления поля как оси, причём угловая скорость прецессии даётся формулой (13). Этим самым теорема Лармора выведена ещё раз из общих соображений.

До сих пор мы занимались механикой, причём механикой классической. Теперь перейдём к квантовой теории. Орбиты электрона при отсутствии поля, из которых мы исходили, не квантуются. Как квантуются эти же орбиты при наличии поля? Мы видели, что с точки зрения прецессирующей координатной системы эти орбиты будут теми же орбитами, что и орбиты при отсутствии поля. Таким образом, перенося квантование орбит при отсутствии поля в покоящейся системе координат на прецессирующую систему отсчёта, получим в качестве *квантованных орбит в поле те же орбиты, что и орбиты прецессирующей системы отсчёта, т. е. те же орбиты, что и орбиты при отсутствии поля в неподвижной системе координат и притом с теми же квантовыми числами.* Такой перенос квантования, намеченный здесь лишь в общих чертах, в § 6 будет выражен в общем адиабатическом принципе.

Из квантовых чисел орбит нам потребуется только *экваториальное*, или *магнитное*, квантовое число  $m$ , которое указывает «географическое» положение электрона, измеряемое в плоскости, перпендикулярной к полю  $H$ . Мы обозначим это положение (координату) через  $\psi$  как в случае орбиты при отсутствии поля, где это положение измеряется в неподвижной системе отсчёта, так и в случае орбиты, находящейся под действием поля; однако в последующем случае положение задаётся в прецессирующей системе отсчёта. От этого положения отличаем «географическое» положение  $\chi$ , указывающее место нахождения электрона в неподвижной системе отсчёта, когда электронная орбита в этой системе прецессирует. Связь между этими двумя величинами самоочевидна:

$$\dot{\chi} = \dot{\psi} + \omega, \quad \chi = \psi + \omega t. \quad (15)$$

Соответствующие импульсы обозначим через  $p_\psi$  и  $p_\chi$ . Для  $p_\psi$  имеет место (согласно адиабатическому принципу) условие квантования

$$\int p_\psi d\psi = mh, \quad p_\psi = m \frac{h}{2\pi}, \quad (16)$$

которое справедливо при обоих толкованиях величин  $\psi$  (при отсутствии и при наличии поля). Второе условие получается благодаря тому, что  $p_\psi$  — постоянная величина. Почему такое же условие не имеет места для  $p_\chi$ , будет объяснено в § 6. Ни  $\chi$ , ни канонически сопряжённый этому углу импульс  $p_\chi$  в общем случае не являются постоянными, что требуется для введения указанного условия квантования.

Теперь составим *выражение для кинетической энергии электрона* один раз в случае наличия поля [ $E_{\text{кин}}(H)$ ], а другой — при отсутствии поля [ $E_{\text{кин}}(0)$ ]. Выражение для  $E_{\text{кин}}(0)$  имеет вид

$$E_{\text{кин}}(0) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2). \quad (17)$$

Это выражение одновременно является выражением кинетической энергии электрона в магнитном поле во вращающейся системе координат. Кинетическая энергия электрона в магнитном поле в неподвижной системе координат имеет вид (путём подстановки  $\chi$  вместо  $\psi$ )

$$E_{\text{кин}}(H) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\chi}^2). \quad (18)$$

Отсюда, согласно (15), получаем:

$$E_{\text{кин}}(H) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2 + 2r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi} \dot{\phi} + \dots). \quad (19)$$

Невыписанные здесь члены квадратичны относительно  $\phi$ , ими мы пренебрегли, принимая во внимание границы применимости правила Лармора. Учитывая ещё выражение для  $p_\psi$ :

$$p_\psi = \frac{\partial E_{\text{кин}}(0)}{\partial \dot{\psi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi},$$

а также выражение (17) для  $E_{\text{кин}}(0)$ , вместо (19) можно также написать:

$$E_{\text{кин}}(H) = E_{\text{кин}}(0) + p_\psi \dot{\phi}. \quad (20)$$

Наконец, введём величину

$$\Delta E_{\text{кин}} = E_{\text{кин}}(H) - E_{\text{кин}}(0),$$

указывающую изменение кинетической энергии электрона под действием магнитного поля  $H$ , и выразим  $p_\psi$ , согласно (16), через квантовое число  $m$ . Тогда получим:

$$\Delta E_{\text{кин}} = \frac{m}{2\pi} \omega h. \quad (21)$$

Что же касается потенциальной энергии, то для неё имеем:

$$\Delta E_{\text{пот}} = 0. \quad (21a)$$

Потенциальная энергия  $f(r)$  нашего поля с центральным взаимодействием не изменяется при включении магнитного поля, так как расстояние  $r$  одно и то же как в прецессирующей, так и в первоначальной орбите.

Из (21) и (21a) получается величина изменения полной энергии  $W$  под действием магнитного поля:

$$\Delta W = \frac{m}{2\pi} \omega h. \quad (22)$$

Таким образом, разница в полной энергии в начальном и конечном состояниях равна

$$\Delta W_1 - \Delta W_2 = \frac{m_1 - m_2}{2\pi} \omega h. \quad (23)$$

Точно так же, как частота излучаемой спектральной линии определяется из условия Бора

$$h\nu = W_1 - W_2,$$

частота  $\Delta\nu$ , обусловленная магнитным воздействием, вычисляется из условия

$$h \Delta\nu = \Delta W_1 - \Delta W_2.$$

Используя (23), получим:

$$h \Delta\nu = \frac{m_1 - m_2}{2\pi} \omega h = \Delta m \frac{\omega h}{2\pi}$$

или, подставляя выражение (6) для  $\omega$ ,

$$\Delta\nu = \Delta m \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c}. \quad (24)$$

Прежде всего заметим, что квант действия  $h$  при переходе от формулы (23) к (24) выпадает из выражения, что является весьма характерным. *Квантовая теория входит в результаты в неявном виде.* Это и является причиной, почему можно было до некоторой степени развить магнетооптику в рамках лоренцевской теории с использованием только первоначальных квантовомеханических положений. Для «электрооптики» (эффект Штарка) и для общих оптических свойств спектральных линий это неосуществимо.

Наконец, используем правила отбора; здесь существенны только правила отбора для  $m$ , которые имеют вид

$$\Delta m = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0. \quad (25)$$

С учётом этих правил из (24) получаем:

$$\Delta\nu = \pm \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c} \quad \text{или} \quad \Delta\nu = 0. \quad (26)$$

Тем самым квантовомеханическим путём получены все заключения<sup>1)</sup>, выведенные в лоренцевской теории [см. формулу (1)].

Однако сверх того в нашей квантовой теории правильно воспроизводится *поляризация зеемановских компонент.* Именно, как было указано в конце § 1, квантовые переходы с  $\Delta m = \pm 1$  соответствуют *круговой поляризации вокруг направления силовых линий*, а квантовый переход с  $\Delta m = 0$  — *линейной поляризации в направлении силовых линий.*

В отношении поляризационных наблюдений в эффекте Ланге отмечаются ещё следующие различия между эффектами Зеемана и Штарка. В эффекте Штарка переходы, приводящие к правой и левой поляризации света, энергетически равноценны; они поэтому приводят к одной линии и дают неполяризованный свет. В эффекте Зеемана эти переходы энергетически неравноценны, поэтому они дают отличающиеся друг от друга компоненты линии, поляризованные по кругу во взаимно противоположных направлениях.

## § 5. АНОМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

В предыдущем параграфе мы уже отмечали, что нормальный эффект Зеемана встречается только для малого числа линий, так что скорее он представляет собой исключение из правила для атомных спектров. Его место в общем случае занимает более сложный тип расщепления; уже у атома водорода как теоретически, так и экспериментально наблюдаются отклонения от схемы, изложенной в предыдущем параграфе.

<sup>1)</sup> По этому поводу см. A. Sommerfeld, Phys. Zs. 17, 491 (1916); Debye, там же 17, 507 (1916). В период, когда были написаны эти две статьи, правила отбора ещё не были известны; в обеих работах встречаются лишние компоненты, кратные лоренцевской частоте  $\Delta\nu$ .



Действительно, до сих пор при рассмотрении эффекта Зеемана мы не принимали во внимание «спин» электрона; основные результаты предыдущего параграфа справедливы лишь для таких термов и линий, у которых влияние электронного спина равно нулю (см. стр. 285).

Теперь мы будем изучать эффект Зеемана у атома только с одним внешним электроном, принимая во внимание спин. Наше рассмотрение, следовательно, будет действительно для атомов типа щелочных металлов; частным случаем атома водорода мы займёмся в конце. *При отсутствии собственного вращения электрона его орбитальный момент количества движения постоянен* по величине и направлению [см. формулу (6) § 7 гл. II;  $p_{\varphi} = p = \text{const}$ ]. Такому орбитальному движению в волновой механике сопоставляется квантовое число  $l = n_{\varphi} - 1$ . Спиновому моменту количества движения сопоставляют квантовое число  $s$ . Орбитальный и спиновый моменты количества движения объединяем в результирующий полный момент количества движения; он постоянен по величине и направлению. Ему соответствует квантовое число  $j$ :

$$l + s = j. \quad (1)$$

Относительно значений  $s$  можно выяснить, исходя из общих соображений, изложенных в гл. II, § 8. Результаты опыта Штерна и Герлаха в случае водорода наталкивают нас на предположение, что основным состоянием атома H должно быть состояние с  $j = 1/2$ . Однако, поскольку этому основному состоянию соответствует  $l = n_{\varphi} - 1 = 0$  ( $n_{\varphi} = 1$ ), отсюда следует, что из  $j = 1/2$  по необходимости вытекает  $s = 1/2$ . Этот результат [он представляет собой часть гипотезы Гаудсмита и Уленбека <sup>1)</sup>] мы уже приводили раньше, формулируя его следующим образом.

*Квантовое число  $s$ , соответствующее спину (момент количества движения собственного вращения) электрона, всегда имеет значение  $s = 1/2$ .*

Значения квантового числа  $j$  полного момента количества движения мы уже приводили на стр. 218. Эти значения справедливы для всех систем, обладающих внешним электроном, поскольку внутренние замкнутые оболочки (например, щелочных металлов), согласно принципу Паули, имеют нулевой момент количества движения (см. гл. VIII, § 8) и поэтому не могут ничего добавить к значениям квантового числа  $j$ .

Точно так же, как и орбитальному движению электрона, спину с моментом количества движения  $s$  отвечает магнитный момент. *Мы можем себе представить электрон как маленький магнитик.* На этот магнитик действует создаваемое орбитальным движением магнитное поле, которое стремится ориентировать магнитик в своём направлении (т. е. в направлении  $l$ ). В результате происходит прецессионное движение магнитной оси электрона вокруг оси этого (внутреннего) магнитного поля подобно описанному в предыдущем параграфе случаю нахождения атомного магнитика во внешнем магнитном поле. Относительные движения  $l$  и  $s$  связаны, однако, ещё дополнительным условием, поскольку их результирующая должна образовывать вектор  $j$ , постоянный по величине и направлению. Отсюда следует, что векторы  $l$  и  $s$  должны оба вместе вращаться вокруг вектора  $j$  как жёстко связанная система, образуя прецессионное движение, показанное на рис. 86. Для краткости такое движение мы будем называть «*внутренней прецессией*».

<sup>1)</sup> S. Goudsmit, G. E. Uhlenbeck, Naturwiss. 13, 953 (1925); Nature 107, 264 (1926).

Рассмотрим теперь величину магнитного момента атома. Магнитный момент, обусловленный орбитальным движением, уже был рассмотрен в гл. II, § 8. Тогда была получена величина отношения магнитного момента к механическому [см. формулу (12) § 8 гл. II;  $\mu$  — масса электрона,  $e$  — электростатически измеренный заряд электрона]:

$$\frac{M_{\text{маг}}}{M_{\text{мех}}} = \frac{e}{2\mu c}. \quad (2)$$

Чтобы получить соответствующую величину магнитного момента, обусловленного спином, напомним снова о результатах опытов Штерна и Герлаха. Для основного состояния атома H, у которого  $l=0$  и, следовательно,

существенен только  $s$ , экспериментально для магнитного момента получается величина в один магнетон. Далее, механический момент спинового движения равен  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ . Считая, что опыты Штерна и Герлаха для водорода дают точное значение (1 магнетон) для магнитного момента, получим (это есть вторая часть гипотезы Гаудсмита и Уленбека):

$$\frac{M_{\text{маг}}}{M_{\text{мех}}} = \frac{e}{\mu c}, \quad (3)$$

т. е. получим удвоенную величину отношения (2).

Полный магнитный момент  $M$  атома составляется из магнитных моментов орбитального движения и спинового. Из неравенства отношений (2) и (3) сразу же следует, что направление вектора  $M$  не совпадает с направлением полного механического момента, т. е. с направлением вектора  $j$  (см. рис. 86).

Рис. 86. Векторная основа атома согласно гипотезе об электронном волчке. Векторы  $l$  и  $s$  складываются в вектор  $j$ ; точно так же магнитные моменты  $M_l$  и  $M_s$  складываются в  $M$ . Согласно формулам (2) и (3), направление вектора  $M$  не совпадает с направлением вектора  $j$ .

Далее, из прецессии  $s$  и  $l$  вокруг  $j$  можно заключить, что соответствующие магнитные моменты прецессируют вокруг  $j$ , а вместе с ними прецессирует и результирующий магнитный момент  $M$ . Разложим вектор  $M$  на две составляющие, параллельную и перпендикулярную к вектору  $j$ . Если прецессия  $M$  вокруг вектора  $j$  достаточно быстрая, то для наблюдения существенна только параллельная составляющая, так как другая составляющая в среднем исчезает. Вычислим параллельную составляющую. Орбитальный механический момент равен  $\frac{h}{2\pi} l$ , так что соответствующий магнитный момент равен  $\frac{h}{2\pi} \frac{e}{2\mu c} l$ ; для спина имеет место аналогия, т. е. его магнитный момент равен  $\frac{h}{2\pi} \frac{e}{\mu c} s$ . Эти две величины вместе дают средний во времени полный магнитный момент атома:

$$M_{\parallel} = \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2\mu c} [l \cos(l, j) + 2s \cos(s, j)]. \quad (4)$$

Значения косинусов можно определить, используя построения рис. 86:

$$\cos(l, j) = \frac{l^2 + j^2 - s^2}{2lj}, \quad \cos(s, j) = \frac{s^2 + j^2 - l^2}{2sj}.$$

Подстановка этих значений в (4) даёт [для краткости величина  $\frac{\hbar}{2\pi} \frac{e}{2\mu c}$  обозначается через  $M_B$  (относительно магнетона Бора см. стр. 119, где магнетон был отнесён к 1 *молю*, а величина  $e$  определялась в электромагнитной системе единиц):

$$M_{\parallel} = M_B \frac{3j^2 + s^2 - l^2}{2j} = M_B j f, \quad (5)$$

где

$$f = \frac{3j^2 + s^2 - l^2}{2j^2} = 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2}. \quad (5a)$$

Если поместить атом во внешнее поле  $H$ , то, согласно изложенному в предыдущем параграфе, магнитная ось атома будет прецессировать вокруг направления поля; мы назовём это движение «*внешней прецессией*». Кинетическая энергия этой прецессии равна работе, производимой полем, т. е. равна величине

$$\Delta W = MH \cos(M, H). \quad (6)$$

Вектор  $j$  имеет теперь пространственно квантованную ориентацию, его проекция на направление поля должна быть равна  $m$ , которое может принимать значения

$$m = j, j-1, j-2, \dots, -(j-1), -j. \quad (7)$$

Этот результат в общем остаётся справедливым и в волновой механике. В выражении (6) величина  $M \cos(M, H)$  означает проекцию вектора  $M$  на направление поля. Однако у  $M$  существенна только составляющая  $M_{\parallel}$ , так что вместо величины  $M \cos(M, H)$  можно также написать  $M_{\parallel} \cos(j, H)$ ; согласно (7) величина  $\cos(j, H)$  равна  $m/j$ . Таким образом, с учётом (5) получаем:

$$\Delta W = mfM_B H. \quad (8)$$

Измеряя  $\Delta W$  в единицах  $M_B H$ , для величины расщепления при нормальном эффекте Зеемана [см. § 4, формулы (22) и (2)] просто получим:

$$\Delta W = mf. \quad (8a)$$

Если и дальше проводить вычисления с этим значением  $\Delta W$ , то мы не получим результатов, совпадающих с опытом. В предыдущее рассмотрение необходимо внести поправку, вытекающую из волновой механики; ещё задолго до развития волновой механики такую поправку подобрал Ланде, исходя из эмпирических фактов.

Волновая механика утверждает, что *абсолютная величина вектора момента количества движения, отвечающего квантовому числу  $\lambda$ , имеет значения  $\sqrt{\lambda(\lambda+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$ , а не значения  $\lambda \frac{\hbar}{2\pi}$ , как можно было бы ожидать.*

В связи с этим на рис. 86 следует заменить<sup>1)</sup>  $j^2$  на  $j(j+1)$ ,  $l^2$  на  $l(l+1)$ ,  $s^2$  на  $s(s+1)$  и т. д. Формулы (2) и (3) в этой новой механике

<sup>1)</sup> Наоборот, используемые здесь значения квантовых чисел  $l, j, s$  остаются справедливыми. Также остаётся верным в волновой механике соотношение между  $m$  и квантовым числом  $\lambda$ , а именно:  $m = \lambda, \lambda-1, \dots, -\lambda$ ; это уже упоминалось выше. Образно говоря, в волновой механике «проекция» вектора момента количества движения  $\sqrt{\lambda(\lambda+1)}$  на фиксированную ось равна  $m$ , а не  $\sqrt{m(m+1)}$ .

остаются без изменений; однако в формуле (5а) вместо множителя  $f$  должен стоять множитель

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (9)$$

Множитель  $g$  называется множителем Ланде<sup>1)</sup>.

Таким образом, из (8а) следует

$$\Delta W = mg. \quad (10)$$

Эта формула выражает в единицах  $M_B H$  изменение энергии в магнитном поле в предположении, что прецессия  $M$  вокруг  $j$  происходит настолько быстро, что в наблюдениях существенно только поведение составляющей  $M_{\parallel}$ . В дальнейшем мы ещё рассмотрим смысл такого ограничения.

Применим теперь наше общее рассмотрение к одноэлектронной системе и напишем прежде всего выражения для множителя Ланде. Согласно формуле (9) мы получим, например, для терма  $l=0$ ,  $j=1/2$  (величина  $s$  постоянна и имеет значение  $1/2$ )  $g=2$ ; для терма  $l=2$ ,  $j=3/2$ ,  $g=4/5$  и т. д.

Таблица 32

|       | $j=1/2$ | $3/2$ | $5/2$ | $7/2$ | $9/2$  |
|-------|---------|-------|-------|-------|--------|
| $l=0$ | 2       |       |       |       |        |
| 1     | $2/3$   | $4/3$ |       |       |        |
| 2     |         | $4/5$ | $6/5$ |       |        |
| 3     |         |       | $6/7$ | $8/7$ |        |
| 4     |         |       |       | $8/9$ | $10/9$ |

В табл. 32 сведены значения  $g$  для одноэлектронной системы (дублетной системы).

Заметим ещё, что выражение (9) для  $g$  в случае дублетной системы можно представить в следующей простой форме (учитывая, что для дублетной системы всегда  $j=l \pm 1/2$ ):

$$g = \frac{2j+1}{2(j+1)} = \frac{2l}{2l+1} \quad \text{при } j = l - 1/2$$

и

$$g = \frac{2j+1}{2j} = \frac{2(l+1)}{2l+1} \quad \text{при } j = l + 1/2.$$

Зная  $g$ , можно из формулы (10) определить расщепление дублетного уровня. Для терма  $l=0$  имеем  $j=1/2$ , так что, согласно (7),  $m = \pm 1/2$  и  $mg = \pm 1$ . В магнитном поле терм  $l=0$  расщепляется на уровни, которые расположены от исходного нерасщеплённого уровня на том же расстоянии, что и в нормальном эффекте Зеемана. Вообще, уровень  $j$  расщепляется на столько уровней, сколько имеется значений  $m$ , т. е. на  $2j+1$  уровней.

Формула (10) вместе с (9) показывает, что  $\Delta W$  зависит только от  $j$ ,  $l$  и  $m$ , но не зависит от главного квантового числа  $n$ . Вследствие этого все термы серии дают одинаковую картину расщепления и поэтому для них наблюдается одинаковый эффект Зеемана<sup>2)</sup>. Это правило было эмпирически установлено Престоном задолго до того, как была развита теория аномального эффекта Зеемана.

Применим выведенные в дополнении 7, п. е) правила отбора и поляризации к нашему магнитному числу  $m$ . Имеет место  $\Delta m = 0$  или  $\Delta m = \pm 1$ ; случай  $\Delta m = 0$  даёт  $\pi$ -компоненты, а случай  $\Delta m = \pm 1$  —  $\sigma$ -компоненты.

Теперь легко представить себе эффект Зеемана для любой комбинации термов. Для исходного уровня имеем: энергия  $W_1$ , равная сумме энергии  $W_1^0$  при отсутствии поля, плюс добавочная энергия  $\Delta W_1$ , определяющаяся

<sup>1)</sup> A. Lande, Zs. f. Phys. 5, 231 (1921).

<sup>2)</sup> В гл. VIII это правило будет уточнено и на него будут наложены ограничения.

по формуле (10). Аналогично имеем для второго терма. Наблюдаемые частоты линий определяются отсюда по формуле

$$h\nu = W_1^0 - W_2^0 + \Delta W_1 - \Delta W_2 = h\nu_0 + h\Delta\nu,$$

где  $\nu_0$  — частота при отсутствии поля. Приняв эту частоту за начальную, получим формулу

$$\Delta W_1 - \Delta W_2 = h(\nu - \nu_0) = h\Delta\nu = m_1 g_1 - m_2 g_2, \tag{11}$$

определяющую все частоты картины расщепления.

Рассмотрим, например, комбинации  $(l=0, j=1/2) \rightarrow (l=1, j=3/2)$  и  $(l=0, j=1/2) \rightarrow (l=1, j=1/2)$ . В табл. 33 и 34 выписаны соответствующие возможные значения  $m$ , а под ними значения  $mg$  начального и конечного термов. Разницы значений  $mg$  мы привели к общему знаменателю, причём значения, отвечающие переходам  $\Delta m=0$  ( $\pi$ -компоненты), взяты в скобки, чтобы их можно было отличить от значений для  $\sigma$ -компонент.

Таблица 33

|              | $m$  | $-3/2$ | $-1/2$ | $1/2$   | $3/2$       |
|--------------|------|--------|--------|---------|-------------|
| $l=0, j=1/2$ | $mg$ |        | $-1$   |         |             |
| $l=1, j=3/2$ | $mg$ | $-6/5$ | $-2/5$ | $2/5$   | $6/5$       |
|              |      | $-5,$  | $-3,$  | $(-1),$ | $(1), 3, 5$ |
|              |      | 3      |        |         |             |

Таблица 34

|              | $m$  | $-1/2$ | $1/2$          |
|--------------|------|--------|----------------|
| $l=0, j=1/2$ | $mg$ | $-1$   | $1$            |
| $l=1, j=1/2$ | $mg$ | $-1/3$ | $1/3$          |
|              |      | $-4,$  | $(-2), (2), 4$ |
|              |      | 3      |                |

На рис. 87 и 88 эти два типа эффекта Зеемана представлены так, как они выглядели бы при поперечном наблюдении. Особенный интерес представляет то обстоятельство, что рисунки воспроизводят картины расщепления обеих  $D$ -линий; рис. 87 соответствует линии  $D_1$ , а рис. 88 — линии  $D_2$ . Эти «типы  $D$ -линий» стали известны и точно измерены с начала исследований Зеемана.

Легко видеть, что эффект Зеемана в общем случае даёт тем большее число компонент, чем больше значений комбинирующихся внутренних квантовых чисел, так как при увеличении  $j$  число магнитных термов, равное  $2j+1$ , растёт (см. выше). Тонкая структура водородных линий  $H_\alpha, H_\beta$  и т. д., таким образом, должна приводить к довольно сложному типу эффекта Зеемана. Но прежде чем это обсуждать, укажем более точно границы применимости формул (10) и (9). Мы предполагаем, что прецессия вектора  $M$  вокруг  $j$  происходит быстро, так что перпендикулярная к вектору  $j$  компонента  $M_\perp$  при усреднении по времени исчезает. Это означает, что прецессия  $M$  вокруг  $j$  (или  $l$  вокруг  $j$ ) должна быть гораздо быстрее,

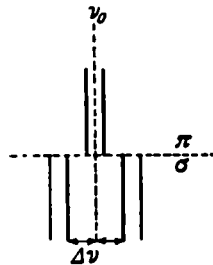


Рис. 87. Аномальный эффект Зеемана у комбинации  $l=0, j=1/2 \rightarrow l=1, j=3/2$  (дублетная система; тип линии  $D_1$ ).  $\nu_0$  указывает положение линии при отсутствии поля.  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты показаны раздельно.

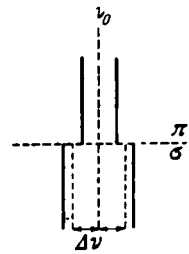


Рис. 88. Аномальный эффект Зеемана у комбинации  $l=0, j=1/2 \rightarrow l=1, j=1/2$  (дублетная система; тип линии  $D_2$ ).  $\nu_0$  указывает положение линии при отсутствии поля.  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты показаны раздельно.

чем прецессия  $j$  вокруг направления поля, так как в противном случае компонента  $M_{\perp}$  при усреднении по времени не исчезала бы.

Сопоставим теперь, как это сделано в дополнении 7, классическую частоту прецессии вокруг  $j$  с квантовым скачком в величине энергии, при котором изменяется только  $j$ , в то время как остальные квантовые числа остаются неизменёнными; это есть энергетическое изменение в величине расщепления терма при отсутствии поля. С другой стороны, сопоставим частоту прецессии  $j$  вокруг направления поля с квантовым скачком, при котором изменяется только  $m$ , т. е. проекция вектора  $j$  на направление поля  $H$ ; это есть энергетическое изменение в величине зеемановского расщепления. Согласно принципу соответствия можно положить, что изменение энергии мало, если прецессия медленная, и наоборот. В связи с этим наше предположение о скоростях прецессии означает, что у терма с определённым  $l$  величина расщепления, задаваемая  $j$ , должна быть гораздо больше, чем расщепление отдельных уровней  $j$  под действием магнитного поля.

Что же, однако, происходит, когда действие поля сильно возрастает? (При обычных опытах по эффекту Зеемана применяются поля, напряжённость которых порядка  $3-4 \cdot 10^4$  гаусс.) При увеличении магнитного поля внешняя прецессия постепенно достигает порядка величины внутренней прецессии. С точки зрения механики это означает, что уже недопустимо применять в вычислениях первое приближение, предполагающее постоянство по направлению вектора  $j$  и наличие вокруг него внутренней (равномерной) прецессии векторов  $l$  и  $s$ . Больше того, внешнее поле заметно нарушит закономерное проявление внутреннего поля, уничтожит (магнитную) связь между  $l$  и  $s$ , превратит прецессию, бывшую до этого равномерной, в неравномерную. В этом случае в разложении Фурье появятся также высшие гармоники частот прецессии, что, согласно принципу соответствия, означает появление, наряду с переходами  $\Delta j = 0, \pm 1$ , также и переходов более высоких порядков, в первую очередь  $\Delta j = \pm 2$ . Как теоретически, так и экспериментально<sup>1)</sup> такое нарушение правил отбора обязательно появляется при переходе от слабых к сильным полям. Подробнее об этом эффекте мы будем говорить в гл. VIII.

Наконец, если внешнее поле настолько сильное, что оно значительно превосходит внутреннее поле, т. е. если вызываемое внешним полем расщепление термов намного больше, чем «естественное» расщепление при отсутствии внешнего поля, то можно полностью не учитывать взаимодействия между обоими магнитными моментами; для  $l$  и  $s$  будут иметь место несвязанные условия пространственного квантования относительно направления магнитного поля;  $s$  и  $l$  прецессируют вокруг направления поля  $H$  независимо друг от друга. Само собой разумеется, что в этом случае не имеет никакого смысла говорить о полном моменте количества движения  $j$ , поскольку определение  $j$  возможно лишь до тех пор, пока атом приближённо можно рассматривать как замкнутую систему, что выполнимо лишь при слабом внешнем поле, которым можно пренебречь.

Проекции векторов  $l$  и  $s$  на направление поля  $H$  обозначим через  $m_l$  и  $m_s$ . Для них существуют условия квантования, аналогичные условию (7) (см. гл. II, § 8)

$$m_l = l, l-1, \dots, -(l-1), -l \quad (12a)$$

и

$$m_s = s, \dots, -s.$$

<sup>1)</sup> F. Paschen, E. Back, Physica 1, 261 (1921).

Так как в нашем случае  $s = 1/2$ , то последнее условие принимает вид

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \quad (126)$$

Это единственные допустимые для  $m_s$  значения.

Магнитный энергетический добавок  $\Delta W$  составляется из соответствующих величин для обоих магнитных моментов. Для вклада, обусловленного моментом  $l$ , согласно (6) и (2), имеем:

$$\Delta W_l = m_l M_B H,$$

а для вклада, обусловленного моментом  $s$ , согласно (6) и (3), получим:

$$\Delta W_s = 2m_s M_B H;$$

таким образом, сумма равна

$$\Delta W = (m_l + 2m_s) M_B H \quad (13)$$

или, выражая в единицах величины расщепления при нормальном эффекте Зеемана [см. формулы (8а) и (10)],

$$\Delta W = m_l + 2m_s. \quad (13a)$$

*Правила отбора и поляризации* выглядят здесь несколько по-иному, чем в случае слабого поля. Спиновый магнитный момент не оказывает теперь какого-либо заметного влияния на орбитальное движение; поэтому в разложение Фурье орбитального движения уже не входят спиновые частоты. Это означает, что соответствующий квантовый переход отсутствует, т. е.  $\Delta m_s = 0$ . Напротив, прецессия вокруг  $H$  приводит в разложении Фурье для компоненты электрического момента, перпендикулярного к полю  $H$ , к правилу отбора  $\Delta m_l = \pm 1$  и к круговой (вокруг  $H$ ) поляризации ( $\sigma$ -компоненты); точно так же представление Фурье для компоненты, параллельной полю, приводит к правилу  $\Delta m_l = 0$  и к линейной поляризации, параллельной  $H$  ( $\pi$ -компоненты) (см. аналогичные представления для  $m$  и  $j$  в дополнении 7 и в § 1 настоящей главы).

Согласно формуле (13а) расщепление терма с данными  $n$  и  $l$  в сильном магнитном поле происходит так, что расстояние между получающимися уровнями кратно этому расстоянию в нормальном эффекте Зеемана. Действительно,  $m_l$  и  $2m_s$  суть целые числа ( $m_s = \pm 1/2$ , см. выше). В эффекте Зеемана комбинация двух термов ( $n, l$ ) получается из (13а);

$$\Delta W_1 - \Delta W_2 = h(\nu - \nu_0) = (m_l + 2m_s)_1 - (m_l + 2m_s)_2. \quad (14)$$

Благодаря существующим здесь правилам отбора для  $m_l$  и  $m_s$  из (14) заключаем

$$\Delta W_1 - \Delta W_2 = h(\nu - \nu_0) = 0, \pm 1. \quad (15)$$

Это означает, что в достаточно сильном поле при поперечном наблюдении все комбинации термов ( $n, l$ ) показывают нормальный лоренцовский триплет: одну  $\pi$ -компоненту, расположенную на месте невозмущенной полем линии, и две  $\sigma$ -компоненты, расположенные по обе стороны от первой на «нормальном» расстоянии.

Что мы подразумеваем здесь под «невозмущенной полем» линией? Ясно, что наш результат (13а) получен в предположении, что как будто существует атомная модель, на которую воздействуют полем  $H$  и в которой отсутствует какое-либо взаимодействие между  $l$  и  $s$ . Только в более высоком

приближении впервые принимается во внимание взаимодействие между  $l$  и  $s$ . Порядок наложения возмущений здесь прямо противоположный, чем в случае слабого поля, где за основу берётся взаимодействие ( $ls$ ), а затем уже как более высокое приближение учитывается действие магнитного поля. Соответственно этому раньше невозмущённым уровнем терма был просто терм  $n, l, j$  при отсутствии поля. Теперь же в нулевом приближении значение  $s$  не играет никакой роли [из-за отсутствия взаимодействия ( $ls$ )]; поэтому в этом приближении мы должны считать в качестве исходной модели бесспиновую модель и в качестве невозмущённого уровня — уровень  $(n, l)$ . В гл. VIII мы покажем, что полуклассическая формула для расщепления Зеемана, подтверждаемая также волновой механикой, указывает, что  $\pi$ -компонента нашего лоренцовского триплета находится в «центре тяжести» невозмущённого поля дублета. Этот «центр тяжести» делит первоначальное расстояние дублетного расщепления терма  $(n, l)$  на части в отношении  $l:l+1$  и лежит ближе к уровню с более высоким  $j$ .

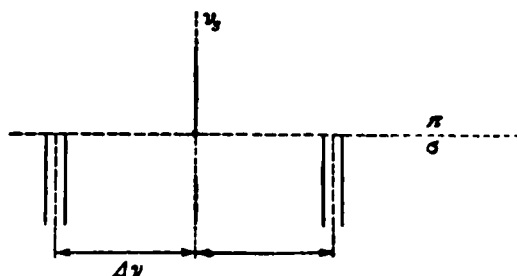


Рис. 89. Эффект Пашена — Бака у комбинации  $l=0 \rightarrow l=1$ . Оба эффекта Зеемана, показанные на рис. 87 и 88, объединяются в эффекте Зеемана, показанном на этом рисунке,  $\chi_0$  — положение центра тяжести  $\chi_0$ , отвечающее случаю отсутствия поля на рис. 87 и 88. Показано тонкое расщепление  $\sigma$ -компонент лоренцовского триплета на две линии (каждая), причём их взаимное расстояние составляет  $\frac{2}{3}$  расстояния при первоначальном  $j$ -расщеплении Р-терма ( $l=1$ ). По этому поводу см. гл. VIII.

дублетного расщепления. Последнее расстояние по нашему предположению (дублетная структура много меньше магнитного расщепления) мало по сравнению с расстояниями между тремя линиями нормального эффекта Зеемана (15). Для комбинации  $l=0 \rightarrow l=1$  получаемая картина выглядит так, как показано на рис. 89. Количественное обсуждение этого рисунка будет дано в гл. VIII.

Таким образом мы видим, что в общем случае магнитное поле приводит к запутанной картине расщепления. До тех пор, пока дублетное расщепление велико по сравнению с расщеплением, вызываемым магнитным полем, имеет место *аномальный эффект Зеемана*, описываемый формулами (9) и (10). Происходящие при усилении поля изменения в картине расщепления названы *эффектом Пашена — Бака*, по имени исследователей, открывших этот эффект<sup>1)</sup>. Конечное состояние, даваемое формулой (13а), достигается в тех случаях, когда магнитное расщепление больше дублетного расщепления. Таким образом, *о поле можно говорить как о слабом или сильном только в смысле сравнения эффекта его действия с величиной первоначального расщепления терма*. Если последнее само по себе мало, как это имеет

<sup>1)</sup> F. Paschen, E. Back, Ann. d. Phys. 39, 897 (1912); 40, 960 (1913).



местов случае водорода, то эффект Пашена—Бака наступает уже при относительно слабых полях.

Определим величину напряжённости поля, при которой в случае водорода магнитное расщепление по порядку величины сравнимо с тонкой структурой. Имеем:

$$h\Delta\nu_{\text{H}} \approx M_{\text{B}}H.$$

Множитель  $c$  необходим, если  $\Delta\nu_{\text{H}}$  измеряется в  $\text{см}^{-1}$ , а не в  $\text{сек}^{-1}$ . При  $\Delta\nu_{\text{шорн}} = M_{\text{B}}H/hc = 4,67 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_{\text{H}} = 0,36 \text{ см}^{-1}$  это даёт

$$H = 7700 \text{ гаусс.}$$

Повидимому, у водорода вопрос об изменениях в картине, вносимых магнитным полем, ещё более запутанный, чем в рассматриваемой до сих пор модели. В тонкой структуре водорода расстояния между уровнями с одинаковым  $m$  и различными  $l$  имеют тот же порядок величины, что и расстояния между уровнями с одинаковыми  $n$ ,  $l$  и различными  $j$  (см. рис. 75). До сих пор мы всюду говорили, что только это расщепление терма ( $n$ ,  $l$ ) по  $j$ -уровням, должно быть мало по сравнению с магнитным расщеплением и при этом безмолвно допускали, что  $l$ -термы всё же расположены достаточно далеко друг от друга, как это действительно имеет место в случае щелочных металлов.

Однако легко усмотреть, что в очень сильном поле в случае водорода также получится в основном такая же картина, что и приведённая на рис. 89: нормальный зеемановский триплет, компоненты которого наблюдаются в виде изолированных линий, причём расстояние между ними снова по порядку величины совпадает с расстояниями в тонкой структуре. Это было подтверждено измерениями, как только были преодолены экспериментальные трудности осуществления.

## § 6. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

На первом сольвеевском конгрессе в 1911 г. Лоренц поставил вопрос о том, как поддерживаются колебания нити, длина которой сокращается, когда нить натянута между двумя пальцами, причём последние всё время стремятся придать ей натянутое положение. Если вначале имелась в точности необходимая энергия, которая соответствовала частоте колебания, то к концу процесса, после того как частота повышается, энергия становится уже недостаточной.

Эйнштейн сразу же дал правильный ответ. Нить должна сокращаться *бесконечно медленно*; тогда энергия будет расти пропорционально частоте и всё время будет существовать необходимое количество энергии.

Этот ответ перекрывается адиабатической гипотезой Эренфеста<sup>1)</sup>. Эту гипотезу мы сформулируем следующим образом: исходя из любой механической системы с любым начальным состоянием движения, которое может быть правильно проквантовано, бесконечно медленно изменяют состояние системы путём постепенного включения произвольного внешнего силового поля или путём постепенного изменения внутренних параметров

<sup>1)</sup> Впервые эту гипотезу Эренфест сформулировал при решении задачи об излучении в полости [P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. 36, 91 (1911)]; затем он применил эту гипотезу к другим проблемам [P. Ehrenfest, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 451 (1913); Amsterdam. Ak. 22, 586 (1913); Phys. Zs. 15, 657 (1914)]. Подробное изложение содержится в статье в Ann. d. Phys. 51, 327 (1916); см. также J. M. Burgers, Ann. d. Phys. 52, 195 (1917).

системы (размеры, масса, заряд, связи); при этом первоначальное состояние механическим путём переводится в новое состояние. *Это новое состояние системы при новых условиях является состоянием, полностью описанным в квантовом отношении, если последнее имело место для начальной системы при данных начальных условиях; в обеих системах фигурируют одни и те же квантовые числа.*

Название «адиабатическая гипотеза» заимствовано из термодинамики. Как в термодинамике, при адиабатическом изменении состояния тепловое движение описывается не при помощи определённых координат, а лишь косвенно путём исключения притока тепла за счёт изменения условий, налагаемых на систему (например, объёма, положения в поле тяготения и т. д.), так и при применении адиабатической гипотезы в квантовой теории движение системы описывается не прямо, а при помощи величин, которые можно извне контролировать; описание опять даётся не в координатах системы, а в её параметрах. Как в термодинамике адиабатическое изменение состояния рассматривается как последовательность термодинамически равновесных состояний, так и в квантовой теории адиабатический переход из начального состояния в конечное происходит бесконечно медленно, т. е. проходит исключительно через последовательность промежуточных равновесных состояний движения. Величины, которые при таком переходе остаются неизменёнными, называются адиабатическими инвариантами. Согласно адиабатической гипотезе квантовые числа, отвечающие начальному состоянию, являются такими инвариантами. Все другие *адиабатические инварианты* могут быть выражены через эти простейшие инварианты.

Имеются три признака, необходимых и достаточных для осуществления адиабатического процесса. 1) *Бесконечная медленность*, или *обратимость*, процесса. В термодинамике также известны процессы, происходящие без притока тепла, но не являющиеся обратимыми (например, перетекание газа при отсутствии пористой пробки). Такие процессы не являются в рассматриваемом здесь смысле адиабатическими. 2) *Процесс влияет* не на *координаты движения*, а на многочисленные *параметры* системы, которые при начальном состоянии движения оставались постоянными. 3) *Нерегулярное, неупорядоченное* по отношению к фазам движения *воздействие*. Также и в случае колеблющейся нити можно было сокращение размаха колебания искусственно так регулировать, чтобы при этом энергия движения оставалась постоянной (натягивая нить лишь в моменты изменения направления движения нити на противоположное). Как заметил Варбург во время дискуссии на сольвеевском конгрессе, тогда получилось бы согласие между утверждением Эйнштейна и квантовой теорией. Такие преднамеренные, или управляемые, изменения мы должны, следовательно, каждый раз подводить под понятие адиабатического процесса.

Рассмотрим прежде всего *механическую* сторону вопроса. То, что в обычной механике не касаются адиабатических процессов, связано не с ничтожным интересом последних для механики, а с необычайной трудностью их рассмотрения в рамках обычной механики. В случае колеблющейся нити можно было бы легко придти к цели путём непосредственных расчётов, не опираясь на общие правила, касающиеся адиабатических инвариантов, которые, наоборот, мы хотим вывести на основе этого примера.

Пусть  $l$  — длина нити маятника,  $m$  — сосредоточенная масса,  $\varphi$  — мгновенное значение угла отклонения,  $s$  — амплитуда,  $\nu$  — частота, так что

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{g}{l}}. \quad (1)$$

Прикладываемое к нити натяжение, как известно, равно

$$S = mg \cos \varphi + ml \dot{\varphi}^2;$$

первый член обусловлен силой тяжести, а второй — центробежной силой. Бесконечно медленно укоротим нить на величину  $|dl|$ . Тогда против силы натяжения будет произведена работа

$$dA = \overline{S} |dl| = -mg \overline{\cos \varphi} dl - ml \overline{\dot{\varphi}^2} dl. \quad (2)$$

Черта над буквой означает усреднение по времени; необходимость усреднения обусловлена тем, что за время укорочения на  $dl$  происходит много колебаний нити (маятника). Отрицательный знак перед выражением поставлен потому, что  $|dl|$  должно означать укорочение, так что  $dl$  является отрицательной величиной. Из соотношения

$$\varphi = c \sin(2\pi\nu t + \gamma)$$

следует

$$\overline{\cos \varphi} = 1 - \frac{1}{2} \overline{\varphi^2} = 1 - \frac{c^2}{4}, \quad \overline{\dot{\varphi}^2} = (2\pi\nu)^2 \frac{c^2}{2} = \frac{g}{l} \frac{c^2}{2}, \quad (3)$$

так что

$$dA = -mg \left(1 - \frac{c^2}{4}\right) dl - mg \frac{c^2}{2} dl = -mg \left(1 + \frac{c^2}{4}\right) dl.$$

Одна часть этой работы —  $mg dl$  идёт на повышение среднего положения веса  $mg$ , остальная часть

$$dA' = -mg \frac{c^2}{4} dl = +mg \frac{c^2}{4} |dl| \quad (4)$$

идёт на увеличение энергии  $E$  движения. Принимая во внимание (3), средняя кинетическая энергия равна

$$\overline{E_{кин}} = \frac{m}{2} l^2 \overline{\dot{\varphi}^2} = mgl \frac{c^2}{4}. \quad (5)$$

Полная энергия маятника, как известно, равна удвоенной величине (5). Дифференциал от полной энергии, таким образом, равен

$$dE = mg \frac{c^2}{2} dl + mgl dc. \quad (6)$$

Сравнение (4) и (6) даёт

$$-\frac{3}{4} c dl = l dc.$$

В результате интегрирования получаем:

$$\frac{3}{4} \ln l = -\ln c + \text{const},$$

$$l^{3/4} c = \text{const}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что адиабатическое укорочение длины нити маятника приводит к увеличению угловой амплитуды  $c$ , в чём, между прочим, можно также легко убедиться на опыте; одновременно уменьшается линейная амплитуда  $lc$ . Относительно поведения энергии можно из сравнения (5) и (7) сделать заключение, что при адиабатическом укорочении длины нити маятника энергия увеличивается, как это непосредственно ясно из факта появления дополнительной работы  $dA'$ ; при этом величина энергии увеличивается обратно пропорционально величине  $\sqrt{l}$ .

Возводя в квадрат выражение (7) и подставляя  $Rc$  из (5) и  $\sqrt{I}$  из (1), можно написать:

$$\frac{\bar{E}_{\text{кнп}}}{\nu} = \text{const.} \quad (8)$$

Соотношение (8) может служить для толкования общего правила.

*Адиабатической постоянной является распространённая на один период величина действия [см. формулу (14) § 6 гл. II]*

$$2 \int_{\circ}^{\circ} E_{\text{кнп}} dt = 2\tau \bar{E}_{\text{кнп}} = \frac{2}{\nu} \bar{E}_{\text{кнп}}. \quad (9)$$

*Адиабатическая инвариантность* величин (9) играла роль уже в исследованиях Больцмана по статистическому обоснованию второго начала. Её отношение к квантовой теории было выяснено в гл. II, § 7 [см. формулу (24)], где наша теперешняя формула (9) для величины действия при *чисто периодическом движении* приводила к введению *главного квантового числа*  $n$ . Отсюда получаются переходы для обобщённого класса *квазипериодических систем*. Здесь *адиабатическим инвариантом является каждый отдельный фазовый интеграл или каждое отдельное соответствующее квантовое число*  $n_i$ . (Имеется запрет для адиабатных переходов, идущих через промежуточную вырожденную систему; это обосновано в добавлении 10.) В частном случае осциллятора, а также маятника величина (9) тождественна величине  $E/\nu$ ; приравнявая величину (9) к  $nh$ , придём к планковскому правилу квантования  $\bar{E} = nh\nu$ .

При помощи адиабатической гипотезы теперь мы хотим внести ясность в оставшиеся в § 4 невыясненными вопросы, касающиеся эффекта Зеемана.

Как наиболее простой случай рассмотрим сначала случай атома водорода с круговой электронной орбитой, расположенной в плоскости, перпендикулярной к направлению магнитного поля. Пусть  $a$  — радиус орбиты и  $\omega$  — угловая частота орбитального обращения при отсутствии поля;  $a + \Delta a$  и  $\omega + \Delta \omega$  — те же величины при адиабатическом включении поля. Величина магнитного потока через орбиту равна  $H\pi a^2$ ; здесь возможно при вычислении потока вместо  $a + \Delta a$  использовать  $a$ , поскольку в силу малости  $\Delta a$  и  $\Delta \omega$  этими величинами, а также величинами квадратов  $\Delta a^2$ ,  $\Delta \omega^2$  и произведением  $\Delta a \Delta \omega$  можно пренебречь. По правилу индукции магнитный поток даёт электрическую пондеромоторную силу, которая с ростом поля вызывается в «круговом витке» радиуса  $a$ . Рассматриваемый обращающийся по орбите электрон с зарядом  $e$  электростатических единиц представляет собой поток, равный в электромагнитных единицах  $e\nu/c = e\omega/2\pi c$ . Приравнявая производимую работу изменению энергии  $\Delta W$  электрона, получим:

$$H\pi a^2 \frac{e\omega}{2\pi c} = \Delta W, \quad \frac{1}{2c} eHa^2\omega = \Delta E_{\text{кнп}} + \Delta E_{\text{пот}}. \quad (10)$$

Далее ( $\mu$  — масса электрона),

$$E_{\text{кнп}} = \frac{\mu}{2} a^2 \omega^2, \quad \Delta E_{\text{кнп}} = \mu (a^2 \omega \Delta \omega + a \omega^2 \Delta a), \quad (11)$$

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{a}, \quad \Delta E_{\text{пот}} = \frac{e^2}{a^2} \Delta a = \mu a \omega^2 \Delta a; \quad (12)$$

в последнем преобразовании было использовано выражение для центробежной силы

$$\mu a \omega^2 = \frac{e^2}{a^2}. \quad (13)$$

Подставляя (11) и (12) в (10) и деля на  $\mu a^3 \omega^3$ , получим:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} + 2 \frac{\Delta a}{a} = \frac{e}{2\mu} \frac{H}{\omega c}. \quad (14)$$

Второе уравнение получилось здесь потому, что при рассмотрении молчаливо предполагается законность динамических правил (в данном случае формулы для центробежной силы). В (13) эту формулу мы записали в первом приближении. В общем случае имеем:

$$\mu (a + \Delta a) (\omega + \Delta \omega)^3 = \frac{e^2}{(a + \Delta a)^2} + \frac{e}{c} H a \omega$$

или, умножая на  $(a + \Delta a)^2$ ,

$$\mu (a + \Delta a)^3 (\omega + \Delta \omega)^3 = e^2 + \frac{e}{c} H a^3 \omega. \quad (15)$$

Отсюда, используя (13) и деля на  $2\mu a^3 \omega^3$ , получим:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} + \frac{3}{2} \frac{\Delta a}{a} = \frac{e}{2\mu} \frac{H}{\omega c}. \quad (16)$$

Сравнение (16) и (14) непосредственно даёт

$$\Delta a = 0, \quad \Delta \omega = \frac{e}{2\mu} \frac{H}{c} = 0. \quad (17)$$

*При адиабатическом включении магнитного поля радиус  $a$  остаётся без изменений; орбитальная скорость изменяется при этом на величину о ларморовой прецессии, причём увеличивается или уменьшается сообразно направлению поля.*

В случае круговой или эллиптической орбиты, расположенной наклонно по отношению к направлению магнитного поля, аналогичные вычисления приводят к следующему результату. При постепенном увеличении магнитного поля здесь также размеры и форма орбиты остаются без изменений (соответственно  $\Delta a = 0$ ); однако скорость обращения изменяется; прибавляется угловая скорость  $\omega$  вращения вокруг направления силовых линий поля. Однако это означает, что орбита как целое участвует в прецессии.

Условие постепенности включения, т. е. бесконечно медленного роста поля, при этом является обязательным. Прецессирующая орбита возникает из первоначальной орбиты, бывшей всё время плоской, лишь в том случае, если правильно подобрана первоначальная скорость электрона в направлении прецессии (перпендикулярно к силовым линиям поля). Моментальное включение поля не скажется на мгновенной скорости электрона. В связи с этим для изменения состояния движения необходимо, чтобы за время, в течение которого напряжённость магнитного поля заметно увеличивается, электрон успел бы совершить один или несколько полных обходов по орбите.

До сих пор мы занимались только механикой адиабатических процессов. Квантовомеханическая сторона проблемы адиабатического изменения впервые проявляется лишь тогда, когда мы начинаем интересоваться квантовыми числами, отвечающими изменённому движению. В простом случае перпендикулярной к полю круговой орбиты они получаются по адиабатической гипотезе. Пусть первоначальная орбита  $(a, \omega)$  проквантована, т. е. имеет место

$$\mu a^3 \omega = \frac{n \hbar}{2\pi}. \quad (18)$$

Тогда изменённое движение ( $a, \omega \pm o$ ) тоже квантованно и соответствует квантовому числу  $n_\psi$ . Это соответствие заключается не в том, что теперь также имеет место соотношение

$$\mu a^2(\omega \pm o) = \frac{n_\psi \hbar}{2\pi}, \quad (19)$$

которое находилось бы в противоречии с формулой (18), а в том, что сохраняется соотношение (18). Однако, в то время как левая сторона (19) означает момент количества движения в покоящейся системе, левая сторона (18) будет представлять собой момент количества движения в системе отсчёта, прецессирующей с угловой скоростью  $\pm o$ . Таким образом, квантуется движение в последней системе отсчёта, а не в первой. В дальнейшем это обобщается и на общий случай эллиптических орбит. *Прецессирующим в магнитном поле орбитам соответствуют те же квантовые числа, что и эллипсам Кеплера при отсутствии магнитного поля; при этом фазовые интегралы должны вычисляться не в покоящейся координатной системе, а в прецессирующей.*

По сути дела, этому методу мы следовали в § 4, а здесь при помощи адиабатической гипотезы мы установили его справедливость. Особая простота эффекта Зеемана заключается только в том, что изменённая орбита сохраняет форму начальной и отличается от последней лишь наличием прецессии.

Полученные здесь при помощи адиабатической гипотезы заключения полностью перекрываются общими выводами, данными в дополнении 5, п. в). В формуле (18) у нас фигурирует канонически сопряжённый импульс, обозначенный в дополнении через  $p$ ; левая часть формулы (19) соответствует неквантованному импульсу, обозначенному в дополнении через  $p$ .

Другим приложением адиабатической гипотезы является вопрос о форме и положении орбит при эффекте Штарка в предельном случае исчезающе слабого электрического поля ( $F \rightarrow 0$ ). Мы знаем (см. стр. 274), что эти орбиты являются кеплеровскими орбитами, но они отличаются от соответствующих орбит при отсутствии поля или, лучше сказать, при исчезающе слабом магнитном поле ( $H \rightarrow 0$ ). Поэтому необходимо выяснить связь между обоими типами эллипсов Кеплера, которые для краткости мы обозначим через  $K_{F=0}$  и  $K_{H=0}$ .

Как и прежде, пусть поле  $F$  имеет направление вдоль оси  $x$ . Потенциальная энергия электрона в этом поле равна  $eFx$ . Полная энергия  $W$ , которая составляется из потенциальной энергии в поле ядра, потенциальной энергии во внешнем поле и кинетической энергии, является константой движения, пока внешнее поле поддерживается постоянным; если же поле изменяется на величину  $\delta F$ , то полная энергия изменяется на величину  $\delta W = e\bar{x}\delta F$ . При бесконечно медленном изменении поля можно величину  $x$  заменить на  $\bar{x}$  — среднюю по времени, за которое происходит один или несколько полных обходов электрона по орбите; тогда можно написать:

$$\delta W = e\bar{x}\delta F.$$

Следуя Бору<sup>1)</sup>, мы будем называть эту величину  $\bar{x}$  «центром тяжести электронного облака». Представление заключения в следующем. Заменяют последовательное во времени положение электрона при обращении простран-

<sup>1)</sup> Бор рассмотрел влияние эффекта Штарка на положение этого «электрического центра тяжести».

ственным распределением заряда такого рода, что каждому элементу орбиты ставится в соответствие заряд, по величине пропорциональный отрезку времени нахождения электрона на данном элементе орбиты при его полном обращении. Такой метод впервые применил Гаусс в задаче о возмущении орбит планет; в своей основе этот метод означает аппроксимацию временных переходов через первый член разложения Фурье. В нашем случае однородного поля, сверх того, можно распределение заряда заменить на его «центр тяжести» и в этой точке приписать силу действия поля на заряд —  $eF$ . Центр тяжести  $S$  из соображений симметрии лежит на большой оси эллипса, причём он расположен от ядра на расстоянии, равном

$$s = \frac{3}{2} \epsilon a. \quad (20)$$

Здесь  $\epsilon$  — численное значение эксцентриситета, равное расстоянию фокусов эллипса от серединной точки, делённому на половину величины большой оси.

Соотношение (20) легко доказать следующим образом. Плотность заряда на дуге эллипса равна —  $e dt/\tau$ . Положение центра тяжести на большой оси даётся выражением ( $\xi$  — текущая координата вдоль большой оси)

$$\bar{\xi} = \int \xi \frac{dt}{\tau}. \quad (21)$$

Далее, имеем ( $\mu$  — масса электрона)

$$p = \mu r^2 \frac{d\varphi}{dt};$$

отсюда следует, с одной стороны,

$$dt = \frac{\mu}{p} r^2 d\varphi, \quad (22)$$

а с другой стороны,

$$p\tau = \mu \int_0^{2\pi} r^2 d\varphi = 2\pi\mu ab = 2\pi\mu a^2 \sqrt{1-\epsilon^2}. \quad (23)$$

Подставляя (22) в (21) и принимая во внимание, что  $\xi = r \cos \varphi$ , получим:

$$\bar{\xi} = \frac{\mu}{p\tau} \int_0^{2\pi} r^3 \cos \varphi d\varphi. \quad (24)$$

Однако, согласно уравнению эллипса,

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \epsilon \cos \varphi}{a(1 - \epsilon^2)}, \quad (25)$$

так что из (24) и (25) получаем:

$$\bar{\xi} = \frac{\mu a^3 (1 - \epsilon^2)^3}{p\tau} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(1 + \epsilon \cos \varphi)^3} = \frac{a(1 + \epsilon^2)^{3/2}}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(1 + \epsilon \cos \varphi)^3}. \quad (26)$$

Одновременно из (25) и (23) имеем:

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{(1 + \epsilon \cos \varphi)^2} = \frac{2\pi}{(1 - \epsilon^2)^{3/2}}. \quad (27)$$

Отсюда путём дифференцирования по  $\varepsilon$  получим:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} = - \frac{3\varepsilon}{(1 + \varepsilon^2)^{3/2}}. \quad (28)$$

Используя (28) в (26), найдём:

$$\bar{\xi} = \frac{3}{2} \varepsilon a. \quad (29)$$

Тем самым мы получим соотношение (20), если отвлечься от знака и отождествить  $s$  с  $\bar{\xi}$ . Отрицательный знак у  $\bar{\xi}$  указывает, что центр тяжести лежит на отрицательной части оси  $\xi$ , т. е. между ядром и афеллем; положительная часть оси  $\xi$  направлена от ядра к перигелию. Так как  $\varepsilon a$  означает расстояние ядра до серединной точки эллипса, то точка центра тяжести делит пополам расстояние от серединной точки эллипса до его другого фокуса.

Обозначим через  $\Theta$  угол между осью  $x$  (т. е. направлением поля) и осью  $\xi$  (т. е. направлением большей оси эллипса). Тогда будем иметь, согласно (20) или (29),

$$\bar{x} = \frac{3}{2} \varepsilon a \cos \Theta. \quad (30)$$

При возрастании поля от нуля до  $F$  величина изменения энергии равна

$$\Delta W = \int_0^F \delta W = \int_0^F \varepsilon \bar{x} \delta F = \varepsilon \bar{x} F. \quad (31)$$

Здесь мы предположили, что величина  $\bar{x}$  не зависит от  $F$ ; другими словами, мы пренебрегаем изменением  $\bar{x}$ , обусловленным ростом поля; это изменение в выражении для  $\Delta W$  добавит только член с  $F^2$ , который для нас несущественен. Таким образом, для  $\bar{x}$  мы всё время можем использовать выражение (30).

С другой стороны, используем для  $\Delta W$  выражение (30) § 2. Тогда, приравнявая оба выражения, получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon \bar{x} F &= - \frac{3h^2 F}{8\pi^2 \mu Z e} n(n_\eta - n_\xi), \\ \bar{x} &= - \frac{3h^2}{8\pi^2 \mu Z e^2} n(n_\eta - n_\xi) = \frac{3}{2} a \frac{n_\xi - n_\eta}{n}. \end{aligned} \quad (32)$$

В этих выражениях взамен величины  $a$  мы подставили её хорошо известное значение  $a = n^2 h^2 / 4\pi^2 \mu Z e^2$  для большей оси эллипса Кеплера. Сравнение (32) с (30) даёт

$$\varepsilon \cos \Theta = \frac{n_\xi - n_\eta}{n}. \quad (33)$$

В то время как у эллипса Кеплера  $K_{H=0}$  полуось [см. формулу (16в) § 7 гл. II], а поэтому и эксцентриситет  $\varepsilon$  полностью определяется квантовыми числами (в § 7 гл. II это были  $n_\varphi$  и  $n$ ), в случае эллипса Кеплера  $K_{F=0}$  в выражение для  $\varepsilon$  входит неквантованный угол  $\Theta$ . Таким образом, предельные случаи  $K_{H=0}$  и  $K_{F=0}$  существенно отличаются друг от друга.



Наша формула (32), выведенная в предположении адиабатических условий, даёт возможность сделать заключение не только о форме, но и о положении орбиты. Именно, из (32) можно заключить, что если  $n_{\xi} > n_{\eta}$ , то  $\bar{x} > 0$ , т. е. *электрон больше время проводит перед ядром, чем за ним*; если  $n_{\xi} < n_{\eta}$ , то  $\bar{x} < 0$ , т. е. *имеет место противоположный случай*. Под словами «перед ядром» подразумевается та сторона, где вращение происходит в направлении силовых линий ( $x > 0$ ).

Как вытекает из формулы (1) § 3, при эффекте Штарка сдвиг линий, связанный с начальной орбитой всё время, значительно превышает сдвиг линий, связанный с конечной орбитой. Таким образом, если для начальной орбиты  $n_{\xi} > n_{\eta}$ , то  $\Delta\nu$  будет положительной величиной, т. е. соответствующая компонента расщеплённой линии будет лежать относительно первоначальной линии со стороны более коротких волн; если же для начальной орбиты  $n_{\xi} < n_{\eta}$ , то  $\Delta\nu$  будет отрицательной и компонента расщеплённой линии будет лежать со стороны более длинных волн. С учётом ранее полученного результата, таким образом, можно сказать, что *коротковолновая (длинноволновая) компонента в эффекте Штарка возникает при переходах, в которых на начальной орбите электрон большую часть времени пребывает на передней (задней) стороне орбиты*.

Это замечание полезно для истолкования<sup>1)</sup> некоторого различия в интенсивностях коротковолновой и длинноволновой компонент<sup>2)</sup>, наблюдаемого в канальных лучах.

Теперь можно также количественно объяснить явление «подавления» линий (см. рис. 84). Рассмотрим прежде всего красную компоненту. Здесь для начального состояния имеет место  $n_{\xi} < n_{\eta}$ , так что  $\bar{x} < 0$ . Афелий лежит относительно ядра на стороне, противоположной направлению поля, в направлении *положительной* (положительно заряженной) пластины конденсатора, который можно представить себе как источник поля. На этой стороне начальная орбита необычайно возмущена полем, потому что силе притяжения ядра противодействует сила притяжения поля. Очевидно, здесь при достаточно сильном поле орбита может быть разорвана. На другой относительно ядра стороне начальная орбита под действием поля отодвигается от ядра.

Рассмотрим теперь фиолетовую компоненту. Для начального состояния здесь имеет место  $n_{\xi} > n_{\eta}$ , так что  $\bar{x} > 0$ . Афелий начальной орбиты лежит ближе к *отрицательной* пластине; здесь орбита под действием поля отодвинута от ядра. На стороне перигелия орбита опять будет разорвана, однако при более сильном поле, чем в предыдущем случае, поскольку орбита теперь расположена ближе к ядру, чем в случае красной компоненты. Таким образом, можно заключить, что фиолетовая и красная компоненты будут подавлены при достаточно сильном поле, причём красная компонента подавляется раньше, чем фиолетовая. Это находится в полном согласии с результатом, показанным на рис. 84.

Далее, очевидно, что орбиты с большим главным квантовым числом  $n$  легче разрушаются, потому что эти орбиты имеют большие размеры, чем орбиты с меньшим числом  $n$ . На это же указывают и наблюдения. Орбита

<sup>1)</sup> См. N. Bohr, Phil. Mag. 30, 405 (1915); A. Sommerfeld, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 17, 417 (1921); A. Rubinowicz, Zs. f. Phys. 5, 331 (1921). Волномеханическая трактовка дана в работе Fr. Slack, Ann. d. Phys. 82, 576 (1927).

<sup>2)</sup> J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, § 3, § 14, Leipzig, 1914; H. Lunelund, Ann. d. Phys. 45, 517 (1914); Wierl, Dissertation, München, 1927; Ann. d. Phys. 82, 563 (1927).

$H_3$  — наиболее прочная; затем следуют в порядке убывания прочности  $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ . Подсчитывая совершенно грубо, в приближении круговой орбиты (радиус  $a = a_0 n^2$ ;  $a_0$  — радиус первой водородной орбиты), получим в качестве условия разрушения орбиты

$$\frac{e^2}{a_0^2 n^4} \approx eF,$$

так что требуемая критическая напряжённость поля уменьшается с ростом  $n$  как  $1/n^4$ . Подставляя  $F = 10^8$  в/см, получим<sup>1)</sup>:

$$n = \sqrt[4]{\frac{e}{a_0^2 \cdot \frac{10^8}{300}}} \approx 8,4,$$

т. е. получаем заметно завышенное значение по сравнению с указанным на рис. 84; однако полученное значение верно по порядку величины.

---

<sup>1)</sup> Множитель  $\frac{1}{300}$  необходим в связи с перерасчётом в вольты из единиц CGSE.

## ГЛАВА VII

### ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕРИЙ

#### § 1. ЭМПИРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, КАСАЮЩИЙСЯ СХЕМЫ СЕРИЙ

На основе обширного опытного материала, относящегося к структуре и кратности линий, условиям возникновения, зависимости от температуры, размытости или резкости, поведению в эффекте Зеемана при повышенном давлении и т. п., спектроскопист может выдвинуть ряд физически обоснованных положений об образовании отдельных серий. В качестве окончательного критерия принадлежности линий к определённой серии должно быть получено математическое выражение, отражающее закономерность в последовательности линий. В целях краткости мы начнём здесь с математического описания серий; отдельные опытные факты можно будет тогда воспроизвести из этого описания, идя обратным путём.

Предварительно следует отметить, что не для всех элементов удаётся установить наличие серий. Только в первых трёх столбцах периодической системы отчётливо проявляется сериальный характер. К краю таблицы периодической системы (шестой — восьмой столбцы) число линий чудовищно возрастает (см. линии Fe и вообще линии триад); здесь на первый план выступает мультиплетность структуры (см. гл. VIII), а сериальность линий теряет поэтому свою отчётливость. Попутно отметим, что элементы периодической системы, стоящие в одном вертикальном столбце, имеют подобные спектроскопические характеристики (например, все имеют отчётливо выраженный сериальный характер или у всех имеются линии, которые кажутся не принадлежащими определённой серии). Такая аналогия соответствует представлению, уже объяснённому в гл. III, § 3, согласно которому спектры видимой области связаны с наружными уровнями атома, и поэтому при одинаковом строении внешних электронных орбит эти спектры имеют одинаковые свойства.

Подобно бальмеровской серии каждая серия определяется разностями двух термов: *постоянного первого терма* и *варьируемого второго терма*. Последний называют также переменным термом; как и в бальмеровском случае, этот терм зависит от целого числа  $n$  и при  $n \rightarrow \infty$  в пределе приближается к нулю. Настоящей целью спектроскопии, как мы уже раньше (см. стр. 69) подчёркивали, является определение самих этих термов, а не линий, образуемых из них путём комбинаций. Прежде всего введём обычные обозначения переменного терма для главной, I и II побочных серий и т. д.

*Главная серия* обозначается буквой  $P^1$ ; её переменный терм записывается в виде

$$nP.$$

---

<sup>1)</sup> Раньше для главной серии вместо прописных букв употребляли строчные, например  $p$ . Мы здесь придерживаемся обозначений, предложенных в работе Рэсселла и Саундерса [Russell, Saunders, *Astrophys. Journ.* 61, 64 (1925)]. Эти обозначения более общи и могут получить разнообразное развитие (см. гл. VIII).

Число  $n$  отмечает следующие друг за другом линии или члены серии. Буквой  $P$  указываются также атомные константы (квантовые числа), которые определяют этот терм. Не следует символ  $nP$  понимать как произведение числа  $n$  на атомную константу  $P$ ; это есть лишь символическая запись некоторой функции от  $n$ , явный вид которой будет дан в следующем параграфе. То же самое относится и к нижеприведённым символам  $nD, nS, nF, \dots$

*Побочная серия I*, называемая также диффузной побочной серией, обозначается буквой  $D$ . Её переменный терм записывается в виде

$$nD.$$

*Побочная серия II*, называемая также резкой побочной серией, обозначается буквой  $S$ . Её переменный терм записывается в виде

$$nS.$$

Чтобы иметь возможность также анализировать инфракрасную часть спектра, к этим трём уже давно известным типам серий прежде всего следует ещё добавить так называемую *серию Бергмана*. Мы будем её обозначать буквой  $F$ <sup>1)</sup>, а её переменный терм будем записывать в виде

$$nF.$$

Общее представление совокупности этих термов серии даёт следующая схема:

|    |    |    |    |    |       |
|----|----|----|----|----|-------|
| 1S | 2S | 3S | 4S | 5S | 6S... |
|    | 2P | 3P | 4P | 5P | 6P... |
|    |    | 3D | 4D | 5D | 6D... |
|    |    |    | 4F | 5F | 6F... |
|    |    |    |    | 5G | 6G... |
|    |    |    |    |    | 6H... |

Она приводит к представлению, что текущее число  $n$  в  $S$ -термах пробегает все значения от 1 до  $\infty$ , в  $P$ -термах — от 2 до  $\infty$  и т. д. Далее своими последними строками эта схема указывает, что за  $F$ -термами имеются ещё более высокие термы, называемые «надбергмановскими»;  $n$  у них начинается с 5 или 6.

Что же касается *постоянного* терма наших различных серий, то этот терм в главной серии совпадает с термом 1S побочной серии II; постоянный терм в обеих побочных сериях совпадает с первым термом главной серии, т. е. с термом 2P; постоянный терм в серии Бергмана совпадает с первым термом побочной серии II, т. е. с термом 3D. Таким образом, постоянные термы серий следующие:

|                       |    |
|-----------------------|----|
| Для главных серий     | 1S |
| Для побочной серии I  | 2P |
| Для побочной серии II | 2P |
| Для серии Бергмана    | 3D |

<sup>1)</sup> Употребление (в особенности в англо-американской литературе) названия «фундаментальная серия» вместо «бергмановская серия» и обозначение  $nF$  связаны с водородоподобностью бергмановской серии. Однако это не является особым отличительным признаком бергмановской серии, так как свойство водородоподобности ещё в большей степени проявляется в «надбергмановской серии» (см. ниже). Если хотя бы ввести название фундаментальная серия термов, то это можно сделать только в отношении  $S$ -терма, который, хотя и наименее водородоподобен, но во многих случаях соответствует «основной орбите» атома. Относительно же происхождения символа  $nF$  стоит заметить, что и символы  $nD$  и  $nS$  довольно расплывчатые, не совсем подходящие признаки своих серий.

Окончательное представление серий в четырёх перечисленных случаях будет следующим:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Главная серия} \quad \nu = 1S - nP, \quad n = 2, 3, 4, \dots, \\ \text{Побочная серия I} \quad \nu = 2P - nD, \quad n = 3, 4, 5, \dots, \\ \text{Побочная серия II} \quad \nu = 2P - nS, \quad n = 2, 3, 4, \dots, \\ \text{Серия Бергмана} \quad \nu = 3D - nF, \quad n = 4, 5, 6, \dots \end{array} \right\} \quad (1)$$

Однако не надо полагать, что отнесение линий к определённым сериям и разложение их на два термина не требуют опытности и искусства. Прежде всего линии различных серий лежат попеременно (т. е. серии накладываются друг на друга) и для их отделения требуется применять критерий, рассмотренный в начале настоящего параграфа. В распоряжении исследователя имеется только небольшое число линий одной отдельной серии. Чтобы путём экстраполяции определить границу серии, а тем самым и её постоянный терм, в основу следует класть уже аналитическое выражение переменного термина (см. § 2). Тогда границы серии и неопределённый параметр, входящий в формулу серии, определяются в этом случае графически или вычислением, методом проб и ошибок. При этом почти всегда оказывается, что первый член серии воспроизводится недостаточно точно. Вычисление серии значительно облегчается, если уже известны другие серии или их границы для того же элемента. Благодаря наличию между различными сериями постоянно сохраняющейся комбинационной зависимости (см. ниже) можно вычисление нескольких серий произвести одно из другого. Что измеренную длину волны следует приводить к вакууму, подразумевается само собой<sup>1)</sup>.

Из представления (1) получаются следующие правила, установление которых предшествовало объединению серий в единую стройную систему и натолкнуло на создание этой системы.

1. *Границы побочных серий I и II совпадают.* Согласно (1) эта общая граница обоих термов соответствует волновому числу  $\nu = 2P$ . Граница серии Бергмана лежит при  $\nu = 3D$ . Эти границы не наблюдались (во всяком случае точно не наблюдались), а получены путём экстраполяции.

2. *Граница главной серии лежит при  $\nu = 1S$ . Разность между волновым числом границы этой серии и волновым числом общей границы обеих побочных серий равна волновому числу первого члена главной серии* (правило Ридберга—Шустера); точно так же, если экстраполировать к  $n = 1$  формулу побочной серии II, то получается то же самое волновое число, но только с противоположным знаком.

До сих пор молчаливо предполагалось, что речь идёт о сериях, состоящих из простых линий. На самом же деле линии серии состоят из нескольких компонент; в простейших случаях линии являются дублетами или триплетами. Систематическое описание такой «сложной структуры» термов и её замечательные закономерности по отношению к расположению в периодической системе в целом будут приведены в гл. VIII. Встречающаяся в побочной серии II кратность линий всегда обязана постоянному терму  $2P$ , в то время как  $S$ -терм всегда является простым. Точно так же и в побочной серии I кратность линий обычно обусловлена только постоянным термом  $2P$ . Кратность же линий, связанную с  $D$ -термом, практически можно не принимать во внимание. Кратность термов главной серии можно установить,

<sup>1)</sup> См. таблицы Менгера и Петерса [Bureau of Standards № 327 (1918)] или Кайзера [H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, Leipzig, 1925], в которых прямо переводятся в длины волн в вакууме любые длины волн, измеренные в воздухе.

написав в (1) вместо  $nP$  символ  $nP_j$ , причём подразумевая, что при  $j=1/2, 3/2, \dots$  будет дублетная серия, а при  $j=0, 1, 2$  — триплетная. Это получается благодаря обобщённому смыслу индекса  $j$  и соответствия его полуцелых значений дублетным сериям (см. гл. VIII).

Рассматривая совместно линии с одинаковым индексом  $j$ , можно говорить о подсерии. Для дублетной и триплетной серий тогда можно сформулировать следующие правила, касающиеся их подсерии, которые оказываются очень полезными, в особенности при изучении главной серии и побочной серии I.

3. Внутри побочных серий I и II справедливо правило постоянства разностей частот (разностей длин волн). Это означает, что в побочных сериях и I и II дублетные и триплетные расстояния между компонентами  $\Delta\nu$ , измеренные в волновых числах, не зависят от номера  $n$  линии и тождественны в обеих сериях. Кроме того, это расстояние совпадает с разностью волновых чисел в первом члене главной серии. Это непосредственно следует из того, что кратность побочных серий обязана постоянному терму  $2P$ . Относительно уточнения этого правила для побочной серии I из-за наличия сопутствующего, в общем случае ничтожного расщепления, обусловленного  $D$ -термом, будет сказано в гл. VIII, § 1.

4. Разность волновых чисел, уменьшаясь, стремится к нулю по мере роста номера члена. Причина этого заключается в том, что здесь кратность обусловлена переменным термом, в то время как постоянный терм абсолютно строго является простым.

Из правил 3 и 4 следует, в частности, правило для границы серий.

5. Подсерии главной серии с увеличением номера члена сближаются друг с другом, сгущаясь у общей границы серии; подсерии одной и той же побочной серии сближаются у общей границы серии, которая отстоит от границы второй побочной серии на постоянном расстоянии, отвечающем установленной выше постоянной разности соответствующих волновых чисел.

Дальнейшее различие между главной и побочными сериями связано с интенсивностью линий дублетных и триплетных серий. Рассмотрим сначала в качестве примера  $D$ -линий первые члены главной серии спектра Na; они образуют, как известно, дублет.

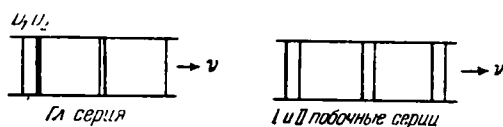


Рис. 90. Схема расщепления у главной серии (слева) и второй побочной серии (справа); такое же расщепление действительно для первой побочной серии только в том случае, когда расщепление переменного терма мало по сравнению с расщеплением постоянного  $P$ -терма.

Различие в длине волн  $D_1$  и  $D_2$  составляет довольно точно  $6 \text{ \AA}$ . Компонента  $D_2$  расположена с коротковолновой стороны и более сильная (вдвое), чем компонента  $D_1$ . Это объясняется тем, что число атомов Na, испускающих линию  $D_1$ , больше (вдвое), чем число атомов Na, испускающих линию  $D_2$ .

На рис. 90, кроме линий  $D_1, D_2$ , схематически показан первый член главной серии, в котором дублетное расщепление уже совсем ничтожно (правило 4), как и у последующих членов, в которых дублет выглядит уже неразделённым. На этом же рисунке показан характер обеих побочных серий. Их постоянная разность волновых чисел (правило 3) равна таковой в первом члене главной серии. Расстояние между членами серии, которое мы ещё не обсуждали, показано в произвольно выбранном масштабе по шкале  $\nu$ . Для нас сейчас существенны относительные интенсивности. В побочных сериях более сильная компонента дублета лежит с другой по длинам волн стороны,

чем у дублета главной серии. Причину этого можно понять из вида формулы (1): в этой формуле  $nP_j$  входит в выражение для главной серии с обратным знаком по сравнению с  $2P_j$ , входящим в выражение для побочных серий. Обобщая это на любые дублеты и триплеты, формулируем следующее последнее правило.

6. *Отношение интенсивностей компонент в побочных сериях обратно отношению интенсивностей в главной серии.*

Между прочим, такое соотношение мы уже установили для рентгеновских спектров [для интенсивностей  $K\alpha$ ,  $K\alpha'$  и  $L\alpha$  (или  $L\alpha'$ ),  $L_3$ ]. То, что здесь выводится алгебраически, объяснялось там нагляднее, как перемена местами начального и конечного уровней.

В качестве общего примера, иллюстрирующего изложенные выше правила, на рис. 91 даётся сравнение серий калия; в верхнем ряду показана главная серия, в среднем — побочная серия II, в нижнем — побочная серия I.

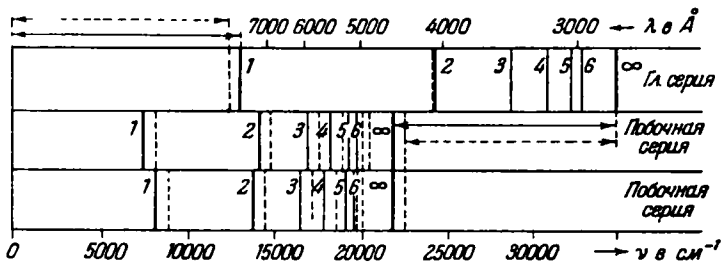


Рис. 91. Закономерности в сериях, показанные на примере спектра калия. Побочные серии имеют одинаковые сериальные границы. Разность между границей главной серии и границей побочных серий в волновых числах равна первому члену главной серии и т. д.

Так же как натрий и другие щелочные металлы, калий имеет дублетные серии. Расстояния между линиями даны в правильном масштабе волновых чисел; лишь дублетные расстояния увеличены в 10 раз, чтобы сделать их видимыми; более слабые компоненты дублетных линий показаны пунктиром.

Из рисунка можно сделать ряд заключений. Границы побочных серий I и II совпадают (правило 1) как для сплошных, так и для пунктирных линий (правило 5). Граница главной серии за вычетом границы побочных серий I и II даёт волновое число первого члена главной серии (правило 2 Ридберга—Шустера; на рис. 91 эти интервалы указаны сплошной и пунктирной двусторонними стрелками). Дублетные разности в обеих побочных сериях одинаковы и постоянны (правило 3); в главной же серии в фиолетовую сторону эти разности быстро уменьшаются (правило 4). Поэтому граница главной серии простая, в то время как в побочных сериях она двойная (правило 5). Последовательность интенсивности дублетов в главной серии обратна последовательности в побочных (правило 6).

Благодаря своей простоте спектры щелочных металлов пригодны для разделения спектральных линий на серии и установления связи между ними. У элементов второго и третьего вертикальных столбцов периодической системы имеется гораздо большее разнообразие; здесь имеются серии, состоящие из простых линий («синглетов»), дублетов и триплетов, которые в свою очередь распадаются на главную серию, побочные серии, на бергмановскую серию. Поэтому следует ожидать, что потребуются длительное время, чтобы полностью установить схемы серий, состоящих из дублетов,

триплетов и простых линий у всех элементов. Как мы увидим в гл. VIII, § 2, дублетные серии щёлочно-земельных элементов соответствуют другому ионизационному потенциалу атома, чем простые и триплетные серии, возбуждающиеся одновременно. У одинаковых атомов (одинаковых атомных состояний) дублетные серии никогда не возбуждаются вместе с триплетными и простыми сериями. Как мы отметили выше, в последних вертикальных рядах периодической системы число линий увеличивается и мультиплетность их растёт.

Кроме рассмотренных до сих пор серий у всех элементов имеется счётное множество комбинационных линий и комбинационных серий. Например, мы могли бы вместо термина  $1S$  с  $P$ -термами комбинировать терм  $2S$  или вместо термина  $2P$  с  $D$ -термами комбинировать терм  $3P$ . Таким путём мы придём ко второму представлению главной серии или побочной серии I, которое можно выразить следующими формулами, аналогичными формулам (1):

$$\left. \begin{aligned} \text{Главная серия} \quad \nu &= 2S - nP, \quad n = 2, 3, 4, 5, \dots \\ \text{Побочная серия I} \quad \nu &= 3P - nD, \quad n = 3, 4, 5, 6, \dots \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Далее, чаще встречаются серии:

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 3D - nP, \quad n = 4, 5, 6, \dots \\ \nu &= 4F - nD, \quad n = 5, 6, 7, \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Комбинационный принцип Ритца даёт возможность ожидать, что каждый терм  $nS, nP, nD, \dots$  может комбинировать с любым другим. Однако в следующем параграфе мы увидим, что в нормальных условиях этот принцип подчинён ограничивающим правилам отбора.

Уже в случае следующего после водорода элемента — гелия (нейтрального He, но не He<sup>+</sup>) возникает во многих отношениях необычная схема серий. Она содержит две различные сериальные системы, не комбинирующие друг с другом. Одну из них, следуя Бору, приписывают ортогелию; ему, например, принадлежит сильная жёлтая He-линия, фраунгоферова линия  $D_3$ ,  $\lambda = 5876$ ,  $\nu = 2p - 3d^1$ ). Другую систему серий относят к парагелию; первоначально эту систему приписывали отличному от гелия элементу. Серии ортогелия обладают тонкой структурой (триплетные линии); линии парагелия строго простые.

Используем следующую «схему уровней». От обозначенного «значком»  $\infty$  «нулевого уровня энергии» (бесконечно большое расстояние оптического электрона от атома) будем откладывать *вниз* численные значения каждого термина серии и указывать ступеньку, наглядно представляющую величину термина. Тогда термы будут пропорциональны энергии атома в соответствующем состоянии; каждая ступенька обозначает возможный уровень энергии атома, это построение аналогично с рис. 91 и справедливо для рентгеновской области. Здесь удобно уровни парагелия обозначать большими буквами ( $S, P, D$ ), а уровни ортогелия — малыми ( $s, p, d$ ); в принятой в настоящее время форме записи последние следовало бы записывать в виде  ${}^3S, {}^3P, {}^3D$ .

Прямой переход между орто- и парауровнями очень мало вероятен, как на то указывает спектр<sup>2)</sup>. На рис. 92 на это указывают обе жирные

<sup>1)</sup> Мы употребляем здесь для удобства строчные буквы (см. ниже).

<sup>2)</sup> Лайман [Th. Lyman, *Astrophys. Journ.* 60, 1 (1924)] обнаружил в ультрафиолетовой области линию  $\lambda = 591,56 \text{ \AA}$  и истолковал её как комбинацию  $1S - 2p$ ; всё же, согласно Доргело [H. B. Dorgelo, *Physica* 6, 150 (1926)], линия принадлежит спектру неона. В связи с этим, повидимому, нельзя задавать «интеркомбинации» между орто- и парасистемами.



разделяющие линии в середине рисунка. Последовательности  $F$  и более высоких термов мы опустили; кроме того, в масштабе рисунка невозможно было отчётливо показать мультиплетность ступенек уровней ортогелия из-за ничтожной величины расщепления.  $S$ -ступени нумерованы от 1 до  $\infty$ ,  $P$ -ступени — от 2 до  $\infty$ ,  $D$ -ступени — от 3 до  $\infty$ . Согласно принципу Паули (см. гл. VIII, § 3) ступенька  $1S$  парагелия не имеет аналога у ортогелия; все остальные ступеньки встречаются как у парагелия, так и у ортогелия. Ступеньки  $1S$  у парагелия и  $2s$  у ортогелия выделены жирными чёрточками, чтобы подчеркнуть их стабильность и соответственно метастабильность (см. § 3). Что же касается направленных вверх стрелок, нарисованных по

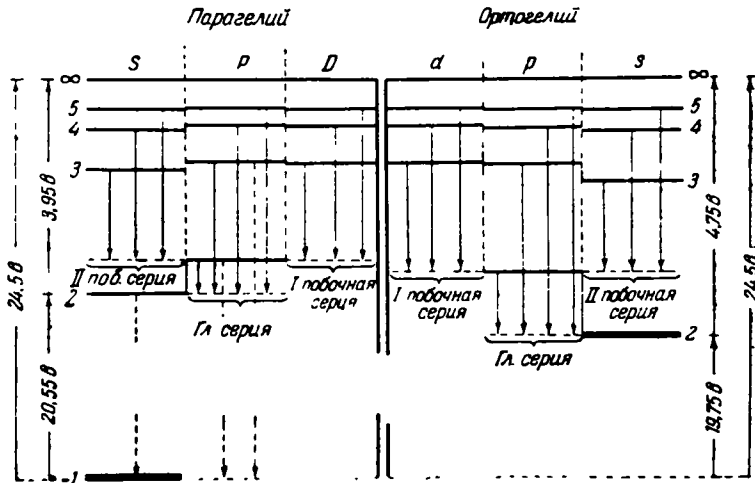


Рис. 92. Схема уровней дугового спектра гелия. По краям указаны (в вольтах) характеристические разности энергий (потенциалы превращений; см. § 3).

сторонам схемы уровней, то дать им пояснение впервые можно будет лишь в § 3. Направленные вниз стрелки представляют собой (как разности двух термов) линии испускания орто- и парагелия.

Рассмотрим прежде всего побочные серии I и II. Соответствующие им стрелки заканчиваются на уровне  $2p$  и соответственно  $2P$ , а начинаются на уровнях  $nd$  или  $ns$  и соответственно  $nD$  или  $nS$ . Чтобы иметь возможность нарисовать эти стрелки, уровни  $2p$  продолжены пунктиром вправо и влево. Однако уровень  $2p$  продолжен влево только до линии раздела между орто- и парагелиями, поскольку, как мы уже отметили, уровни, расположенные по разные стороны, не комбинируют между собой. Длина стрелок увеличивается с возрастанием номера члена серии, приближаясь к предельной длине (границе), общей для побочных серий I и II, но различной у орто- и парагелия.

Переходя к главной серии, следует отличать главную серию, обозначаемую символом  $1S - nP$  [см. формулу (1)], от главных серий, обозначаемых символами  $2S - nP$  и  $2s - nP$  [см. формулу (2)]. Главная серия, обозначаемая символом  $1S - nP$ , лежит в далёком ультрафиолете и обозначена на левой части фигуры пунктирными стрелками. Этим стрелкам отвечают линии

$$\lambda = 584,40 \text{ \AA}, \quad \nu = 1S - 2P;$$

$$\lambda = 537,08 \text{ \AA}, \quad \nu = 1S - 3P.$$

Между уровнями  $2S$  и  $1S$  имеется очень большой промежуток, что на рис. 92 подчёркивается разрывом стрелок. Расстояние  $(1S, 2S)$  в 5 раз больше, чем расстояние  $(2S, \infty)$ , так что первое расстояние начерчено на рисунке без соблюдения масштаба. Поскольку у ортогелия уровень  $1s$  отсутствует, здесь не имеется главной серии, обозначаемой символом  $1s - nP$ . Главные серии с символом  $2s - nP$ ,  $2S - nP$  имеются как у орто-, так и у парагелия. Большинство линий этих серий лежит в видимой области и лишь первые линии обеих серий расположены в инфракрасной области, которым отвечают на рисунке короткие стрелки. Длины волн этих линий следующие

$$\lambda = 10\,830 \text{ \AA} \approx 1 \mu, \quad \nu = 2s - 2p \text{ (ортогелий),}$$

$$\lambda = 20\,582 \text{ \AA} \approx 2 \mu, \quad \nu = 2S - 2P \text{ (парагелий).}$$

Первая из них, как «резонансная линия» гелия (см. § 3), в особенности интересна.

Уровни, обозначенные одинаковыми цифрами, например  $2s$ ,  $2p$  или  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ , образуют в обеих частях рисунка своего рода последовательные ступеньки лестницы линий. Так как не существует уровня  $2d$  или  $2D$ , то первая такая последовательность линий обрывается на  $2p$  ( $2P$ ), вторая последовательность — на  $3d$  ( $3D$ ); последовательность линий  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  закончилась бы на  $4f$ , если бы мы привели на рисунке бергмановские термы. Как мы покажем в следующем параграфе, объединяемые таким путём (через одинаковое число  $n$ ) уровни, действительно, образуют закономерную последовательность и соответствуют одному и тому же бальмеровскому терму  $R/n^2$ .

До сих пор мы обсуждали только *линии испускания*. Они возникают после предварительного возбуждения, т. е. после того, как атом перейдёт из своего естественного наиболее стабильного состояния или *основного состояния* в менее устойчивое состояние, из которого он возвращается в стабильное состояние путём излучения энергии. Таким образом, основному состоянию (у гелия — состоянию  $1S$ ) соответствует *наименьшая* (в алгебраическом смысле) энергия, или, что то же самое, *наибольший терм*.

У *линий поглощения* (если только они возникают в холодных парах) начальными уровнями всегда является основное состояние атомов. На нашей диаграмме (рис. 92) линии поглощения указаны стрелками, исходящими с основного уровня и направленными вверх. Стрелки, направленные в обратную сторону по сравнению с пунктирными линиями для главной серии типа  $1S - nP$ , представляют поэтому линию поглощения холодного гелия. Тем, что эти линии лежат в далёком ультрафиолете, объясняется полная прозрачность газа гелия в видимой области. Ясно, что положение спектра поглощения является существенным для понимания схемы серий. В частности, у гелия положение этого спектра указывает, что кажущийся в оптической области наиболее глубоким уровнем уровень  $2s$  в действительности не может быть основным уровнем атома гелия.

## § 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СЕРИЙ МАТЕМАТИЧЕСКИМИ ФОРМУЛАМИ. ПРИНЦИП ОТБОРА ДЛЯ АЗИМУТАЛЬНОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА

Отличительной особенностью атомов водорода в спектроскопическом смысле является то, что они характеризуются только одной спектральной серией — серией Бальмера. Если отвлечься от тонкой структуры, то разделение на главную и побочные серии оказывается здесь беспредметным. Причина этого была выяснена в гл. II, § 7. Единственный терм серии зависит от суммы азимутального и радиального квантовых чисел  $n = n_\varphi + n_r$ , а не от

каждого из них в отдельности. То же самое имеет место и для водородо-подобных атомов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  и т. д.).

Иное имеет место для не водородоподобных атомов, т. е. даже у нейтральных  $\text{He}$  и  $\text{Li}$ . Здесь чисто кулоновское поле заряда ядра  $Ze$  уже не является единственным. Мы будем различать внешний электрон, который под влиянием термического воздействия перебрасывается из своего стабильного положения на удалённые от ядра орбиты, и  $Z-1$  внутренних электронов, которые в подавляющем большинстве случаев описываются своими нормальными орбитами. (Мы здесь в первую очередь будем подразумевать *нейтральные* атомы и испускаемые ими дуговые спектры.) Внешний электрон движется в поле ядра, экранированном внутренними электронами. Хотя это поле асимптотически всё ещё является кулоновским (на достаточно больших расстояниях от ядра совместное действие заряда ядра  $+Ze$  и  $Z-1$  электронов, находящихся поблизости от ядра, эквивалентно действию точечного заряда  $+e$ ), на умеренных расстояниях сказывается конкретное распределение  $Z-1$  близких к ядру электронов. Последнее обстоятельство вызывает появление добавочного поля, уменьшающее напряжённость кулоновского поля. Поэтому орбиты внешнего электрона уже больше не являются кеплеровскими эллипсами. Однако всё же эти орбиты более или менее родственны кеплеровским, причём, чем дальше удалена от ядра орбита, тем сильнее такое родство.

Мы будем идеализировать добавочное поле, считая его *чисто центральным*, т. е. положим, что потенциальная энергия есть функция только расстояния  $r$  внешнего электрона от ядра. В таком случае орбиты внешнего электрона будут *плоскими*. В плоскости орбиты отсчёт будем вести по азимуту  $\varphi$ . Координатам  $\varphi$  и  $r$  здесь так же мы сопоставим квантовые числа  $n_\varphi$  и  $n_r$ .

Энергия  $W$  зависит от  $n_\varphi$  и  $n_r$ , причём теперь уже не только от их комбинации  $n_\varphi + n_r$ , а зависимость имеет общую форму

$$f(n_\varphi, n_r). \quad (1)$$

Отсюда непосредственно следует, что для неводородоподобных элементов бальмеровская серия распадается на систему серий. Именно, образуем разность двух выражений (1) для начального и конечного состояний с квантовыми числами  $n_\varphi$ ,  $n_r$  и соответственно  $n_{\varphi_1}$  и  $n_{r_1}$ ; будем считать, что, кроме квантовых чисел конечного состояния  $n_{r_1}$  и  $n_{\varphi_1}$ , также одно из квантовых чисел начального состояния, например  $n_{\varphi_1}$ , остаётся неизменным, а второе квантовое число, т. е.  $n_{r_1}$ , варьируется. Тогда для каждого определённого значения квантового числа  $n_{\varphi_1}$  будет получаться определённая серия, а для различных значений  $n_\varphi$  таким образом образуется система серий.

У функции (1) заранее можно предсказать наличие одного важного свойства. При больших значениях  $n_\varphi$  (большие значения  $n_\varphi$  означают большую величину постоянной площади, а поэтому и значительное удаление от ядра) эта функция должна переходить в бальмеровскую функцию. Таким образом, заранее предусматривается, что при достаточно большом  $n_\varphi$  должно быть

$$f(n_\varphi, n_r) = \frac{R}{(n_\varphi + n_r)^2}. \quad (2)$$

Более подробный разбор этого вопроса, изложенный в § 4, покажет, что для функции  $f(n_\varphi, n_r)$  в различных степенях приближения получается выражение, приводящее к такому предельному соотношению.

а) В первом приближении атомное поле принимается кулоновским (см. выше). Его потенциальная энергия относительно внешнего электрона равна

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r}.$$

Как и в случае водорода, такой энергии соответствует функция

$$f(n_{\varphi}, n_r) = \frac{R}{(n_{\varphi} + n_r)^2}. \quad (3a)$$

б) Во втором приближении пусть потенциальная энергия представляется в виде

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{c_1}{r}\right).$$

Соответствующей функцией будет

$$f(n_{\varphi}, n_r) = \frac{R}{(n_{\varphi} + n_r + q)^2}. \quad (3б)$$

Введённая здесь величина  $q$  зависит, с одной стороны, от константы атомного поля  $c_1$ , а с другой стороны, от азимутального квантового числа  $n_{\varphi}$ ; от радиального квантового числа  $n_r$  величина  $q$  не зависит. При возрастании  $n_{\varphi}$  величина  $q$  уменьшается согласно формуле (2). Величина  $R$  здесь имеет тот же смысл, что и в формуле (3а).

в) В третьем приближении потенциальная энергия атомного поля представляется при помощи двух констант  $c_1$  и  $c_2$ :

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2}\right).$$

При этом для функции  $f$  получается точно такая же форма, как и во втором приближении.

Поэтому мы сразу переходим к следующему выражению:

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \frac{c_3}{r^3}\right).$$

Для  $f$  получается:

$$f(n_{\varphi}, n_r) = \frac{R}{[n_{\varphi} + n_r + q + \chi f(n_{\varphi}, n_r)]^2}. \quad (3в)$$

Относительно  $\chi$  следует сказать совершенно то же самое, что выше было сказано про  $q$ : величина  $\chi$  зависит от постоянных атомного поля и, кроме того, ещё только от  $n_{\varphi}$ , а от  $n_r$  не зависит; при  $n_{\varphi} \rightarrow \infty$  величина  $\chi$  обращается в нуль.

Таким образом, если снова главное квантовое число  $n_{\varphi} + n_r$  обозначить через  $n$ , в качестве термина серии получается в первом, втором и третьем приближениях:

$$(n, 0) = \frac{R}{n^2} \quad \text{Бальмер}, \quad (4a)$$

$$(n, q) = \frac{R}{(n+q)^2} \quad \text{Ридберг}, \quad (4б)$$

$$(n, q, \chi) = \frac{R}{[n+q+\chi(n, q, \chi)]^2} \quad \text{Ритц } ^1). \quad (4в)$$

<sup>1)</sup> Из своих обширных спектральных исследований Хиккс подобрал вместо формулы (4в) снова формулу с двумя постоянными:

$$(n, q, \chi) = \frac{R}{\left(n+q+\frac{\chi}{n}\right)^2}.$$

Эти три формы термов серии имеют тот же вид, что и эмпирически установленные выражения при постепенном уточнении результатов. Первая форма является бальмеровской. Вторую форму Ридберг использовал как основу при своей первоначальной расшифровке спектральных линий. Третья форма была установлена Ритцем и проверена на большом количестве серий. Также и используемые здесь обозначения термов ( $n$ ,  $q$ ,  $x$ ) введены Ритцем. В этой последней форме терм не имеет явного представления, а выражен лишь неявно, так как сам терм входит в знаменатель своего представления, хотя, вообще говоря, он входит лишь как поправочный член благодаря малому множителю  $x$ .

Здесь сейчас стоит расположить друг около друга главную серию, побочные серии и т. д., относя к ним члены нашей более общей схемы. Это выполняется в *фундаментальной таблице* 35.

Т а б л и ц а 35

| Обозначения | Переменный терм серии |               |                  |                |                        |     |
|-------------|-----------------------|---------------|------------------|----------------|------------------------|-----|
|             | II побочная серия     | главная серия | I побочная серия | серия Бергмана | надбергмановская серия | ... |
|             | $S$                   | $P$           | $D$              | $F$            | $G$                    | $H$ |
| $n_\varphi$ | 1                     | 2             | 3                | 4              | 5                      | 6   |
| $l$         | 0                     | 1             | 2                | 3              | 4                      | 5   |
| $q$         | $s$                   | $p$           | $d$              | $f$            | $g$                    | $h$ |
| $x$         | $\sigma$              | $\pi$         | $\delta$         | $\varphi$      | —                      | —   |

Из табл. 35 видно, что *переменный терм побочной серии II, главной серии, побочной серии I и т. д. располагается в порядке возрастания значения азимутального квантового числа  $n_\varphi$* . Под значениями  $n_\varphi$  выписаны значения квантового числа  $l$ , которые на единицу меньше соответствующих значений  $n_\varphi$ . Обозначения для  $q$ , а именно:

$$q = s, p, d, f, \dots,$$

должны указывать на символы  $nS$ ,  $nP$ ,  $nD$ ,  $nF$ , ... предыдущего параграфа. Условимся в последующем под этими символами понимать выражение (4б) или при более точных расчётах (4в). Обозначения

$$x = \sigma, \pi, \delta, \dots$$

используются в согласии с обозначениями, введёнными Ритцем при применении своей формулы.

Первым подтверждением нашего расположения  $n_\varphi$  по различным сериям термов является факт приближения свойств спектра к *водородоподобному* по мере перехода в таблице слева направо. У терма побочной серии I отклонение от терма водородного терма ничтожно по сравнению с таким отклонением у терма главной серии; у бергмановского терма это отклонение настолько исчезающе мало, что первоначально для этого терма приняли бальмеровскую форму. У последующих термов  $nG$  и  $nH$ , которым отвечают значения азимутального квантового числа  $n_\varphi = 5$  и  $n_\varphi = 6$ , и до сих пор,

используют бальмеровскую форму (см. ниже), т. е. эти термы обычно записываются в виде

$$\frac{R}{n^2}, \quad n = 5, 6, \dots$$

Таким образом, здесь практически достигается предельный случай, выраженный соотношением (2).

Особого обсуждения требует  $S$ -терм ( $n_p = 1$ ), для которого отклонение от водородоподобности проявляется наиболее сильно. Уже у щелочных металлов, у которых все отношения наиболее простые, в знаменателе выражение терма  $n$  отличается от целого приблизительно на  $1/2$ , например на 0,59 у лития и на 0,65 у натрия. Поэтому вначале думали, что  $1/2$  следует связывать с текущим числом  $n$  и  $S$ -терм записывать в следующей полужелочисленной форме:

$$\left(n + \frac{1}{2}, S\right) = 1,5S; 2,5S; 3,5S; \dots$$

В настоящее время сильное отклонение  $S$ -терма от водородного типа объясняют проникновением  $S$ -орбиты в атомный остов (см. § 4).

Как видно из табл. 35, для каждого ряда термов *азимутальное квантовое число*  $n_p$  имеет фиксированное значение, в то время как *радиальное квантовое число*  $n_r$  пробегает все значения от нуля до  $\infty$ . Далее, так как  $n = n_p + n_r$ , то минимальным значением  $n$  для каждого терма будет значение, равное  $n_p$ , т. е. равное 1 для  $S$ -терма, 2 — для  $P$ -терма и т. д. Однако это можно было бы уже непосредственно установить из схемы серий термов, приведённой на стр. 310. Треугольная форма этой схемы подтверждает, таким образом, толкование серий термов, даваемое табл. 35. К этому можно прибавить, что истинным *текущим числом* является не квантовая сумма (главное квантовое число), а *радиальное квантовое число*  $n_r$ , которое и является изменяющимся в неограниченных сверху пределах числом:  $0 \leq n_r < \infty$ . Отсюда можно заключить, что сериальные формулы, будь то в форме Ридберга или же в форме Ритца, являются не чем иным, как условиями для *радиального квантового числа* (это будет показано в § 4).

В связи с треугольной схемой, приведённой на стр. 310, возникает вопрос о *рациональной форме нормировки* главного квантового числа, который может быть решён только с учётом периодичности системы (см. § 6). В § 6 мы будем различать рационально нормированное главное квантовое число  $n$  и *условно нормированное* текущее число  $n$ . В то время как последнее можно начинать с единицы у  $S$ -термов, с 2 у  $P$ -термов и т. д., каждое из них для нормировки, возможно, должно быть увеличено на несколько единиц. Так, может оказаться, что уровни, ранее (стр. 107—108) характеризованные числом  $n$ , при наименьшем  $n$  уже существуют как основные уровни внутри атома и тем самым уже больше не могут быть для внешней части атома виртуально возможными спектроскопическими уровнями. С примерами такого типа в достаточном количестве мы встретимся в § 6.

Рассмотренные до сих пор формулы относились к *нейтральным атомам* и к испускаемым ими *дуговым спектрам*. Теория указывает однозначный путь обобщения формул для однократно и многократно ионизованных атомов и испускаемых ими *искровых спектров*. Просто на место  $R$  в случае искровых спектров первого, второго, третьего, ... порядков следует подставить

$$4R, 9R, 16R \dots \quad (5)$$

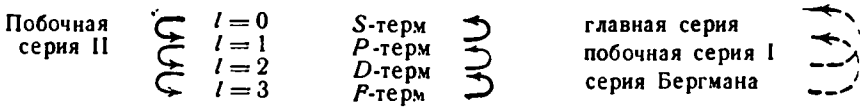
и одновременно изменить значения атомных констант  $q$  и  $x$ . Простейшим примером искрового спектра первого порядка является  $\text{He}^+$  (см. стр. 88),

простейшим примером искрового спектра второго порядка является  $\text{Li}^{++}$  (стр. 90).

В следующем параграфе мы рассмотрим условия возбуждения, приводящие к простым сериям. Там мы найдём *дальнейшие подтверждения* нашего сопоставления отдельных значений азимутального квантового числа различным сериям термов.

Однако полную уверенность в правильности такого сопоставления мы получим лишь, когда учтём правила отбора (см. гл. VI, § 1). Согласно последним следует ожидать только такие комбинации термов  $S, P, D, F$ , в которых разность квантового числа составляет единицу:  $\Delta l = \pm 1$ , или, что то же самое,  $\Delta l = \pm 1$ .

Выпишем ряд сериальных термов в порядке возрастания по азимутальному квантовому числу:



Стрелки справа около термов указывают такие переходы из начального в конечное состояние, при которых азимутальное квантовое число уменьшается на единицу ( $\Delta l = l_1 - l_2 = +1$ ), стрелки слева — переходы, когда азимутальное квантовое число увеличивается на единицу ( $\Delta l = l_1 - l_2 = -1$ ).

Например, главная серия, отвечающая указанному вверх справа переходу, состоит из линий (в принятой символике)

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

Характерным при этом является комбинация  $P$ -терма ( $l = 1$ ) с  $S$ -термом ( $l = 0$ ). Очевидно, правила отбора допускают также серии

$$\nu = 2S - nP, \quad \nu = 3S - nP, \dots,$$

которые слева соответствуют переходам  $1 \rightarrow 0$  по  $l$ . Их наличие обсуждалось в предыдущем параграфе [формула (2)], в частности, они показаны на рис. 92 для гелия.

Побочной серии I, указанной на нашей схеме справа в середине, соответствует сериальная формула

$$\nu = 2P - nD, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

При этом существенна комбинация  $P$ -терма с  $D$ -термом ( $l = 1$  с  $l = 2$ ); согласно нашим правилам отбора вместо  $2P$  можно было бы написать  $3P$  и  $4P$ . В самом деле, такие линии побочной серии I (в узком смысле), правда, гораздо реже.

Нижняя стрелка справа приводит к символике для серии Бергмана:

$$\nu = 3D - nF, \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

или также к серии Бергмана более высокого порядка

$$\nu = 4D - nF, \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

Надбергмановский терм и его комбинации

$$4F - nG, \quad 5G - nH$$

замыкают нашу схему (справа внизу).

Согласно Пашену и Гетце они встречаются в спектрах всех щелочных металлов, у He и т. д., причём из-за их водородоподобности (см. стр. 320) они записываются в виде

$$4F - \frac{R}{5^2}, \quad \frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}.$$

В то время как раньше при исследованиях серия  $4F - nD$  лежала в инфракрасной области и поэтому она ускользала от внимания, в искровых спектрах благодаря увеличению константы Ридберга [см. формулу (5)] она перемещается в видимую область. Богатая линиями серия такого типа была открыта в искровом спектре Mg Фаулером<sup>1)</sup>, который, однако, в противоречие с правилами отбора сначала идентифицировал её как  $4F - nF$ . Такая идентификация была только приближённой, так как терм  $nG$  лишь незначительно отличается от терма  $nF$  (и от обоих термов бальмеровского типа). Всё же Фаулер был вынужден при такой идентификации говорить о «неточных комбинациях» между  $nF$  и  $4F$ . Правильная идентификация  $4F - nG$  была указана Рождественским; у него исчезают противоречия как с правилами отбора, так и с комбинационным принципом.

Следующими примерами надбергмановских серий являются искровые спектры высших порядков ( $Al^{++}$ ,  $Si^{+++}$ ), которые первоначально были исследованы Пашеном и Баком, а затем и другими авторами (см. § 8).

Перейдём теперь к левой стороне нашей схемы. Наверху здесь указана стрелка, отвечающая побочной серии II. Её представление будет

$$\nu = 2P - nS, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

При другой нормировке  $n$  (см. стр. 320 и § 6) можно вместо  $2P$  опять писать  $3P$ ,  $4P$ , ...

Две нижние стрелки слева отвечают сериям, которые, например, наблюдаются в синглетной системе Ca (причём в этой системе особо отчётливо проявляясь). Они выражаются формулой (3) § 1.

Итак, подытоживая, устанавливаем следующее. *Те из комбинаций, которые разрешаются правилами отбора, отвечают часто встречающимся и отчётливо выраженным сериям* (главная серия, побочные серии I и II, бергмановская серия). Мы можем это заключение здесь рассматривать как новое подтверждение сопоставления различных серий различным значениям азимутального квантового числа.

Имеются, однако, исключения из правила отбора; существуют как переходы, при которых азимутальное квантовое число остаётся неизменным ( $\Delta l = 0$ ), так и переходы, при которых это число изменяется больше чем на единицу (например,  $\Delta l = 2$ ). Штарк и его ученики<sup>2)</sup> показали, что при обычных условиях разряда в случае нейтрального гелия эти серии не наблюдаемы, но они появляются при наложении более сильных электрических полей.

Обсуждаемые серии следующие:

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 2P - nP, & n &= 1, 4, 5; \\ \nu &= 2S - nD, & n &= 3, 4, 5; \\ \nu &= 2S - nS, & n &= 3, 4, 5. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Они могут быть установлены как у парагелия, так и ортогелия. Первая из этих серий была названа Ленардом побочной серией III (он наблюдал сна-

<sup>1)</sup> Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. A214, 225 (1914). В своём сообщении Фаулер придерживается истолкования  $4f - mf$ , однако снабжает его знаком вопроса.

<sup>2)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys., 56, 577, 589, 610, 633 (1918).



чала её в спектрах щелочных металлов). Первая и третья серии являются примерами переходов с  $\Delta l = 0$ , вторая — переходов с  $\Delta l = 2$ . На нашей схеме на стр. 321 серия, отвечающая переходу  $D \rightarrow S$ , указана справа верхней пунктирной стрелкой. Отдельные линии этой серии были также замечены и у других элементов (например, у всех щелочных металлов). Фут, Меггер и Мелер<sup>1)</sup> даже установили, что при сверхвысоких давлениях в спектрах Na и K линия  $1S-3D$  превосходит по интенсивности все остальные. Весьма удивительно, что эту же линию Датта<sup>2)</sup> получил в спектре поглощения K (холодные пары). Отсюда [и также из других опытов<sup>3)</sup>] кажется, что комбинации  $1S-3D$  и т. д. встречаются у щелочных металлов без того, чтобы электрическое возмущение (от внешнего поля или же от соседнего атома) привело к снятию правил отбора. Затем в разное время были установлены комбинации между  $F$ - и  $P$ -термами, что опять находится в противоречии с правилами отбора; на нашей схеме соответствующая серия указана справа нижней пунктирной стрелкой. У Cs были обнаружены<sup>4)</sup> также комбинации  $3D$  с термами  $nG$ , которые, однако, здесь, несомненно, появляются только при ненормальных условиях излучения (электрическое поле). Наконец, следует ожидать, что нарушения правил отбора (переходы с  $\Delta l = 2, 3, 4, \dots$ ) возможны во всё более слабом внешнем электрическом поле при увеличении значения текущего числа, встречающегося в серийных комбинациях<sup>5)</sup>. Этого следует ожидать на основании качественного рассмотрения в конце § 1 гл. VI. Чем больше текущее квантовое число, тем сильнее действует электрическое поле, тем, следовательно, слабее может быть напряжённость поля, чтобы нарушить правила отбора.

В гл. VI, § 1 выражения правил отбора были выведены в предположении излучения при отсутствии внешнего поля. Однако там же одновременно было указано, что они законны всегда, за исключением случая сильного электрического поля. Последний случай лежит в основе опытов Штарка, Фута—Меггерса—Мелера, Мейснера, Ганзена—Такамина—Вернера, Шулера, а также опытов по эффекту Штарка. В противоположность этому у щелочных металлов для комбинаций  $1S-3D$  и т. д. необходимо учесть *квадрупольное излучение*<sup>6)</sup>. Наше рассмотрение соответствий в переходах в гл. VI и дополнении 7 основывается на предположении о наличии у атомов только *дипольного момента*, а более высокими моментами, связанными с другим расположением зарядов атома, мы пренебрегали. Если последние учесть для поляризации и правил отбора, то можно ожидать появления линий, которые отвечают моментам высших порядков, т. е. получим результаты другие, чем в случае дипольного излучения; в частности, для упомянутого квадрупольного излучения получим правила отбора:  $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2$ ; возможность  $\pm 2$  прямо соответствует нашей линии  $1S-3D$ . Как было уже отмечено, эти правила отбора были доказаны Рубиновичем (см. стр. 382) на основе волновой механики.

Правила отбора уточняют комбинационный принцип, ограничивая допустимое последним огромное число комбинаций и тем самым повышая его практическую ценность. Формулировка Ритца комбинационного принципа

1) Foote, Megger, Mohler, *Astrophys. Journ.* 55, 145 (1922).

2) S. Data, *Proc. Roy. Soc.* 99, 69 (1921); 101, 539 (1922).

3) M. Shrum, N. M. Carter, H. N. Fowler, *Phil. Mag.* 3, 27 (1927).

4) K. W. Meissner, *Ann. d. Phys.* 65, 378 (1921).

5) H. M. Hansen, T. Takamine, S. Werner, *Danske Vidensk. Selsk.*, V, 3; H. Schüller, *Zs. f. Phys.* 35, 336 (1925).

6) Это было доказано исследованиями поперечного эффекта Зеемана [E. Segrè, *Zs. f. Phys.* 66, 827 (1930); E. Segrè, J. Backer, *Zs. f. Phys.* 72, 724 (1931); см. также Ittman, Brinkman, *Naturwiss.* 19, 292 (1931)].

следующая: каждый терм серии может нормальным путём комбинировать с любым другим, у которого азимутальное квантовое число отличается на единицу от азимутального квантового числа первого терма; комбинации, которые не подчиняются этому ограничению, хотя принципиально не исключены, однако требуют для своего осуществления особых условий возбуждения или имеют характер квадрупольного излучения. Подобно тому как предыдущий параграф мы закончили приведением выражения для схемы серий у He, так и настоящий параграф мы закончим рассмотрением особо наглядной и типичной схемы серий в спектрах щелочных металлов (рис. 93).

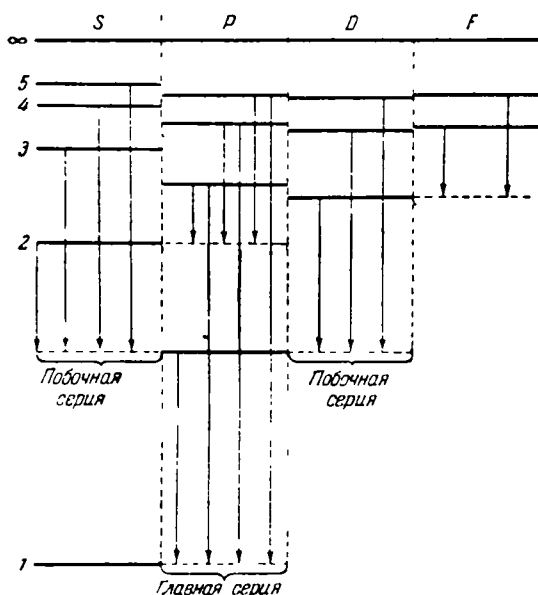


Рис. 93. Схема уровней спектра щелочного металла (Na). Указанные слева численные значения дают значения переменного (текущего) числа.

Слева внизу воспроизведена  $D$ -линия. На рисунке не учтена дублетность  $P$ -уровней, так что обе компоненты ( $D_1$  и  $D_2$ ) представлены одной и той же стрелкой. В противоположность схеме, показанной на рис. 92, у щелочных металлов основное состояние  $1S$  легко достижимо в результате оптического перехода (ср. конец предыдущего параграфа). Линии  $1S - nP$  главной серии (среди них в первую очередь  $D$ -линии) в холодных парах Na появляются как сильные линии поглощения; то же самое имеет место, вообще говоря, у всех щелочных металлов, а также у благородных металлов. На рассматриваемом рисунке правила отбора приняты во внимание тем, что отдельные стрелки связывают только такие уровни, которые в последовательности  $S, P, D, F$  являются соседями.

В заключение заметим, что в основу рассмотрения настоящего параграфа была положена вполне определённая модель атома, а именно модель

рассмотрением особо наглядной и типичной схемы серий в спектрах щелочных металлов (рис. 93). Термы соответственно их собственному физическому определению будут изображаться как энергетические ступени. Масштабные соотношения отвечают случаю натрия. Уровни, показанные с края справа, принадлежат  $S$ -термам, к ним справа примыкают уровни  $P$ -термов, затем идут  $D$ -термы и т. д. У каждой последовательности ступеней слева указаны цифры; эти цифры означают текущее число, так что, например, последовательность ступени 3 охватывают термы  $3S, 3P, 3D$ . (Это условное текущее число у  $S$ - и  $P$ -термов отличается от нормированного в согласии с периодической системой главного квантового числа  $n$ ; § 6.) Соответственно фактическим соотношениям между термами высота ступеней уменьшается у верхних уровней, исчезая совсем у последовательности ступеней  $\infty$ , что соответствует нулевому уровню энергии (при бесконечном удалении внешнего электрона). Переходы с одних ступенек на более низкие указаны стрелками; эти переходы представляют линии главной серии, побочной серии I и т. д. В качестве главной серии намечены не только переходы  $1S - nP$ , но и  $2S - nP$ .

атомного остова с одним внешним «оптическим электроном». Квантовые числа  $n$ ,  $n_r$ ,  $l$  этого электрона одновременно характеризуют состояние всего атома. Такое предположение мы сделали, выводя сериальные формулы (стр. 318 и последующие). Это означает, что квантовые числа, сопоставляемые отдельным электронам атомного остова, не должны входить в сериальные формулы. Согласно принципу Паули это обязательно выполняется в тех случаях, когда атомный остов образует замкнутую оболочку (щелочные металлы, Cu, Ag, Au, Tl и т. д.; см. гл. VIII, § 3). В гл. VIII, кроме того, мы покажем, что также и в тех случаях, когда атомный остов состоит из замкнутой оболочки и одного  $s$ -электрона, квантовые числа  $n$ ,  $l$  оптического электрона определяют квантовые числа всего атома. Такое распределение электронов имеют, например, щелочно-земельные элементы, затем Zn, Cd, Hg. Все эти спектры относительно просто построены, имеют дублетную, синглетную и триплетную структуру и образуют чёткие, отдельные серии. Однако если одновременно играют роль и квантовые числа атомного остова, то возникают сложные типы спектров, которые будут изучены в гл. VIII.

### § 3. ИЗУЧЕНИЕ СХЕМЫ СЕРИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННЫХ УДАРОВ

Непосредственную свободную от теоретических выкладок проверку боровской идеи представляет метод электронных ударов<sup>1)</sup>. Этот метод был разработан Франком и Герцем<sup>2)</sup> в 1913 г. и в дальнейшем был усовершенствован различными исследователями.

Основные наблюдения Франка и Герца заключаются в следующем. Электроны, испускаемые раскалённой нитью, ускоряются точно регулируемым напряжением, а затем попадают в пары ртути при низком давлении. При напряжении 4,9 в наблюдалась вспышка Hg-линии  $\lambda = 2537$ . Франк и Герц смогли тогда указать, что соответствующему кванту  $h\nu$  отвечает энергия 4,9 в [в смысле приведённого ниже уравнения (1a)].

Прямым продолжателем рассмотренных выше работ Франка и Герца следует назвать Ленарда<sup>3)</sup>. Выдающиеся исследования Франка и Герца качественно продолжили также Герке и Зеелигер<sup>4)</sup> (наблюдение изменения окраски свечения газа при изменении режима возбуждения скоростей катодных лучей).

Как дальнейшее продолжение исследований Франка и Герца Мак-Ленан и др. изучали такое же явление в средах, подобных Hg, а именно свечение возбуждённых электронным ударом атомов Cd, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba и т. д. Во всех случаях при строго определённой величине напряжения — «резонансном напряжении» всегда появлялась одна линия, так называемая «резонансная линия» (см. ниже), которая играет у этих атомов ту же роль, что и линия  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  у Hg. Затем при постепенном повышении напряжения, при определённом значении его, наблюдается полный спектр атома. Значение этого предельного напряжения отвечает ионизации атома и называется «ионизационным потенциалом». Оптические (грубые) наблюдения при этом приводят к установлению трёх ступеней в переходах при возбуждении; при напряжении ниже резонансного отсутствует какой-либо спектр испускания; при

<sup>1)</sup> Истчерпывающее описание см. J. Franck, P. Jordan, Hand. d. Phys. 23, 641 (1926); хорошее описание имеется в книге Foote, Mohler, The Origin of Spectra, New York, 1922.

<sup>2)</sup> J. Franck, H. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 34, 373, 613, 929 (1914); 16; 12, 457, 512 (1914); 18, 213 (1916).

<sup>3)</sup> Lenard, Heidelberger Akad. Abh. № 34 (1911); № 17 (1914).

<sup>4)</sup> Gehrcke, Seeliger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14, 335 (1912).

<sup>5)</sup> MacLennan, Henderson, Proc. Roy. Soc. 91, 485 (1915).

напряжении, превышающем резонансное, наблюдается «однолинейный (синглетный) спектр»; при напряжении, превышающем ионизационный потенциал, наблюдается полный дуговой спектр.

Однако такое разделение не является принципиальным: между однолинейным спектром и полной серией имеется переход; можно так подобрать условия наблюдения, что в промежуточной области напряжений будет наблюдаться больше, чем одна линия, но не полная серия. Действительно, Герцу<sup>1)</sup>, кроме резонансной линии, удалось возбуждать по своему желанию линии любого участка спектра; например, он возбуждал все линии ртути при ничтожных напряжениях, порядка 8 в, и в то же время добивался их отсутствия при более высоких напряжениях.

Другое независимое развитие первоначальных опытов с ртутью Франка и Герца было осуществлено Рау<sup>2)</sup>. В частности, он обнаружил в случае линий нейтрального He, что для возбуждения последовательных членов серии требуется непрерывное увеличение потенциала возбуждения для возбуждения каждой последующей линии. В этом факте заключается совершенно общее убедительное подтверждение боровской схемы серий: *высшим членам серии отвечают наиболее высокие уровни энергии, и поэтому требуются наиболее высокие потенциалы возбуждения*. Таким образом, этот факт опровергает все старые теории серий, согласно которым высший член рассматривался как своего рода низший обертона колебания и считалось, что его излучение связано со слабым механическим возбуждением. Этот факт был установлен как имеющий место для линий одной и той же серии.

Не менее важным является факт, установленный из сравнения потенциалов в возбуждении линий разных серий. Именно: *необходимые потенциалы возбуждения возрастают при переходе от линий главной серии к линиям первой побочной серии и, можно добавить, при переходе к серии Бергмана*. Главная серия появляется раньше всех, т. е. требует наименьшего возбуждения. Позднее появляется первая побочная серия и т. д. Это полностью соответствует развитым в предыдущем параграфе представлениям. Действительно, возбуждение серии зависит от существования соответствующей начальной орбиты, которая отвечает второму терму серии. В главной серии последним является *D*-терм, в первой побочной серии *P*-терм, в серии Бергмана *F*-терм. Чем больше требуется затратить энергии для реализации начального уровня, тем труднее возбуждается серия и, наоборот, чем меньше требуется затратить энергии, тем легче возбуждается серия.

Перейдём теперь от рассмотрения *оптических* методов (результат возбуждения наблюдается при помощи спектроскопа или спектрографа) к *электрическим* методам, в которых наблюдается не только результат возбуждения, но и сам процесс возбуждения.

Первым вопросом, связанным с исследованиями Франка и Герца, был вопрос об упругих столкновениях электронов с атомами и молекулами газа. Испускаемые накалённой нитью электроны ускоряются полем, проходят через исследуемый газ и падают на электрод; переносимый ими ток измеряется электрометром или гальванометром. В случае благородных газов или паров электроположительных металлов гальванометр показывает, что при постепенном повышении напряжения сначала происходит постепенное возрастание проходящего тока; однако затем наблюдается резкий максимум, который отмечает первое появление неупругих столкновений, т. е. таких столкновений, когда передача энергии сопровождается изменением в строении атомов или

<sup>1)</sup> H. Hertz, Zs. f. Phys. 22, 18 (1924).

<sup>2)</sup> R a u, Würzburger phys-med Gesellsch., 1914, стр. 20.

молекул, с которыми произошло столкновение. За этим первым максимумом на кривой зависимости тока от напряжения следует второй максимум, расположенный на строго определённом расстоянии, которое указывает, при каком напряжении электрон после первичной потери скорости в результате неупругого столкновения успевает на последующем пути приобрести скорость, отвечающую вторичному неупругому столкновению; за вторым максимумом на таком же расстоянии расположен третий и т. д. Расстояние между этими максимумами измеряется в вольтах, т. е. определяет величину энергии, передаваемой атому при неупругом столкновении. Эта величина является характеристической постоянной атомов, участвующих в столкновениях. При этом число таких неупругих столкновений ничтожно по сравнению с общим числом электронов, т. е. лишь незначительная часть электронов испытывает неупругие столкновения; даже в области максимума эффект в лучшем случае не превышает 1%, т. е. только один электрон из ста испытывает неупругое рассеяние<sup>1)</sup>.

При рассмотрении столкновений следует учитывать не только сохранение импульса. Иос и Куленкамф<sup>2)</sup> показали, что вычисляемая таким образом граница возбуждения отличается от границы, вычисленной из чисто энергетических соображений в отношении  $m/\mu$ , где  $m$  — масса налетающей частицы, а  $\mu$  — «приведённая масса» [см. формулу (3) § 5 гл. II], выведенная из масс обеих соударяющихся частиц. При столкновениях, в которых налетающей частицей является электрон, так что  $\mu$  почти не отличается от  $m$ , такая поправка не существенна; в случае же ионных ударов такая поправка приводит к повышению границы возбуждения примерно в 2 раза.

Наличие неупругих столкновений указывает на существенные особенности явления. Однако о не менее важных особенностях свидетельствуют упругие столкновения. Неупругое столкновение означает, что в атоме, на который налетела частица, произошёл скачкообразный переход из одного квантового состояния в другое. Упругое же столкновение свидетельствует о том, что у атома не изменилось его состояние, но в то же время атом не способен непрерывно изменять свою энергию, как это принято в классической механике<sup>3)</sup>. Таким образом, либо вообще не происходит какого-нибудь изменения, либо изменение происходит на конечную величину соответственно общему характеру квантовых процессов.

Первоначально разработанные методы позже были различными способами усовершенствованы. Во многих случаях наличие многократных упругих столкновений электронов с молекулами газа нежелательно, а надо добиваться, чтобы электроны ускорялись на участке, меньшем длины их свободного пробега (низкое давление и малое расстояние между катодом и положительно заряженным сеточным электродом). Электроны, приобретшие таким способом желаемую скорость, поступают в пространство, фактически свободное от действия поля, где собственно и происходят столкновения. Это пространство столкновений выбирается довольно большим, так что здесь происходит достаточно много столкновений с исследуемыми молекулами газа.

В конце концов электроны затормаживаются приложенным сильным противодействующим их движению полем. Благодаря этому они не достигают электрода, соединённого с гальванометром. Этого электрода достигают только положительно заряженные ионы, образовавшиеся в результате

1) Hertha Sponer, Zs. f. Phys. 7, 185 (1921).

2) Joos, Kulenkampf, Phys. Zs. 25, 257 (1924).

3) Конечно, атом как целое получает при столкновении (очень малую) трансляционную энергию; здесь атом и электрон ведут себя как «упругие шары» в кинетической теории газов.

неупругих столкновений (как непосредственно, так и косвенно) с первоначальными электронами. Именно этот ток ионов измеряет гальванометр. Следует пояснить, что понимается под непосредственной и косвенной ионизациями. Положительные ионы непосредственно возникают тогда, когда скорость электронов достаточна, чтобы ионизовать соответствующий атом. Косвенная ионизация происходит следующим путём: передача энергии от электрона атому при неупругом столкновении недостаточна, чтобы ионизовать последний, однако достаточна для перевода одного из связанных в атоме электронов с его естественной орбиты на более удалённую (т. е. отвечающей большей энергии). При переходе этого электрона обратно на орбиту, отвечающую меньшей энергии, происходит излучение кванта света; последний воздействует на более легко ионизируемый атом, принадлежащий или электроду, собирающему ионы, или случайной примеси в исследуемом газе. Во всяком случае гальванометр фиксирует появление положительного заряда.

Очень существенно уметь различать экспериментально оба эти эффекта (непосредственная ионизация и косвенная ионизация — фотоэлектрическая ионизация). Бор<sup>1)</sup> был первым, кто указал на возможность такого косвенного эффекта и что для него в опытах Франка и Герца численно наиболее вероятные значения потенциалов 4,9 в для Hg и 20,5 в для He. Девис и Гухер<sup>2)</sup> осуществили экспериментальное однозначное отделение фотоэффекта от первоначальной ионизации путём остроумного расположения и включения поля; их результат полностью подтвердил точку зрения Бора. Относительно экспериментальных подробностей метода и его разнообразных вариантов отсылаем читателя к обзору, цитированному в начале настоящего параграфа. В этом же обзоре можно также найти интересные подробности о кривой ток — напряжение и о имеющихся на ней скачках.

Прежде чем перейти непосредственно к количественным результатам, полученным методом электронных ударов, укажем, как пересчитывать при помощи  $h\nu$ -соотношения длину волны  $\lambda$  спектральной линии на требуемое для её возбуждения напряжение. Очевидно, имеем:

$$h \frac{c}{\lambda} = eV.$$

Если величину  $V$  здесь выразить в вольтах, т. е. вместо до сих пор рассматриваемой величины  $V$  напряжения, измеренной в абсолютных электромагнитных единицах, подставить величину  $V \cdot 10^9$ ; далее, если вместо величины  $e$  подставить численное значение в абсолютных электромагнитных единицах, а под  $\lambda$  понимать длину волны не в сантиметрах, а в миллимикронах ( $1 \text{ м}\mu = 10^{-7} \text{ см} = 10 \text{ \AA}$ ), то

$$V(\text{в}) \lambda (\text{м}\mu) = \frac{hc}{10e} = 1234. \quad (1)$$

На особое удобство этой формулы пересчёта обратил внимание Ладенбург<sup>3)</sup>.

Вычислим, например, потенциалы возбуждения (резонансные потенциалы) для линии Hg  $\lambda = 253,7 \text{ м}\mu$  и для D-линии  $\lambda = 589,0 \text{ м}\mu$ . Согласно формуле (1) получим соответственно:

$$V = \frac{1234}{253,7} = 4,9 \text{ в}, \quad V = \frac{1234}{589,0} = 2,1 \text{ в}. \quad (1a)$$

1) N. Bohr, Phil. Mag. 30, 394 (1915).

2) Davis, Goucher, Phys. Rev. 10, 101 (1917); 13, 1 (1919).

3) L adenburg, Zs. f. Elektrochemie, 1920, стр. 265.

С другой стороны, вычислим потенциалы возбуждения, отвечающие границам обеих серий, к которым принадлежат указанные выше линии. Границы серий даются как границы значений термов в  $\text{см}^{-1}$ . Далее, так как

$$\nu = \frac{1}{\lambda (\text{см})} = \frac{10^7}{\lambda (\text{м}\mu)},$$

то имеем:

$$V(\nu) = 1234 \cdot 10^{-7} \nu, \quad (2)$$

Согласно спектроскопическим табличным данным граница серии, к которой принадлежит линия  $\text{Hg } \lambda = 253,7 \text{ м}\mu$ , есть  $\nu = 84\,181$  (в  $\text{см}^{-1}$ ), а граница главной серии натрия есть  $\nu = 41\,449$ . Поэтому из формулы (2) соответственно следует

$$V = 1,234 \cdot 8,418 = 10,39 \text{ в} \quad \text{или} \quad V = 1,234 \cdot 4,145 = 5,11 \text{ в}. \quad (2a)$$

Последние два значения являются ионизационными потенциалами атомов Hg и Na. Граница серии даёт энергию перехода электрона из бесконечности; аналогично соответствующее напряжение в вольтах даёт энергию, необходимую для удаления электрона на бесконечное расстояние. При этом предполагается, что начальным состоянием при процессе ионизации действительно является *основное состояние* нейтрального атома. Например, представленная на рис. 92 схема, где численные соотношения указаны от границы видимой главной серии, не даёт возможности подсчитать ионизационный потенциал, так как здесь конечный уровень главной серии (обозначаемый у нас через  $2s$  или  $2S$ ) энергетически лежит намного выше основного состояния.

Относительно использования понятия *резонансного потенциала* при вычислении обоих выражений в формуле (1a) можно сказать следующее. Если при электронном ударе производимая работа недостаточна для ионизации, эта работа всё же оказывается достаточной, чтобы перевести электрон из основного состояния в соседнее энергетически более высокое. Пусть, как у атома Na (см. рис. 93), основным состоянием является состояние  $1S$ , а соседним энергетически более высоким состоянием является состояние  $2P$ . Возбуждённый таким путём атом в состоянии сам по себе вернуться в основное состояние, испуская монохроматическое излучение, которое при напряжении, равном  $V$ , имеет, согласно формуле (1), эквивалентную длину волны  $\lambda$ . Эта реэмиссия всей захваченной энергии называется *резонансом* (указывая на связь с теорией колебаний); отсюда и появились понятия *резонансной линии* и *резонансного потенциала*. Таким образом, понятие резонансной линии требует двойного определения: во-первых, конечным уровнем такой линии является уровень основного состояния; во-вторых, начальным уровнем является такой соседний энергетически более высокий уровень, с которого возможен (и притом только с него) возврат на уровень основного состояния с испусканием монохроматического излучения.

При помощи развитых в настоящем томе представлений можно полностью теоретически предвычислять ионизационные потенциалы или потенциалы возбуждения для различных линий атома водорода; в этом случае возможно определять выражение (2), не прибегая к эмпирическим данным.

Для атома H ионизационный потенциал определяется границей лаймановской серии, т. е. ридберговской постоянной  $R$ . Согласно формуле (2) это даёт (в вольтах)

$$V = 1,234 \cdot 10,968 = 13,53 \text{ в}. \quad (3)$$

В эргах получается из аналогичной формулы

$$hc\nu = h \cdot cR = 2,15 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}; \quad (3a)$$

как и в формуле (2а), здесь  $\nu$  означает волновое число, а  $c\nu$  означает соответствующую частоту.

Перейдём к нахождению потенциалов возбуждения лаймановских и бальмеровских линий. Для первой линии лаймановской серии имеем (см. стр. 70):

$$\nu = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad \lambda = 1215,7 \text{ \AA};$$

получается, что её волновое число, равное  $3/4$  величины границы серии, равно  $3/4$  ионизационного потенциала, т. е.

$$V = \frac{3}{4} 13,53 = 10,15 \text{ в.} \quad (36)$$

Для первой линии бальмеровской серии получается результат, отличный от того, который можно было бы ожидать, сообразуясь с её значением  $\nu$ ,  $5/36$  величины ионизационного потенциала; более того, следует обратить внимание, что если атом водорода представляется в основном состоянии, то электрон необходимо перевести в выше расположенное начальное состояние линии  $H_\alpha$ . Таким образом, потенциал возбуждения получается равным потенциалу возбуждения второй линии лаймановской серии; потенциал возбуждения линии  $H_\beta$  получается равным потенциалу возбуждения третьей линии лаймановской серии и т. д. Итак, имеем:

$$\text{для } H_\alpha \quad \nu = \frac{8}{9} \cdot 13,53 = 12,03;$$

$$\text{для } H_\beta \quad \nu = \frac{15}{16} \cdot 13,53 = 12,68 \text{ и т. д.}$$

Здесь мы исходили из атома Н. Будем исходить из молекулы  $H_2$ . Тогда в первую очередь требуется молекулу расщепить на атомы Н за счёт теплоты диссоциации. Наиболее точное значение этой величины получается (не совсем прямым путём) из анализа полосатых спектров молекулы  $H_2$ . Согласно Дике и Гопфильду<sup>1)</sup> эта величина равна

$$D = 4,4 \pm 0,1 \text{ в.} \quad (4)$$

Опыты с электронными ударами непригодны для определения и изучения этого потенциала диссоциации. Именно, на кривой ток — напряжение, снятой для газа  $H_2$ , нельзя заметить какого-либо скачка в точке  $V = 4,4$  в. Кроме того, диссоциация всегда сопровождается одновременным возбуждением хотя бы одного из двух образуемых атомов Н. В соответствии с теорией полосатых спектров мы покажем (см. гл. IX, § 5), почему для молекул  $H_2$  метод электронных ударов вообще не приводит к таким строгим и однозначным результатам, как для атомов Н. Здесь же мы лишь приведём главнейшие данные для молекул  $H_2$ :

Ионизационный потенциал  $H_2 \rightarrow H_2^+ + \text{электрон}$  составляет 15,34 в.

Потенциал возбуждения начального состояния, принадлежащего полосе испускания в далёком ультрафиолете ( $\lambda \sim 1050 \text{ \AA}$ ), около 11 в.

К атому водорода примыкает водородоподобный атом  $He^+$ . Здесь прежде всего необходимо знать из эмпирических данных энергию образования  $He^+$  из нейтрального атома He, чтобы в дальнейшем иметь возмож-

<sup>1)</sup> Dieke, Hopfield, Zs. f. Phys. 40, 229 (1927). Почти такой же результат получили Витмер [Witmer, Phys. Rev. 28, 1223 (1926)] и Иснарди [Isnardi, Zs. f. Elektrochemie 21, 405 (1915)].



ность исходить из водородоподобности  $\text{He}^+$ . Эта энергия образования (и соответственно пропорциональный ей ионизационный потенциал нейтрального атома He) будем обозначать через  $I$ . Как показано на рис. 92 (самая левая стрелка),  $I = 24,5$  в. Отсюда можно, например, определить потенциал второй ионизации:

$$I + 4 \cdot 13,5 = 78,5 \text{ в.} \quad (5)$$

Действительно, чтобы водородоподобный атом  $\text{He}^+$  потерял свой электрон, требуется произвести работу, в 4 раза большую, чем в случае атома H. Это следует непосредственно из сравнения формул для серий H и  $\text{He}^+$ : формула для  $\text{He}^+$  отличается наличием множителя  $Z^2$ . На экспериментально полученных кривых Франка и Книппинга<sup>1)</sup>, а также Франка и Гортон<sup>2)</sup>, имеется «ступень» ионизации, соответствующая отрыву обоих электронов атома He в одном элементарном акте. Величина (5) представляет в то время полную энергию —  $W$  нейтрального атома гелия.

Вычислим потенциал возбуждения линии

$$\nu = 4R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right), \quad \lambda = 4686 \text{ \AA}.$$

При этом электрон должен быть удалён не на бесконечность, а только до уровня со значением квантового числа 4, являющегося начальным уровнем линии  $\lambda = 4686$ . Для этого необходимо завершить работу, равную

$$4Rch \left( 1 - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{15}{16} \cdot 4 \cdot 13,5 = 50,6 \text{ в.}$$

Таким образом, для потенциала возбуждения линии  $\lambda = 4686 \text{ \AA}$  у атома He, находящегося в нейтральном состоянии, получаем:

$$I + 50,1 = 75,1 \text{ в.} \quad (5a)$$

Действительно, в опытах Рау линия появлялась при напряжениях между 75—80 в, причём при 75 в ещё не было никакой линии, а при 80 в линия достигала полной интенсивности.

Перейдём теперь к рассмотрению нейтрального гелия. В этом случае прежде всего был установлен с помощью метода электронных ударов основной уровень 1S (см. рис. 92; здесь, как и на стр. 314, мы используем заглавные буквы для «парагелия» и строчные для «ортогелия»). В пользу этого свидетельствует то, что первый неупругий удар, согласно Франку и Книппингу<sup>3)</sup>, происходит при 19,75 в. Вычтем эту величину из  $I = 24,5$ ; тогда получим 4,75 в. С другой стороны, вычисляя (в вольтах) границу главной серии ортогелия  $\nu = 38\,453$  по формуле (2), получим  $1,23 \cdot 3,85$ , что снова равно 4,75 в. Отсюда заключаем, что основной уровень 1S лежит на 19,75 в ниже последнего уровня 2s главной серии ортогелия (линии  $\nu = 2s - pr$ ; см. рис. 92).

Первый неупругий удар при 19,75 в истолковывается так:

$$19,75 \text{ в} = 1S - 2s.$$

Следуя Франку, эту величину назовём «потенциалом превращения». Лежащая немного выше на кривой ток — напряжение ступень, которая отчётливо

<sup>1)</sup> Frank, Knipping, Phys. Zs. 20, 481 (1919).

<sup>2)</sup> Frank, Horton, Proc. Roy. Soc. 96, 408 (1920).

<sup>3)</sup> Frank, Knipping, Phys. Zs. 20, 481 (1919); Zs. f. Phys. 1, 320 (1920). Численные значения этой работы уменьшены на 0,75 в, чтобы привести их в соответствие с длинами волн Лаймана [см. Frank, Zs. f. Phys. 11, 155 (1922)]; в этой работе такая поправка объясняется эталонной ошибкой.

была отличена Франком и Книппингом от ступени 19,75 *v*, соответствует потенциалу

$$20,55 \text{ в} = 1S - 2s.$$

Разность

$$20,55 - 19,75 = 0,80 = 2s - 2S$$

точно соответствует разности границ главных серий орто- и парагелия.

Для большей наглядности полезно вернуться к рис. 92. С правой стороны рисунка ионизационный потенциал складывается из потенциала превращения 19,75 *v* и границы главной серии ортогелия; с левой стороны рисунка

Т а б л и ц а 36

| Наблюдаемое значение | Вычисленное значение <sup>1)</sup> | Обозначение | Длина волны, Å |
|----------------------|------------------------------------|-------------|----------------|
| 19,75                | —                                  | 1S — 2s     | —              |
| 20,55                | 20,55                              | 1S — 2S     | —              |
| 21,2                 | 21,12                              | 1S — 2P     | 584,4          |
| 22,9                 | 22,97                              | 1S — 3P     | 537,1          |
| —                    | 23,62                              | 1S — 4P     | 522,2          |
| —                    | 23,92                              | 1S — 5P     | 515,7          |
| 24,6                 | 24,5                               | 1S          | (502)          |

этого же ионизационный потенциал складывается из энергетической ступени в 20,55 *v* и границы главной серии парагелия.

Следующие ступени приведены в табл. 36 и, кроме того, указаны на рис. 92 с левой стороны пунктирными стрелками. Они соответствуют ультрафиолетовой главной серии парагелия, образующейся переходами на основной уровень; эта же серия должна быть в то же время серий

поглощения невозбуждённого He. Приведённые в табл. 36 значения длин волн наблюдались (за исключением экстраполированного значения серии  $\lambda = 502$ ) Лайманом <sup>2)</sup> с помощью высоковакуумного спектрографа.

Отсутствием уровня 1s ортогелия (см. стр. 315) объясняется то особое положение, которое занимает состояние 2s в серийной системе (на рис. 92 это обстоятельство подчеркнуто толщиной линии соответствующего уровня). Именно, после того, как это состояние возбуждено, переход из него в нормальное не может произойти путём монохроматического излучения. Это состояние Франком и Рейхом <sup>3)</sup> было названо *метастабильным*. Показанный «потенциал превращения» 19,75 *v* указывает на превращение стабильного состояния 1S в метастабильное состояние 2S. В связи с этим интересно наблюдение Франка, который установил, что превращение 1S → 2s может быть зафиксировано как скачок на кривой ток — напряжение только в загрязнённых газах (содержащих хотя бы незначительные примеси); в совершенно чистых газах потенциал превращения 1S → 2s не наблюдается.

Уровень 2S также является метастабильным, так как здесь единственно энергетически возможный переход 2S → 1S запрещён правилами отбора. Однако стабильность состояния 2S намного слабее, чем состояния 2s, поэтому в случае последнего состояния *к запрету по правилам отбора добавляется запрет комбинирования ортоуровня с парауровнем*.

В свете сказанного различие в стабильности уровней 2S и 2s надо понимать следующим образом. Из начального состояния 2s надо сначала электрон «поднять» до границы ортогелия, чтобы оттуда «перебраться» на

<sup>1)</sup> Из значения 19,75 *v* путём добавления вклада энергии, получаемого из серийной схемы.

<sup>2)</sup> Lyman, *Astroph. Journ.* 60, 1 (1924).

<sup>3)</sup> Frank, Reiche, *Ann. d. Phys.* 45, 625 (1914).

ступенчатую систему парагелия и затем иметь возможность перейти («упасть») в нормальное состояние  $1S$ . Наоборот, из начального состояния  $2S$  электрон требуется «поднять» только до состояния  $2P$ , чтобы он мог оттуда спонтанно перейти на состояние  $1S$  с испусканием энергии. Именно поэтому на рис. 92 только уровень  $2s$  (но не уровень  $2S$ ) показан такой же жирной чертой, как и основной уровень  $1S$ .

Вместе с тем особое положение уровня  $2s$  объясняет характер линии  $\lambda = 10830 \text{ \AA} \approx 1 \mu$  как «резонансной линии». Из начального состояния  $2p$  атом гелия может перейти в состояние  $2s$ , в то время как переходы в состояния  $2S$  или  $1S$  исключены комбинационными запретами. В этом заключается отличие линии  $2s - 2p$  от линии  $2S - 2P$  ( $\lambda = 20582 \approx 2 \mu$ ). Именно, в последнем случае из начального состояния  $2P$  допустим переход как в состояние  $2S$ , так и в состояние  $1S$ . В действительности, согласно опытам Пашена, линия  $\lambda = 2 \mu$  показывает неполный, а линия  $\lambda = 1 \mu$  — полный резонанс, что должно означать следующее: если газ гелия излучает с  $\lambda = 1 \mu$ , то весь поглощённый свет он заново испускает с той же длиной волны; если же газ гелия излучает с  $\lambda = 2 \mu$ , то с этой длиной волны он испускает только часть поглощённого света. В обоих случаях для поглощения необходимо определённое электрическое возбуждение газа гелия; это соответствует тому, что основным состоянием невозбуждённого гелия не является ни уровень  $2s$ , ни уровень  $2S$ .

Таблица 37

|      | Потенциал возбуждения | Потенциал ионизации |  |
|------|-----------------------|---------------------|--|
| Ne { | 16,6                  | 21,5                | Указывалось на 19,75 в Потенциал превращения гелия |
|      | 18,5                  |                     |  |
| Ar { | 11,55                 | 15,3                |  |
|      | 13,0                  |                     |  |
|      | 13,9                  |                     |  |

Тяжёлые благородные газы неон и аргон исследовались уже в ранних работах Франка и Герца. Однако удовлетворительные численные данные впервые были получены Герцем<sup>1)</sup> благодаря уточнению метода. Здесь потенциал возбуждения фиксировался не скачком на кривой ток — напряжение, а острым максимумом; в то же время разностные измерения подсчитывали только те электроны, которые при неупругих столкновениях почти полностью теряли свою скорость. Результаты приведены в табл. 37.

Рассмотрим теперь пары металлов; прежде всего рассмотрим пары щелочных металлов, выделяющиеся простотой своих серийных схем. Конечное состояние главной серии здесь является в то же время основным состоянием (см. § 2); поэтому главная серия проявляется в холодных парах как мера поглощения. Первая линия главной серии (у Na линия  $D$ ) является одновременно резонансной линией; её потенциал возбуждения можно непосредственно определить по формуле (1a), используя известные из оптики длины волн. Найденное таким путём значение напряжения отвечает первому неупругому столкновению. Точно так же по формуле (2a) из границы главной серии можно найти ионизационный потенциал.

В табл. 38 показано, насколько совпадают данные наблюдений и результаты вычислений. В столбцах «набл.» приведены данные измерений потенциалов возбуждения и ионизации методом электронных ударов; в столбцах «вычисл.» приведены результаты вычислений тех же величин по формулам

<sup>1)</sup> Hertz, Zs. f. Phys. 18, 307 (1923); Hertz Klopfers, Zs. f. Phys. 31, 463 (1925); Hertz, Naturwiss. 12, 1211 (1924).

Таблица 38

|    | Резонансный потенциал, в |                | Резонансная линия<br>$1S-2P_j$ ,<br>Å | Потенциал ионизации, в |         | Граница серии $1S$ ,<br>$см^{-1}$ | Литература   |
|----|--------------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------|---------|-----------------------------------|--|
|    | набл.                    | вычисл.        |                                       | набл.                  | вычисл. |                                   |  |
| Li | —                        | 1,840          | 6708,2                                | —                      | 5,368   | 43 484,45                         | Tate, Foote, Phil.<br>Mag. 36, 75 (1918)               |
| Na | 2,12                     | 2,093<br>2,094 | 5895,9<br>5889,9                      | 5,13                   | 1,116   | 41 448,59                         |  |
| K  | 1,55                     | 1,603<br>1,610 | 7699,1<br>7664,9                      | 4,1                    | 4,321   | 35 005,88                         | Foote, Rognley,<br>Mohler, Phys. Rev.<br>13, 59 (1911) |
| Rb | 1,6                      | 1,553<br>1,582 | 7947,6<br>7800,2                      | 4,1                    | 4,149   | 33 684,80                         |  |
| Cs | 1,48                     | 1,380<br>1,448 | 8943,6<br>8521,2                      | 3,9                    | 3,877   | 31 406,70                         |  |

(1) и (2), исходя из оптических данных. Сами оптические данные указаны в столбцах «резонансная линия» и «граница серии». В то время как граница  $1S$  главной серии простая, резонансная линия  $1S-2P_j$ ,  $j=1/2, 3/2$  (см. стр. 312) является дублетом, но с таким ничтожным разрешением, что в методе электронных ударов он кажется простой линией. Наряду с этим следует сказать о положении границы серии, которая смещается в сторону уменьшения с увеличением порядкового номера элемента. (У резонансных линий, которые образуются из разности двух термов, эта закономерность в некоторой степени затухивается; см. Li.) Указанная закономерность, а также соответствующее пропорциональное уменьшение ионизационного потенциала означают ослабление электроположительного характера элементов щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента.

Гораздо разнообразнее взаимосвязи в парах металлов двухвалентных элементов. Как и следовало ожидать (см. стр. 325), здесь имеются одна сериальная система из триплетных линий и одна сериальная система из линий простой структуры; эти линии комбинируют друг с другом. Линии первой системы мы будем обозначать через  $s, p_j, d_j \dots$  ( $j=1, 2, 3$ ), а линии второй системы — через  $S, P, D, \dots$  (обычно принимается другая система обозначений:  $^3S, ^3P_j, ^3D_j$  для триплетов и  $^1S, ^1P, ^1D$  для синглетов). Полную ясность в систематику оптических и электрических наблюдений внесли Девис и Гухер своей работой по возбуждению паров ртути. Это касается в первую очередь неоднократно упоминавшейся ртутной линии  $\lambda=2537 \text{ Å}$ ; из того, что эта линия одновременно является основной линией спектра поглощения, можно заключить, что она связана с основным состоянием атома Hg. Как доказал Пашен<sup>1)</sup>, линия  $\lambda=2537$  является комбинационной линией, образуемой простой и триплетной линиями; именно, она удовлетворяет формуле

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 1S - 2p_1;$$

оба терма определяются со всей точностью из знания серий систем триплетных и простых линий. Именно, имеем:

$$1S = 84\,181,5; \quad 2p_1 = 44\,768,9,$$

а в то же время путём разложения получается:

$$\nu = 39\,412,6 = 84\,181,5 - 44\,768,9.$$

<sup>1)</sup> P. a s c h e n, Ann. d. Phys. 35, 876 (1911).

Так как в случае перехода с излучением первый терм (знак не принимаем во внимание) определяет энергию конечного состояния, а второй терм — энергию начального состояния, то в силу этого на рис. 94 у наинизшего уровня мы пишем число — 84 181,5, а у второго снизу уровня — число — 44 768,9; между обоими уровнями может происходить как переход с излучением  $\lambda = 2537$  (стрелка, направленная вниз), так и переход с поглощением (стрелка, направленная вверх).

Дополнительно рассмотрим ещё лежащую далеко в ультрафиолетовой области линию  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ . Поскольку в холодных парах эта линия появляется не только как линия испускания, но и как линия поглощения, то она должна отвечать переходу, начинающемуся и соответственно кончающемуся на том же самом основном уровне. Это подтверждается её серийным представлением. Именно, согласно Пашену, линия  $\lambda = 1849$  есть первая линия главной серии, причём является простой линией, и поэтому имеет формулу

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 1S - 2P.$$

При это имеем:

$$2P = 30\,112,8,$$

а разложение даёт

$$\nu = 54\,068,7 = 84\,181,5 - 30\,112,8.$$

Соответственно этому на рис. 94 выше двух ранее рассмотренных уровней нарисован уровень, около которого написано число — 30 112,8. Испускание и поглощение излучения  $\lambda = 1849$  происходят в результате переходов между этим верхним и наинизшим уровнями; эти переходы указаны двумя противоположно направленными стрелками. На рис. 94 над этим верхним уровнем показан ещё один наивысший уровень, который означает удаление электрона на бесконечное расстояние; ему сопоставляется энергия, равная нулю. Согласно формуле (2) для перечисленных волновых чисел в вольтах имеем:

$$\nu = 84\,181,5, \quad V = 10,39 \text{ в};$$

$$\nu = 54\,068,7, \quad V = 6,67 \text{ в};$$

$$\nu = 39\,412,6, \quad V = 4,65 \text{ в}.$$

В действительности Девис и Гухер подтвердили появление линии  $\lambda = 2537$  при потенциале Франка и Герца 4,9 в (см. стр. 325), однако в то же время они смогли установить, что при таком напряжении ещё не происходит ионизации паров Hg. Далее, они указали потенциал 6,7 в для испускания линии  $\lambda = 1849$ , который опять-таки ниже потенциала ионизации; *ионизация была твёрдо установлена при напряжении 10,4 в.*

Точно такие же соотношения повторяются у всех элементов второго вертикального ряда периодической системы. Здесь всегда  $1S - 2p_1$  является первой границей возбуждения, а  $1S - 2P$  — второй; сам  $1S$  соответствует потенциалу ионизации. Табл. 39 показывает, насколько хорошо совпадают результаты измерений. В графах, обозначенных символом «вычисл.», приведены значения, определённые по формулам (1) и (2).

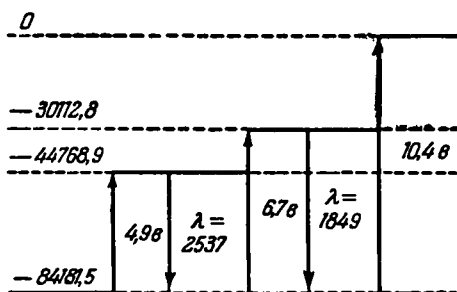


Рис. 94. Характеристические потенциалы для дугового спектра ртути, определённые по методу электронных ударов. Слева указаны соответствующие значения термов.

Таблица 39

|    | Потенциал возбуждения, $\nu$ |              | 1S—2p <sub>1</sub><br>1S—2P | Потенциал ионизации, $\nu$ |         | Граница серии 1S, $\text{см}^{-1}$ | Литература  |
|----|------------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|---------|------------------------------------|---|
|    | набл.                        | вычисл.      |                             | набл.                      | вычисл. |                                    |   |
| Mg | 2,65<br>4,42                 | 2,70<br>4,32 | 4571,33<br>2852,2           | 7,75                       | 7,61    | 61 663,0                           | Foote, Mohler, Phil. Mag. 37, 33 (1919)<br>Mohler, Foote, Meggers, Journ. Opt. Soc. Amer. 4, 364 (1920); Bur. of Stand. Nr. 403, 1920 |
| Ca | 1,90<br>2,85                 | 1,88<br>2,92 | 6572,8<br>4226,7            | 6,01                       | 6,08    | 49 304,8                           | Mohler, Foote, Stimson, Bur. of Stand. Nr 368, 1920; Phys. Rev. 14, 534 (1920)  |
| Sr | —                            | 1,79<br>2,68 | 6892,8<br>4607,5            | —                          | 5,67    | 45 924,31                          | —   |
| Ba | —                            | 1,56<br>2,23 | 7911<br>5535,5              | —                          | 5,19    | 42 029,4                           | —   |
| Zn | 4,18<br>5,65                 | 4,02<br>5,77 | 3076,0<br>2139,3            | 9,3                        | 9,35    | 75 758,6                           | } Tate, Foote, Phil. Mag. 36, 64 (1918).<br>Mohler, Foote, Meggers, см. Mg  |
| Cd | 3,95<br>5,35                 | 3,78<br>5,39 | 3261,2<br>2288,8            | 8,92                       | 8,95    | 72 532,8                           |   |
| Hg | 4,9<br>6,7                   | 4,86<br>6,67 | 2536,5<br>1849,5            | 10,2                       | 10,39   | 84 181,5                           | См. Mg (Foote, Meggers, Mohler)   |

Кроме того, у ртути по убедительным результатам измерений Франка и Эйншпорна <sup>1)</sup> можно указать на кривой ток — напряжение целый ряд более высоких энергетических ступеней, например 1S—3P, 1S—4P, 1S—3p<sub>1</sub>, 1S—4p<sub>1</sub>. Особенно интересно то обстоятельство, что также и переходы

$$1S—2p_2 \text{ и } 1S—2p_0,$$

которые запрещены как оптические переходы (см. гл. VIII, § 1), обнаруживаются благодаря соответствующим заметным скачкам на кривой ток — напряжение <sup>2)</sup>.

Футом, Меггерсом и Мелером <sup>3)</sup> методом электронных ударов был определен также потенциал двукратной ионизации (т. е. образование двукратного иона) щелочно-земельных элементов, в первую очередь Mg. Этот потенциал двукратной ионизации соответствует границе главной серии дублетных искровых линий подобно тому, как потенциал обычной ионизации соответствует границе главной серии простых линий; потенциал двукратной ионизации, естественно, лежит выше, чем потенциал обычной ионизации (у Mg 15  $\nu$  вместо 7,6  $\nu$ ). Этот потенциал представляет особый интерес как мера теплового тонуса в химических связях двухвалентных ионов.

Естественно, мы здесь продемонстрировали только те результаты метода электронных ударов, которые особенно просты и убедительны. Однако следует подчеркнуть, что и в сложных случаях, когда невозможно проводить

<sup>1)</sup> Frank, Einsporn, Zs. f. Phys. 2, 18 (1920).

<sup>2)</sup> Они встречаются также как дополнительные точки дугового спектра [см. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 114, 620 (1927)].

<sup>3)</sup> Foote, Meggers, Mohler, Phil. Mag. 42, 102 (1921); 43, 659 (1922); Astroph. Journ. 55, 145 (1922).

спектроскопические исследования, метод даёт возможность делать непосредственные заключения, например о границах серий (при помощи определения ионизационного потенциала). Относительно дальнейших подробностей отсылаем читателей к литературе <sup>1)</sup>, приведённой на стр. 325.

В заключение сопоставим методу возбуждения электронным ударом *метод чисто оптического возбуждения*. Этот метод был развит применительно к парам Hg Фюхтбауером <sup>2)</sup>. Экспериментальную установку опишем только в главных чертах. Кварцевая трубка, наполненная парами Hg, облучается кварцевой ртутной лампой. Последняя практически испускает лишь те линии своего спектра, длины волн которых больше или равны  $\lambda = 2537$  (весь свет с  $\lambda < 2537$  задерживается толстыми кварцевыми стенками). Первоначально в трубке будет поглощаться только  $\lambda = 2537$ , так как пары Hg находятся в основном состоянии  $1S$ ; однако в результате поглощения часть атомов переходит в состояние  $2p_1$ . Эта часть атомов, таким образом, оказывается в состоянии реэмиттировать не только ультрафиолетовую линию  $1S - 2p_1$ , но и поглотить, например, голубую линию

$$2p_1 - 2s, \quad \lambda = 4358$$

(а также вообще все линии  $2p_1 - X$ , для которых уровень  $2p_1$  является начальным уровнем перехода в процессе поглощения). Таким путём возникает новое атомное состояние  $2s$ ,  $\nu = 21834$ . Если атом, находящийся в таком состоянии, ещё раз поглотит квант энергии с  $\lambda = 2537$ ,  $\nu = 39413 > 21834$ , то электрон соответствующего уровня будет удалён и атом будет ионизован. Последующая ионизация атома происходит в виде «каскада» электронных переходов, т. е. распадается на ряд отдельных процессов, в совокупности дающих весь дуговой спектр ртути. Такой спектр, действительно, был почти полностью сфотографирован Фюхтбауером, причём этот спектр был вторичным следствием облучения с  $\lambda = 2537$ . Фюхтбауер также сумел показать, что  $\lambda = 2537$  является единственным истинным первичным возбуждением. Это он продемонстрировал тем, что ставил на пути излучения тонкую стеклянную пластинку, поглощавшую линию 2537; тогда прекращалось и обратное более длинноволновое излучение.

Опыты Фюхтбауера ценны ещё потому, что они нам наглядно свидетельствуют о конечном «времени пребывания» атома в возбуждённом состоянии. Действительно, например, в состоянии  $2p_1$  только в том случае существует конечная вероятность для поглощения следующего, примыкающего к  $2p_1$  кванта энергии, если атом остаётся в состоянии  $2p_1$  лишь конечное время.

В общих вопросах, касающихся статистического равновесия возбуждённых атомов и молекул, важную роль играет своего рода обратный процесс к процессу электронных ударов [его рассмотрели Клейн и Росселанд <sup>3)</sup>]. Процесс электронного удара можно представить следующей схемой (верхняя стрелка):

$$\text{Большая энергия электрона} \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{энергия возбуждения} + \\ + \text{ малая энергия электрона.} \end{array} \right.$$

<sup>1)</sup> Сопоставление характеристических потенциалов дуговых и искровых спектров (на основании почти одних оптических данных) можно найти в работе Noues, Beskman, Chem. Rev. 5, 85 (1928).

<sup>2)</sup> Füchtbauer, Phys. Zs. 21, 635 (1920). Наше более точное объяснение этого представления основывается на работе Юса (см. стр. 411).

<sup>3)</sup> Klein, Rosseland, Zs. f. Phys. 4, 46 (1921).

Слева стоит энергия ударяющего электрона; эта энергия частично превращается в энергию возбуждения атома, а остаток передаётся вылетающему электрону в форме его кинетической энергии. Однако Клейном и Росселандом было также показано, что возможен и обратный процесс (нижняя стрелка), причём он имел большую вероятность. Сравнительно медленный электрон сближается с возбуждённым атомом (см. правую часть схемы). Атом без излучения переходит в состояние с меньшей энергией. Освобождаемая энергия прибавляется к кинетической энергии сталкивающегося электрона и последний покидает атом с большей энергией. По такой же схеме могут взаимодействовать также и атом с атомом или атом с молекулой. Этот обратный процесс называют столкновением *второго рода*, чтобы отличить его от столкновений первого рода, которым в основном и был посвящён настоящий параграф.

Путём соударений второго рода энергия, приобретённая от излучения атомами одного типа, может быть передана атомам другого типа, которые тем самым в результате испускания могут оказаться на различных уровнях своего энергетического спектра. По Карио и Франку<sup>1)</sup> такой переход называют сенсibilизованной флуоресценцией. Поучительные примеры таких переходов дают смеси паров Hg с парами Tl, Cd, Bi и т. п.

#### § 4. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СЕРИАЛЬНОЙ ФОРМУЛЫ. ПРОНИКАЮЩИЕ И НЕПРОНИКАЮЩИЕ ОРБИТЫ

Уточняющие предположения, при помощи которых можно было бы изучить спектральные орбиты, были приведены уже в § 2. Атомное поле, создаваемое электронной оболочкой ядра, предполагается неизменяющимся центральным полем; другими словами, потенциальная энергия атомного поля  $V$  считается функцией только от  $r$ . Эта энергия складывается с потенциальной энергией экранированного ядра, которую можно представить в виде  $-Ze^2/r$ , где  $e$  — заряд «внешнего электрона» (серийного электрона),  $Ze$  — заряд ядра в том случае, если он не экранирован электронной оболочкой;  $Z = 1$  соответствует нейтральному атому и приводит к дуговому спектру,  $Z = 2$ ,  $Z = 3$ , ... соответствуют однократно, двукратно, ... ионизованным атомам и приводят к искровым спектрам первого, второго, ... порядка. Это предположение не особенно строго отвечает действительности, но приводит к лучшим результатам, чем можно было заранее предполагать.

Из нашего предположения как следствие вытекает, что орбита лежит в плоскости, проходящей через ядро, так что можно ввести полярные координаты  $r$  и  $\varphi$ . При этом азимут является циклической переменной и, следовательно, момент количества движения постоянен:  $p_\varphi = p$ . *Азимутальное квантовое условие* имеет вид

$$2\pi p = n_\varphi h.$$

Выражение для энергии подобно соответствующему выражению в случае кеплеровского эллипса с тем лишь различием, что появляется дополнительный член потенциальной энергии

$$\frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{p^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} + V = W. \quad (1)$$

Отсюда следует

$$p_r = \sqrt{2m \left( W + \frac{Ze^2}{r} - V \right) - \frac{p^2}{r^2}}. \quad (1a)$$

<sup>1)</sup> Cario, Frank, Zs. f. Phys. 17, 202 (1923); Kopfermann, Zs. f. Phys. 21, 316 (1924).



Поэтому *радиальное квантовое условие* имеет вид

$$\oint p_r dr = \oint \sqrt{2m \left( W + \frac{Ze^2}{r} - V \right) - \frac{p^2}{r^2}} dr = n_r h. \quad (2)$$

Здесь интегрирование по  $r$  также распространено по полному обходу по  $r$ , т. е. от  $r_{\text{мин}}$  до  $r_{\text{макс}}$  и обратно до  $r_{\text{мин}}$ . При заданном  $n_r$  это уравнение следует рассматривать как *уравнение, определяющее  $W$* .

Ниже мы выписываем этот же интеграл, но при  $V=0$ . Такая запись в определённом смысле также соответствует случаю водорода, но именно только в определённом смысле: здесь под  $W$  желательно подразумевать не энергию атома водорода, а ту же величину, что и в уравнении (2). Соответственно этому в выписанном ниже уравнении (3) с правой стороны стоит не целое квантовое число  $n_r$ , как у водорода, а несколько меньшее число, которое мы обозначим через  $n'_r$ :

$$\oint \sqrt{2m \left( W + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{p^2}{r^2}} dr = n'_r h. \quad (3)$$

Это эффективное «радиальное квантовое число»  $n'_r$  отличается от введённого раньше целочисленного квантового числа  $n_r$  на некоторый «квантовый дефект»  $\Delta$ :

$$n'_r = n_r - \Delta, \quad (4)$$

что приводит к «эффективному главному квантовому числу»

$$n_{\text{эфф}} = n'_r + n_\varphi$$

как к величине, соответствующей целому главному квантовому числу  $n = n_r + n_\varphi$ . Тогда также имеет место

$$n_{\text{эфф}} = n - \Delta. \quad (4a)$$

Из уравнений (2) и (3) следует

$$h\Delta = \oint dr \left\{ \sqrt{2m \left( W + \frac{Ze^2}{r} - V \right) - \frac{p^2}{r^2}} - \sqrt{2m \left( W + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{p^2}{r^2}} \right\}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) можно заключить, что

$$\Delta > 0;$$

это равносильно утверждению, что всегда  $V < 0$ , так что в подинтегральном выражении первый корень превосходит по величине второй. Чтобы в этом убедиться, представим себе, что электронная оболочка состоит из единственной твёрдой сферы, заряженной отрицательно. Внешний электрон отталкивает эту сферу, но притягивает ядро. Эта сфера во вне действует так, как если бы её заряд был сосредоточен в центре сферы. Эта центральная точка лежит за ядром на прямой, соединяющей внешний электрон с ядром. Таким образом, по этой соединяющей прямой получается *диполь*, положительным полюсом которого является ядро, причём этот полюс обращён в сторону внешнего электрона. Такой диполь действует на внешний электрон силой притяжения. Её потенциал отрицателен. Таким образом, как и утверждалось, получается:

$$V < 0, \quad \Delta > 0. \quad (6)$$

Влияние внутреннего атомного поля, таким образом, заключается в постоянном *увеличении* термов по сравнению с соответствующим водородным термом, или, как тоже можно сказать, *ослаблении связи* сериального электрона.

Вернёмся теперь к формуле (3). Она имеет ту же форму, что и радиальное квантовое условие для водорода, даваемое формулой (11) § 7 гл. II [в которой значение  $\frac{dS}{dr}$  задаётся формулой (10) того же параграфа]. Поэтому результат вычисления  $W$  у нас здесь будет тот же самый, что и даваемый формулой (14) § 7 гл. II, с тем лишь различием, что теперь  $n_r$  заменяется на  $n'_r$  и, следовательно,  $n$  заменяется на  $n - \Delta$  или  $n_{эфф}$ . Получаемое таким путём из формулы (3) значение терма поэтому равно

$$-\frac{W}{h} = \frac{RZ^2}{(n_\varphi + n'_r)^2} = \frac{RZ^2}{(n - \Delta)^2} = \frac{RZ}{n_{эфф}^2}. \quad (7)$$

Название «квантовый дефект» для символа  $\Delta$  становится благодаря такой записи наглядно понятным; это означает дефект по сравнению с водородным термом одинакового квантового числа  $n$ . Таким образом, мы описали общие свойства. Теперь необходимо ввести одно-единственное различие: непроницающие и проникающие орбиты.

#### а) Непроницающие орбиты

Если орбита на всём своём протяжении «проходит» во внешней части остова атома, то  $V$  всюду можно разложить в ряд по отрицательным степеням  $r$ , подобно тому, как мы этот потенциал представляли в § 2 в различных степенях приближения членами  $-e^2c_1/r^2$ ,  $-e^2c_2/r^3$ , ... Интеграл (5) в этом случае вычисляется по формулам дополнений 4 и 11', причём во втором и третьем приближениях (т. е. при ридберговской и ритцевской формах термов) для  $\Delta$  получаются соответственно значения

$$-\Delta = q, \quad -\Delta = q + x(n, q, x). \quad (8)$$

Для определения  $\Delta$  построим график. Прежде всего запишем формулу (1a) для предельного случая  $V = 0$  следующим образом:

$$p_r = \frac{p}{r} \sqrt{\left(1 - \frac{r}{r_{макс}}\right) \left(\frac{r}{r_{мин}} - 1\right)}. \quad (9)$$

Рис. 95. Величины  $p_r$  как функции от  $r$  (расстояние от ядра) при различных значениях радиального квантового числа. Величины  $p_0, p_1, p_2, \dots$  в случае водорода соответствуют  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . В случае неводородоподобных термов, но такой же энергии кривая  $p_3$  переходит в пунктирную кривую (показано схематически).

В самом деле, эта формула даёт вещественное значение для  $p_r$  при  $r_{мин} < r < r_{макс}$ , так что член  $-p^2/r^2$  в формуле (1a) здесь опять законен. Кроме того, имеются истинные нулевые положения; именно, при  $r = r_{мин}$  и  $r = r_{макс}$  имеет место  $p_r = 0$ . На рис. 95 дано графическое представление формулы (9); по оси абсцисс отложена переменная  $r$ , а по оси ординат — переменная  $p_r$ . Кривые для  $p_r$  замкнуты; верхняя половина кривых соответствует переходу от  $r_{мин}$  к  $r_{макс}$ , а нижняя половина — возврату от  $r_{макс}$  к  $r_{мин}$ . В точках  $r_{мин}$  и  $r_{макс}$  ось абсцисс пересекается под прямым углом. Крутизна кривой при  $r_{мин}$  и пологость  $r_{макс}$  обусловлены наличием в выражении (9) множителя  $1/r$ .

На рис. 95 показано семейство кривых  $p_r$  (обозначенных через  $p_0, p_1, p_2, \dots$ ), которые отвечают квантовым числам  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . Радиальное квантовое условие требует, чтобы площадь между любыми двумя соседними кривыми семейства была бы равна  $h$ .

Чтобы перейти от водородного терма ( $V = 0$ ), необходимо только увеличить пределы интервала изменения переменной  $r$  соответственно появлению

дополнительного члена —  $V$  в формуле (1а). При этом форма кривых остаётся без изменений. Пунктирная линия на рис. 95 показывает внешнюю кривую подправленного семейства. При этом следует ещё раз подчеркнуть, что обе кривые имеют одинаковые значения  $W$ , но не  $n_r$ . Поэтому если одна кривая проквантована ( $n_r$  — целое), другая кривая таковой не будет. Согласно формуле (5) небольшая заштрихованная область между пунктирной и сплошной кривыми непосредственно даёт квантовый дефект  $\Delta$ .

Также и в плоскости  $(r, \varphi)$  орбита имеет форму, подобную орбите в случае водорода. Основное отличие от классического кеплеровского эллипса заключается в повороте перигелия, с чем мы уже познакомились, рассматривая релятивистский кеплеровский эллипс (см. рис. 67). Величина поворота перигелия определяется из уравнения для энергии. Полагая

$$s = \frac{1}{r},$$

получим:

$$\frac{p_r}{p} = \frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} = -\frac{ds}{d\varphi},$$

кроме того, как на стр. 318, в пункте б) выражение для  $V$  оборвём на первом члене, т. е. положим

$$-V = Ze^2 \frac{c_1}{r^2} = Ze^2 c_1 s^2.$$

Здесь включён множитель  $Z$ , чтобы учесть искровые спектры. Таким путём из формулы (1) получаем:

$$p^2 \left[ \left( \frac{ds}{d\varphi} \right)^2 + s^2 \right] = 2m(W + Ze^2 s + Ze^2 c_1 s^2).$$

Дифференцируя по  $\varphi$ , получаем линейное дифференциальное уравнение второго порядка, которое сразу же можно записать в форме уравнения (10) § 1 гл. V:

$$\frac{d^2 s}{d\varphi^2} + \gamma^2 (s - C) = 0,$$

$$\gamma^2 = 1 - \frac{2mZe^2 c_1}{p^2}, \quad \gamma^2 C = \frac{mZe^2}{p^2}.$$

Интегрирование этого уравнения было выполнено на стр. 226, и для угла поворота перигелия получаем то же самое выражение (14) § 1 гл. V:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} (1 - \gamma).$$

При заданном значении  $\gamma$  получается (величина  $c_1$  рассматривается как малое возмущение):

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi m Ze^2}{p^2} c_1 = \frac{(2\pi)^3 m Ze^2}{h^2} \frac{c_1}{n_\varphi^2}.$$

Следовательно, как и должно быть, поворот перигелия увеличивается с возрастанием  $c_1$  (возрастание дополнительного атомного поля) и уменьшается с ростом  $n_\varphi$  (в последовательности термов  $S, P, D, \dots$ ). В общем случае этот поворот намного больше, чем в релятивистском случае водорода [ср. множитель  $c^2$  в знаменателе формулы (10а) § 1 гл. V]; однако всегда этот поворот можно представить как медленное возмущение по отношению к обходу орбиты.

### б) Проникающие орбиты (погружённые орбиты)

Шредингер<sup>1)</sup> первым на примере атома Na указал, что  $s$ -орбиты проникают в атомный остов (у Na в  $L$ -оболочку). Для определённости он предположил, что  $K$ -оболочка относится прямо к ядру, а  $L$ -оболочка может быть представлена в виде сферы с надлежащим образом выбранным радиусом  $\rho$ , на которой равномерно распределён заряд  $-8e$ . В результате расчёта орбит получается квантовый дефект  $\Delta = 0,74$ , который для всех  $s$ -термов приближённо постоянен.

В дальнейшем мы будем следовать методу Вентцеля<sup>2)</sup>. На рис. 96 показаны обе внешние кривые (аналогично тому, как это сделано на рис. 95). Эти кривые пересечены прямой, параллельной оси орбит и проведённой на

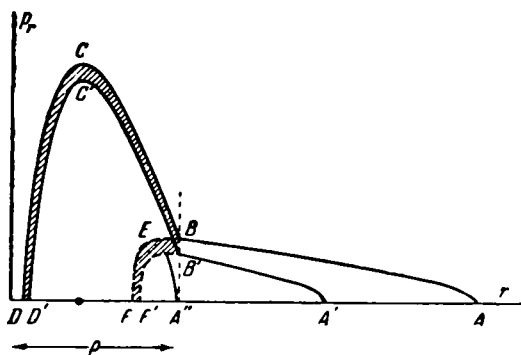


Рис. 96. Величина  $p_r$  как функция от  $r$  в случае проникающих орбит. Левее значения  $r = \rho$  находится «внутренняя область атома».

расстоянии от последней, равно  $r = \rho$  ( $\rho$  приблизительно по порядку величины равно радиусу атомного остова). Таким образом, отрезаны те части кривых, которые проходят внутри атомного остова. Для этих частей кривых теперь в формуле (1a) представляется эффективный заряд  $Z$  существенно больший, чем для внешних кривых, расположенных правее прямой  $r = \rho$ . Если снаружи атомного остова  $Z = 1$  (дуговой спектр) и рассматривается проникновение в  $L$ -оболочку, то внутри  $Z = 9$ , так как здесь заряд ядра экранирован на восемь единиц меньше. Мы рассматриваем этот скачок на восемь единиц, как происходящий сразу, хотя в действительности (благодаря строению  $L$ -оболочки из подоболочек  $L_I, L_{II}, L_{III}$ ) этот скачок должен быть более сглажен (в особенности принимая во внимание квантовомеханические соотношения). Таким образом, на нашем рис. 96 мы указываем для  $p_r$ -кривых в точке  $r = \rho$  непрерывные ординаты, но разрывные касательные. Подъём кривой увеличивается с уменьшением  $r$ , а затем начинается крутой спад до точки  $r = r_{\text{min}}$ . Последняя точка, естественно, имеет меньшее значение, чем в случае непроникающих орбит (при прочих одинаковых соотношениях).

Рассмотрим теперь более подробно внешнюю кривую  $p_r$  на рис. 96. Удвоенная площадь области между кривой  $ABCD$  и осью абсцисс есть радиальный фазовый интервал в формуле (2) и поэтому равна  $n_r h$ . Удвоенная же площадь области между кривой  $ABEF$  представляет собой фазовый интеграл, соответствующий непроникающей орбите; этот интеграл лишь незначительно отличается от вычисленного фазового интеграла для того же значения  $W$  в случае водорода, так как квантовый дефект  $\Delta$  у непроникающих орбит всегда мал [см. п. а)]. Следовательно, удвоенная площадь  $ABEF$ , согласно формуле (3), близка по величине к  $n_r' h$ , и удвоенная площадь  $BCDFEB$  (которая даёт излишек площади  $ABCD$  по сравнению с площадью  $ABEF$ ), согласно формуле (5), достаточно точно выражается величиной  $h\Delta$ .

<sup>1)</sup> Schrödinger, Zs. f. Phys. 4, 347 (1921).

<sup>2)</sup> Wentzel, Zs. f. Phys. 19, 53 (1923).

Сравним эту площадь с соответствующей площадью  $B'C'D'F'B'$  внутренней кривой. Обе площади по величине почти равны друг другу, так как обе заштрихованные области  $BCDD'C'B'$  и  $BEFF'B'$  почти совпадают<sup>1)</sup>. Однако отсюда следует, что квантовый дефект фактически не зависит от  $n$ , не только в случае непроникающих орбит, но и в случае проникающих орбит. Таким образом, величина  $\Delta$ , кроме как от атомного поля, зависит заметно только от азимутального квантового числа  $n_\varphi$ ;  $\Delta$  является характеристической постоянной серии. Теперь можно было бы также положить  $-\Delta = q$ , т. е. сериальную формулу (7) в ридберговской форме использовать также и в случае термов проникающих орбит.

Сравнение рис. 96 с предшествующим рис. 95 сразу же показывает, что теперь квантовый дефект намного больше, чем был раньше. В то время как на рис. 95 заштрихованная область представляла собой относительно малую поправку к общей площади, на рис. 96 заштрихованная площадь  $BCDFEB$  (представляющая квантовый дефект) может быть сравнима с общей площадью  $ABCD$  (представляющей квантовое число  $n$ ), и по величине может составлять несколько единиц.

Отсюда следует неопределённость в определении квантовых чисел. Эмпирически (из спектроскопических данных) известен только знаменатель в выражении термина  $n_{эфф}$ , т. е., согласно (4а), известна только разность между  $n$  и  $\Delta$ . Раз может быть  $\Delta > 1$ , то невозможно твёрдо установить, какой величины следует выбрать значение  $n$ . Эту неопределённость невозможно устранить в каждом отдельном случае; лишь рассматривая сразу всю периодическую систему, удаётся избавиться от этой неопределённости (см. § 6).

На рис. 97 схематически представлена проникающая орбита. Если судить только по наружной части орбиты, то она в сущности является кеплеровским эллипсом. Однако её внутренняя петля гораздо сильнее искривлена благодаря высокой эффективности действия заряда ядра и гораздо ближе подтянута к ядру, чем внешняя петля. На рис. 96 этому соответствует более резкий подъём кривой  $p_r$  при  $r < r$  и уменьшенное значение  $r_{мин}$ .

Если после прохождения внутренней петли орбитальная кривая снова выходит из атомного остова, то, как показано на рис. 97, направление выхода будет повернуто вперёд на конечный угол. Таким образом, также и теперь происходит поворот перигелия, причём на гораздо больший угол, чем в случае, рассмотренном в п. а). Увеличение угла поворота происходит в той же мере, насколько увеличивается квантовый дефект  $\Delta$ .

Возрастание величины  $\Delta$  в случае проникающих орбит означает возрастание термов по сравнению с водородными термами (для одинаковых  $n$ ), т. е. увеличение энергии связи сериального электрона. Это сразу же видно из рис. 97: проникший в остов электрон ближе подходит к ядру и «крепче» связан с «атомной системой», чем непроникающий электрон.

#### в) Частично проникающие орбиты

Существует промежуточный случай между проникающими и непроникающими орбитами, на что впервые указал Фус<sup>2)</sup>.

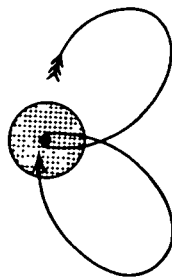


Рис. 97. Схематическое представление погружённых орбит. Имеет место вращение перигелия из-за сильного притяжения вблизи ядра.

<sup>1)</sup> См. об этом: Van Uerk, Zs. f. Phys. 13, 268 (1923).

<sup>2)</sup> F u e s, Zs. f. Phys. 11, 376 (1922).

Будем проводить расчёты в грубом приближении модели водорода. Тогда из формулы (16в) § 7 гл. II для полуоси эллипса орбиты можно заключить, что при постоянном  $n_\varphi$  (т. е. у орбит одной серии термов) перигелий тем ближе расположен к ядру, чем больше  $n$ . Следовательно, может также случиться, что первая орбита серии не будет проникать в орбиту; однако существует критическое значение числа  $n$  (т. е.  $n_c$ ), после достижения которого орбиты становятся проникающими.

Тогда квантовый дефект  $\Delta$  сразу увеличивается. Следовательно, получается серия, постоянная которой  $q = -\Delta$  обладает разрывом между двумя членами серии. У первого члена (отвечающего непроникающей орбите) значение  $\Delta$  мало, а у второго (отвечающего проникающей орбите) — велико.

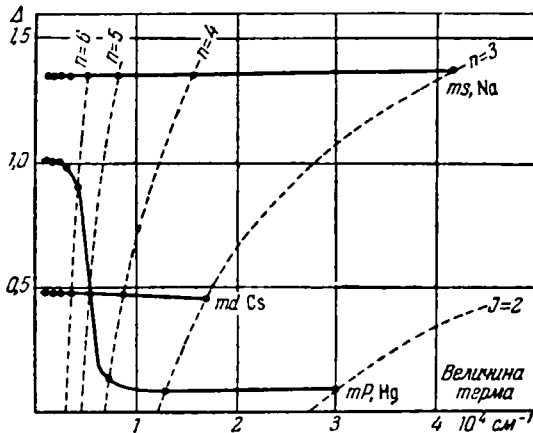


Рис. 98. Квантовый дефект  $\Delta$  как функция величины терма. Линейная зависимость означает удовлетворительность формулы Ритца. Начиная с  $n = 4$ , термы  $^1P$  ртути становятся проникающими.

линейность рассматриваемой линии означает строгую применимость формулы Ритца (4в) § 2, т. е. строго линейную зависимость величины квантового дефекта от величины терма по формуле

$$-\Delta = q + x(n, q, x).$$

б) В качестве терма проникающих орбит мы выбрали  $S$ -терм натрия. Можно заметить характерное для проникающих орбит увеличение величины  $\Delta$  (здесь  $\Delta = 1,4$ ); кроме того, здесь также проявляется линейная зависимость.

в) В качестве примера частично проникающих орбит мы взяли особенно аномальный синглетный  $P$ -терм ртути. Здесь можно видеть следующее. Первые два или три члена (на рис. 98 справа) имеют приблизительно одинаковые  $\Delta$ , так что им соответствует формула Ридберга. То же самое имеет место для членов с  $n > 7$  (на рис. 98 слева). Между этими двумя областями лежит область возмущения с таким ходом кривой, который по ранее изложенному следовало бы ожидать примерно при  $n = 5$  у проникающей орбиты. В нашем представлении <sup>1)</sup> величина  $\Delta$  между  $n = 4$  и  $n = 7$  возрастает почти

<sup>1)</sup> Терм  $n = 4$  добавил Вентцель [Wentzel, Zs. f. Phys. 19, 53 (1923)] на основании наблюдений Видмана [Wiedmann, Ann. d. Phys. 38, 1045 (1912)]. Возможно, что левая верхняя ветвь кривой проходит ещё на несколько единиц выше, в случае чего эту ветвь надо пометать не номером  $n = 6$ , а соответственно более высоким значением.

Ясно, что такую аномалию можно ожидать только у некоторых особенных орбит и при вполне определенных размерах оболочек.

На рис. 98 представлено на типичных примерах изменение величин квантового дефекта  $\Delta$  в случаях, рассмотренных в пп. а), б) и в); величина  $\Delta$  отложена по оси ординат, а величина терма — по оси абсцисс. Согласно определению имеет место следующее соотношение:

$$\text{терм} = \frac{R}{(n - \Delta)^2},$$

причём кривые  $n = \text{const}$  (показанные на рис. 98 пунктиром) известны априори.

а) В качестве терма непроникающих орбит мы выбрали  $D$ -терм цезия. Строгая прямо-

на единицу. Вентцель, проанализировавший также другой пример такой аномалии, сразу же отметил некоторую неопределённость истолкования по следующей причине. Представление о проникновении заранее предполагает наличие одного внешнего сериального электрона и *замкнутой* атомной оболочки. Однако в нашем примере Hg имеется два валентных электрона. Вполне возможно, что рассмотренная аномалия связана не с проникновением сериального электрона в атомный остов, а с взаимодействием с другим валентным электроном.

В этом параграфе мы дали наглядное изложение, основанное на представлении об орбите. Результаты, повидимому, верны и с точки зрения волновой механики. К этому нас приводит следующее соображение. Волномеханическое рассмотрение сложного атома довольно затруднительно и может быть выполнено только приближённо. Однако различие между «погружёнными» орбитами и внешними, непроникающими орбитами должно проявляться так же и там, в видоизменённых выражениях<sup>1)</sup>. При этом качественно остаются в силе приведённые здесь результаты.

### § 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОВ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Для того чтобы изложенные в предыдущем параграфе соображения применить к *внутренним электронным орбитам*, здесь мы несколько дополним теорию рентгеновских термов. В формулу термов для рентгеновских спектров [формула (4) § 5 гл. V] эмпирическим путём были введены два различных числа эффективного заряда ядра:  $(Z-s)$  и  $(Z-\sigma)$ ; экранирующее число  $s$ , которое входит в релятивистские члены (с  $\alpha^3$ ,  $\alpha^4$  и т. д.), не зависит от  $Z$ , в то время как экранирующее число  $\sigma$ , входящее в главный член, растёт с ростом  $Z$  и всегда больше, чем  $s$ . Мы утверждаем, что разность  $\sigma-s$  обязана влиянию внешних оболочек, внутри которых происходит движение рассматриваемого  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... электрона; величину  $\sigma-s$  Бор прямо назвал «внешним экранирующим числом». С увеличением  $Z$  разность  $\sigma-s$  растёт; это просто объясняется увеличивающимся числом внешних оболочек.

Математические результаты предыдущего параграфа можно так расширить, что они автоматически включают внешнее экранирующее число. Для этой цели следует предположить, что в формуле (1) § 4 потенциал  $V$  в существенном равен действию внешних оболочек (экранирующее действие внутренних оболочек учитывается в значении  $Z$ ). Сначала ограничимся случаем одной-единственной оболочки, которая может содержать  $z$  электронов. Её поле аппроксимируется полем, создаваемым наружной поверхностью сферы, на которой равномерно распределён заряд  $-ze$ . Потенциал воздействия этого поверхностного заряда на электрон  $e$  постоянен внутри оболочки, где проходит рассматриваемая орбита; здесь этот потенциал равен  $ze^2/\rho$ , где  $\rho$ —радиус оболочки. Таким образом, взамен формулы (1) § 4 следует писать:

$$\frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{p^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} = W - \frac{ze^2}{\rho} = W.$$

Единственное различие по сравнению с соответствующей формулой предыдущего параграфа заключается в том, что теперь постоянная энергии  $W$  оказывается заменённой на приведённую постоянную

$$W' = W - \frac{ze^2}{\rho}. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> См., например, Unsöld, Ann. d. Phys. 82, 355 (1927).

Следовательно, квантование должно привести для  $W'$  к тому же результату, который для  $W$  даёт формула (7) § 4, именно:

$$-\frac{W'}{h} = -\frac{1}{h} \left( W - \frac{ze^2}{\rho} \right) = \frac{R(Z-s)^2}{n^2}. \quad (2)$$

Здесь  $Z$  уже редуцирована при помощи «внутреннего экранирования»  $s$ , что же касается различия между  $n$  и  $n_{эфф}$ , то им здесь пренебрегли (водородоподобность рентгеновских спектров). Используем ещё величину полуоси  $a$  [формула (16а) § 7 гл. II с  $Z-s$  вместо  $Z$ ]:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \frac{n^2}{Z-s} = \frac{e^2}{2Rh} \frac{n^2}{Z-s}.$$

Тогда же из формулы (2) получим:

$$-\frac{W}{h} = \frac{R}{n^2} \left[ (Z-s)^2 - 2(Z-s)z \frac{a}{\rho} \right]. \quad (3)$$

Если  $Z \gg z$ , то с достаточной точностью можно написать:

$$-\frac{W}{h} = R \frac{\left( Z-s-z \frac{a}{\rho} \right)^2}{n^2}. \quad (4)$$

В результате получается, что к внутреннему экранированию добавляется ещё «внешнее экранирование»  $za/\rho$ , которое всегда меньше, чем число электронов  $z$  (так как  $a < \rho$ ).

Если существует несколько внешних оболочек, то внешнее экранирование складывается из долей, вносимых каждой оболочкой. Вместо формулы (4) в этом случае получается:

$$-\frac{W}{h} = R \frac{(Z-s)^2}{n^2}, \quad s = s + a \sum \frac{z}{\rho}. \quad (5)$$

До сих пор расчёты проводились в нерелятивистском приближении. Однако и в релятивистской формуле термов [формула (6а) § 2 гл. V, в которой  $Z$  заменено на  $Z-s$  благодаря внутреннему экранированию] при добавлении одной или нескольких внешних оболочек член  $-\frac{W}{h}$  просто заменяется на выражение  $-\frac{W'}{h}$  по формуле (1), так что получается:

$$-\frac{W}{h} = R \left\{ \frac{(Z-s)^2}{n^2} + a^2 \left( \frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) \frac{(Z-s)^4}{n^4} + \dots \right\} - \frac{1}{h} \sum \frac{ze^2}{\rho}. \quad (6)$$

Как и выше в формулах (3) и (4), здесь можно потенциал действия оболочки  $ze^2/\rho$  перенести в главный член разложения, так что экранирующее число в главном члене увеличится:

$$s = s + a \sum \frac{z}{\rho}, \quad (7)$$

в то время как в последующих членах разложения попрежнему будет стоять только внутреннее экранирующее число  $s$ , не зависящее от  $Z$ .

Если перейти от одного элемента к следующему более высокому атомному номеру, то  $s$  увеличивается благодаря появлению ещё одного электрона на расстоянии  $a/\rho$ . Это увеличение тем больше, чем меньше радиус  $\rho$  оболочки соответствующей электронной орбиты. Если же подстройка новых электронов происходит не во внешней части атома, а во внутренних оболочках, как у триад и редкоземельных элементов, то следует ожидать более сильного увеличения экранирующего числа  $s$  с ростом  $Z$ . Этим объясняются аномалии в ходе кривых на рис. 79, что уже отмечалось.



Тем самым найдено в основном объяснение эмпирически установленному в гл. V правилу экранирования. В частности, наше рассмотрение приводит к тому, что только экранирующее число главного члена подвергалось исправлению на внешнее экранирование, а в экранирующие числа релятивистских членов не вносятся поправки, и они остаются равными друг другу, что при исходной записи формулы для термов на стр. 251 казалось произволом.

Экранирующие числа встречались нам в эмпирически установленных формулах термов отдельных элементов (см. стр. 251). Очень примечательно, что эти числа также удалось приближённо<sup>1)</sup> проанализировать теоретически.

### § 6. ВЕЛИЧИНЫ ТЕРМОВ; ВЗАИМОСВЯЗЬ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ

Сформулируем ряд правил, на которые мы будем опираться в дальнейшем.

1. Величины термов характеризуют силу связи электрона на соответствующей орбите; величина терма, умноженная на  $h$ , равна соответствующей работе удаления электрона.

2. Внутриатомное поле повышает силу связи; терм водородоподобного элемента больше соответствующего (имеющего одинаковое главное квантовое число) водородного терма.

3. Повышение силы связи у непроникающих орбит всегда невелико по сравнению с повышением силы связи у проникающих орбит [см. § 4, п. 6)].

4. У родственных атомов, стоящих в одном вертикальном ряду периодической системы, происходит увеличение соответствующего терма с увеличением внутриатомного поля, т. е. с увеличением атомного веса.

5. Последовательность проникающих орбит продолжается в сторону уменьшающегося главного квантового числа, переходя в структурные электронные орбиты, целиком расположенные внутри атома; их энергия соответствует известным рентгеновским термам.

Мы начнём наше обсуждение с типичных термов щелочных элементов. Следуя Бору, будем откладывать величины термов в горизонтальном направлении справа налево (рис. 99), причём каждый из термов  $1S$ ,  $2P$ ,  $3D$ ,  $4F$

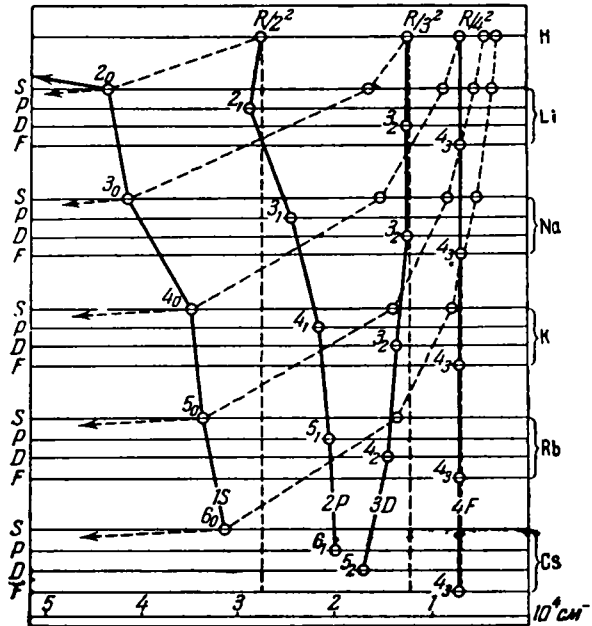


Рис. 99. Сравнение соответствующих друг другу термов щелочных элементов с термами водорода. Символы  $1S$  и т. д. являются принятыми обозначениями, введёнными на стр. 320, символы  $2_0$  и т. д. являются обозначениями по  $n, l$ -классификации.

<sup>1)</sup> Строгое численное обсуждение значения внешнего экранирующего числа провели Бор и Костер [Bohr, Coster, Zs. f. Phys. 12, 342 (1923)].

на своей отдельной горизонтали. Слева расположены первые члены таких последовательностей термов, т. е.  $1S$ ,  $2P$ ,  $3D$ ,  $4F$ . Правее расположены термы  $2S$ ,  $3S$ , ...,  $3P$ , ... На рис. 99 степень связи отдельного терма даётся наглядно расстоянием соответствующей точки от правого края рисунка (ср. правило 1). Над термами щелочных элементов указаны термы водорода, которые служат для сравнения и продолжены вертикальными пунктирными линиями через всю схему.

У  $F$ -термов обнаруживаются те свойства, которые следовало ожидать согласно правилам 2 и 4. Показанная на рисунке линия, связывающая эти термы, лежит целиком чуть левее соответствующей пунктирной водородной прямой, причём отклонение от последней увеличивается с ростом атомного веса.

Иначе обстоит дело у  $P$ -терма, начиная с  $Na$  (и далее вниз) и с  $S$ -терма  $Li$ . Величины этих термов уменьшаются при увеличении атомного веса; возрастание атомного веса здесь, как видно, приводит к ослаблению связи, что находится в противоречии с правилом 4. Противоречие разрешается, если вспомнить табл. 7, 8 и 9 из гл. III. Основным состоянием щелочного атома, которое согласно данным по поглощению совпадает с правым  $S$ -термом у элементов  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ , являются состояния типа  $2_0$ ,  $3_0$ ,  $4_0$ ,  $5_0$ ,  $6_0$  соответственно. Следовательно, причина уменьшения величины сериального  $S$ -терма заключается в том, что в этой последовательности главное квантовое число  $n$ , а поэтому и знаменатель в выражении терма постепенно увеличиваются. Все типы орбит  $n_0$ , начиная с наименьшего  $n$ , используются при построении атома как внутренние рентгеновские орбиты; например, у  $Cs$  используются типы орбит  $1_0$ ,  $2_0$ ,  $3_0$ ,  $4_0$ ,  $5_0$  для построения  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -оболочек. Аналогичное имеет место в случае  $P$ -термов. Согласно табл. 7, 8 и 9 из орбит типа  $n_1$  построены: у атома  $Li$  ни одной, у атома  $Na$  две орбиты типа  $2_1$ , у атомов  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  все  $n_1$ -орбиты, кончая соответственно орбитой  $3_1$ ,  $4_1$ ,  $5_1$ . Для возбуждённой  $P$ -орбиты валентного электрона, в силу сказанного, получается у  $Li$ ,  $Na$ , ...,  $Cs$  орбита  $2_1$ ,  $3_1$ , ...,  $6_1$  соответственно.

Все эти  $1S$ -орбиты и все  $2P$ -орбиты, начиная с  $Na$  (и далее вниз), являются *проникающими* орбитами. Это отчётливо видно из величин термов. Если бы они не были проникающими орбитами, то, например, термы  $3_0$  и  $3_1$  у  $Na$  должны были бы почти совпадать с водородным термом  $R/3^2$ ; только у проникающих орбит, где квантовый дефект при случае может составлять несколько единиц, можно понять, сообразуясь с правилом 3, большое отклонение от величины  $R/3^2$  соответствующего бальмеровского терма. С другой стороны,  $2P$ -терм у  $Li$  как проникающая орбита типа  $2_1$  почти равен величине  $R/2^2$  бальмеровского терма; он лишь немного больше, как это снова следовало ожидать согласно правилу 2. Точно так же можно заключить, что  $F$ -термы отвечают орбитам, не проникающим в атомный остов.

У  $Li$ ,  $Na$  и  $K$  терм  $3D$  относится к типу  $3_2$ . Наоборот, у  $Rb$  оболочка типа  $3_2$  уже полностью заполнена и лежит внутри атома (см. соответствующее место в гл. III, § 5). Поэтому мы вынуждены у  $Rb$  (условный) терм  $3D$  приписывать орбите (рационального) типа  $4_2$ . Аналогично заключаем, что у элемента  $Cs$  терм  $3D$  (см. табл. 9) следует приписать орбите типа  $5_2$ .

Сделаем ещё несколько замечаний относительно наклонных пунктирных линий на рис. 99. Они связывают  $S$ -термы орбит одинакового типа  $n_0$ . Например, пунктирная линия, соответствующая типу  $5_0$ , связывает терм  $1S$  у  $Rb$  с термом  $2S$  у  $K$ ,  $3S$  у  $Na$ ,  $4S$  у  $Li$ , продолжается затем вверху к водородному терму  $R/5^2$ ; внизу она указывает направление к терму  $5_0$ .

у Cs, который является рентгеновским  $O$ -термом. Таким образом, здесь в противоположность упоминавшейся, связывающей  $1S$ -терм линии мы имеем дело с линией, которая даёт правильное соответствие, т. е. связывает  $S$ -термы, принадлежащие орбитам одинакового типа. В связи с этим эта линия подтверждает (снова в противоположность линии, связывающей  $1S$ -терм) наше правило 4: величина терма систематически увеличивается с ростом атомного веса, причём всё время остаётся большей, чем величина соответствующего водородного терма (здесь  $R/5^2$ ). В этом отношении каждая линия показывает те же свойства, что и связывающие линии у  $4F$ -терма, которые также принадлежат действительно связанным друг с другом термам орбит одинакового типа. Имеющееся здесь резкое отклонение влево находится, очевидно, в согласии с фактом проникновения  $S$ -орбит, благодаря чему атомное поле гораздо сильнее, чем в случае непроникающих  $F$ -орбит.

Противоположный характер сплошных и пунктирных связывающих линий  $S$ -терма с очевидностью указывает на противоположность между условными и рациональными обозначениями термов. Сплошные линии принадлежат одинаковым значениям условного текущего числа, а пунктирные — одинаковым значениям рационального текущего числа. Далее мы будем применять оба способа нумерации.

Обратимся теперь к атомам с двумя внешними электронами. Кроме гелия к таковым принадлежат атомы из второго вертикального ряда периодической системы элементов. У дуговых спектров этих атомов имеются два типа термов: синглетные и триплетные. Их можно, как и в случае He (см. стр. 314), различать при помощи обозначений  $S, P, \dots$  и  $s, p, \dots$ . На рис. 100 сплошными линиями показаны связывающие синглетные термы, а штрих-пунктирными — триплетные, причём утроение последних в масштабе рисунка несущественно, как и удвоение термов щелочных элементов на рис. 99. Термы  $1S, 2P$  и  $2p$  (условная нумерация) у Be, Mg, Ca, Sr, Ba показывают такой же ход, как и  $S$ - и  $P$ -термы Li, Na, K, Rb, Cs.

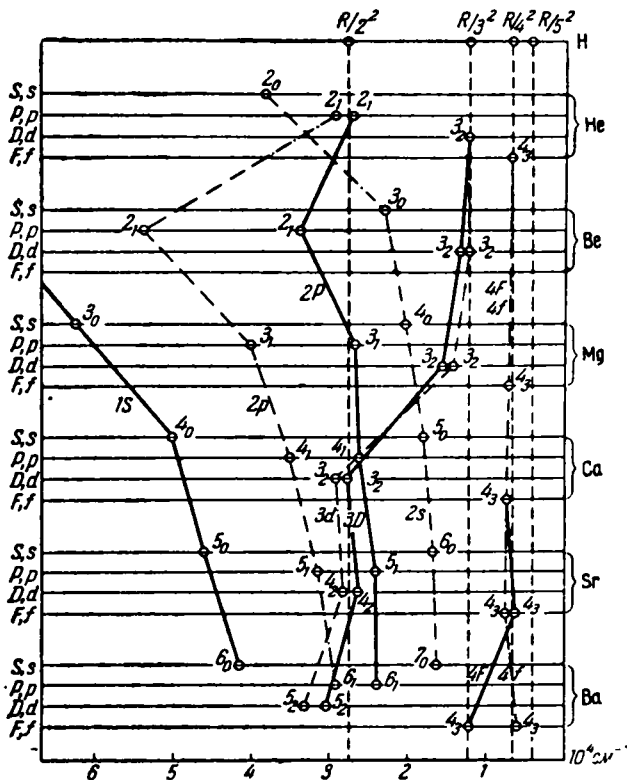


Рис. 100. Аналогичные термы дуговых спектров щёлочноземельных элементов. Соответствующие друг другу триплетные термы соединены штрих-пунктирными линиями, а синглетные термы — сплошными линиями. Строчные буквы означают триплетные термы, прописные буквы — синглетные термы. В остальном обозначения те же, что и на рис. 99.

Имеется терм проникающей орбиты, также  $1s$  терм, но он гораздо меньшей величины, чем терм  $1S$ , и поэтому он условно указан вместе с  $2s$ . Не может существовать (благодаря принципу Паули; см. гл. VIII, § 3) такого термина  $1s$ , величина которого была бы сравнима с величиной термина  $1S$ . В случае спектра гелия мы в этом убедились уже из изложенного на стр. 315. Однако нечто новое появляется у термов  $3D$  и  $3d$ , а также у термина  $4F$ . Первые два у элемента Mg отвечают непроникающей орбите и лишь не намного меньше водородного термина  $R/3^2$ . Однако у элемента Ca величины этих двух термов необычайно возрастают. Это можно истолковать тем, что орбиты оказались в критической близости от атомного остова и появилась вероятность, что они попадут внутрь последнего. Действительно, в § 8 мы

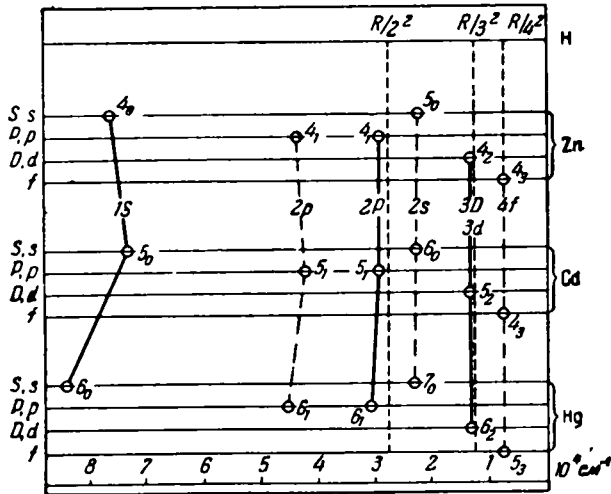


Рис. 101. Аналогичные термы Zn, Cd, Hg. Обозначения те же, что и на рис. 100.

увидим, что уже у следующего более тяжёлого элемента Sc орбита  $3z$  принадлежит к типу внутриатомных орбит. Отсюда можно сделать заключение, что у следующих щёлочно-земельных элементов, т. е. у Sr и Ba, соответствующие орбиты являются проникающими орбитами типа  $4_2$  и  $5_2$  и что у этих элементов орбиты типа  $3_2$  (у Ba также и типа  $4_2$ ) уже принадлежат к внутренней части атома (см. правило 5 и табл. 9).

Представляет ещё интерес поведение термина  $4F$ , показанного на рис. 100. В то время как у элементов Mg, Ca, Sr поведение этого термина указывает на непроникающую, водородоподобную орбиту, у Ba он испытывает критический прирост. Это указывает на то, что орбита  $4_3$  также стала проникающей и у последующих элементов будет втянута во внутренность атома<sup>1)</sup>. В самом деле, об этом свидетельствуют данные табл. 9 для редких земель, которые в периодической системе идут близко за элементом Ba.

Таким образом, и здесь мы имеем хорошую согласованность между изменением величины термов и периодической системой.

Относительно другой подгруппы второго столбца периодической системы, т. е. относительно Zn, Cd, Hg, мы ограничимся краткой сводкой. Термы

<sup>1)</sup> Вообще говоря, это не согласуется с поведением  $4f$ -терма, показанным на рис. 100. Вполне возможно, что первый терм триплетной серии  $f$ -термов, стоящий у Ba, как это указывается в литературе и как мы его здесь указали, в действительности не является первым термом этой серии.

$1S$ ,  $2s$  и  $2P$ ,  $2p$  являются проникающими термами одинаковой нумерации с соответствующими термами ближайших к ним элементов Ca, Sr, Ba. Для термов  $3D$ ,  $3d$  принцип Паули допускает нумерацию  $4_2$ ,  $5_2$ ,  $6_2$ , у Zn, Cd, Hg, а для термов  $4F$  и  $4f$ —нумерацию  $4_3$ ,  $4_3$ ,  $5_3$ .

В третьем столбце периодической системы у В, Al, Ga, In, Tl имеется интересная особенность, заключающаяся в том, что наибольшим термом является не терм  $S$ , а дублетный терм  $P$ . Именно это побудило нас в табл. 7, 8 и 10 отнести валентный электрон, который связывается последним, не к орбите типа  $n_0$  (как это сделано для двух предыдущих валентных элект-

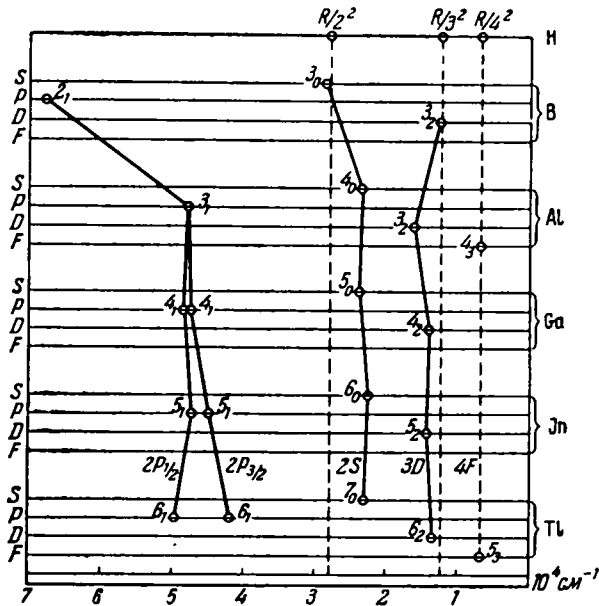


Рис. 102. Аналогичные термы спектров элементов третьей группы. Обозначения те же, что и на рис. 99.

тронов), а к орбите типа  $n_1$ . Другими словами, у В этот электрон отнесён к орбите  $2_1$ , у Al—к орбите  $3_1$ , у Ga—к орбите  $4_1$ , у In—к орбите  $5_1$ , у Tl—к орбите  $6_1$ . Поэтому на рис. 102 обозначены термы  $2P$  этих элементов; термы  $S$  намного меньше и поэтому обозначены как  $2S$ .

То, что у этих элементов основным термом является терм  $P$ , с несомненностью доказывается абсорбционными явлениями. Все без исключения линии поглощения отвечают переходам, происходящим с  $P$ -уровня, и притом с более глубокого уровня  $P_{1/2}$  дублета<sup>1)</sup>.

Дальнейшее рассмотрение строения периодической системы, которое можно провести, исходя из изучения спектров, будет осуществлено в § 8 настоящей главы и в §§ 3, 4 и 5 следующей главы.

### § 7. СЕРИАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ГРАНИЦАМИ, С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ АТОМНОГО ОСТОВА

Мы познакомились с двумя сериальными системами гелия: орто- и паратермами (см. стр. 314). Также и в дуговых спектрах элементов второго вертикального ряда периодической системы нам встречались две сериальные

<sup>1)</sup> Grotrian, Zs. f. Phys. 12, 218 (1922).

системы: синглетные и триплетные термы. В следующей главе будут приведены примеры различных сопоставимых друг другу сериальных систем.

Спектроскопист-практик может сравнительно легко произвести взаимное отнесение таких сериальных систем, потому что обе серии в этих случаях имеют общую границу. Это означает, что атомный остов, который получается после отделения оптического электрона, имеет одну и ту же энергию как для синглетного, так и для триплетного термов. Это даёт возможность взять общий нулевой уровень отсчёта. Можно без всякого сомнения сказать, что атомный остов в обоих случаях имеет одинаковое строение; например, атомный остов гелия постоянно будет водородоподобным ионом  $He^+$  вне зависимости от того, исходят ли из парасостояния или же из ортосостояния.

Противоположное свойство сначала обнаружили у спектра неона. В 1919 г. Пашену<sup>1)</sup> первому удалось разбить на серии всю совокупность неоновых линий. Однако при этом сериальные термы распались на две различные группы: одна легко представляется формулой ритцевского типа, другая же, оказывается, требует сериальной формулы нового типа. Пашен<sup>2)</sup> вскоре же установил, что эта вторая группа может быть удовлетворительно воспроизведена формулой следующего строения:

$$\frac{R}{(n+q+\dots)^2} - A, \quad A \sim 782 \text{ см}^{-1},$$

т. е. формулой, получающейся в результате наложения на выражение Ритца волнового числа  $A$ , которое для различных термов этой группы имеет примерно одинаковую величину. Этот результат можно истолковать тем, что сериальная граница второй группы отличается на величину  $A$  от сериальной границы первой группы, которая была выбрана за условный нулевой уровень отсчёта термов. (Наличие произвола в выборе нулевой точки отсчёта следует из того, что наблюдения дают только разность термов.)

Образное объяснение пары сериальных границ дал Гротриан<sup>3)</sup>. Он отнёс их к обеим  $L$ -границам ( $L_{II}$  и  $L_{III}$ ). Граница  $L_{II}$  соответствует «нулевой» границе для одной серии термов, а граница  $L_{III}$ , которая меньше на величину  $A$ , — другой последовательности термов. В обоих случаях замкнутая  $L$ -оболочка (« $L_{II} + L_{III}$ -оболочка», как мы её называли в гл. III) разрушена так, что вместо её полных шести электронов она содержит не более пяти электронов.

Разрушение  $L_1$ -оболочки означало бы глубокое посягательство на внутриатомные связи и поэтому не рассматривается в спектроскопии видимой области спектра.

Подтверждением такого истолкования служило бы совпадение пашеновской величины  $A$  с величиной разности термов  $L_{II}$  и  $L_{III}$ , т. е. с величиной *релятивистского  $L$ -дулета*. Эта величина у неона, конечно, не может быть измерена, однако возможна экстраполяция, которая даёт значение того же порядка величины, что и  $A$ . Например, формула (5) § 4 гл. V даёт  $\Delta\nu = 647 \text{ см}^{-1}$ , что достаточно точно совпадает с пашеновским значением  $A = 782$ , если учесть нестрогость экстраполяции до такого низкого атомного веса.

1) Paschen, Ann. d. Phys. 60, 405 (1919).

2) Paschen, Ann. d. Phys. 63, 201 (1920).

3) Grotrian, Zs. f. Phys. 8, 116 (1921).

Гротриан<sup>1)</sup> показал, что из взаимного положения границ термов, т. е. соответствующих им  $L$ -уровней, объясняются некоторые из установленных Пашеном деталей неоновом спектра (частота появления тесно примыкающей пары линий, сопровождаемой линиями, расположенными на расстояниях  $\pm A$ , причём первая соответствует комбинации двух «ритцевских» или двух «неритцевских» термов, а вторая — комбинации «ритцевского» терма с «неритцевским»).

Относительно наименований следует подчеркнуть, что различие между ритцевским и неритцевским термами довольно произвольно, так как это наименование при другом выборе нулевого уровня станет противоположным<sup>2)</sup>.

Это всё, что можно сказать о последнем ряде периодической системы. В первом вертикальном ряду у щелочных металлов отсутствует множественность границы серий, потому что здесь атомный остов (оболочка благородных газов) определена однозначно и возбуждение испытывает только валентный электрон. О благородных металлах  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ , находящихся в том же вертикальном ряду, речь будет идти в гл. VIII, § 4.

Обратимся теперь ко второму вертикальному ряду периодической системы, в частности к элементам  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ . Здесь в дуговых спектрах, наряду с обычными триплетными термами  $p$ ,  $d$  (ранее записывавшимися через  ${}^3P$ ,  ${}^3D$ ), известны так называемые смещённые термы, которые в дальнейшем, следуя принятому способу записи, будем обозначать через  $p'$  и  $d'$ . Как их следовало бы именовать в новейшей системе, мы сможем впервые рассмотреть только в § 3 следующей главы. Наряду с известной комбинацией ( $pd$ ) побочной серии I встречаются комбинации ( $pp'$ ) и ( $dd'$ ), но никогда не встречаются комбинации ( $pd'$ ) или ( $dp'$ ).

«Диморфизмус»  $p$ - и  $d$ -термов ( $p'$  наряду с  $p$  и  $d'$  наряду с  $d$ ), например, у  $\text{Ca}$  снова означает возможность двоякого строения атомного остова с разностью энергий, соответствующей разности границ серий  $\infty p - \infty p'$ . Какого рода должно быть возможное расположение в атомном остове  $\text{Ca}$ , т. е. в ионе  $\text{Ca}^+$ ? Согласно табл. 8 ион  $\text{Ca}^+$  нормально состоит из полных  $K$ - и  $L$ -оболочек, из неполной  $M$ -оболочки, содержащей  $2 + 6$  электронов (орбиты  $3_0$  и  $3_1$ ), и из начала  $N$ -оболочки с одним валентным электроном типа  $4_0$ . Однако в той же таблице сразу после  $\text{Ca}$  начинается достройка  $M$ -оболочки путём добавления  $3_2$ -электрона ( $n = 3$ ,  $l = 2$ ). Поэтому понятно, что, кроме нормального иона  $\text{Ca}^+$ , может встретиться «гетероморфный»; соответствующая ему схема строения конфигурации атома приведена в табл. 40. Две последние строки таблицы относятся, очевидно, к нейтральному атому  $\text{Ca}$ , а не к иону  $\text{Ca}^+$ .

В связи с этим появление у  $\text{Ca}$  гетероморфного терма можно количественно обосновать следующим образом<sup>3)</sup>. Терм  $1S$  искрового спектра соответствует нормальному состоянию, а терм  $3D$  — гетероморфному состоянию иона  $\text{Ca}^+$ . Оба терма спектроскопически полностью известны:  $1S = 9,57 \cdot 10^4$ ,  $3D = 8,20 \cdot 10^4$ . Отсюда для искомой разности энергии следует

$$1S - 3D = 1,37 \cdot 10^4.$$

<sup>1)</sup> Цитировано выше; см. также *Wentzel*, *Zs. Phys.* 24, 104 (1923). (В этой работе обозначения пояснены графической схемой уровней.)

<sup>2)</sup> Такую же структуру, как и спектр неона, имеет красный спектр аргона [см. *Meissner*, *Zs. f. Phys.* 37, 238 (1926); 39, 172 (1926)]. Разность границ здесь равна  $\Delta\nu = 1423,2 \text{ см}^{-1}$ ; она была сопоставлена Гротрианом [*Grottrian*, *Zs. f. Phys.* 40, 10 (1926)] с разностью границ  $M_{II}M_{III}$ .

<sup>3)</sup> *Wentzel*, *Zs. Phys.* 24, 104 (1923); там же 25, 182 (1924).

Таблица 40

| Тип орбиты                              | 1 <sub>0</sub> | 2 <sub>0</sub> 2 <sub>1</sub> | 3 <sub>0</sub> 3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> | 4 <sub>0</sub> | n ≥ 4 |
|---|----------------|-------------------------------|--|----------------|-------|
| Нормальный Ca <sup>+</sup> . . . . .    | 2              | 2 6                           | 2 6  | 1              |       |
| Гетероморфный Ca <sup>+</sup> . . . . . | 2              | 2 6                           | 2 6 1  |                |       |
| Нормальные термы p, d . . . . .         | 2              | 2 6                           | 2 6  | 1              | 1     |
| Гетероморфные термы p', d' . . . . .    | 2              | 2 6                           | 2 6 1  |                | 1     |
| Нормальный терм 3d . . . . .            | 2              | 2 6                           | 2 6 1  | 1              |       |

Далее, известны четыре группы (pp'). Наиболее сильная лежит при λ = 4300 Å и образует (вместе с линиями других элементов) фраунгоферовскую линию G солнечного спектра. Вторая группа лежит при λ = 3000 Å. Третья группа была проанализирована Кампо<sup>1)</sup> и лежит при λ = 2560 Å. Четвёртая группа<sup>2)</sup> была обнаружена при λ = 2360 Å. Во всех четырёх случаях p'-триплет встречается в комбинации с одним и тем же 2p-триплетом. Четыре p-триплета обозначим через 2p', 3p', 4p', 5p'; они образуют следующие друг за другом члены одной серии. Имеем<sup>3)</sup>:

$$2p' = 10\ 800, \quad 3p' = 750, \quad 4p' = -4990,$$

$$5p' = -8330.$$

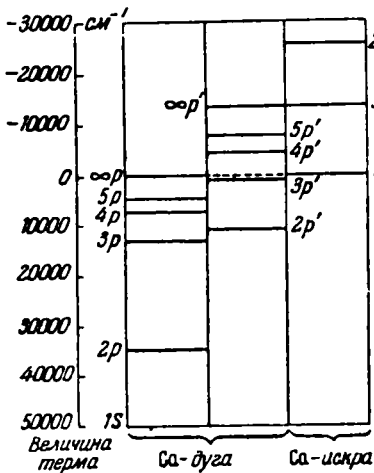


Рис. 103. Границы серий спектра Ca. «Обычные» p-термы сходятся к терму 1S искрового спектра Ca, сдвинутые или «вычеркнутые» p-термы — к терму 3D искрового спектра Ca.

Отрицательного знака у 4p' и 5p' следовало ожидать, так как граница ∞p' лежит выше нулевой точки отсчёта термов с границей ∞p (см. схему уровней на рис. 103), где, кроме серии tr, показаны термы 2p', 3p', 4p', 5p' и их экстраполированная граница серии ∞p', а также рассматриваемые здесь уровни энергии искрового спектра. В то время как термы 4p' и 5p' относительно своей собственной границы серии, конечно, имеют положительные значения, относительно границы серии ∞p они должны иметь отрицательные значения; это непосредственно видно из численной шкалы,

показанной на рис. 103. Эта шкала даёт величины термов дуговых спектров; для искровых спектров эта шкала даёт (с обратным знаком и умножением на hc) энергии, отсчитанные от основного уровня 1S.

Экстраполированная граница ∞p' на рис. 103 непосредственно совпадает с термом 3D искрового спектра Ca, как то и требуется для этого терма

1) Campo, Trabajos del Laboratorio Fisico, № 68, Madrid, 1923.

2) См. интересную работу по структуре щёлочно-земельных атомов: Russell, Saunders, Astroph. Journ. 61, 38 (1925). Эта работа имела большое значение для развития теоретических модельных представлений относительно сложных спектров (см. гл. VIII).

3) Вместо отдельных значений уровней триплетов приведены, так сказать, «центры тяжести» каждого триплета.



согласно предыдущему объяснению. Это можно оправдать расчётом (см. цитированные работы Вентцеля, а также Рэсселла и Саундерса), так как «примыкающий» терм выражается ритцевской сериальной формулой.

Наш «примыкающий» терм Ca является одним из многих примеров. Такой терм встречается не только у аналогичных элементов Be, Mg, ..., но и у всех сложных атомов, у которых соответствующие ионы определяются не так однозначно, как у щелочных элементов. Подробнее это мы рассмотрим в следующей главе. Там мы также обсудим правила отбора согласно которым эти термы комбинируют между собой и с «непримыкающими» термами.

### § 8. ИСКРОВЫЕ СПЕКТРЫ РАЗЛИЧНОГО ПОРЯДКА. «ОГОЛЁННЫЙ» АТОМ И ПРИСУЩЕ ЕМУ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Возобновим обсуждение, начатое в § 6, и рассмотрим термы *искровых спектров*, т. е. ионизованных атомов, причём в первую очередь рассмотрим ионизованные щёлочно-земельные атомы.

Ионизованные атомы  $\text{Be}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  являются химическими аналогами предшествующих им щелочных атомов Li, Na, K, Rb, Cs, так как во внешней (по отношению к замкнутой оболочке благородного газа) оболочке у них имеется один валентный электрон; кроме того, они родственны последним спектроскопически, так как каждый из этих спектров является *дублетным*. Сравнение рис. 99 и 104 также показывает, что термы S и P у обоих спектров имеют совершенно аналогичный ход, и поэтому они одинаково пронумерованы. Относительно же величин термов следует лишь отметить, что, вообще говоря, термы искровых спектров в 4 раза больше сходственных термов дуговых спектров предшествующих элементов в соответствии с четырёхкратным увеличением постоянной Ридберга (см. стр. 320); в связи с этим для сравнения на рис. 104 указаны не бальмеровские термы, а четырёхкратно увеличенные термы  $\text{He}^+$  (пунктирные прямые).

Рассмотрим теперь терм D; у  $\text{Be}^+$  и Mg он нормальный, водородоподобный терм, но у  $\text{Ca}^+$  он ненормально велик, причём даже больше, чем первый терм последовательности P-термов. Как и в случае терма 3d элемента Ca (рис. 100), заключаем, что орбита этого терма стремится проникнуть внутрь атомного остова. Это действительно происходит у гомологичных элементов  $\text{Sr}^+$  и  $\text{Ba}^+$ . У этих элементов в таблице строения атомов орбита  $3_2$  проходит внутри атомов; терм 3D рационально обозначить через  $4_2$  и соответственно  $5_2$ , и он отвечает проникающей орбите.

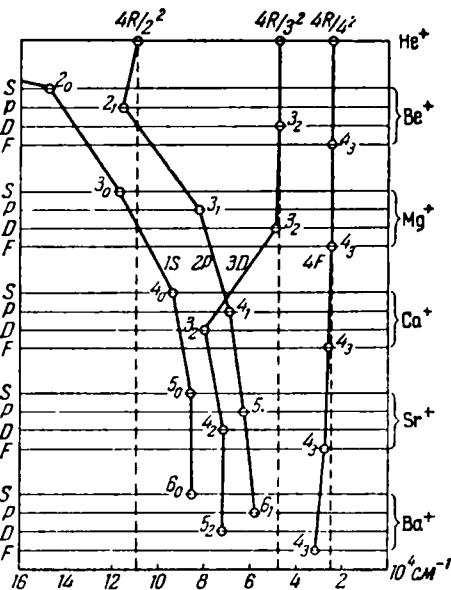


Рис. 104. Аналогичные термы искровых спектров щёлочно-земельных элементов в сравнении с термами спектра  $\text{He}^+$ . Символы 1S и т. д. — принятые обозначения, введённые на стр. 320; символы  $2_0$  и т. д. — обозначения по  $n_l$ -классификации.

Вместо того, как это делалось до сих пор, чтобы сравнивать терм  $3D$  элемента  $\text{Ca}^+$  с одинаковым термом соседнего в *горизонтальном* ряду элемента, сравним теперь этот терм с одинаковым термом соседнего в *вертикальном* ряду элемента. Тогда сразу же для спектров ионизованных атомов получим новые обозначения, которые, в частности, для многократно ионизованных атомов более целесообразны, чем употреблявшиеся до сих пор (например, для  $\text{Ca}^+$ ). Обозначим различную степень ионизации римскими цифрами, причём нейтральному атому отвечает цифра I, а цифры II, III и т. д. соответствуют ионизованным состояниям атома. Таким образом,

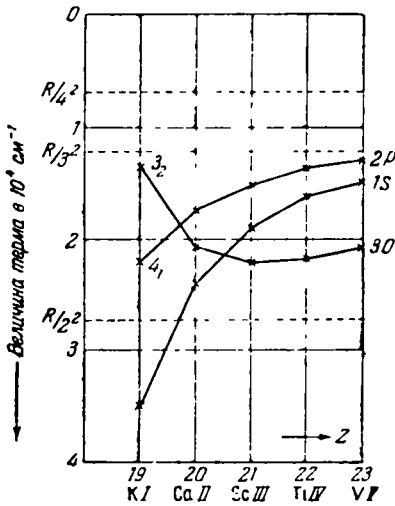


Рис. 105. Связь девятнадцатого электрона. Начиная с Sc III терм  $3D$  лежит глубже, чем термы  $1S$  и  $2P$  (типы орбит  $4_0$ ,  $4_1$ ).

та  $3_2$  является самой стабильной. Таким образом, в непрерывном синтезе атома Sc девятнадцатый электрон располагается на орбите  $3_2$ . На рис. 105 подобное же имеет место для Tc и V, а также, очевидно, для всех следующих элементов ряда железа. Это свидетельствует о дополнительном заполнении  $M$ -оболочки и о начале первого большого периода (см. табл. 8). В то время как у  $19\text{K}$  и  $20\text{Ca}$  девятнадцатый электрон связан на орбите  $4_0$ , т. е. в  $N$ -оболочке, у последующего элемента  $21\text{Sc}$  он впервые оказывается в  $M$ -оболочке. Лишь после заполнения этого пробела в  $M$ -оболочке двадцатый и двадцать первый электроны у Sc занимают свои стабильные места в  $N$ -оболочке, как  $4_0$ -электрона (см. табл. 8). Здесь проявляется убедительный пример того обстоятельства, что стабильность электрона (в данном случае девятнадцатого) следует оценивать по-разному для различных величин заряда ядра (в данном случае у  $19\text{K}$  I,  $20\text{Ca}$  II,  $21\text{Sc}$  III и т. д.<sup>1</sup>).

1) Совершенно такое же рассмотрение с качественно таким же рисунком имеет место для элементов Rb I, Sr II, Y III, Zr IV и Cs I, Ba II, La III.

Тридцать седьмой электрон, связанный у Rb и Sr на орбите  $5_0$ , у  $39\text{Y}$  оказывается на орбите  $4_2$ ; пятьдесят пятый электрон, связанный у Cs и Ba на орбите  $6_0$ , у  $57\text{La}$  оказывается на орбите  $5_2$ . Следовательно, с Y начинается заполнение  $N$ -оболочки, с La —  $O$ -оболочки; однако у элементов редкоземельной группы окончательное заполнение  $N$ -оболочки нарушается.

Сравним теперь показанную на рис. 106 последовательность атомов Na I, Mg II, Al III, Si IV, P V, S VI и величины их термов (на рис. 106 величины термов уменьшены у Mg II в 4 раза, у Al III в 9 раз, у Si VI в 36 раз и т. д.). Все шесть атомов снова подобны как химически, так и спектроскопически; химически они относятся к типу щелочных элементов, а спектроскопически — к простому типу дублетной системы, состоящей из главной серии, побочной серии II, бергмановской серии и т. д. Их термы  $1S$ ,  $2P$ ,  $3D$  следуют друг за другом с очень хорошей закономерностью; с увеличением заряда ядра они всё более сходны с водородоподобными. Термы  $1S$  и  $2P$  асимптотически приближаются к общему значению  $R/3^2$  (на рис. 106 показанному пунктирной горизонтальной прямой), от которого терм  $3D$  вообще лишь не немного отклоняется. Это граничное значение свидетельствует о том, что боровское истолкование термов  $1S$  и  $2P$ , как отвечающих орбитам  $3_0$  и  $3_1$  у Na I и Mg II (см. рис. 99 и 104), было корректно.

Наконец, терм  $4F$  (орбиты  $4_3$ ) всё время лежит на водородной прямой  $R/4^2$ . Упомянутое выше асимптотическое приближение к граничному значению, очевидно, означает, что с повышением степени ионизации отдельные особенности атомного поля играют всё более и более незначительную роль по сравнению с увеличивающимся зарядом ядра, так что поле всё более и более становится кулоновским, т. е. термы все более и более приближаются к водородоподобным. О какой-либо линии раздела, где резко меняются свойства (как на рис. 105), здесь не может быть и речи. Здесь мы находимся во втором малом периоде, в котором все электроны располагаются снаружи, в то время как особенности рис. 105 указывают на большой период и на заполнение внутренней оболочки.

В настоящее время можно указать большое число искровых спектров, подобных дуговым, аналогично показанным на рис. 105 и 106. Здесь мы ограничимся тем, что рассмотрим ещё одну важную схему (рис. 107), а именно: такие же спектры в ряду от Mg I до SV. Относительно дальнейших подробностей отсылаем читателя к специальной литературе<sup>1)</sup>.

Итак, рассмотрим снова атом с замкнутой аргоновой оболочкой, но теперь уже с двумя внешними электронами. Соответственно этому теперь имеются синглетные и триплетные термы. Синглетные термы  $1S$ ,  $2P$ ,  $3D$  отвечают орбитам типа  $3_0$ ,  $3_1$ ,  $3_2$  и с увеличением заряда ядра должны сходиться к  $R/3^2$ . В действительности линия  $1S$  стремится к значению, лежащему выше прямой  $R/2^2$ , хотя эта линия у Mg I лежит ещё намного ниже прямой  $R/2^2$ . Точно так же триплеты  $2p$  и  $3d$  сходятся к  $R/3^2$  их орбиты типа  $3_1$  и  $3_2$ . Наоборот, не существует терма  $1s$  триплетной системы; триплетные S-термы скорее всего начинаются с терма  $2s$ , который

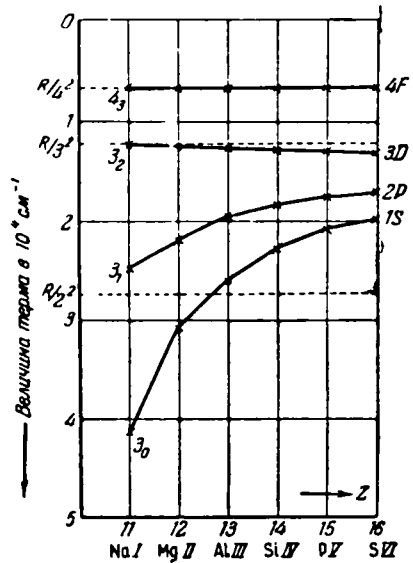


Рис. 106. Связь одиннадцатого электрона. Символы  $3_0$  и т. д. указывают  $p_1$ -тип орбиты внешнего (одиннадцатого) электрона.

<sup>1)</sup> Grotrian, Graphische Darstellung Spektren von Atomen und Ionen mit 1, 2, 3 Valenzelektronen, Berlin, 1928.

на рис. 100 мы уже отнесли к типу  $4_0$ . Теперь мы убеждаемся, что такое отнесение подтверждается также искровыми спектрами; кривая терма  $2s$  пересекает водородную прямую  $R/3^2$  на участке между Si III и P IV и сходится, как легко проследить, к  $R/4^2$ ; эта кривая ведёт себя совершенно иначе, чем кривая  $3d$ , связанная с прямой  $R/3^2$ . Вскоре мы познакомимся с другим доказательством этого фундаментального факта. Термы  $4f$  (типа  $4_3$ ) снова почти лежат на прямой  $R/4^2$ .

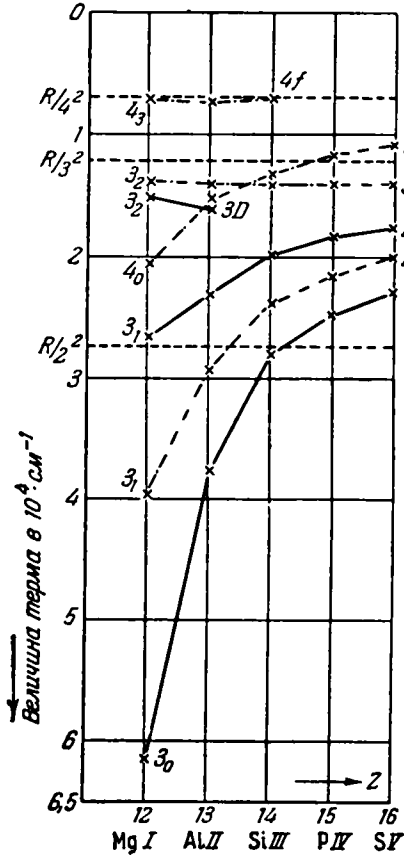


Рис. 107. Связь двенадцатого электрона. По мере увеличения эффективного заряда ядра термы всё более приближаются к прямым ( $R/3^2$  и т. д.) как для случая водорода с соответственно одинаковыми квантовыми числами. Триpletные термы (помечены строчными буквами) соединены штрих-пунктирными линиями, синглетные термы (помечены прописными буквами) — сплошными линиями.

лось бы намного более высокое связанного валентного электрона. Всё же современной спектроскопии уже удаётся во многих случаях взламывать оболочки благородных газов. С одним таким примером мы уже встретились в гл. II, § 1, где речь шла о водородоподобных спектрах Li III и Be IV. Там это касалось разрушения конфигурации He, т. е. K-оболочки, которая даже значительно труднее поддаётся разрушению, чем оболочки благородных газов Ne, Ar и т. д.

Таким образом, данными искровых спектров подтверждается отнесение главного квантового числа в большинстве случаев из обсуждённых в § 6.

Рис. 105—107, кроме того, прекрасно иллюстрируют то развитие теории, которое даёт расшифровку искровых спектров. Первоначально характер искрового спектра был мало объяснён и составлялся исключительно на эмпирической основе. Под влиянием боровской теории Фаулер в 1915 г. выразил снятый им искровой спектр Mg при помощи серийной формулы, но с учетверённым  $R$ , а Бор тогда сразу же указал на возможность получения формул искровых спектров высших порядков, в которых только следовало бы  $4R$  заменить на  $9R$  и т. д. Затем последовали важные работы Пашена по искровым спектрам Al и Фаулера по искровым спектрам Si. После пионерских исследований Боуэна и Милликена, о которых мы ещё будем говорить подробнее, были изучены многие взаимосвязанные серии искровых спектров.

То обстоятельство, что непосредственно доходят в исследованиях до искровых спектров второго порядка у Al и соответственно третьего порядка у Si, но лишь с трудом получают результаты далее, можно понять с точки зрения строения атомов. Если стало бы необходимым сделать следующий шаг, то пришлось бы иметь дело с замкнутой L-оболочкой, у которой надо было бы отнять один электрон. Но для этого потребовалось бы возбуждение, чем для удаления слабо

Следуя Милликену и Боуэну, назовём такие ионизованные атомы, возникающие в результате последовательного удаления внешних электронов, «оголёнными атомами».

Путём сравнения дуговых и искровых спектров можно проследить (например, на рис. 107), как величина терма, делённая на квадрат заряда ядра, с ростом последнего стремится к значению водородного терма  $R^3/n^2$ . Это наталкивает на мысль представлять термы формулой  $RZ^2/n_{\text{эфф}}^2$  (см. формулу (7) § 4 с  $Z=1$  для дуговых спектров и  $Z=2, 3, \dots$  для искровых спектров типа II, III, ...); точки на рис. 107 дают тогда  $R/n_{\text{эфф}}^2$ . Таким образом, здесь мы учитываем отклонение от водородного терма в эффективном главном квантовом числе  $n_{\text{эфф}}$ . Конечно, можно было бы это отклонение учесть, изменив заряд ядра, т. е. написав  $Z_{\text{эфф}}$  вместо  $Z$ , так что выражение терма принимает форму  $RZ_{\text{эфф}}^2/n^2$ . Это есть форма Мозли представления рентгеновских термов, а именно формула (4) § 5 гл. V, если в ней пренебречь в грубом приближении релятивистской поправкой.

Положим  $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma$ , где  $\sigma$  описывает экранирующее влияние на «светящийся электрон» атомного остова и возможных внешних электронов. Далее, если мы будем рассматривать какой-либо определённый терм в предшествующей последовательности искровых спектров, то только что упомянутое экранирующее влияние будет оставаться в этой последовательности приближённо неизменным, потому что атомный остов и внешние электроны сохраняют одинаковую конфигурацию;  $\sigma$  остаётся постоянным, а только  $Z$  возрастает на единицу при переходе к последовательности от одного спектра к соседнему. Из выражения для терма

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

таким образом, следует

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - \sigma}{n}. \quad (1)$$

Величина  $\sqrt{\nu/R}$  есть линейная функция заряда ядра, угол наклона  $\alpha$  этой «прямой Мозли» относительно оси  $Z$  даётся (истинным) главным квантовым числом:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}. \quad (2)$$

Далее, из формулы (1) следует, что термы с различными  $\sigma$ , но принадлежащие одному и тому же истинному главному квантовому числу, на диаграмме Мозли имеют параллельный друг другу ход в направлении  $\operatorname{tg} \alpha = 1/n$ . Для совершенно водородоподобных термов величина  $Z_{\text{эфф}}$  целочисленная (равна 1 для дуговых спектров и 2, 3, ... для искровых спектров типа II, III, ...). Следовательно, тогда величина  $\sigma = Z - Z_{\text{эфф}}$  равна числу всех электронов, существующих ещё снаружи «светящегося» электрона. У водородоподобных термов величина  $\sigma$ , как правило, мала; это непосредственно, очевидно, для проникающих орбит, так как в таком случае

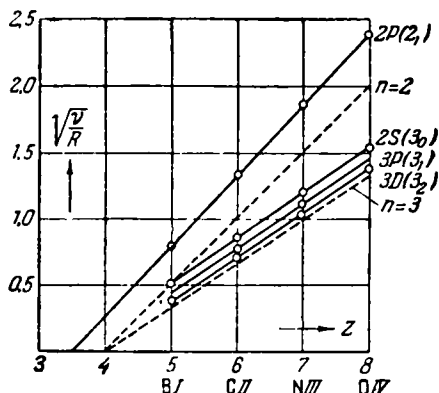


Рис. 108. Правило Мозли в оптических спектрах, гласящее, что  $\sqrt{\nu/R}$  есть линейная функция от  $Z$ . Линии термов идут параллельно соответствующим водородным прямым ( $n=2, 3$ ). В скобках указаны  $n_l$ -типы орбит. Рисунок одновременно представляет связь пятого электрона. В противоположность показанному на рис. 105—107 здесь наиболее стабильные термы располагаются сверху рисунка.

валентный электрон заходит в область внутри атома, где действие заряда ядра значительно сильнее, чем во вне.

Искровые спектры предоставляют множество примеров такого рода. В качестве первого примера рассмотрим группу VI, VII, VIII, OIV. На рис. 108 в качестве ординаты отложена величина  $\sqrt{\nu/R}$ , а в качестве абсциссы — истинный заряд ядра. Отчётливость диаграммы достигнута тем, что масштаб ординаты выбран в 2 раза больше масштаба абсциссы, т. е. на рис. 108 действительно соотношение  $\operatorname{tg} \alpha = 2/n$ . Водородные прямые  $n = 2$  и  $n = 3$  на рис. 108 проведены пунктирными линиями. Можно видеть, что,

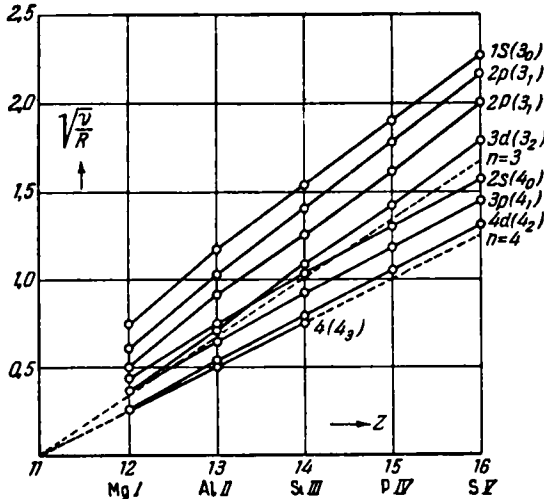


Рис. 109. Правило Мозли в оптических спектрах. Связь двенадцатого электрона. Строчные буквы обозначают триплетные термы, прописные буквы — синглетные термы. В остальном описании рисунка такое же, как и рис. 108.

Из рис. 108 получается значение  $\sigma = 3,5$ , т. е. не целое значение, меньшее чем  $\sigma = 4$ , отвечающее пересечению водородной прямой  $n = 2$ . Это согласуется с общими соображениями, изложенными в предыдущем абзаце. То же самое целочисленное значение  $\sigma = 4$  имеет также водородная прямая  $n = 3$ . Почти водородоподобный терм  $3D$  проходит приблизительно через ту же точку пересечения, в то время как термы  $3P$  и  $2S$ , соответствующие проникающим орбитам, проходят левее.

В качестве второго примера рассмотрим группу Mg I, Al II, Si III, P IV, S V, которую мы уже рассматривали на стр. 357, но по другому поводу. Тогда мы видели, что почти все термы, показанные на рис. 107, отличаются от водородоподобных; на рис. 109 это проявляется в том, что прямые Мозли этих термов лежат далеко от водородных прямых. Несомненно на это, все термы с главным квантовым числом, равным 3, располагаются на прямых, заметно параллельных прямой  $n = 3$ , а все термы с главным квантовым числом, равным 4, — на прямых, заметно параллельных прямой  $n = 4$ .

В качестве последнего примера коснёмся группы K I, Ca II, Sc III, Ti IV, V V, которая тоже уже обсуждалась раньше. Здесь мы видим, что терм  $3D$  (тип орбиты  $3_2$ ) на участке между Ca II и Sc III проходит параллельно прямой  $n = 2$ ; однако при более высоких значениях заряда ядра ход терма

действительно, значения термов довольно точно укладываются на прямые и что, далее, термы  $2P$  (здесь основные термы спектров — три внешних электрона; см. рис. 102, VI) на нашей диаграмме располагаются на прямой, параллельной прямой  $\operatorname{tg} \alpha = 2/2 = 1$ , как и должно быть, так как эти термы принадлежат истинному квантовому числу  $n = 2$  (см. табл. 7). В противоположность этому термы  $2S$ ,  $3P$ ,  $3D$  располагаются на прямых, параллельных направлению  $\operatorname{tg} \alpha = 2/3$ ; их истинным главным квантовым числом является  $n = 3$ . На рис. 108 прямая термов  $2P$  проведена вплоть до её пересечения с осью абсцисс. Согласно формуле (1), пересечение происходит в точке  $Z = \sigma$ .

постепенно отклоняется от параллельности прямой  $n=2$  и приближается к параллельности прямой  $n=3$ , которой он принадлежит согласно атомной теории. Аналогично ведут себя термы  $1S$ ,  $2P$  и  $4D$  (типы орбит  $4_0$ ,  $4_1$  и  $4_2$ ): сначала их ход параллелен прямой  $n=3$ , а затем (при соответствующей ионизации) становится параллельным прямой  $n=4$ . Терм  $4F$  (тип орбиты  $4_3$ ) с самого начала сохраняет своё направление по прямой  $n=4$ .

На рис. 110 (а также уже на рис. 109) происходит пересечение кривых термов. При высоких значениях заряда ядра терм  $3D$  оказывается выше термов  $2P$  и  $1S$ . Это, конечно, означает не что иное, как выраженное рис. 105: при высоких значениях заряда ядра терм  $3D$  стабильнее термов  $2P$  и  $1S$ , девятнадцатый электрон у  $Sc$  III связан на орбите типа  $3_2$ , а не на орбите  $4_0$ , как у  $K$  I и  $Ca$  II. Такое пересечение линий термов возможно только при не особенно высокой степени ионизации, так как прямые  $tg \alpha = 1/n$  с ростом заряда ядра всё более удаляются друг от друга, так что кривые термов лежат всё дальше друг от друга. При высоких значениях заряда ядра терм с наименьшим значением главного квантового числа всегда стабильнее термов с более высокими значениями главного квантового числа; при больших значениях заряда ядра получается «идеальная» периодическая система (см. стр. 141), в которой добавляемые электроны располагаются систематизированно соответственно последовательному увеличению значения главного квантового числа.

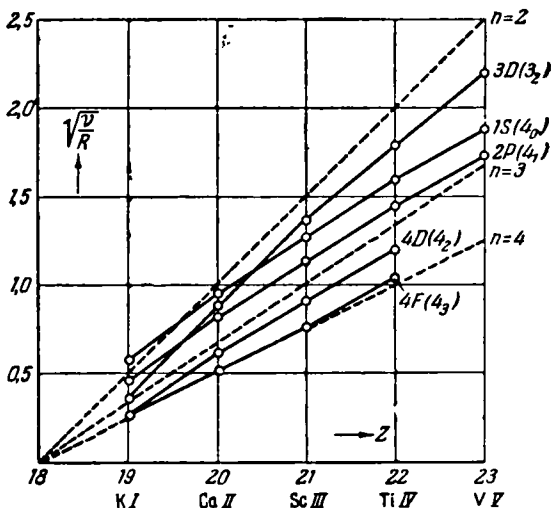


Рис. 110. Правило Мозли в оптических спектрах. Связь девятнадцатого электрона. Описание рисунка такое же, как и рис. 108.

Относительно пересечений следует, кроме того, заметить, что пересекающий терм, который, следовательно, с точки зрения идеальной системы рано застроен, отличается от водородоподобного (водородные прямые на нашей диаграмме не пересекаются).

После такого поразительного доказательства законности правила Мозли в области оптических спектров следует ожидать, что также и другие правила в области рентгеновских спектров имеют здесь место. Правило экранирующих дублетов, действительно, уже содержится на рис. 108 и 110. Параллельный ход прямых Мозли означает не что иное, как то, что такие термы образуют так называемый «иррегулярный» дублет. Также и из выражения терма (1) для двух термов, имеющих одинаковое главное квантовое число, следует, что величина

$$\Delta \sqrt{\frac{v}{R}} = \sqrt{\frac{v_1}{R}} - \sqrt{\frac{v_2}{R}} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n} \quad (3)$$

постоянна, т. е. не зависит от  $Z$ . В рентгеновских спектрах установлено, что правило иррегулярных дублетов удовлетворительно выполняется для термов, имеющих одинаковые  $n$  и  $j$ , а  $l$  у них отличается на единицу

(см. примечание на стр. 249). Соответственно этому на рис. 110 каждые попарно параллельные прямые термов, образующие иррегулярные дублеты, имеют одинаковые  $n$  и разные  $l$ . Различения по  $j$  до сих пор мы не могли производить просто из-за того, что в выбранном масштабе рисунка тонкая  $j$ -структура (мультиплетная структура) термов недоступна наблюдению.

Из выражения терма (1) можно извлечь следующее важное заключение. Рассмотрим *спектральную линию*, образованную комбинацией двух термов одного иррегулярного дублета. На рис. 110 такую линию образовала бы комбинация  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$ ; эта линия является самой слабой линией сильнейшей пары линий в спектре КI. Частота этой линии получается по формуле ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — постоянные экранирования термов  $\nu_1$  и  $\nu_2$ ):

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{R}{n^2} [2Z(\sigma_1 - \sigma_2) + \sigma_2^2 - \sigma_1^2]; \quad (4)$$

в обоих термах число  $n$  имеет одинаковое значение, так как термы образуют иррегулярный дублет. Тем самым формула (4) утверждает, что частота комбинаций двух термов одного иррегулярного дублета есть линейная функция (истинного) заряда ядра  $Z$ . Это правило, установленное впервые Боуэном и Милликеном<sup>1)</sup>, даёт возможность предвычислять частоты (а тем самым и длины волн) этих линий в искровых спектрах высших порядков, если их частоты известны, например, в дуговых спектрах и в искровых спектрах первого порядка. Именно, тогда известны две точки прямой, выражающей частоту независимо от  $Z$ . Существенно, что при этом не требуется знания строго точных значений комбинирующихся термов. Их можно определять из правила термов Мозли лишь приближённо. Боуэн и Милликен и их последователи сумели таким путём на основе данных по ультрафиолетовым спектрам точно идентифицировать большое число линий высокоионизованных атомов.

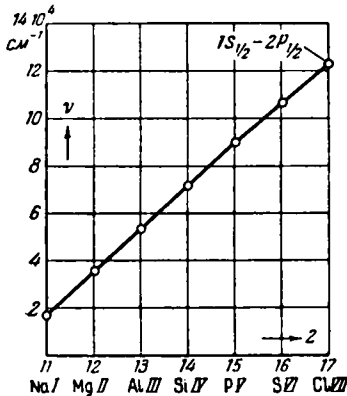


Рис. 111. Следствие из правила для иррегулярных дублетов: частота  $\nu$  линии, получающейся из комбинации двух термов, из которых один образует иррегулярный дублет (одинаковые  $n$ ,  $j$ , разные  $l$ ), есть (приближённо) линейная функция от заряда ядра  $Z$ .

Примером служит последовательность от NaI до ClVII. На рис. 111 показана зависимость частоты линии  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$  от  $Z$ . Терм  $1S_{1/2}$  здесь имеет орбиту типа  $3_0$ , а терм  $2P_{1/2}$  — орбиту типа  $3_1$  (см. также рис. 106). Следовательно, оба терма принадлежат одному и тому же значению  $3$  главного квантового числа и образуют иррегулярный дублет, так как, сверх того, имеют одинаковое значение  $j$ , а значения  $l$  отличаются на единицу. Как видно, правило линейной зависимости выполняется очень хорошо. В спектре ClVII абсолютные значения термов до сих пор точно не известны; несмотря на это, можно точно установить соответствующие частоты при помощи линейного закона и подтвердить результаты наблюдениями.

Такая идентификация выполняется особенно точно при следующих обстоятельствах. Комбинация терма  $1S$  от термов  $2P$ , кроме названной выше линии  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$ , может дать ещё линию  $1S_{1/2} - 2P_{3/2}$ . Обе линии вместе

Такая идентификация выполняется особенно точно при следующих обстоятельствах. Комбинация терма  $1S$  от термов  $2P$ , кроме названной выше линии  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$ , может дать ещё линию  $1S_{1/2} - 2P_{3/2}$ . Обе линии вместе

<sup>1)</sup> Bowen, Millikan, Phys. Rev. 24, 209 (1924).



образуют пару с разностью частот  $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$ . Но термы  $2P_{1/2}$ ,  $2P_{3/2}$  образуют *релятивистский*, или *регулярный*, *дублет* (если перенести это понятие из области рентгеновских спектров в область оптических; см. рис. 75), а именно в нашем примере последовательности от KI до CIVII они имеют одинаковые значения главного квантового числа ( $n=3$ ; см. выше); кроме того, у них одинаковые  $l$ , но разные  $j$ . Далее показывается, что *правило регулярных дублетов также достаточно хорошо выполняется в области оптических спектров*. Таким образом, в нашем случае известна величина разности  $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$  и тем самым можно определить, где должна лежать линия  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$ , если известно положение линии  $1S_{1/2} - 2P_{1/2}$ .

Чтобы убедиться в справедливости правила регулярных дублетов, нужно выписать формулу термов с добавлением релятивистской поправки первого порядка. Тогда из формулы (4) § 5 гл. V в качестве выражения термина вместо (1) получим:

$$\nu = \frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2} + \frac{Ra^2(Z-s)^4}{n^4} \left( \frac{n}{n_{\varphi}} - \frac{3}{4} \right),$$

а для релятивистской дублетной разности двух термов  $\nu_1$  и  $\nu_2$  при заданном  $n$  ( $\sigma$  и  $s$  одинаковы у обоих термов; см. стр. 251) имеем:

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \frac{R\alpha^2(Z-s)^4}{n^4} \left( \frac{1}{n_{\varphi_1}} - \frac{1}{n_{\varphi_2}} \right). \quad (5)$$

Относительно соотношения значений  $n_{\varphi}$  со значениями  $l$  см. стр. 240, в частности рис. 75. Было выяснено, что для релятивистского дублета оба значения  $n_{\varphi}$ , соответствующие одинаковому значению  $l$ , равны  $l+1$  и соответственно  $l$ . Таким образом, член в скобках в формуле (5) равен

$$\frac{1}{n_{\varphi_1}} - \frac{1}{n_{\varphi_2}} = \frac{1}{l} - \frac{1}{l+1} = \frac{1}{l(l+1)},$$

и окончательно в качестве формулы для *регулярного дублета* получим:

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2(Z-s)^4}{n^4 l(l+1)}. \quad (6)$$

Это правило, действительно, хорошо выполняется в области оптических спектров. Единственной эмпирической величиной является  $s$ , которая, как и для рентгеновских спектров, отлична от  $\sigma$ . Формула (6) пригодна не только для вычисления дублетного расщепления, но неожиданным образом и для расчёта триплетного расщепления (см. дополнение 12).

Таблица 41

Дублетное расщепление  $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$  (тип орбиты 3<sub>1</sub>)

| Спектр                      | Na I  | Mg II | Al III | Si IV  | P V    | S VI    | Ci VII |
|-----------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|
| $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | 17,18 | 91,55 | 234,00 | 461,84 | 794,82 | 1267,10 | 1889,5 |
| $s$                         | 7,450 | 6,606 | 6,180  | 5,916  | 5,741  | 5,596   | 5,504  |

В качестве примера выберем в последовательности от NaI до CIVII дублетное расщепление  $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$  (орбита типа 3<sub>1</sub>, см. табл. 41). Экранирующее

число  $s$  не есть постоянная, но проявляет систематический ход; всё же можно, исходя из значений  $s$  в ряду от  $NaI$  до  $S$ , получить с большой точностью при помощи экстраполяции значение  $s$  для  $CiVII$  и таким путём полностью обеспечить необходимыми данными рассмотренную выше комбинацию  $1S—2P$ .

В заключение следовало бы ещё отметить, что все эти закономерности также имеет место для «гетероморфных» термов (см. § 7), как и для рассмотренных здесь отдельно «нештрихованных» термов. Относительно деталей см., например, цитированную монографию Гротриана (стр. 357).

---

## ГЛАВА VIII

### СЛОЖНАЯ СТРУКТУРА СЕРИИ ТЕРМОВ

#### § 1. ВНУТРЕННИЕ КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА; ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ

Закономерности сложной структуры очень изящны и арифметически просты. Свою силу они доказывают в успешной расшифровке сложных спектров. Их физические основы связаны с фактом существования электронного спина и его взаимосвязи с орбитальным моментом. Этому вопросу будут посвящены последующие параграфы, сначала же мы изложим имеющийся опытный материал.

При этом будем следовать индуктивному методу изложения, делая упор на свойствах дублетных и триплетных систем, о которых уже давно известно; о них мы неоднократно упоминали в гл. VII. Эти свойства непосредственно могут быть обобщены до общей схемы сложной структуры чётных и нечётных систем термов.

Мы начнём с триплетной системы как прототипа нечётных систем. Как мы знаем, триплетные системы встречаются в спектрах элементов второго столбца периодической системы. Здесь  $P$ -терм тройной, а  $S$ -терм, как и всюду, одинарный. Кроме  $P$ -терма тройными являются также  $D$ -,  $F$ -, ... термы. Комбинации ( $SP$ ) или ( $PS$ ) в главной и второй побочной сериях состоят из  $1 \cdot 3 = 3$  компонент, т. е. образуют обычную триплетную структуру.

Новый характер по своей структуре линейчатого спектра проявляется в первой побочной серии. Здесь тройной  $P$ -терм комбинирует с тройным  $D$ -термом. Поэтому заранее можно было бы предполагать наличие девяти компонент ( $3 \cdot 3 = 9$ ). Однако появляются только шесть компонент; три ещё возможные компоненты запрещены правилами отбора. Всю совокупность таких линий называют (по предложению Ридберга <sup>1)</sup>) *составным триплетом*. Мы по возможности будем избегать обычного обозначения — *полный триплет*, так как фактически отсутствуют три компоненты, характерные для его структуры. Первое объяснение этой структуры дал Ридберг, что являлось его блестящим успехом, так как оно было дано в то время, когда ещё и не помышляли о систематике серий термов и их мультиплетности.

Прежде всего следует условиться о способе обозначения кратности терма. Разумно снабжать индексом обозначение каждого терма; индекс определится внутренним квантовым числом, обозначенным через  $J$ ; тем самым индекс, который до сих пор служил только для удобства, теперь приобретает физический смысл. Значения индексов оказываются решающими для возможности комбинаций двух термов; они дают, кроме того, непосредственные указания об ожидаемых интервалах между линиями и интенсивностях линий.

---

<sup>1)</sup> R i d b e r g, Ann. d. Phys. 50, 625 (1893).

Поясним структуру составного триплета на примере кальция (первый член первой побочной серии). При этом, как и в предыдущей главе, для триплетных термов используем сокращённые обозначения  $s, p, d, \dots$  вместо полных  ${}^3S, {}^3P, {}^3D, \dots$ . Составим для Ca разности волновых чисел, известные из главной и второй побочной серии и вытекающие из триплетной природы  $P$ -терма:

$$\Delta p_{12} = 2p_1 - 2p_2 = 105,9 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta p_{01} = 2p_0 - 2p_1 = 52,3 \text{ см}^{-1}.$$

С другой стороны, из триплетной природы  $D$ -термов получаются разности волновых чисел;

$$\Delta d_{23} = 3d_2 - 3d_3 = 21,6 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta d_{12} = 3d_1 - 3d_2 = 13,7 \text{ см}^{-1}.$$

Полная схема линий содержит (если подсчитать слева направо, т. е. следуя в направлении увеличения значения волнового числа)  $3 + 2 + 1$  компонент; линии, показанные на рис. 112 пунктиром, реально не появляются. Проис-

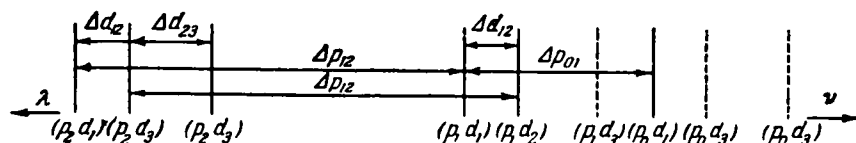


Рис. 112. Составной триплет  $2p - 3d$  спектра Ca. Линии, указанные пунктиром, отсутствуют.

хождение существующих компонент указано на рис. 112 внизу; пунктирные линии соответствуют (слева направо):  $(p_1 d_3), (p_0 d_2), (p_0 d_3)$ .

Толщины линии на рис. 112 указывают, что на нашем рисунке имеются *главные линии* и так называемые *сателлиты*. Главные линии следующие:  $(p_2 d_3), (p_1 d_2), (p_0 d_1)$ .

Самой слабой из сателлитов является самая длинноволновая, т. е.  $(p_2 d_1)$ ; её можно рассматривать как сателлит второго порядка; другие сателлиты, а именно  $(p_2 d_2)$  и  $(p_1 d_1)$ , обозначаются как сателлиты первого порядка.

В начальный период изучения сложных структур неоднократно вызывало удивление, что  $\Delta p$ -разности встречаются не между главными линиями, а между главной линией и сателлитом. На рис. 112 такие разности  $\Delta p$  и  $\Delta d$  встречаются *по два* для каждой.

Часто бывает, что  $d$ -разности совершенно недостаточны для разделения линии или они разделены очень слабо. Тогда совокупность линий переходит в обычный триплет. Однако его сложная структура проявляется в том, что расстояния между тремя линиями (измеренные между «центрами тяжести» распределений интенсивности в линиях) не точно равны разности  $\Delta p$  во второй побочной серии, и в том, что расстояния между следующими друг за другом членами первой побочной серии не являются постоянными. *Таким образом, в то время как во второй побочной серии правило постоянства разностей волновых чисел выполняется строго (см. стр. 312), в первой побочной серии это правило имеет место лишь как асимптотическое, действительное при высоких значениях текущего числа.*

Структура составного триплета встречается не только при всех комбинациях  $np - md$  независимо от значения чисел  $n$  и  $m$ , но и в принципе при всех комбинациях двух триплетных термов, например также и в бергмановской серии  $3d - mf$ .

Подавление запрещённых компонент указывает на то, что уровни отличаются друг от друга значениями одного квантового числа и что для этого квантового числа имеет место правило отбора. Так как *азимутальное квантовое число, которое, начиная отсюда, будем обозначать через  $L$ , а не через  $l$*  (см. § 3), одинаково, например для всех трёх  $p$ -уровней ( $L=1$ ), и не может привести к ограничивающим правилам отбора для этих уровней, то мы должны ввести *новое квантовое число, которое назовём внутренним квантовым числом и обозначим через  $J$*  (раньше, например, в гл. VII, мы это число записывали через  $j$ ). Структура составного триплета будет правильно определяться, если установить для  $J$  следующее правило отбора:

$$|\Delta J| \leq 1, \quad (1)$$

так что допустимы только следующие переходы:

$$\begin{matrix} & \nearrow & J-1 \\ J & \rightarrow & J \\ & \searrow & J+1 \end{matrix} \quad (2)$$

Это правило отбора выводится в дополнении 8 для квантового числа момента количества движения [формула (11)]. Действительно [см. аналогичное рассмотрение в гл. VI, § 5, формула (1)], *физическое определение  $J$*  мы усматриваем в том, что  $J$  означает *квантовое число полного момента количества движения атома*, т. е. результирующего момента количества движения, созданного моментами количества движения из-за орбитального обращения всех электронов и их спиновыми моментами. В дополнении 7, п. е) правило отбора (2) обосновано также исходя из принципа соответствия.

Чтобы выяснить, появится или не появится какая-либо линия, заранее требуется знать только относительные значения  $J$  комбинирующих уровней термов. Поэтому следует считать счастливой случайностью, что когда впервые было введено <sup>1)</sup> в обиход квантовое число  $J$  (по крайней мере, для триплетных систем), сразу же правильно угадали его абсолютные значения, что подтвердилось в дальнейшем целым рядом фактов. Эти абсолютные значения следующие:  $J=1$  для  $s$ -терма,  $J=2, 1, 0$  для трёх  $p$ -термов,  $J=3, 2, 1$  для  $d$ -термов и т. д. (рис. 113).

С учётом правила отбора (2) на рис. 113 мы заключаем, что в комбинациях ( $ps$ ) возможны все три компоненты, но в комбинациях ( $pd$ ) и ( $df$ ) возможны только шесть компонент составного триплета: для остальных компонент значение  $J$  вынуждено было бы изменяться на две или на три единицы.

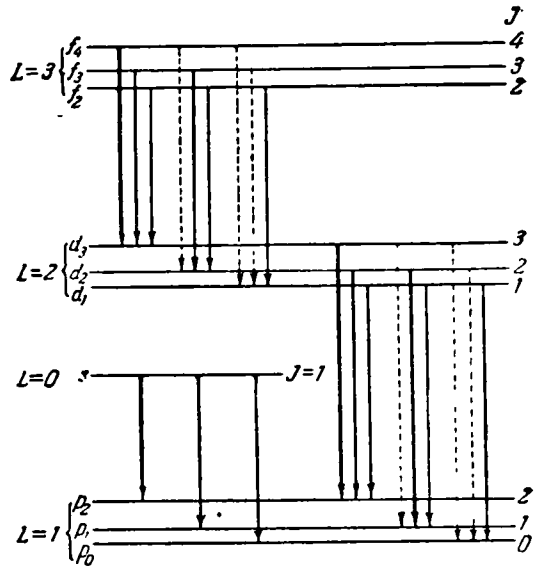


Рис. 113. Комбинации (схематические) между триплетными термами  $s, p, d, f$ . Переходы, указанные пунктиром, запрещены правилом отбора по изменению  $J$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 63, 221 (1920).

На рис. 113 толщиной линий одновременно выражено правило интенсивностей, которое в частной форме проявлялось уже при рассмотрении рентгеновских спектров (стр. 218) и тонкой структуры спектра водорода (стр. 242). Это правило гласит: *из трёх переходов (2) с наибольшей интенсивностью должен происходить тот, для которого изменение  $J$  происходит в том же направлении, что и изменение азимутального квантового числа  $L$ ; интенсивность перехода будет тем меньше, чем больше разнятся изменения квантовых чисел  $J$  и  $L$* . В связи с этим говорят о «сильных», «не очень сильных» и «слабых» переходах. Это качественное правило интенсивностей в § 9 будет углублено количественными расчётами. Убедимся, что наши прежние замечания к рис. 112 относительно главных линий и спутников не противоречат теперешнему качественному правилу интенсивностей. Главные линии обязаны «сильным переходам», для которых число  $J$  уменьшается на единицу, так же как и азимутальное число  $L$ ; последнее изменяется от значения 2 на значение 1, т. е. в одинаковом с  $J$  направлении. Спутники первого порядка обязаны «не очень сильным» переходам, для которых  $\Delta J = 0$ . Спутник второго порядка происходит от «слабого перехода», при котором изменение внутреннего квантового числа  $J = 1 \rightarrow J = 2$  идёт в противоположном изменению азимутального квантового числа  $L = 2 \rightarrow L = 1$  направлении. Наше правило интенсивностей надёжно также для комбинации ( $ps$ ). Как видно из рис. 113, наиболее сильной компонентой является ( $p_2s$ ), для которой как  $J$ , так и  $L$  возрастают на единицу;

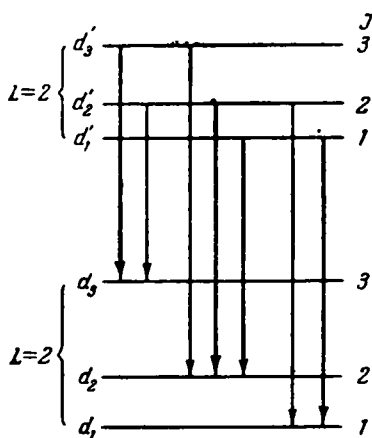


Рис. 114. Комбинация ( $dd'$ ) в триплетной системе. Наиболее сильные линии с  $\Delta J = 0$ .

ком по бокам схемы уровней. На уровень  $d_3$  ( $J = 3$ ) имеются два перехода: с уровня  $d'_3$  ( $J = 3$ ) и с уровня  $d'_2$  ( $J = 2$ ). Переход  $d'_1 \rightarrow d_3$  запрещён, так как он означал бы скачок значения внутреннего квантового числа на две единицы. На уровень  $d_2$  разрешены все три перехода. На уровень  $d_1$  допустимы снова только два; переход  $d'_3 \rightarrow d_1$  запрещён, так как при этом внутреннее квантовое число должно было бы измениться на две единицы. Все

компонента ( $p_1s$ ) слабее, соответственно  $\Delta J = 0$ ; наиболее слабой является компонента ( $p_0s$ ), потому что для неё  $J$  уменьшается на единицу, т. е. в противоположном изменению  $L$  направлении. В § 9 мы увидим, что интенсивности этих трёх компонент находятся в отношении 5 : 3 : 1.

Рассмотрим теперь комбинации ( $dd'$ ) и ( $pp'$ ) между «гетероморфными» триплетными термами щёлочно-земельных элементов (см. гл. VII, § 7). Они содержат не  $3 + 2 + 1$  компонент как составные триплеты, а  $2 + 3 + 2$  компонент у ( $dd'$ ) и  $2 + 3 + 1$  компонент у ( $pp'$ ). Согласно Гетце<sup>1)</sup> их структура может быть понята следующим образом, исходя из схемы внутренних квантовых чисел.

На рис. 114 представлена группа ( $dd'$ ). Уровни  $d'_3, d'_2, d'_1$  как исходные уровни расположены сверху, а уровни  $d_3, d_2, d_1$  как конечные уровни — снизу. Внутреннее и азимутальное квантовые числа указаны прежним спосо-

<sup>1)</sup> Götze, Ann. d. Phys. 66, 285 (1921).

это находится в согласии с опытом. Итак, можно видеть, что взаимное расположение линий спектра характерным образом отличается от такового для составного триплетта первой побочной серии, но в то же время описывается при помощи тех же *правил отбора для внутреннего квантового числа*.

Оказывается законным и наше *правило интенсивностей*. Поскольку в рассматриваемом случае значение азимутального квантового числа одно и то же у начальных и конечных уровней, то теперь переходом, для которого характеры изменений  $J$  и  $L$  совпадают, будет переход с  $\Delta J = 0$ . Действительно, как показано на рис. 114, здесь *наиболее сильными* являются комбинации  $d_3d'_3$ ,  $d_2d'_2$ ,  $d_1d'_1$ . Более слабыми компонентами будут компоненты из средней группы, лежащие *по обе стороны* от «главной линии»  $d_2d'_2$ ; в обеих внешних группах имеем по одному спутнику: либо с *коротковолновой*, либо с *длинноволновой стороны*, т. е. существенно отличные от типа спутников в составном триплетте в первой побочной серии, но полностью совпадающие в своей интенсивности с нашим правилом интенсивностей для внутреннего квантового числа.

В комбинации  $(pp')$  проявляется такой же тип структуры, но со следующим характерным отличием: в то время как у  $(dd')$  линия  $d_1d'_1$  является одной из трёх главных линий, у  $(pp')$  *соответствующая линия*  $p_1p'_1$  *выпадает*.

Мы удовлетворим истинному пожеланию дел, если правило отбора (2) дополним следующим дополнительным запретом, который впервые установил Ланде, но в другой связи: *переход с изменением внутреннего квантового числа*

$$0 \rightarrow 0 \quad (3)$$

*запрещён*. Именно этот дополнительный запрет обуславливает, что у группы  $(pp')$  имеется, как мы отметили выше,  $2 + 3 + 1$  компонент, а не  $2 + 3 + 2$ , как у группы  $(dd')$ . Кажущимся исключением из этого правила является Mg, имеющий симметричную (относительно середины) группу только из пяти линий, которые Пашен по их поведению в эффекте Зеемана отнёс к комбинации  $(pp')$ . Особенность структуры объясняется тем, что  $\Delta p'$  и  $\Delta p$  почти точно совпадают, и как следствие этого две компоненты сливаются, а число линий с шести уменьшается до пяти. В § 10 мы покажем, что такое равенство расщепления не случайное; даже более того, оно может быть вполне удовлетворительно количественно обосновано, исходя из общих модельных представлений.

Группы  $(pp')$  и  $(dd')$  являются характерными для всех триплетных систем, т. е. проявляются также в спектрах ионизованных атомов, таких, как В II, С III, N IV, Al II, Si III, P IV, ... (см. предшествующий параграф). Боуэн и Милликен назвали их «вымпелом» соответствующего состояния ионизации.

Структуру групп  $(dd')$  и  $(pp')$  и их отношение к группе  $(pd)$  можно выразить не только при помощи рис. 113 и 114, но и при помощи схемы, показанной ниже (см. стр. 370).

Числа в скобках, написанные сверху каждой колонки, означают интенсивность соответствующей компоненты; под ними стоят длины волн (в Å), а под длинами волн — волновые числа  $\nu$ . Разности  $\Delta\nu$  между волновыми числами, соседними по горизонтали и по вертикали, поставлены между соответствующими колонками (сбоку или снизу) и выделены курсивом. Первая группа (совпадающая с фраунгоферовской группой G), согласно гл. VII, § 7,

| $J$ |   | $P'$      |              |           |              |            |
|-----|---|-----------|--------------|-----------|--------------|------------|
|     |   | 2         |              | 1         | 0            |            |
| $P$ | 2 | (100)     |              | (75)      |              |            |
|     |   | 4 302,53  |              | 4 318,65  |              |            |
|     |   | 23 235,66 | <b>86,75</b> | 23 148,91 |              |            |
|     |   | 105,87    |              | 105,75    |              |            |
|     |   | (75)      |              | (75)      | (75)         |            |
|     |   | 4 283,01  |              | 4 298,99  | 4 307,74     |            |
|     | 1 | 23 341,53 | <b>86,87</b> | 23 254,66 | <b>47,13</b> | 23 207 53. |
|     |   |           |              | 52,30     |              |            |
|     |   |           |              | (75)      |              |            |
| 0   |   |           | 4 289,38     |           |              |            |
|     |   |           | 23 306,96    |           |              |            |

| $J$ |   | $d'$      |              |              |              |           |
|-----|---|-----------|--------------|--------------|--------------|-----------|
|     |   | 3         | 2            | 1            |              |           |
| $d$ | 3 | (100)     |              | (13,6)       |              |           |
|     |   | 5 588,74  |              | 5 601,28     |              |           |
|     |   | 17 888,15 | <b>40,04</b> | 17,848,11    |              |           |
|     |   | 21,70     |              | 21,76        |              |           |
|     |   | (15)      |              | (56)         | (13)         |           |
|     |   | 5 581,97  |              | 5 594,46     | 5 602,83     |           |
|     | 2 | 17 909,85 | <b>39,98</b> | 17 869,87    | <b>26,69</b> | 17 843,18 |
|     |   |           |              | 13,92        |              | 13,85     |
|     |   |           |              | (13)         |              | (37)      |
| 1   |   |           | 5 590,11     |              | 5 598,48     |           |
|     |   |           | 17 883,79    | <b>26,79</b> | 17 857,03    |           |

| $J$ |   | $d$      |             |          |             |         |
|-----|---|----------|-------------|----------|-------------|---------|
|     |   | 3        | 2           | 1        |             |         |
| $P$ | 2 | (100)    |             | (20)     | (1)         |         |
|     |   | 19 771,1 |             | 19 864,3 | 19 917,2    |         |
|     |   | 5,055,1  | <b>22,2</b> | 5 032,9  | <b>13,3</b> | 5 019,6 |
|     |   |          | 106,6       |          | 105,6       |         |
|     |   |          | (56)        |          | (20)        |         |
|     |   |          | 19 452,6    |          | 19 506,8    |         |
|     | 1 |          |             | 5 139,5  | <b>14,3</b> | 5 125,2 |
|     |   |          |             |          |             | 52,1    |
|     |   |          |             |          |             | (26)    |
| 0   |   |          |             |          | 19 310,3    |         |
|     |   |          |             |          | 5 177,3     |         |



может быть записана в виде  $2p - 2p'$ , средняя группа — в виде  $3d - 3d'$  и последняя группа — в виде  $2p - 3d$ .

Треугольная форма последней группы по сравнению с диагональными формами обеих предыдущих характерна для задаваемых её внутренним квантовым числом возможных комбинаций; то же относится к пробелу на месте  $0 \rightarrow 0$  в первой схеме.

То, что здесь мы в качестве примера ( $pd$ )-группы выбрали группу линий, лежащих далеко в инфракрасной области, связано с тем, что хотелось подчеркнуть постоянство  $\Delta p$ - и  $\Delta d$ -разностей внутри каждой из трёх схем (впрочем, из-за трудностей измерений в инфракрасной области это постоянство здесь соблюдается лишь приближённо). В отношении интенсивности во всех трёх схемах преобладающими являются компоненты, лежащие по диагонали, как того и требует наше правило интенсивностей. Интенсивности на схеме ( $pd$ ), конечно, измерены не для инфракрасной комбинации  $2p - 3d$ , а для видимой области  $2p - 4d$ . Возможность такого перехода будет обоснована в § 9.

Итоговые выводы относительно триплетной системы представим при помощи арифметической схемы, обладающей большой общностью:

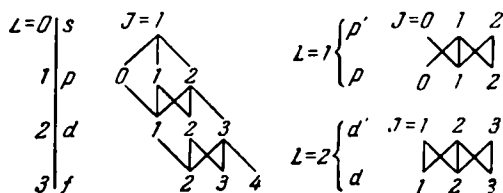


Схема А.

Линии, соединяющие цифры, означают допустимые комбинации; значения  $J$ , не соединённые друг с другом, не комбинируют между собой: в частности, не комбинируют значения  $00$  на схеме для ( $pp'$ ).

Очень интересный новый материал, относящийся к вопросам отбора, дают «интеркомбинации» триплетных и синглетных термов, встречающиеся во всей группе двухвалентных элементов (щёлочо-земельных и родственных им). Напомним только о резонансной линии Hg  $\lambda = 2537$ ,  $\nu = 1S - 2p_1$  и аналогичных линиях из табл. 39 у Zn, Cd, Mg, ..., Ba. Как и там, мы будем здесь обозначать синглетные термы через  $S, P, D$ , а триплетные — через  $s, p, d$ . Относительно наблюдающихся комбинаций ориентирует следующая табличка:

*Разрешённые типы:*  $Sp_1, Pd_2, Pd_1, p_2D, p_1D$ .

*Запрещённые типы:*  $Sp_2, Sp_0, Pd_3, p_0D$ .

Чтобы этот запрет стал понятным с точки зрения правил отбора, надо синглетным термам приписать соответствующие квантовые числа. Относительно азимутальных квантовых чисел при этом не может быть каких-либо сомнений: термам  $S, P, D$  следует приписать  $L = 0, 1, 2$ . На то, что внутреннее квантовое число существует также и для синглетных термов, непосредственно указывает факт наличия запрета ряда комбинаций. Припишем термам  $S, P, D$  значения  $J = 0, 1, 2$ . Тогда сразу же получают запрет  $Sp_2$  из обобщённого правила отбора (2) и запрет  $Sp_0$  из дополнительного

правила (3). Вообще же отсутствие линии  $S_{P_0}$  было первым поводом для установления этого дополнительного правила<sup>1)</sup>.

Благодаря такому выбору значений  $J$  мы пришли также к правильным интеркомбинациям термов  $P$  и  $D$ . Об этом свидетельствует следующая схема:

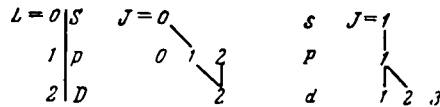


Схема Б.

Теперь мы подготовлены для общего разбора сложных структур нечётных термов, а затем сразу же перейдём к разбору чётных термов (дублетные, квартетные, секстетные, октетные системы). Мы будем пользоваться для обозначений термов общими большими буквами, а мультиплетность будем указывать слева сверху, например в квинтетной системе имеем  ${}^5S$ ,  ${}^5P$ ,  ${}^5D$ , ... Все перечисляемые теперь структуры могут быть иллюстрированы примерами; это будет показано в следующем параграфе.

Приведём схему:

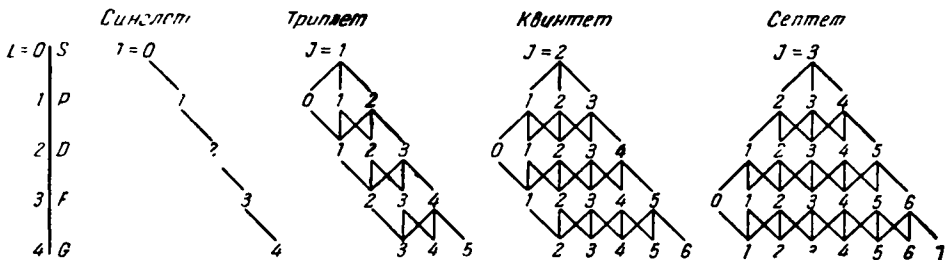


Схема В.

Эта схема утверждает следующее.  $S$ -терм ( $L=0$ ) всегда одинарный терм;  $P$ -терм тройной (вне синглетной системы);  $D$ -терм пятерной (вне синглетной и триплетной систем). Число уровней возрастает, оставаясь всё время нечётным, до тех пор, пока впервые не появится нулевое значение числа  $J$ ; после этого число уровней остаётся неизменным. Именно поэтому синглетная система состоит из одинарных термов, так как здесь уже у  $S$ -терма число  $J$  принимает нулевое значение. У триплетной системы неизменность мультиплетности устанавливается с  $P$ -терма, у квинтетной системы — с  $D$ -терма и т. д. Обозначим значение  $J$   $S$ -терма через  $S$ , а неизменное число уровней, т. е. мультиплетность соответствующей системы термов, — через  $r$ . Тогда вообще имеет место

$$r = 2S + 1. \quad (4)$$

Обозначение  $S$  для значения  $J$   $S$ -терма указывает на «спиновый момент». Мы будем число  $S$  называть также спиновым квантовым числом. С ростом числа  $L$  максимальное значение  $J$  в каждом ряду возрастает, а минимальное — сначала уменьшается до нуля, а затем снова возрастает.

<sup>1)</sup> Landè, Phys. Zs. 22, 417 (1921).

Вообще имеет место

$$J_{\text{макс}} = S + L, \\ J_{\text{мин}} = |S - L| = \begin{cases} S - L & \text{при } S \geq L, \\ L - S & \text{при } S \leq L, \end{cases} \quad (5)$$

так что

$$S + L \geq J \geq |S - L|. \quad (6)$$

В частности, согласно (5), для  $S$ -терма ( $L = 0$ ) при любой мультиплетности имеем:

$$J_{\text{макс}} = J_{\text{мин}} = S;$$

это соответствует сделанному выше замечанию, что значение  $J$   $S$ -терма определяется только электронным спином.

Соединительные линии на нашей схеме указывают, какие уровни термов комбинируют друг с другом согласно всюду действительному правилу отбора  $|\Delta J| \leq 1$ . Возникающие при этом группы линий называют (следуя Каталану<sup>1)</sup>) мультиплетами. Каждая разность  $\Delta v$  волновых чисел проявляется в общем случае в мультиплете дважды в начале ряда термов; в конце же этого ряда она проявляется только один раз, а именно тогда, когда в нашей схеме только по одной соединительной линии ведёт к обоим уровням терма, разность энергий которых даёт интересующее нас значение; например, сравним комбинации ( $PD$ ) в квинтетной или септетной системах с этой же комбинацией в триплетной системе; первые две комбинации содержат не  $3 + 2 + 1$  компонент, как это имеет место у триплетной системы, а  $3 + 3 + 3$  или  $1 + 2 + 3 + 2 + 1$  компонент в зависимости от того, группируем ли мы компоненты по  $P$ -терму или по  $D$ -терму. Комбинация ( $DF$ ) в квинтетной системе содержит  $3 + 3 + 3 + 2 + 1 = 12$  компонент; в септетной системе эта комбинация содержит  $3 + 3 + 3 + 3 + 3 = 15$  компонент и т. д.

Кроме комбинаций термов одной и той же системы встречаются также интеркомбинации. При этом возникает картина взаимного расположения линий особой структуры, описание которой здесь приводить излишне; однако её легко представить себе по аналогии со схемой В. Для установления внутренних квантовых чисел и расшифровки системы термов такие интеркомбинации имеют особое значение, потому что с их помощью может быть выяснена связь между внутренними квантовыми числами двух разных систем.

В дальнейшем для сложных спектров комбинации типа  $\Delta L = 0$  (см. §§ 3 и 4) будут иметь особо важное значение. В качестве примера приведём только группы ( $DD'$ ) и ( $FF'$ ) в квинтетной системе, характерным признаком отличия которых является наличие дополнительного запрета  $0 \rightarrow 0$  в первой группе. Схема этих групп следующая:



Схема Г (квинтет).

Эти группы соответственно состоят из  $2 + 3 + 3 + 3 + 1 = 12$  и  $2 + 3 + 3 + 3 + 2 = 13$  компонент.

<sup>1)</sup> Catalán, Trans. Roy. Soc. 223, 127 (1922).

До сих пор мы ограничивали своё рассмотрение только *нечётной мультиплетностью*. Из чётных мультиплетных систем мы уже знакомы с дублетной системой ( $r=2$ ). Здесь  $S$ -терм одинарный, а все следующие термы двукратные. Соответственно, у кватретных систем неизменным числом уровней является  $r=4$ , оно устанавливается с  $D$ -терма. Однако до этого число уровней возрастает, пробегая нечётные значения (1 у  $S$ -терма и 3 у  $P$ -терма). *Вообще, при чётном  $r$   $S$ -,  $P$ -,  $D$ -термы имеют число уровней, равное соответственно 1, 3, 5, ...,  $r-1$ , а затем у следующего терма число уровней принимает окончательное, неизменное в дальнейшем значение  $r$ .* Следует подчеркнуть, что этот многозначный характер чётных термов впервые был выведен из экспериментальных и теоретических исследований<sup>1)</sup> аномального эффекта Зеемана у  $Mn$ .

Если сохранить и здесь формулу (4), то непосредственно можно видеть, что при чётной мультиплетности спиновое квантовое число  $S$  по необходимости должно быть *полуцелым*:  $S=1/2$  у дублетной системы,  $S=3/2$  у кватретной системы и т. д. Значение  $S=1/2$  с очевидностью соответствует появлению дублета при *одном* валентном электроном (щелочные элементы, водород), так как отдельному электрону приписывают спиновое квантовое число<sup>2)</sup>  $S=1/2$ . Аналогично значение  $S=3/2$  соответствует сложению трёх спиновых моментов и т. д. В противоположность этому также и у *чётных* систем термов орбитальное квантовое число  $L$  сохраняет свою целочисленность:  $L=0$  у  $S$ -терма,  $L=1$  у  $P$ -терма и т. д. Путём сложения  $L$  и  $S$  получается тогда, что, согласно (5) и (6), значения  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$ , а также все промежуточные значения  $J$  будут *полуцелыми*. Таким образом, мы пришли к следующей *схеме чётной системы термов*.

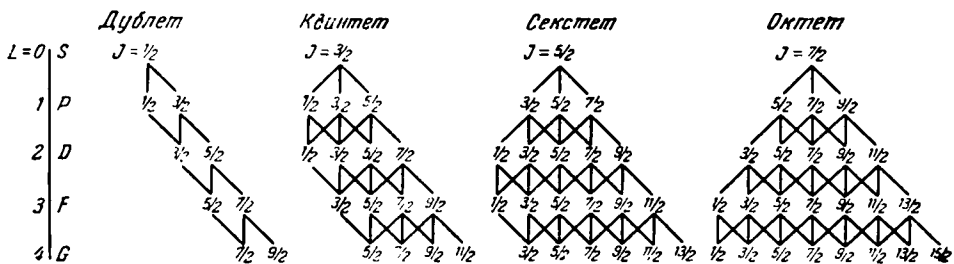


Схема Д.

Соединительные линии в этой схеме снова указывают комбинации, допустимые согласно правилу отбора (2). Очевидно, правило отбора (3) теперь не требуется. Правило интенсивностей здесь того же характера, что и в случае нечётных термов. Здесь также и у высших термов и термов большой мультиплетности возрастает сложность структуры. Каждое значение разности в общем случае встречается в системе дважды, а при некоторых обстоятельствах только один раз. Рассмотрим, в частности, те из мультиплетов, которые получаются из комбинации неизменных термов; так, «сложный дублет», например ( $PD$ ), состоит из  $2+1=3$  компонент, «составной кватрет», например ( $DF$ ), состоит из  $3+3+2+1=9$  компонент, «составной сек-

<sup>1)</sup> В а с к, Zs. f. Phys. 15, 206 (1923); L a n d é, Zs. f. Phys. 15, 189 (1923).

<sup>2)</sup> Ранее (стр. 291) спиновое квантовое число отдельной частицы мы обозначали через  $s$ . Это же обозначение мы дальше сохраним для отдельного электрона. Поэтому мы могли бы здесь писать  $S = s = \frac{1}{2}$ . В общем случае под  $S$  понимается квантовое число системы из нескольких электронов.

тет», например ( $FG$ ), состоит из  $3 + 3 + 3 + 3 + 2 + 1 = 15$  компонент<sup>1)</sup>. Вне дублетной системы комбинация ( $SP$ ) есть обычный триплет; в сектетной и октетной системах комбинация ( $PD$ ) имеет такую же структуру как, например, в квинтетной системе, а только в квартетной системе проявляются особенности, которые обусловлены существованием только четырёх  $D$ -уровней. Две картины линий, имеющих структуры одинакового характера, можно различить только по величине интервалов и количественным закономерностям в распределении интенсивности; однако наиболее надёжным способом будет изучение их поведения в эффекте Зеемана.

Термы чётной мультиплетности также будут обозначаться символами  $S, P, D, \dots$  со значком сверху слева, указывающим мультиплетность, и индексом справа внизу, указывающим значение  $J$ . Ниже в табличке приводится сравнение представления термов обеих  $D$ -линий в обычном условном обозначении (соответственно нумерации главного квантового числа:  $1S, 2P, \dots$ ) и в рациональном обозначении (приспособленном к периодической системе):

|                       | Условное обозначение                  | Рациональное обозначение              |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $D_2, \lambda = 5890$ | $\nu = 1 \ ^2S_{1/2} - 2 \ ^2P_{3/2}$ | $\nu = 3 \ ^2S_{1/2} - 3 \ ^2P_{3/2}$ |
| $D_1, \lambda = 5896$ | $\nu = 1 \ ^2S_{1/2} - 2 \ ^2P_{1/2}$ | $\nu = 3 \ ^2S_{1/2} - 3 \ ^2P_{1/2}$ |

## § 2. ЧЕРЕДОВАНИЕ ЧЁТНЫХ И НЕЧЁТНЫХ ТЕРМОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

*Спектры щелочных элементов*, расположенных в *первом вертикальном ряду* периодической системы, дают уже знакомые *дублеты*, которые, в частности, способствуют упорядочению спектров и приводят к отождествлению главной серии, побочных серий и т. д. Также и благородные металлы  $Cu, Ag, Au$  имеют (наряду с квартетным) дублетный характер. *Щёлочно-земельные элементы*, расположенные во *втором вертикальном ряду* периодической системы, характеризуются *синглетными* и *триплетными термами*; то же самое имеет место для элементов  $Zn, Cd, Hg$ , если ограничиться рассмотрением их дуговых спектров. В третьем вертикальном ряду периодической системы уже давно известен широкий *дублет*  $Tl$ ; такой же характер имеют спектры элементов  $B, Al, Ga, In$ .

В связи с этим Ридберг<sup>2)</sup> предположил наличие закономерной последовательности появления дублетной и триплетной структур в спектрах элементов в периодической системе, причём такой, что элементы *нечётной* валентности должны давать спектры *дублетной структуры*, а элементы *чётной* валентности — *триплетной*. Вне первых трёх вертикальных рядов отдельные серии подтверждают это правило (триплетные серии  $O, S, Se$ ; Рунге и Пашен), но другие, наоборот, противоречат ему (так называемая триплетная серия  $Mn$ ; Кайзер и Рунге).

В настоящее время мы знаем, что правило последовательности Ридберга нужно понимать следующим образом. В периодической системе действителен закон чередующейся последовательности *чётных* и *нечётных* термов, а не последовательности дублетных и триплетных структур. Как мы видели

<sup>1)</sup> Вообще, имеется  $6S$  компонент, в том числе и у непрерывных нечётных термов.

<sup>2)</sup> См. Keyser, Handb. d. Spektr. 2, № 464, 590.

в предыдущем параграфе, в комбинации (*PS*) триплеты появляются не только в нечётных системах, но и в чётных, если их *P*-терм не является ещё неизменным термом. Отсюда становится понятным кажущееся отступление от правила триплета у *Mn*. Спектр *Mn* образует, несмотря на наличие у него триплета (*PS*), яркий пример чётной структуры термов; именно, на этом примере Вакк и Ланде выяснили общую схему чётных структур термов (см. стр. 374).

Согласно нашей систематике чередование чётных и нечётных термов означает в то же время *чередование полуцелых и целых значений числа J*; в частности, для спинового квантового числа *S* это означает изменение на  $\pm 1/2$  при переходе от одного элемента к следующему. Неопределённость в знаке здесь имеет существенное значение. Поскольку от  $S = 1/2$  (дублетная система) в первом вертикальном ряду мы переходим во втором вертикальном ряду как к  $S = 1$  (триплетная система), так и к  $S = 0$  (синглетная система), то мы утверждаем, что вообще в принципе возможны оба изменения:  $\Delta S = \pm 1/2$ . Однако отсюда следует, что, с одной стороны, максимальная мультиплетность  $r = 2S + 1$  возможной системы термов [см. формулу (4) § 1] увеличивается на единицу, при переходе в периодической системе слева направо, а с другой стороны, число возможных систем термов каждый раз увеличивается на единицу, когда переходят от элемента чётной валентности к следующему элементу нечётной валентности. Это *постепенное увеличение максимальной мультиплетности и числа мультиплетов* является основной причиной увеличивающейся сложности спектров к правому краю таблицы периодической системы и их известной чёткости у элементов в первом вертикальном ряду.

Поясним это на примере элементов от *K* до *Zn* из первого большого периода. В табл. 42 показаны проанализированные до сих пор системы; тире указаны ожидаемые системы.

Т а б л и ц а 42

| 19 K         | 20 Ca                  | 21 Sc                  | 22 Ti                            | 23 V                             | 24 Cr                                    | 25 Mn                         | 26 Fe                           | 27 Co                              | 28 Ni                            | 29 Cu                  | 30 Zn                  |
|--------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| <i>Дубл.</i> | <i>Синг.</i><br>Трипл. | <i>Дубл.</i><br>Кварт. | <i>Синг.</i><br>Трипл.<br>Квинт. | <i>Дубл.</i><br>Кварт.<br>Секст. | —<br>Трипл.<br>Кварт.<br>Секст.<br>Септ. | —<br>Кварт.<br>Секст.<br>Окт. | —<br>Трипл.<br>Кварт.<br>Секст. | <i>Дубл.</i><br>«кварт.»<br>Секст. | <i>Синг.</i><br>Трипл.<br>Квинт. | <i>Дубл.</i><br>Кварт. | <i>Синг.</i><br>Трипл. |

Среди различных систем термов особо выделяются те, у которых основной терм отвечает самому устойчивому невозбуждённому состоянию атома. В этих системах не только основной терм, но также и возбуждённые термы будут встречаться в спектре в общем случае с доминирующей интенсивностью. В табл. 42 эти системы термов выделены курсивом. Так, например, в случае железа курсивом выделена квинтетная система. Линии септетной системы уже намного слабее. Возбуждение нонетной системы, хотя в принципе и возможно, означало бы сильнейшее воздействие на внутреннее строение электронной конфигурации; поэтому в условиях обычного возбуждения эта система термов не появляется.

Вытекающий из табл. 42 закономерный ход основного терма, нарушаемый только у *Cr* (септетная система вместо квинтетной), может быть понят

на основе принципа Паули и систематики периодической системы. Это будет рассмотрено в следующем параграфе. Теперь же в обоих малых периодах, предшествующих группе железа, рассмотрим только шестой столбец, т. е. спектры элементов O и S. Для этих спектров уже давно известны система А серий триплетных линий, измеренная Пашеном и Рунге, и, кроме того, система Б, которая у O Пашеном и Рунге отнесена к дублетной системе.

Для определения структуры этих серий мы имеем следующие исходные ориентиры. Во-первых, Пашен и Ланде<sup>1)</sup> выяснили по поведению в эффекте Зеемана кислородного триплета (система А при  $\lambda = 7772$  и  $\lambda = 3947$ ), что этот триплет является членом *квинтетной* системы. Далее, Гопфильд<sup>2)</sup> в крайнем ультрафиолете обнаружил серию триплетов, которая оказалась комбинацией глубоколежащего *P*-терма с *S*- и *D*-термами так называемой дублетной системы. Наконец, Гопфильд и Бердж<sup>3)</sup> установили, что тот же самый *P*-терм также интеркомбинирует с *S*-термом квинтетной системы. Из того факта, что в этой интеркомбинации выпадает одна из трёх компонент ( $P_J S$ ), можно по правилам отбора найти значение внутреннего квантового числа *P*-терма. Это показывает следующая схема, аналогичная схеме Б из предыдущего параграфа:

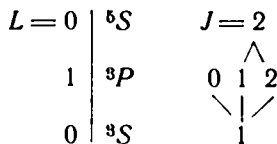


Схема Б'.

Выписанный первым *S*-терм как квинтетный терм имеет  $J = S = 2$ . Далее, *P*-терм должен иметь  $J = 2, 1, 0$ , причём так, что комбинация  $2 \rightarrow 0$  запрещена. Другой *S*-терм, полностью комбинирующий с *P*, тогда получает  $S = 1$ . Таким образом, здесь величина  $r = 2S + 1$  равна 3. Тем самым термы *S*, *P*, *D* так называемой дублетной системы образуют в действительности *триплетную* систему. Следовательно, сложная структура спектра O (квинтетная и триплетная системы) полностью соответствует правилу чередования. Глубоколежащий *P*-терм является, кроме того, *основным термом* спектра кислорода; длины волн основного триплета *PS* равны  $\lambda = 1302, 1305, 1306 \text{ \AA}$ .

У серы известна только так называемая триплетная (в действительности квинтетная) система (согласно Пашену и Рунге). Гопфильд, кроме того, обнаружил ультрафиолетовые линии триплетной системы. *Основной терм* атома S принадлежит этой последней системе и снова является *P*-термом.

*Снизу доверху периодической системы* (до He и H) *правило чередования действительно без всяких исключений*. Водород, как мы знаем, имеет дублетный спектр как одноэлектронная система; гелий имеет синглетный спектр (парагелий) и триплетный спектр (ортогелий) как двухэлектронная система. Спиновое действие может или складываться или взаимно уничтожаться. У одновалентного лития затем снова следует дублетная система. Вообще, формулировка правила чередования настолько же обща, как и первое основное правило учения о строении атома, согласно которому число

<sup>1)</sup> Paschen, Landé, Zs. f. Phys. 15, 189 (1923).

<sup>2)</sup> Hopfield, Phys. Rev. 21, 710 (1923); Nature 112, 437 (1923); Astrophys. Journ. 59, 114 (1924).

<sup>3)</sup> Hopfield, Birge, Nature 112, 790 (1923); Hopfield, Phys. Rev. 37, 160 (1934).

электронов возрастает от элемента к элементу постоянно на единицу, так что всё время это число поочерёдно бывает чётным и нечётным.

Материал для обсуждения вопроса о структуре термов окажется намного богаче, если кроме дуговых спектров привлечь к рассмотрению и *искровые спектры*. Обычно в опыте невозможно указать границу между двумя типами серий. Часто линии искрового спектра встречаются уже в некоторой части дуговых спектров, но тогда в искровых спектрах эти линии резко усиливаются. С другой стороны, как правило, большинство линий дугового спектра примешивается к линиям испускания искрового спектра.

Убедительного *экспериментального разделения между линиями искрового и дугового спектров* добился Вин<sup>1)</sup> разработанным им методом каналовых лучей. Именно, является ли интересующая нас линия линией искрового спектра или линией дугового спектра, определялось тем, отклоняются или нет частицы каналовых лучей, испускающие интересующую нас линию при прохождении через конденсатор. Если они отклоняются, то линия относится к искровому спектру, если нет, — то к дуговому. В случае H и Hg этот метод подтвердил спектроскопическую классификацию (все бальмеровские линии и известные линии спектра ртути, связанные с частицами, не подвергающимися отклонению). Далее, этот метод показал, что известные ранее кислородные линии, классифицируемые как линии искрового спектра, действительно являются  $O^+$ -линиями, в то время как линии серии Пашена — Рунге являются линиями дугового спектра. В методе, предложенном Зеелигером<sup>2)</sup>, искровые линии, соответствующие падению напряжения у катода гейслеровской трубки, дают более короткую спектрографическую картину, чем дуговые линии, что согласуется с введённым ещё Локьером разделением линий на «длинные» и «короткие».

Из определения искровых спектров первого и более высоких порядков непосредственно следует «правило сдвига»<sup>3)</sup>: *искровой спектр первого порядка у любого элемента по своей структуре одинаков с дуговым спектром элемента, который занимает в периодической системе место непосредственно перед рассматриваемым, а именно этот спектр состоит из дублетов, триплетов или мультиплетов такого же характера, что и дуговой спектр предыдущего элемента. Соответственно искровые спектры второго, третьего, ... порядка имеют структуру, одинаковую со структурой дуговых спектров элементов, расположенных в периодической системе на два, три, ... места ранее рассматриваемого.* Это правило мы уже часто использовали, особенно в § 8 гл. VII, где мы сравнивали между собой «соответствующие» друг другу последовательности искровых спектров. Вообще, в случае одинаковой электронной конфигурации соответствующие спектры и термы должны иметь одинаковую структуру. Это правило полезно пояснить на двух особенно характерных примерах, имеющих к тому же исторический интерес.

1. Щелочные элементы и благородные газы. Дублетная система щелочных элементов является типичным пламенным спектром, т. е. дуговым спектром, и следовательно, эта система обусловлена нейтральным, а не ионизованным атомом. Потеря одного электрона у щелочного атома связана с наибольшим мыслимым изменением. Атом окажется в ряду атомов благородных газов, т. е. переместится из начала периода периодической

<sup>1)</sup> Wien, Ann. d. Phys. 69, 325 (1922).

<sup>2)</sup> Seeliger, Ann. d. Phys. 59, 613 (1919); 65, 423 (1921).

<sup>3)</sup> Kossel, Sommerfeld, Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei den Serienspektren, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges., Jahrg. 21 (1919).



системы в самый конец. Для спектра это означает переход от наипростейшей структуры спектра у элементов в начале периода к сложной, развитой структуре, богатой линиями у элементов в конце периода.

Судя по химической инертности атомов благородных газов, их внешние электроны связаны во много раз крепче, чем химически особо активный внешний электрон щелочных атомов. То же самое имеет место для ионов щелочных атомов, подобных атомам благородных газов. Таким образом, в противоположность дуговым спектрам щелочных элементов искровые спектры этих элементов должны возбуждаться относительно труднее; в самом деле, кажется, что ни у одного другого элемента различие в возбужденности дуговых и искровых спектров не так велико, как у щелочных атомов.

Эдер и Валента<sup>1)</sup> в 1894 г. обнаружили, что Na и, в особенности, K при сильном искровом возбуждении, кроме серийного спектра, испускают ещё спектр, очень богатый линиями; этот спектр в основном лежит в ультрафиолетовой области. В дальнейшем (в 1907 г.) Гольдштейну<sup>2)</sup> удалось подобрать такие условия возбуждения (возможно, более тонкое распределение вещества и высокая плотность тока), что этот спектр (который Гольдштейн назвал «основным спектром») появлялся чистым, без примеси линий дугового спектра.

Наблюдения Гольдштейна ограничивались видимой областью спектра. Однако в основном спектре необычайное богатство линий полностью и впервые проявляется в ультрафиолетовой области; это было установлено в последующем многими наблюдателями.

2. Щёлочно-земельные и щелочные элементы. Дублетными спектрами, встречающимися у щёлочно-земельных элементов, занимался ученик Пашена Лоренсер<sup>3)</sup> ещё до появления теории Бора. Он констатировал, что формула Ритца непригодна для представления этих серий (к такому же выводу пришёл и Саундерс<sup>4)</sup>); вместо этого он вычислил серии по эмпирической формуле

$$(n, q) = \frac{A}{(n+q)^2}, \quad (1)$$

в которой, кроме  $q$ , в распоряжении исследователя была ещё одна произвольная постоянная  $A$  (стоящая на месте  $R$ ). Лоренсер затем установил, что получается удовлетворительное представление (в особенности для высших линий серий), если предположить, что значение  $A$  лежит более или менее близко от значения  $4R = 438\,948$ .

В 1915 г. Фаулер<sup>5)</sup> под прямым влиянием теории Бора вновь рассмотрел этот вопрос на частном случае спектра Mg. Фаулер дал исчерпывающее представление им же заново промеренного искрового спектра и распределил линии этого спектра по сериям с постоянной терма  $4R$ .

Вообще говоря, именно этой постоянной обусловлен сдвиг искровых термов в ультрафиолетовую область по сравнению с соответствующими дуговыми термами. Для искровых спектров более высоких порядков, естественно, вместо  $4R$  появляется  $9R$ ,  $16R$  и т. д. Примеры сдвигов спектров в ультрафиолетовую область, обусловленных этими постоянными, в большом количестве представляют исследования Боуэна и Милликена (см. § 8 гл. VII).

1) Eder, Valenta, Denkschr. Wlen. Akad. 61, 347 (1894).

2) Goldstein, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 9, 321 (1907).

3) Lorenser, Dissertation, Tübingen, 1913.

4) Saunders, Astrophys. Journ. 35, 352 (1912).

5) Fowler, Phil. Trans. A214 (1912); Proc. Roy. Soc. (1915).

В заключение сделаем здесь экскурс в область спектроскопии Солнца и звезд.

3. Астрофизические применения. Саха<sup>1)</sup> указал на исключительно важные следствия, вытекающие из различия искровых и дуговых спектров для физики Солнца. В спектре Солнца (фраунгоферовский спектр фотосферы; см. ниже) из 92 земных элементов встречаются линии только 36 элементов. Например, отсутствуют линии элементов Rb и Cs; линии элемента K очень слабы, а линии элемента Na очень сильны. Действительно ли отсутствуют на Солнце элементы Rb и Cs? Ответ Саха гласит, что в действительности эти элементы существуют на Солнце, но в ионизованном состоянии. В связи с этим не появляются их характеристические линии дугового спектра, которые пытались найти, а лишь их линии искрового спектра, которые в основном лежат в ультрафиолетовой области и были не замечены благодаря слою озона,

Какие условия способствуют появлению линий искрового спектра и увеличению их интенсивности по сравнению с линиями дугового спектра? Укажем три таких условия: 1) высокая температура; 2) существенно низкое давление; 3) очень низкий потенциал ионизации.

Таким образом, первые два условия обеспечивает Солнце, а третье связано с природой рассматриваемого атома. Пониженное давление благоприятствует ионизованному состоянию тем, что при низком давлении затруднено обратное воссоединение ионизованного атома со свободным электроном.

У Солнца различают три области с различным температурным режимом (или давлением): собственная граница светящегося солнечного диска — *фотосфера*, «эффективная температура» которой приравнивается к  $6000^\circ$ , а давление составляет около  $10^{-3}$  атм; затем атмосфера Солнца, так называемая *хромосфера*, с температурой от  $6000$  до  $5000^\circ$  и с давлением, спадающим до нуля; наконец, солнечные пятна, температура которых оценивается на  $1000$ — $2000^\circ$  ниже температуры хромосферы. В то время как спектры фотосферы и солнечных пятен являются спектрами поглощения, спектр хромосферы при солнечных затмениях наблюдается как спектр испускания.

Прежде всего обсудим свойства щелочных элементов. В солнечных пятнах D-линии более сильны, чем в фотосфере; в хромосфере на определенной высоте они исчезают полностью. Линии дугового спектра Rb в солнечных спектрах обнаруживаются слабыми, а в фотосфере и, тем более, в хромосфере, как мы уже отмечали, они отсутствуют.

Элемент Cs до сих пор в солнечных пятнах также точно не установлен. Такая градация от Na и Rb до Cs полностью соответствует последовательности их потенциалов ионизации (см. табл. 38).

Далее, характерными являются резкое проявление дублетных искровых спектров Ca, Sr, Ba в фраунгоферовском спектре фотосферы, например обеих фраунгоферовских линий H и K (дублет 1S—2P главной серии Ca<sup>+</sup>), и расширение этого спектра на больших высотах хромосферы (14 000 км). Основная линия дугового спектра Ca,  $\lambda = 4222,73$ , фраунгоферовская G-линия (комбинация синглетного S-терма с синглетным P-термом) расширяется только на ничтожно малых высотах хромосферы и тем характерно отличается от линий H и K.

Водород с его относительно высоким потенциалом ионизации (13,5 в) наблюдается не только в фотосфере, но и в высших слоях хромосферы, а также в протуберанцах.

<sup>1)</sup> S a h a, Zs. f. Phys. 6, 40 (1921); Phil. Mag. 40, 472 (1920); 41, 809 (1921); Proc. Roy. Soc. 99, 135 (1921); см. также R u s s e l l, Astrophys. Journ. 55, 129 (1922).

Как и теория Саха, которой мы здесь смогли только кратко коснуться, так называемое спектроскопическое определение параллакса также основывается на соотношениях между интенсивностями линий дуговых и искровых спектров у звёзд с различными температурами и давлениями (различных размеров).

4. Особенности спектроскопии в астрофизике. Особо удачным оказалось применение основных положений атомной теории к проблеме линий туманностей. В спектрах газовых туманностей наряду с линиями известных элементов содержится целый ряд линий, частично очень ярких, которые раньше не удавалось идентифицировать. Поэтому их приписывали неизвестному элементу «небулию». Такое предположение было мало вероятным, так как новый элемент должен был бы иметь малый атомный вес, потому что в газовых туманностях прежде встречались только линии элементов с порядковым номером, меньшим 20, а в периодической системе для нового элемента не имеется ни одного свободного места.

Атомная теория допускала единственный выход, заключающийся в предположении, что эти линии туманностей принадлежат известным лёгким элементам, но испускаются в условиях, которые в лабораторных условиях либо невозможно воспроизвести, либо просто не были ещё реализованы. Как открыл Боуэн<sup>1)</sup>, такое предположение подтверждается тем, что длины волн отдельных неидентифицированных линий туманностей совпадают с длинами волн, получаемых из анализа спектров «ободранных» ионизованных атомов, в частности OII, OIII, OIV, NIII, NIV, CII, CIII. Кроме того, идентифицированные линии всегда оказывались самыми сильными линиями соответствующих спектров, которых можно было бы ожидать в видимой области согласно известной схеме уровней. То, что линии туманностей преимущественно являются линиями искрового спектра, было объяснено Занстра<sup>2)</sup> и Боуэном, исходя из строения туманностей, следующим образом.

В середине большинства газовых туманностей или поблизости от них наблюдаются достаточно заметные звёзды, так называемые центральные звёзды. Такие туманности называются «планетарными туманностями»<sup>3)</sup>. Можно показать, что центральная звезда находится во взаимосвязи с туманностью; благодаря своей высокой температуре (по Занстра около 40 000°) звезда испускает главным образом ультрафиолетовое излучение, которое воспринимается атомами окружающей звезду туманности. Вследствие этого соседние со звездой слои туманности состоят почти полностью только из высокоионизованных атомов. Предположим, что звезда окружена только кислородом атмосферы и что атомы кислорода так сильно ионизованы, что они содержат не более двух внешних электронов (ион O<sup>4+</sup>, т. е. четырёхкратно ионизованный атом O). Эти ионы тогда смогли бы при случае уловить один из свободных электронов из атмосферы туманности и таким путём испустить линию спектра OIV. Под действием излучения центральной звезды (в первую очередь её крайне ультрафиолетового излучения) ион O<sup>3+</sup> снова ионизуется до иона O<sup>4+</sup> и т. д. Таким образом, в ближайшем к звезде слое её коротковолновая часть излучения преобразуется определённым путём в излучение спектра OIV. Длинноволновая же часть излучения звезды проходит через этот слой и вне его приводит к ионизации ионов O<sup>2+</sup> и

<sup>1)</sup> Bowen, *Astrophys. Soc. Pacific* **39**, 205 (1927); *Astrophys. Journ.* **67**, 1 (1928).

<sup>2)</sup> Zanstra, *Astrophys. Journ.* **65**, 50 (1927).

<sup>3)</sup> Последующее изложение относится также к туманностям без ясно выраженной центральной звезды (так называемые диффузные туманности), если только их температура достаточно высока, что для галактических диффузных туманностей, повидимому, выполняется.

последующему испусканию спектра OIII (за счёт захвата одного электрона). Ещё далее вонне следует ожидать испускания спектра OII и, наконец, снаружи спектра OI. Аналогичное положение имеет место и для газовых туманностей, состоящих из других атомов.

Таким образом, ряд линий туманностей можно отнести к известным линиям искровых спектров. Однако как раз сильнейшие линии и среди них знаменитые зелёные линии туманностей  $N_1$ ,  $\lambda = 5006,84 \text{ \AA}$  и  $N_2$ ,  $\lambda = 4958,91 \text{ \AA}$  не удалось отнести к известным линиям искровых спектров. Согласно Боуэну эти не истолкованные линии обусловлены переходами особого рода между наиболее глуболежащими термами в спектрах OII, OIII, NII или SII.

В качестве примера нам послужат линии  $N_1$  и  $N_2$ . Боуэн их приписал спектру OIII; согласно лабораторным измерениям наиболее глубокими термами спектра OIII являются термы «раздетого атома»<sup>1)</sup>: синглетный  $S$ -терм  $^1S$ , синглетный  $D$ -терм  $^1D$  и триплетный  $P$ -терм  $^3P$ ; последний имеет разности между компонентами, равные  $193$  и  $116 \text{ см}^{-1}$ . Эти термы показаны на рис. 115 с соблюдением качественно правильных относительных положений термов. Линии  $N_1$  и  $N_2$  должны соответствовать следующим переходам:

$$N_1 = {}^3P_2 - {}^1D_2, \quad N_2 = {}^3P_1 - {}^1D_2, \quad (2)$$

так что

$$N_2 - N_1 = {}^3P_1 - {}^3P_2 = 193 \text{ см}^{-1}. \quad (3)$$

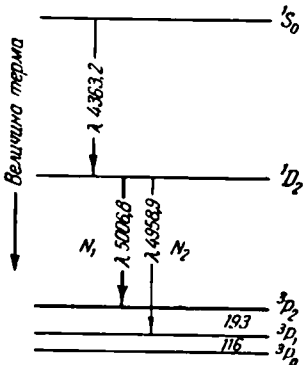


Рис. 115. Наиболее глубокие термы спектра OIII совместно с эмпирически найденными квадрупольными линиями. Внизу указаны «небулярные» линии  $N_1$  и  $N_2$ .

Действительно, линии  $N_1$  и  $N_2$  образуют дублет с точно задаваемой разностью частот; в то же время вычисляемые по формуле (2) разности волновых чисел также хорошо согласуются с наблюдаемыми значениями. Аналогично и комбинация  $^1S^1D$  приводит к линии туманности, длина волны которой указана на рис. 115.

Здесь мы имеем переход  $J=0 \rightarrow J=2$ ,  $L=0 \rightarrow L=2$ , т. е., согласно основным положениям § 1 настоящей главы, это есть вдвойне запрещённый процесс. При этом следует заметить, что формулировка, данная на стр. 321, всё ещё не окончательна; окончательная формулировка, с которой мы познакомимся в следующем параграфе, для настоящего случая также указывает, что рассмотренные здесь переходы являются запрещёнными переходами, причём не только переход  $^1S^1D$ , но и другие переходы связаны с комбинацией (2), так как все три терма  $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  соответствуют одинаковой электронной конфигурации.

Объяснение этого противоречия заключается в том, что здесь имеем дело не с дипольным излучением (с которым только и связывались упомянутые правила отбора), а с квадрупольным. Действительно, Рубинович<sup>2)</sup> показал, что в случае квадрупольного излучения для квантового числа разрешён как раз такой переход, который отсутствует в случае дипольного

<sup>1)</sup> В § 3 мы покажем, что эти термы предсказываются также теоретически.

<sup>2)</sup> Rubinowicz, Zs. f. Phys. 65, 6f2 (1930). В этой работе приводятся также формулы для интенсивностей и правила сумм для квадрупольного излучения, которые соответствуют нашим формулам для дипольного излучения (§ 9); было установлено, что интенсивности линий туманностей хорошо согласуются с теорией.

излучения. Это разрешение таково, что суммарное орбитальное число всех электронов должно измениться на  $0, \pm 1, \pm 2$  (см. также стр. 323); одновременно на  $J$  накладывается условие  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ . Остаётся ещё только объяснить, почему квадрупольные линии, которые в земных условиях должны были бы быть весьма слабыми (до сих пор в лабораторных исследованиях их удавалось обнаружить в очень редких случаях), в спектрах газовых туманностей выступают очень резко.

Причину этого, очевидно, следует искать в физических особенностях газовых туманностей. Действительно, плотности этих туманностей (без центральной звезды) исключительно малы, порядка  $10^{-17}$  г/см<sup>3</sup> или даже меньше<sup>1)</sup>. Такие плотности невозможно воспроизвести в лабораторных условиях. Это означает, что атомы и ионы туманности очень редко испытывают взаимные столкновения, время между двумя соударениями исчисляется многими секундами (а по другим оценкам даже несколькими днями!). Итак, следуя Боуэну, можно заключить, что все термы иона, непосредственно следующие за основным состоянием, являются *метастабильными*, потому что они все обязаны одной и той же электронной конфигурации, что и сам основной терм, так что между такими термами не разрешены какие-либо дипольные комбинации (см. § 3). Квадрупольные же комбинации, хотя и осуществляются, но гораздо реже, чем обычно осуществляются дипольные комбинации, т. е. «время пребывания» ионов в таких метастабильных состояниях намного больше (порядка от  $10^{-2}$  до 1 сек), чем в состояниях, при которых возможно дипольное излучение.

Из приведённых выше данных относительно времени соударений можно видеть, что ионы в течение времени своего пребывания в метастабильных состояниях совершенно не подвержены возмущениям за счёт соударений; к концу же времени пребывания в метастабильных состояниях они перескакивают на основной терм, испуская, таким образом, «запрещённые квадрупольные линии. Эддингтон<sup>2)</sup> показал, что приходящее из центральной звезды излучение также не возмущает испускание «запрещённых» линий, если это приходящее излучение достаточно слабо, что благодаря громадной протяжённости туманности несомненно имеет место. Далее, следует учесть, что большинство вышележащих термов могут дипольно комбинировать со всеми рассматриваемыми здесь глубоколежащими термами. Поэтому метастабильные состояния сильно «обогащаются» за счёт переходов с вышележащих термов, так что непосредственно становится понятным, что интересующие нас «запрещённые» квадрупольные линии в спектрах туманностей должны выглядеть очень сильными.

Упомянем ещё, что известные (истолкованные Мерриллом<sup>3)</sup> «запрещённые» линии искрового спектра железа встречаются в спектрах многих звёзд, причём снова как квадрупольное излучение, что доказал Рубинович<sup>4)</sup>, исследуя их интенсивности.

Загадочность зелёных линий северного сияния тоже можно разрешить при помощи аналогичных рассуждений<sup>5)</sup>. Эти линии также являются квадрупольными линиями, а именно обусловленными комбинацией  ${}^1D_2 - {}^1S_0$  в

<sup>1)</sup> См. также статью Беккера и Гроттрана (Becker, Grotrian) в сборнике «Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften», т. VII, Berlin.

<sup>2)</sup> Eddington, Monthly Notices 88, 134 (1927).

<sup>3)</sup> Merrill, Astrophys. Journ. 67, 391, 405 (1928).

<sup>4)</sup> Rubinowicz, Zs. f. Phys. 65, 662 (1930).

<sup>5)</sup> Mac Lennan, Proc. Roy. Soc. A120, 327 (1928); Fricke, Phys. Rev. 84, 1239 (1929); 86, 398 (1930); Paschen, Naturwiss. 18 752 (1930).

дуговом спектре кислорода. Макленану и Шруму<sup>1)</sup> первым удалось обнаружить эти линии в лабораторных условиях в спектре аргона со следами кислорода. Отождествление этих линий было установлено с полной определённой путём наблюдения их поведения в эффекте Зеемана<sup>2)</sup>. Такое отождествление оказалось возможным после того, как Рубинович<sup>3)</sup> на основе волновой

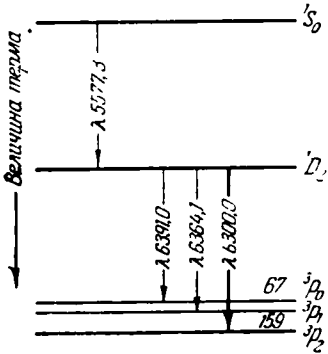


Рис. 116. Наиболее глубокие термы спектра OI. P-терм «обращён». Указанные длины волн принадлежат квадрупольным линиям. Наинижняя линия есть зелёная линия северного сияния  $\lambda = 5577,3 \text{ \AA}$ .

механики предсказал поведение квадрупольных линий в эффекте Зеемана. В спектре OI (рис. 116), кроме комбинации  $^1D^1S$  с основным термом, возможна также комбинация  $^1D^3P$ . Соответствующие три линии (здесь также разрешена линия  $^1D_2^3P_0$ ) были обнаружены Пашеном<sup>4)</sup> на старых снимках Гопфильда. Таким образом, все четыре линии были получены в земных условиях. Прежде же они были известны только по упомянутому спектру северного сияния, а также по спектрам отдельных звёзд туманностей и новых<sup>5)</sup>.

### § 3. СВЯЗЬ РЭССЕЛЛА—САУНДЕРСА. СИСТЕМА ТЕРМОВ ДЛЯ ЗАДАННОЙ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ ДВУХ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОНАХ

Первый шаг к пониманию правил мультиплетов был сделан Рэсселлом и Саундерсом<sup>6)</sup> при исчерпывающем изучении термов щёлочно-земельных элементов.

Щёлочно-земельные атомы имеют два внешних электрона, а их остальные электроны образуют замкнутые оболочки и поэтому при систематике термов могут не приниматься во внимание (доказательство этого, основанное на принципе Паули, будет приведено на стр. 392). В основном состоянии эти внешние электроны находятся в  $s$ -состояниях ( $3s$  у Mg,  $4s$  у Ca и т. д.; см. табл. 7 и 8); соответствующие возбуждённые термы возникают, когда один из внешних электронов остаётся в  $s$ -состоянии, а второй переходит в другое более высокое  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояние. Однако имеется ещё другая электронная конфигурация, вероятность которой лишь немного уступает описанной. Мы здесь имеем в виду Ca.

Сразу же за Ca появляются  $3d$ -орбиты, т. е. начинается заполнение  $M$ -оболочки (см. табл. 8). Отсюда мы заключаем, что у Ca  $3d$ -орбита приблизительно также сильно связана, как и  $4s$ -орбита (см. также гл. VII, стр. 349—350, 353—354, 356). Поэтому можно ожидать вторую систему термов, при которой один из внешних электронов находится на  $3d$ -орбите, а второй — в любом более высоком состоянии. Схематически обе системы термов можно представить следующим образом:

|                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Обычные термы<br>( $4s, nx$ ) | Сдвинутые термы<br>( $3d, nx$ ) |
| Граница: Ca <sup>+</sup> 4s.  | Граница: Ca <sup>+</sup> 3d.    |

<sup>1)</sup> Mac Lennan, Shrum, Proc. Roy. Soc. **106**, 138 (1924).

<sup>2)</sup> Frerichs, Campbell, Phys. Rev. **36**, 1460 (1930).

<sup>3)</sup> Rubinowicz, Zs. f. Phys. **61**, 338 (1930).

<sup>4)</sup> Paschen, Zs. f. Phys. **65**, 1 (1930).

<sup>5)</sup> Grotrian, Zs. f. Astrophys. **2**, 78 (1931).

<sup>6)</sup> Russell, Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38 (1925).

Обе границы термов, таким образом, имеют точно такие же свойства, как на рис. 103, принятом для объяснения «вычеркнутых термов»; значения термов второй системы частично будут отрицательными (относительно границы первой системы) и т. д.

Как и для Ca, то же самое имеет место для Sr, Ba, ..., только здесь вместо  $4s$ - и  $3d$ -состояний будут фигурировать состояния  $5s, 4d, \dots$ . С другой стороны, у Mg соответствующими состояниями являются  $3s$ - и  $3p$ -состояния, так как за элементом Mg (см. табл. 7)  $M$ -оболочка за счёт появления орбиты  $3p$  полностью заканчивается. Таким образом, оба возможных термина Mg схематически имеют следующий вид:

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| Обычный терм<br>( $3s, px$ ) | Сдвинутый терм<br>( $3p, px$ ) |
| Граница: $Mg+3s$             | Граница: $Mg+3p$               |

Подытоживая, рассмотрим два электрона, орбитальная характеристика которых даётся квантовыми числами  $l_1$  и  $l_2$  (например,  $l_1 = 0$  для одной  $s$ -орбиты,  $l_1 = 1$  для одной  $p$ -орбиты и т. д.), и найдём результирующий терм, который будем характеризовать результирующим квантовым числом  $L$ . Получается ли  $L$  путём сложения  $l_1$  и  $l_2$ ? Ответ дали Рэсселл и Саундерс. Ответ гласит, что  $L$  складывается векторно (и целочисленно) из  $l_1$  и  $l_2$  по схеме

$$L = l_1 + l_2, \text{ причём } l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|. \quad (1)$$

Дополнительно рассмотрим (исходя из схемы Рэсселла и Саундерса) сложение спиновых векторов  $s_1$  и  $s_2$ , которые, конечно, для каждой отдельной орбиты имеют значения  $1/2$ . Спиновые векторы складываются алгебраически:

$$S = s_1 \pm s_2 = \begin{cases} 1 \text{ триплет} \\ 0 \text{ синглет} \end{cases}. \quad (2)$$

Определяемая по формулам (1) и (2) «связь Рэсселла—Саундерса» не единственно возможная, однако для дальнейшего изложения является возможной связью отдельных орбитальных векторов в результирующий вектор термина. С другими возможными связями [например, ( $jj$ )-связью] мы познакомимся в § 5. Прежде же всего поясним связь Рэсселла—Саундерса на примерах.

Чтобы подчеркнуть, что характер результирующего термина даётся значением  $L$ , расположим обычные символы  $S, P, D, \dots$  в зависимости от значений  $L$ . В результате сложений  $l_1$  и  $l_2$ , согласно формуле (1), получается следующая схема:

|           |  |              |   |   |   |   |
|-----------|--|--------------|---|---|---|---|
|           |  | A. $l_1 = 0$ |   |   |   |   |
| $L =$     |  | 0            | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $l_2 = 0$ |  | S            |   |   |   |   |
| 1         |  | P            |   |   |   |   |
| 2         |  | D            |   |   |   |   |
| 3         |  | F            |   |   |   |   |
| 4         |  | G            |   |   |   |   |

Б.  $l_1 = 1$

| $L =$     | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $l_2 = 0$ | $P$ |     |     |     |     |     |
| 1         | $S$ | $P$ | $D$ |     |     |     |
| 2         |     | $P$ | $D$ | $F$ |     |     |
| 3         |     |     | $D$ | $F$ | $G$ |     |
| 4         |     |     |     | $F$ | $G$ | $H$ |

В.  $l_1 = 2$

| $L =$     | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $l_2 = 0$ | $D$ |     |     |     |     |     |     |
| 1         |     | $P$ | $D$ | $F$ |     |     |     |
| 2         | $S$ | $P$ | $D$ | $F$ | $G$ |     |     |
| 3         |     | $P$ | $D$ | $F$ | $G$ | $H$ |     |
| 4         |     |     | $D$ | $F$ | $G$ | $H$ | $J$ |

В схеме А из-за  $l_1 = 0$  (например,  $4s$  у Са) имеем  $L = l_2$ . Поэтому схема имеет диагональную форму, соответствующую обычным термам (например,  $4s$ ,  $px$  у Са). Схема Б из-за того, что  $l_1 = 1$  в первой строке ( $l_2 = 0$ ), начинается с  $L = l_1 = 1$ , т. е. с одного  $P$ -терма; во второй строке ( $l_2 = 1$ ), согласно формуле (1), имеем  $L = I + I = 0, 1, 2$ , т. е. имеем  $S$ -,  $P$ - или  $D$ -терм; в третьей строке ( $l_2 = 2$ ) имеем  $L = I + 2 = 1, 2, 3$ , т. е. имеем  $P$ -,  $D$ - или  $F$ -терм и т. д. Схема В, поскольку  $l_1 = 2$ , начинается с одного  $D$ -терма ( $L = l_1 = 2$ ); во второй строке ( $l_1 = 2, l_2 = 1$ ) она имеет три терма, а в третьей и всех последующих — по пяти термов<sup>1)</sup>.

Все эти термы в рассматриваемом случае двух внешних электронов могут быть, согласно формуле (2), как триплетными, так и синглетными термами, т. е. для квантового числа  $J$  теперь также имеет место условие

$$S + L \geq J \geq |S - L|. \quad (3)$$

При этом правило отбора для  $J$  сохраняет свою прежнюю форму:

$$\Delta J = \begin{cases} \pm 1 \\ 0 \end{cases}, \quad (4)$$

которая является общей во всех случаях. В самом деле, это правило так же хорошо применимо к рассмотренным в § 1 комбинациям ( $pp'$ ) и ( $dd'$ ), т. е. к комбинациям со сдвинутыми термами, как и к комбинациям между обычными термами  $p$  и  $d$ . Но это не верно в отношении правил отбора для  $L$ . В то время как переход  $\Delta l = 0$  был запрещён, теперь переход  $\Delta L = 0$  не обязательно запрещён, о чём непосредственно свидетельствуют упомянутые комбинации.

<sup>1)</sup> Кроме того, можно указать на аналогию нашей систематики А, Б, В со схемой В на стр. 372 для синглетных, триплетных, квинтетных, . . . систем.  $L$ -значения наших теперешних схем тождественны  $J$ -значениям прежних схем. Причина этого формальная: подобно тому как  $L$ , согласно формуле (1), составляется из  $l_1$  и  $l_2$ , так и  $J$  согласно формуле (6) § 1, составляется из  $L$  и  $S$ .



Чтобы установить правила отбора, предварительно необходимо вернуться к правилам отбора для каждого из  $l_i$  в отдельности. С имевшимся опытным материалом согласуется данное Гейзенбергом правило, которое гласит (мы его приводим сразу для произвольного числа электронов,  $i \geq 2$ ): при разрешённом переходе (дипольное излучение) у одного электрона значение его квантового числа  $l$  должно измениться на  $\pm 1$ , у второго электрона это значение или не изменяется или же изменяется на  $\pm 2$ , все же остальные электроны обязательно сохраняют значения квантового числа неизменными. В обозначениях это выглядит следующим образом:

$$\Delta l_2 = \pm 1, \quad \Delta l_1 = \begin{cases} 0 \\ \pm 2 \end{cases}, \quad \Delta l_i = 0, \quad i > 2. \quad (5)$$

Итак, мы объединим обе возможности: «простой скачок»  $\Delta l_1 = 0$ , в случае которого условие (5) сводится к хорошо известному правилу  $\Delta l = \pm 1$ , и «двойной скачок», с которым связаны рассмотренные раньше (стр. 353) сдвинутые термы.

Согласно Лапорту<sup>1)</sup> (исследования которого спектра железа послужили основой для общего рассмотрения правил отбора для гетероморфных термов) условие (5) можно объяснить при помощи геометрического построения «звезды» (рис. 117). Уже давно случайно догадались<sup>2)</sup>, что правило (5) можно обобщить в следующей форме:

$$\sum \Delta l_i = \text{нечётному числу}. \quad (5a)$$

Волновая механика подтверждает это обобщение<sup>3)</sup>. Естественно, переходы (5) выделяются по сравнению с обобщёнными переходами (5a) своей большей частотой<sup>4)</sup>.

К этому правилу отбора для  $l$  присоединяется дополнительное условие для  $L$ , а именно:

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad (6)$$

условие (6) будет доказано в дополнении 7, п. е). Исключения из последнего правила встречаются только тогда, когда расстояния между компонентами мультиплета сравнимы с расстояниями между соседними мультиплетными термами одной и той же электронной конфигурации.

Применим эти правила к термам Ca (схемы А и В). Прежде всего внутри схемы А каждый терм может комбинировать с обоими своими соседями; аналогично в схеме В каждый терм может комбинировать со своими определёнными по формуле (6) соседями из обеих соседних строк. Среди этих комбинаций только одна имеет характер  $(pp')$ -комбинации<sup>5)</sup>, так как

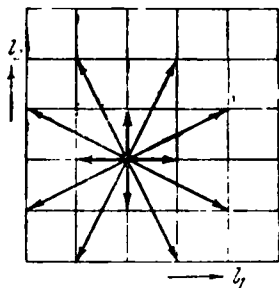


Рис. 117. Геометрическое представление правила отбора (5), причём  $l_1$  и  $l_2$  считаются равнозначными. У каждого терма имеется  $4 + 8$  переходов, это число уменьшается, если среди нижних переходов встречаются такие, которые приводят к отрицательным значениям  $l$

<sup>1)</sup> Laporte, Handb. d. Astrophys., Berlin, 1930, гл. VI, стр. 684.

<sup>2)</sup> Sommerfeld, Three Lectures on Atomic Physics, London, 1926.

<sup>3)</sup> Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, 1931.

<sup>4)</sup> Правило отбора (5a) можно представить в такой форме, в которой оно играло роль в старых исследованиях по мультиплетности. Именно, все термы надо разбить на два класса: «чётные» и «нечётные», в зависимости от того, чётна или нечётна сумма  $\sum l_i$ . Тогда всегда можно комбинировать чётные термы только с нечётными и наоборот (правило Лапорта).

<sup>5)</sup> Однако кроме этого можно  $pp'$  выразить также как простой скачок при помощи комбинации А и В (вторая строка А со второй строкой В).

в первой строке не встречаются  $P$ -термы. Поинтересуемся теперь происхождением  $(dd')$ -комбинаций. Они возникают, если  $D$ -терм из третьей строки схемы А будет комбинировать с  $D$ -термами из второй или четвертой строки схемы В; в то же время комбинации с  $D$ -термами из первой, третьей или пятой строк схемы В запрещены. Выпишем эти возможности возникновения комбинации; этим мы укажем сразу же подробное обозначение термов, которое теперь общепринято в случаях, когда интересуются не только структурой терма, но хотят теоретически показать причину его появления:

$$\begin{array}{l} (pp') \\ (dd') \end{array} \left| \begin{array}{l} (4s np) {}^3P_{012} \\ (3s nd) {}^3D_{123} \end{array} \right. \begin{array}{l} \longrightarrow (3d n'd) {}^3P_{012}, \\ \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} (3d n'p) {}^3D_{123}, \\ (3d n'f) {}^3D_{123}. \end{array} \right. \end{array}$$

Здесь структура обозначена символом  ${}^3P_{012}$  и соответственно  ${}^3D_{123}$  (мы ограничились триплетными структурами, обозначенными сверху слева значком 3, так как всё наше изложение построено в связи с интересующей нас картиной линий, приведённой на стр. 370; мы могли бы, конечно, принять во внимание также и синглетные термы  ${}^1P_1$  и  ${}^1D_2$ ). Происхождение терма показано стоящим впереди символом  $(4s np)$ ,  $(3d n'd)$  и т. д., вместо чего мы будем писать гораздо сокращённое  $(sp)$ ,  $(dd)$  или  $d^2$  (последнее обозначение применяется, если обе  $d$ -орбиты имеют одинаковые значения главного квантового числа). Таким образом, в дальнейшем *малые* буквы  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ... мы будем применять только для обозначения состояния *отдельного электрона*; для обозначения состояния *всего атома* мы будем использовать *большие* буквы  $S$ ,  $P$ ,  $D$ , ..., снабжённые индексами и значками сверху (см. стр. 372). Кроме того, применение неопределённых символов  $n$ ,  $n'$  для главного квантового числа означает, что подразумевается не один терм, а серия термов класса  $(sp)$ ,  $(dd)$ , ...

Однако наша схема требует существенного дополнения в случае эквивалентных орбит, т. е. когда оба рассматриваемых электрона (в общем случае несколько электронов) принадлежат к одинаковому типу орбит  $n_i$ ; другими словами, когда у этих электронов совпадают как их значения квантового числа  $l$ , так и их значения квантового числа  $n$ . Здесь решающую роль начинает играть принцип Паули (см. стр. 139), который утверждает, что *любое полностью определённое квантовое состояние может быть занято только одним электроном*. Под полным определением понимается не только задание типа орбиты (значение  $n$  и  $l$ ), но и ориентации, определяемой квантовыми числами  $m_l$  и  $m_s$  (см. стр. 138). Электроны одинакового типа орбит Паули назвал «эквивалентными электронами». Далее, принцип Паули утверждает, что *электроны одинакового квантового состояния принципиально не отличимы друг от друга*; атомные конфигурации, получающиеся друг из друга в результате обмена местами между электронами, тождественны между собой и поэтому представляют только одну конфигурацию. Лишь связав воедино рэсселл-саундеровские представления с принципом Паули, Хунд<sup>1)</sup> впервые добился полной систематики мультиплетных спектров.

Возможные значения магнитных квантовых чисел  $m_l$  и  $m_s$  для отдельного электрона нам уже известны (см. стр. 137). Они определяются из условий

$$l \geq m_l \geq -l, \quad s \geq m_s \geq -s. \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Hund, Zs. f. Phys. **33**, 345 (1925); в этой работе он истолковал развитые спектры, в частности элементов от Sc до Ni. обстоятельные сведения по этому вопросу можно найти в книге: Hund, Linienspektren und periodisches System, Berlin, 1927.

Значения  $m_l$ , как и  $l$ , целочисленные, а значения  $m_s$  полуцелые. При заданном значении  $l$  имеется  $2l+1$  значений  $m_l$ . С другой стороны, поскольку для отдельного электрона  $s=1/2$ , имеется только два значения  $m_s$ , а именно,  $m_s = \pm 1/2$ . Этим значениям можно придать ясный смысл, отдельно ориентируя орбитальный вектор  $l$  и спиновый вектор  $s$  в мыслимом (сильном) магнитном поле (в качестве аналогий см. рис. 29 и 30, на которых представлена пространственная ориентация  $j$ , составленного из векторов  $l$  и  $s$ ).

Точно так же следует теперь определить для *результатирующего атомного состояния* ( $L, S$ ) магнитные квантовые числа  $M_L$  и  $M_S$ . Их возможные значения определяются из условий, аналогичных условиям (7):

$$L \geq M_L \geq -L, \quad S \geq M_S \geq -S. \quad (7a)$$

Таким образом, вектору  $L$  принадлежат  $2L+1$  различных значений квантового числа  $M_L$ , которые соответствуют различным положениям вектора  $L$  относительно направления магнитного поля и могут рассматриваться как проекции вектора  $L$  на это направление. Точно так же вектору  $S$  принадлежат  $2S+1$  значений квантового числа  $M_S$ , а именно в обоих рассматриваемых здесь случаях имеем:

$$\begin{aligned} \text{синглетная система,} \quad S=0, \quad M_S=0; \\ \text{триплетная система,} \quad S=1, \quad M_S=+1, 0, -1. \end{aligned}$$

Вообще для любой электронной конфигурации имеет место

$$M_L = \sum m_l, \quad M_S = \sum m_s, \quad (8)$$

причём в нашем случае только двух внешних электронов суммы содержат по два члена и распространены на какие-либо два значения  $m_l$  и  $m_s$ , разрешённых условиями (7).

Пояснением соотношений (8) служат следующие рассуждения. Будем исходить от мыслимого предельного случая, когда связь электронов между собой и их векторов  $l$  и  $s$  бесконечно слабая. Тогда в мыслимом магнитном поле отдельные векторы будут ориентироваться независимо друг от друга, т. е. все значения  $m_l$  и  $m_s$  будут целыми и соответственно полуцелыми. Теперь допустим, что связь возрастает, причём сначала пусть связываются векторы  $l$  только между собой, и векторы  $s$  только между собой. Тогда появляется момент взаимодействующей системы, нарушающей неизменность временно бывших несвязанными моментов  $l$  и  $s$  и количественные соотношения между их проекциями, т. е. между  $m_l$  и  $m_s$ . Закон площадей уже больше не имеет места для отдельных движений электронов, а действителен только для суммы по всей системе (в нашем случае два электрона и притом, согласно допущению, суммирование ведётся отдельно по  $l$  и отдельно по  $s$ ), так как момент связи компенсируется в сумме. То, что раньше было действительно для отдельных векторов, теперь имеет место для суммы: величины  $L$  и  $S$  являются постоянными и квантовыми числами системы, их компоненты  $M_L$  и  $M_S$  по направлению магнитного поля также являются квантовыми числами и принимают те же значения, какие они имели при отсутствии связи, т. е. они могут вычисляться по формуле (8) из  $m_l$  и  $m_s$ . Если такое рассмотрение продолжить, сделав следующий шаг в том же направлении, то мы придём к следующему приближению, к связи  $L$  и  $S$  в полный момент  $J$  (см. также начало § 5).

Теперь же обратимся к различным случаям «эквивалентных» состояний, которые при двух внешних электронах представлены на схемах А, Б и В, приведённых на стр. 385—386. Это относится к первой строке схемы А.

второй строке схемы Б и третьей строке схемы В, причём, конечно, каждый раз предполагается равенство главных квантовых чисел ( $n_1 = n_2$ ).

А.  $l_1 = l_2 = 0$ , оба электрона находятся в  $s$ -состоянии. Тогда для соответствующих  $m_l$  имеем  $m_l = 0$ . Для четвёрки чисел

$$n, l, m_l, m_s \quad (9)$$

первые три числа *одинаковы* у обоих электронов. Поэтому, согласно принципу Паули, четвёртое число у обоих электронов должно быть *различным*:

$$m_{s_1} = +\frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2},$$

или наоборот. Однако, согласно принципу Паули, «перевёрнутые» значения не дают нового состояния. Таким образом, единственно возможным состоянием будет:

$$M_L = M_S = 0, \quad L = S = 0.$$

Имеем терм  $^1S$ ; терм  $^3S$  *запрещён*. Это объясняет, почему не существует основной терм у ортогелия (см. рис. 92), а также все аналогичные триплетные термы в спектрах элементов Ве, Mg, Ca, ..., Hg. В действительности же, наоборот, отсутствие этих термов было первым поводом для формулировки Паули своего принципа.

Б.  $l_1 = l_2 = 1$ , тип углерода и его гомологов. Мы утверждаем, что приведённые во второй строке схемы Б три терма могут быть названы более точно, а именно это термы:

$$^1S, \quad ^3P, \quad ^1D, \quad (10)$$

что же касается термов

$$^3S, \quad ^1P, \quad ^3D, \quad (10a)$$

то они запрещены.

Доказательство начнём с  $D$ -терма и притом с его высшего магнитного уровня  $M_L = 2$ . Поскольку значения  $m_{l_1}$  и  $m_{l_2}$  не могут быть больше единицы, в формуле (8) следует подставить

$$m_{l_1} = m_{l_2} = 1.$$

Снова три первые числа в выражении (9) равны друг другу, так что

$$m_{s_1} = -m_{s_2}, \quad M_S = \sum m_{s_i} = 0.$$

Поэтому  $S = 0$ . Наш  $D$ -терм есть *синглетный* терм.

Перейдём к  $M_L = 1$ . Этот магнитный уровень своим происхождением обязан значениям

$$m_{l_1} = 1, \quad m_{l_2} = 0; \quad m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \mp \frac{1}{2}.$$

Согласно принципу Паули перемена  $m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 1$  не означает нового терма. Таким образом, имеем четыре возможности, различающихся значениями  $m_s$ :

$$M_S = \sum m_s = \begin{cases} +1 \\ 0, 0. \\ -1 \end{cases}$$

Из двух нулевых значений одно идёт на  $D$ -терм, которому может соответствовать магнитный уровень  $M_L = 1$  наравне с уровнем  $M_L = 2$ . Следовательно, остаются остальные три значения, которые соответствуют трём ориентациям спинового вектора  $S = 1$  в магнитном поле, т. е. принадлежат *триплетному терму*.

Мы пришли к  $M_L = 0$ . Здесь должно быть либо

$$m_l = m_s = 0; \quad M_S = 0,$$

либо

$$m_l = -1, \quad m_s = +1; \quad M_S = +1, 0, 0, -1.$$

Стоящие справа значения  $M_S$  указывают, что если оба значения  $m_l$  одинаковы (первая строка), то значения  $m_s$  должны быть противоположны по знаку, а если оба значения  $m_l$  различны (вторая строка), то значения  $m_s$  могут быть равными как  $+1/2$ , так и  $-1/2$ . Из получающихся таким путём пяти значений  $M_S$  одно нулевое значение относится к  $^1D$ -терму. Далее, вычёркиваем подходящие для магнитного уровня  $M_L = 0$  терма  $^3P$  значения  $M_S = +1, 0, -1$ . Тогда остаётся только одно значение  $M_S = 0$ . Таким образом, остающийся в выражении (10)  $S$ -терм является *синглетным термом*.

Наш расчёт совершенно полный; на это указывает и то, что для отрицательных значений  $M_L$  получилось то же самое.

Можно сделать проверку, подсчитывая совокупность магнитных уровней, принадлежащих, с одной стороны, термам (10), а с другой стороны, термам (10а). Вообще, имеется

$$\sum (2L + 1)(2S + 1)$$

уровней, так как  $2L + 1$  означает число значений  $M_L$ , а  $2S + 1$  — число значений  $M_S$  у каждого терма. Поэтому в случае термов (10) получим:

$$1 + 3 \cdot 3 + 5 \cdot 1 = 15,$$

а в случае термов (10а) имеем:

$$3 + 3 + 15 = 21.$$

С другой стороны, подсчитывая число магнитных уровней по значениям  $m_l$ ,  $m_s$ ,  $m_l = +1, 0, -1$ ,  $m_s = +1/2, -1/2$ , получим:

$$3 \cdot 1 + \frac{3 \cdot 2}{2} \cdot 4 = 15.$$

Первое произведение слева означает комбинацию двух одинаковых членов  $m_l$  с противоположными членами  $m_s$ . Второе произведение соответствует комбинации двух различных  $m_l$ ; таких комбинаций существует шесть ( $2 \cdot 3$ ), однако засчитывается только половина их из-за неразличимости электронов; с этим числом комбинирует полное число (равное 4) пар  $m_s$ . Значение суммы, равное 15, совпадает с результатом нашего подсчёта числа уровней у термов (10); таким образом, термы (10а) исключаются.

Прежде чем применить схему (10) к интересным примерам спектров OIII и OI, следует изложить установленное Хундом *правило относительно положений термов*. Мы приведём здесь это правило как эмпирический результат. Хунд и ещё более детально Слэтер<sup>1)</sup> обосновали это правило путём общего рассмотрения силы связи между различными векторами  $l$  и  $s$ , подобно тому, как мы указывали на стр. 389. Строгое рассмотрение, предусматривающее также возможные исключения из правила Хунда, будет проведено во втором томе.

*Среди термов, принадлежащих одной определённой электронной конфигурации, самым глубоким является тот, который связан с наибольшим*

<sup>1)</sup> Slater, Phys. Rev. 28, 291 (1926).

значением  $S$ , а среди термов с равным  $S$  — тот, который связан с наибольшим  $L$ . Вообще, для глубоких термов их расположение упорядочено: они расположены вглубь в порядке увеличения  $S$ , а при равных  $S$  — в порядке увеличения  $L$ . У высших термов имеется много отступлений от этого правила.

В нашем случае (электронная конфигурация  $p^2$ ) существует только один терм с  $S=1$ , а именно  $^3P$ -терм. Он является наиболее глубоко расположенным. Среди двух термов с  $S=0$  глубже расположен  $^1D$ -терм, так как он связан с большим значением  $L$ .

Применим это правило к спектрам OIII и OI. По положению в периодической системе атом кислорода имеет четыре  $2p$ -электрона. Поэтому  $O^{++}$  со своими двумя  $2p$  электронами нашей схемы выпадает. Тем самым объясняется принятая на рис. 115 схема расположения термов. Очевидно, что изображённые на рис. 115 линии туманностей являются запрещёнными линиями, так как наше правило отбора (5) требует, чтобы одно из чисел  $l_1, l_2$  изменялось скачком на  $\pm 1$ , но в то же время для комбинаций внутри одной и той же электронной конфигурации имеет место  $\Delta l_i = 0$  при всех  $l$ . Однако запрет действителен только для дипольного излучения, но не для квадрупольного. В отношении дипольного излучения уровни  $^1D$  и  $^1S$  являются метастабильными, но если принимать во внимание квадрупольное излучение, то указанные на рис. 115 переходы оказываются возможными.

Однако спектр OI выпадает из подобной схемы термов. Чтобы понять, отчего это происходит, необходимо прибегнуть к «правилу дырок Паули».

Непосредственное следствие принципа Паули заключается в том, что у любой замкнутой оболочки нет момента количества движения как орбитального, так и спинового, т. е. имеет место  $L=0, S=0$ . Следовательно, терм такого состояния будет  $^1S_0$ -терм. Связь между моментом количества движения и парамагнетизмом позволяет следующим образом выразить получившийся результат; любая замкнутая оболочка в основном состоянии проявляет диамагнитные свойства.

Доказательство правила уже содержится в вычислениях, приведённых на стр. 140. Как там было отмечено, замкнутая оболочка, отвечающая квантовому числу  $l$ , построена из  $2(2l+1)$  электронов. Например, оболочка  $L_{II} + L_{III}$  ( $l=1$ ) построена из  $2 \cdot 3 = 6$  электронов. При этом имеются  $2l+1$  различных значений квантового числа  $m_l$  (именно,  $l, l-1, \dots, -1$ ) и два различных значения квантового числа  $m_s$  ( $\pm 1/2$ ). Поэтому для сумм (8) получается:

$$M_L = 0, \quad M_S = 0.$$

Это условие даёт единственно возможный терм. Оно характеризует  $^1S_0$ -терм.

Синглетный  $S$ -терм нам уже хорошо известен как основной терм He с застроенной  $K$ -оболочкой, как основной терм элементов Be, Mg, Ca при застроенных  $L_I$ -,  $M_I$ -,  $N_I$ -оболочках соответственно. Точно так же  $^1S_0$ -терм должен появляться как основной терм восьмичленных оболочек, т. е. у атомов благородных газов Ne, Ar, Kr, ... (вообще говоря, в этих спектрах связь Рэсселла—Саундера уже больше не действительна, так что при строгом подходе там не имеет смысла говорить о значениях квантовых чисел  $L$  и  $S$ ; однако характеристика замкнутой оболочки в форме  $J=0$  сохраняется при любом типе связи), а также при застроенных восемнадцатичленных оболочках (здесь в качестве примера можно было бы привести вместо нейтральных атомов соответствующие ионы  $Cu^+, Ag^+, Au^+$ ). То же самое имеет место для  $Cr^{+++}$  как примера окончательно застроенной  $N$ -оболочки.

С этим правилом тесно связано *правило дырок* Паули, которое гласит, что для конфигурации эквивалентных орбит число и характер возможных термов равным образом можно определить как на основе подсчёта числа электронов, *недостающих* до замкнутой оболочки, так и на основе подсчёта числа *имеющихся* электронов.

Рассмотрим пример атома О в нейтральном состоянии с конфигурацией  $(2p)^4$ . До замкнутости у оболочки не хватает двух  $2p$ -электронов. Эти два отсутствующих электрона нельзя выбрать совершенно произвольно (т. е. нельзя произвольно приписать им значения квантовых чисел  $m_l$  и  $m_s$ ). Выбор ограничен принципом Паули. Это ограничение точно такое же, как и для двух существующих электронов. Поэтому в обоих случаях одинаково число термов и их характер.

Теперь становится понятным, почему схема на рис. 116 для ОI и схема на рис. 115 для ОIII почти идентичны. Под словом «почти» нужно понимать следующее: вплоть до структуры терма  $^3P$ , т. е. до порядка расположения его уровней в зависимости от  $J$ . Структуру, показанную на рис. 115, будем называть *нормальной*, а на рис. 116 — *обращённой* (обратной). Структура нормальная, если её свойства по отношению к  $J$  такие же, как и у структур щелочных и щёлочно-земельных атомов; *наиболее глубокий уровень отвечает наименьшему значению  $J$ , т. е. происходит уменьшение величины терма с увеличением значения  $J$* . У обращённых структур, наоборот, *самый глубокий уровень отвечает наибольшему значению  $J$ , величина терма увеличивается с увеличением значения  $J$* . Как мы увидим в § 10, величина интервалов связана со значением  $J$ . Именно: *с увеличением величины терма величина интервала у нормальных структур уменьшается, у обращённых — увеличивается*.

В § 10 мы сможем сообщить более точные сведения о встречающихся нормальных структурах. Забегая вперёд, здесь следующим образом сформулируем общие выводы, вытекающие из имеющегося экспериментального материала. *В первой половине каждой группы эквивалентных электронов структуры нормальные, а во второй половине — обращённые*. Например, в спектре железа все мультиплетные структуры являются обращёнными; наоборот, у щелочных и щёлочно-земельных элементов эти структуры нормальные [за исключением нескольких высоко возбуждённых термов<sup>1)</sup>].

У спектра ОI конфигурация  $(2p)^4$  означает, что имеем дело со второй половиной группы эквивалентных  $2p$ -орбит, а у спектра ОIII [конфигурация  $(2p)^2$ ] — с первой половиной. Тем самым становится ясно сказанное относительно различия структур  $^3P$ -терма на рис. 115 и 116 (на рис. 115 значение  $J=0$  соответствует самому глубокому уровню, а на рис. 116 этому уровню отвечает значение  $J=2$ ). В остальном схема рис. 116 одинакова со схемой рис. 115. Их линии дипольного излучения, т. е. термы  $S$  и  $D$ , являются метастабильными. Указанные на рис. 116 линии — полярная линия ( $SD$ ) и пашеновские комбинации ( $LP$ ), являются линиями квадрупольного излучения.

Здесь уместно снова вернуться к сказанному на стр. 377 относительно спектра ОI. Отождествлённый Гопфильдом терм  $^3P$  идентичен с основным термом на схеме рис. 116. Комбинации  $PS$  с длиной волны  $\lambda$ , равной

1) Согласно Мейснеру [Meissner, Ann. d. Phys. 65, 378 (1920)]  $F$ -термы цезия обращённые; согласно Пашену [Paschen, Naturwiss. 2, 434 (1923)]  $D$ -термы калия также обращённые. Наоборот, соответствующие термы  $Ba^+$  и  $Ca^+$  правильные. У  $Mg^+$  и  $Al^{++}$   $D$ -термы обращённые. В сложных спектрах часть термов оказывается обращённой, а именно те, для которых величина термов с ростом  $J$  сначала растёт, а затем уменьшается, или наоборот.

1302, 1305, 1306 Å (см. стр. 377), являются комбинациями этого основного терма с возбуждённым термом  ${}^3S$ , который на рис. 116 следует представить себе лежащим много выше над термом  ${}^1S$ . Среди стрелок, идущих от этого высокого терма  ${}^3S$  к трём уровням  ${}^3P$ , две более короткие стрелки меньше разнятся между собой, чем две более длинные стрелки; это обусловлено соотношением между интервалами в обращённом триплете ( $P_0P_1 : P_1P_2 \approx 1 : 2$ ; см. рис. 116). Результат соответствует гоффильдовскому измерению длин волн: наименьшая разность длин волн ( $\sim 1 \text{ Å}$ ) оказывается между двумя длинноволновыми компонентами, а наибольшая разность ( $\sim 3 \text{ Å}$ ) — между коротковолновыми. Таким образом, по результатам этих измерений можно проверить обращённый характер триплетта  ${}^3P$ .

В. Наконец, рассмотрим эквивалентные орбиты в схеме В, приведённой на стр. 386 ( $l_1 = l_2 = 2$ ), т. е. речь будет идти о  $d$ -орбитах. Имея в виду группу железа, к систематике которой мы здесь хотим себя подготовить, особо остановимся на  $3d$ -орбитах. Мы утверждаем, что результирующие термы, обязанные двум  $3d$ -орбитам, которые по их значениям  $L$  должны быть отнесены к третьей строке схемы В, с учётом значений  $S$  сводятся к следующим:

$${}^1S {}^3P {}^1D {}^3F {}^1G. \quad (11)$$

Доказательство приводится так же, как и для аналогичного ряда термов (10).

Начнём с  $G$ -терма ( $L = 4$ ) и притом с его наивысшего магнитного уровня  $M_L = 4$ . Так как у наших  $3d$ -электронов  $|m_l| \leq 2$ , то значение  $M_L = 4$  однозначно происходит из сложения значений

$$m_{l_1} = m_{l_2} = 2.$$

Согласно принципу Паули, таким образом, необходимо  $m_{s_1} = -m_{s_2}$ ,  $M_S = 0$ ; следовательно, имеем  ${}^1G$ -терм.

Магнитный уровень  $M_L = 3$  происходит из

$$m_{l_1} = 1, \quad m_{l_2} = 2; \quad m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \mp \frac{1}{2}.$$

Из четырёх возможностей одна,  $M_S = 0$ , приводит к  ${}^1G$ -терму, а три остальные характеризуют  ${}^3F$ -терм.

Значение  $M_L = 2$  можно получить из пяти сочетаний:

$$\begin{array}{l|l} m_{l_1} = m_{l_2} = 1, & m_{s_1} = -m_{s_2}, \\ m_{l_1} = 0, \quad m_{l_2} = 2, & m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}. \end{array}$$

Из этих сочетаний четыре дают  ${}^1G$ - и  ${}^3F$ -термы. Для характеристики  $D$ -терма остаётся одно сочетание, которое благодаря  $M_S = 0$  даёт терм  ${}^1D$ .

Для следующего значения  $M_L = 1$  имеется восемь возможностей:

$$\begin{array}{l|l} m_{l_1} = 0, \quad m_{l_2} = 1, & m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}, \\ m_{l_1} = -1, \quad m_{l_2} = 2, & m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}. \end{array}$$

После отбрасывания пяти значений  $M_S$ , отвечающих термам  ${}^1G$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^1D$ , остаётся три значения:  $M_S = +1, 0, -1$ , принадлежащих  ${}^3P$ -терму.

Наконец,  $M_L = 0$  может быть получено девятью сочетаниями. После исключения восьми сочетаний, дающих уже рассмотренные термы, остаётся одно значение  $M_S = 0$ , т. е. простой  ${}^1S$ -терм. Полнота подсчёта проверяется таким же путём, как и раньше в случае выражения (10).



Наконец, понятие обращённых термов могло бы найти интересное применение в области рентгеновских спектров. Рентгеновские спектры являются типичными *дырочными спектрами*. Например,  $K\alpha$ -линия будет испускаться лишь в том случае, если в  $K$ -оболочке образуется дырка, которая заполняется за счёт  $L_{III}$ -оболочки. Таким образом, в рентгеновских спектрах мы ожидаем наличие обращённых мультиплетов, точнее говоря, *обращённых дублетов*. Действительно, это можно обнаружить, если такое представление рентгеновских спектров положить в основу исследования, на что мы уже указывали на стр. 214.

В таком случае испускание линии  $K\alpha$  можно описать следующим образом: «имевшаяся в  $K$ -оболочке дырка перепрыгивает в  $L_{III}$ -оболочку». Поскольку при  $K$ -ионизации энергия атома наибольшая, в частности эта энергия больше, чем энергия, которой обладал бы атом, если он сначала был бы в  $L_{III}$ -ионизованном состоянии, то переход дырки при испускании  $K\alpha$ -линии происходит в направлении уменьшения энергии атома подобно тому, как (в нашем первоначальном варианте рассмотрения) при переходе  $L_{III} \rightarrow K$  электрон перемещается в направлении уменьшающейся убыли потенциальной энергии. С точки зрения рассмотрения полной энергии атома было бы последовательно перевернуть рассмотренные раньше рисунки (впрочем, на эту возможность уже намекали двойные стрелки на рис. 66). Если это сделать, то наглядно будет видна обращённая природа ( $L_{III}L_{IV}$ )-дублетов ( $L=1$ ,  $S=1/2$ ,  $J=3/2$  и соответственно  $1/2$ ), а также всех других релятивистских дублетов в рентгеновском спектре. Однако в § 5 мы увидим, что, учитывая характер связей, господствующий в рентгеновской области, также последовательной будет обратная точка зрения, на основе которой общее представление получается, исходя из рассмотрения энергии отдельного электрона атома. Это (согласно Стонеру и Майн-Смиту) приводит даже к более глубоким заключениям относительно распределения электронов. С этой точки зрения (если она принята) схему рентгеновских уровней следует чертить так, чтобы  $K$ -уровень оказался в самом низу, что мы раньше и делали.

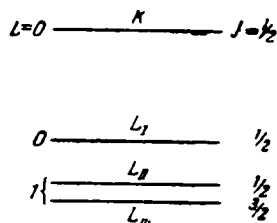


Рис. 118. Обращённая структура рентгеновского дублета. Уровень  $L_{III}$  с  $J=3/2$  лежит ниже, чем уровень  $L_{II}$  с  $J=1/2$ , потому что он соответствует меньшей энергии всего атома.

#### § 4. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ. ГРУППА ЖЕЛЕЗА И ГРУППА РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ. СПЕКТРЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРАВНЕНИИ СО СПЕКТРАМИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. СПЕКТР ЖЕЛЕЗА

Теперь займёмся более подробно группой эквивалентных  $d$ -электронов; в качестве примера рассмотрим  $3d$ -электроны группы железа. Конечно, наши результаты подходят с небольшими видоизменениями и для групп палладия и платины ( $4d$ - и  $5d$ -электроны соответственно). Однако сначала мы рассмотрим не нейтральные элементы, а более простой случай — их *положительные двукратные ионы*, т. е. атомы, у которых отсутствуют оба внешних  $s$ -электрона, встречающихся уже у Ca. Согласно изложенному на стр. 140 число таких ионов при  $l=2$  равно

$$2(2l+1) = 10.$$

Ион  $\text{Ca}^{++}$  является нулевым элементом группы и имеет конфигурацию благородных газов (заполненная  $M_{II} + M_{III}$ -оболочка). Ион  $\text{Zn}^{++}$  является десятым элементом группы (заполненная  $M_{IV} + M_V$ -оболочка). Середину группы образует Mn с  $d^5$ . В табл. 43 эту середину мы выделяем двумя чёрточками, проведёнными по обе стороны от Mn.

Таблица 43

|         |             |             |             |         |             |         |             |         |             |                   |
|---------|-------------|-------------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|-------------------|
| (Ca     | Sc          | Ti          | V           | Cr      | Mn          | Fe      | Co          | Ni      | Cu          | Zn) <sup>++</sup> |
| $d^0$   | $d^1$       | $d^2$       | $d^3$       | $d^4$   | $d^5$       | $d^6$   | $d^7$       | $d^8$   | $d^9$       | $d^{10}$          |
| $^1S_0$ | $^2D_{3/2}$ | $^3F_{3/2}$ | $^4F_{3/2}$ | $^5D_0$ | $^6S_{5/2}$ | $^5D_4$ | $^4F_{9/2}$ | $^3F_4$ | $^2D_{5/2}$ | $^1S_0$           |
|         |             | $^3P$       | $^4P$       |         |             | $^4P$   |             | $^3P$   |             |                   |

Нижний ряд даёт ожидаемые основные термы (смысл термов, приведённых в самом низу, будет объяснён позже). Согласно правилу, изложенному на стр. 392, у  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$  имеем синглетный S-терм; у  $\text{Sc}^{++}$  имеется один электрон вне замкнутой оболочки, т. е. этот ион подобен щелочным элементам, причём здесь фигурирует  $^2D$ -терм; то же самое имеет место у  $\text{Cu}^{++}$  согласно правилу дырок Паули (стр. 393). Различие между ними заключается лишь в различных значениях  $J$  основного терма: у  $\text{Sc}^{++}$   $J = 3/2$ , а у  $\text{Cu}^{++}$   $J = 5/2$ , так как структура  $\text{Cu}^{++}$  обращённая. Случай двух  $d$ -электронов, которому соответствуют  $\text{Ti}^{++}$  и  $\text{Ni}^{++}$ , мы уже подробно разобрали в предыдущем параграфе. Согласно правилу Хунда (стр. 391) среди термов, представленных выражением (11), основным термом является терм  $^3F$ ; основным уровнем у  $\text{Ti}^{++}$  ( $J_{\text{мин}} = 2$ ) является  $^3F_2$ , а у  $\text{Ni}^{++}$  ( $J_{\text{макс}} = 4$ ) —  $^3F_4$ .

Чтобы ещё рассмотреть остающиеся элементы с тремя и четырьмя наличными или соответственно недостающими электронами, примем следующее предположение, справедливое при любом  $l$ . Пусть имеем дело с элементом с  $z$  эквивалентными электронами. Максимумом  $S$  будет  $S = z/2$ . Поэтому у высшего магнитного уровня  $M_S$  также равно  $z/2$ , а все  $m_s$  равны  $1/2$ . Тогда все значения  $m_l$  должны быть различными. Вытекающее отсюда возможное наибольшее значение суммы  $\sum m_l$  получим, записав её в явной форме:

$$\sum m_l = l + (l-1) + \dots + (l-z+1) = \frac{z}{2}(2l-z+1). \quad (1)$$

Согласно формуле (8) § 3 это значение как раз является максимальным значением  $M_L$ , а поэтому также и  $L$ . Таким образом, для основного терма  $z$  электронов (имеющихся или недостающих) получим:

$$\left. \begin{aligned} S &= \frac{z}{2}, \quad L = \frac{z}{2}(2l-z+1), \\ J_{\text{мин}} &= |L-S| = z \left| l - \frac{z}{2} \right|, \quad J_{\text{макс}} = L+S = z \left( l - \frac{z}{2} + 1 \right). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Формула (2) для  $L$  означает арифметическую прогрессию второго порядка, если  $L$  рассматривать как функцию последовательных значений  $z$ . В связи с этим величина

$$\Delta L = L_z - L_{z-1}$$

есть арифметическая прогрессия первого порядка, так что получаем:

$$\Delta L = l + 1 - z. \quad (3)$$

Отсюда при  $l = 2$  имеем:

$$z = 1, 2, 3, 4, 5,$$

$$\Delta L = 2, 1, 0, -1, -2.$$

Таким образом, исходя из  $S(z = 0)$ , получаем для  $z = 1, 2, \dots, 5$  типы термов

$$D, F, F, D, S.$$

Тем самым полностью подтверждаются приведённые в табл. 43 основные термы.

Применим те же самые формулы (2) и соответственно (3) к случаю  $l = 3$ . При этом речь идёт об эквивалентных  $4f$ -электронах, которые в *группе редких земель* заканчивают заполнение  $N$ -оболочки. Здесь также будем считать, что внешние электроны (числом три, см. табл. 9) удалены в результате ионизации. Известно, что группа редких земель содержит

$$2(2l + 1) = 14$$

элементов. Середину занимает гадолиний ( $Z = 64, z = 7$ ). Необходимые данные приведены в табл. 44, которая имеет фундаментальное значение для изучения парамагнетизма.

Таблица 44

|   |             |   |
|---|-------------|---|
| (La Ce Pr Nd Pm Sm Eu   | Gd          | Tb Dy Ho Er Tu Yb Lt) <sup>+++</sup>                                  |
| $f^0$ $f^1$ $f^2$ $f^3$ $f^4$ $f^5$ $f^6$                           | $f^7$       | $f^8$ $f^9$ $f^{10}$ $f^{11}$ $f^{12}$ $f^{13}$ $f^{14}$              |
| $^1S_0$ $^2F_{5/2}$ $^3H_4$ $^4J_{9/2}$ $^5J_4$ $^6H_{5/2}$ $^7F_0$ | $^8S_{7/2}$ | $^7F_6$ $^6H_{15/2}$ $^5J_8$ $^4J_{15/2}$ $^3H_6$ $^2F_{7/2}$ $^1S_0$ |

Согласно (3) при  $z = 1, 2, \dots$ , арифметический ряд теперь будет

$$\Delta L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3.$$

Как и в табл. 43, в начале, в конце и в середине табл. 44 стоит  $S$ -терм. Последнее прямо следует из формулы (2) при  $z = 2l + 1$ . Непосредственно перед серединой в обеих таблицах находится уровень терма с внутренним квантовым числом, равным нулю, что определённо указывает на законченность оболочки и на диамагнетизм. Действительно, в этих местах заканчивается какая-либо из стонеровских подгрупп (см. следующий параграф).

Возвратимся к рассмотрению группы железа, но теперь уже будем применять результаты к *нейтральным* атомам. Исходя из двукратного иона  $d^2$ , для наиболее глубоко лежащих термов следует ожидать конфигурации

$$a) d^2s^2, \quad б) d^{2+1}s,$$

где под  $d$  понимается  $3d$ , а под  $s$  понимается  $4s$ . Действительно, уже у Са имеются два  $4s$ -электрона и поэтому можно предвидеть, что эти же электроны будут и у последующих элементов внешними электронами. При этом имеется возможность установить, какой из электронов:  $4s$ -электрон или  $3d$ -электрон будет сильнее связан, т. е. окажется ли абсолютно самый глубокий

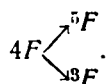
терм среди термов  $d^z s^3$  или среди термов  $d^{z+1} s$ . «Соперничеством» между  $3d$ - и  $4s$ -состояниями обусловлено «забегание вперёд» в периодической системе элементов К и Са по сравнению с группой железа. Тем самым можно представить себе ещё третью возможность в)  $d^{z+2}$ ; однако эта возможность имеет значительно меньшую вероятность и здесь на ней мы не будем останавливаться.

Для более детального знакомства с возникающими термами заметим, что в форме а) конфигурация  $s^3$  сама по себе образует замкнутую оболочку, так как два эквивалентных  $s$ -электрона могут быть помещены совместно лишь при условии насыщения их спинов. Поэтому форма а) допускает такой же основной терм, как и ион  $d^z$ ; форма б) приводит к основному терму следующего иона  $d^{z+1}$  и имеет то же самое значение  $L$ , что и этот ион (потому, что  $s$  соответствует  $l=0$ ), но значение  $S$  отличается от значения  $S$  у этого иона на  $\pm 1/2$ . Следовательно, при добавлении одного внешнего  $4s$ -электрона происходит *раздвоение*, которое проявляется в увеличении или уменьшении мультиплетности терма.

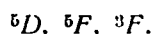
Рассмотрим пример:

$$\text{Fe}, z = 6 \text{ и } \text{Cr}, z = 4.$$

Из табл. 43 в качестве основного терма двухзарядного иона железа получаем терм  ${}^5D$ . Ему соответствует в качестве глубоколежащего терма типа а) нейтрального атома Fe снова терм  ${}^5D$ . Из последующего иона путём раздвоения, как было описано, получается:

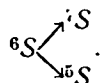


Действительно, имеются три эмпирически установленные наиболее глубокие мультиплетные термы спектра железа. Также и расположение их термов соответствует ожидаемому; они располагаются друг за другом снизу вверх в следующей последовательности:

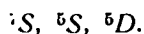


Это было выяснено из анализа мультиплетов в спектре железа и их поведения в эффекте Зеемана ещё до того, как появилась возможность установить изложенные здесь выводы.

Для Cr в качестве основного терма типа а) из табл. 43 опять получаем терм  ${}^5D$ . Для типа б) из той же таблицы приходим к терму  ${}^6S$  и получаем раздвоение



Однако последовательность расположения этих трёх термов, согласно опыту, следующая:



После изложенного рассмотрим ещё раз табл. 42. Теперь мы понимаем причину разветвления мультиплетности термов, которая до середины группы Mn увеличивается, а затем снова уменьшается. Однако нам теперь понятно некоторое отступление от закономерности, которое проявляется у Cr в отношении его основного терма. Согласно табл. 42, начиная с Са, монотонно увеличивается мультиплетность основного терма у каждого последующего элемента, а с Mn снова происходит снижение мультиплетности. Такой ход изме-

нения мультиплетности был бы полностью закономерным, если бы Сг в качестве основного терма имел терм  ${}^6D$ , что мы первоначально и ожидали.

В ряду группы Pd, являющейся гомологом группы железа, для основных термов обнаружено распределение  $d^{z+2}$ ,  $d^{z+1}s$ ,  $d^z s^2$ ; только теперь конфигурация  $d^{z+1}s$  всегда является той конфигурацией, которая даёт для дуговых спектров основной терм. Как и в ряду группы железа, в ряду группы Pd преобладающей является конфигурация  $d^z s^2$ . Самые глубокие термы дуговых спектров легко установить из табл. 44, если к указанным там наиболее глубоким термам трёхзарядных ионов добавить ещё три внешних электрона. причём, согласно табл. 9, этими электронами будут два  $6s$ - и один  $5d$ -электрон или же один  $6s$ - и два  $5d$ -электрона. Относительно более тонких подробностей см., например, книгу Хунда, цитированную на стр. 388 <sup>1)</sup>.

Прежде чем проводить дальнейшее рассмотрение группы железа, рассмотрим *благородные металлы*, сравнивая их с *щелочными элементами*, стоящими в том же самом вертикальном столбце таблицы периодической системы. Благородные металлы следуют за группой из десяти элементов, в которых заканчивается застройка  $M$ -оболочки или предварительная застройка  $N$ - и соответственно  $O$ -оболочек; кроме восьмиелектронной оболочки предшествующих им элементов они образуют так называемую восемнадцатиелектронную оболочку (см. стр. 145). Однако, согласно общим химическим опытным результатам, замкнутость (инертность) такой восемнадцатиелектронной оболочки далеко не такая стойкая, как у восьмиелектронной оболочки. В то время как конфигурация щелочных элементов (непосредственно следующих за элементами с замкнутой восьмиелектронной оболочкой) определяется однозначно, у благородных металлов можно ожидать две конфигурации для основного терма: а) наличие нового  $s$ -электрона вне замкнутой конфигурации  $d^{10}$ ; б) дополнение конфигурации  $d^9$  двумя  $s$ -электронами. Характеры возникающих термов в этих случаях следующие:

$$\text{а) } (d^{10}s)^2S; \quad \text{б) } (d^9s^2)^2D.$$

То что в случае а) будет  ${}^2S$ -терм, а в случае б)  ${}^2D$ -терм, следует из того, что, с одной стороны, конфигурация  $d^{10}$  есть замкнутая оболочка, а с другой стороны, в конфигурации  $d^9$  не хватает одного электрона до замкнутой оболочки, в то время как конфигурация  $s^2$  сама является замкнутой. Конфигурация а) у всех благородных металлов соответствует основному терму, но и терм, отвечающий конфигурации б), лежит лишь немного выше, у Си примерно на  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Этот «глубоколежащий  $D$ -терм» был уже давно отмечен и неоднократно обсуждался. Из конфигурации а) путём возбуждения валентного электрона можно прийти к дублетной серии щелочноподобных термов. Из конфигурации б) при таком возбуждении получаются дублетные и квартетные термы совершенно другого типа. Их раздвоение на дублетные и квартетные термы можно понять, если исходить из рассмотрения иона  $d^9s$ . Характер его терма (комбинация отсутствующего  $d$ -электрона с  $s$ -электроном) соответствует терму  ${}^1D$  или терму  ${}^3D$ . Например, если добавить один  $p$ -электрон, то в результате векторного сложения квантового числа  $l = 1$  и алгебраического числа  $s = 1/2$  терм  ${}^3D$  перейдёт или в

$${}^2P \quad {}^2D \quad {}^2F$$

<sup>1)</sup> В этой книге можно также найти полные таблицы всех термов, соответствующих определённым распределениям эквивалентных  $p$ - или  $d$ -электронов. Аналогичные таблицы для эквивалентных  $f$ -электронов вычислены в работе Gibbs, Wilber, White, Phys. Rev. **29**, 790 (1927).

или в

$${}^4P^4D^4F.$$

Впервые эти сложные термы у Cu сумел расшифровать Шенстон<sup>1)</sup>. Он смог также объяснить упомянутые нами ранее Ридбергом<sup>2)</sup> структуры в спектре Cu.

Как и в спектре Cu, в спектре Au, наряду с термами щелочного характера, резко выступают также сложные термы (дублетные и кватертные). Спектр Ag по сравнению со спектрами двух других благородных металлов имеет более четкую структуру, сходную с щелочной структурой, а сложные термы отступают на задний план. Возникает вопрос, почему это происходит.

Можно было бы назвать две причины: химическую и спектроскопическую. Элемент Pd, предшествующий элементу Ag, в дуговом спектре в качестве наиболее глубокого уровня имеет  ${}^1S_0$ -терм, который указывает на правильную (нормальную) замкнутость восемнадцатиэлектронной оболочки конфигурации  $d^{10}$ . Эта комбинация не только у  $Ag^+$ , но и у нейтрального атома Pd исключительно стабильна. Иначе обстоит дело у элементов Ni и Pd, предшествующих благородным металлам Cu и Au. Здесь замкнутость оболочки менее прочная; терм  ${}^1S_0$  у Ni лежит намного выше настоящего основного терма, которым как у Ni, так и у Pt является не терм, отвечающий конфигурации  $d^{10}$ , а терм, отвечающий конфигурации  $d^8s^2$ <sup>3)</sup>. То же самое показывает и химический анализ: элемент Ag является типичным одновалентным элементом. Элемент Cu не менее охотно, чем в одновалентные связи, вступает в двухвалентные связи (например, закись и окись меди). Элемент Au бывает одно-, двух- и трёхвалентным<sup>4)</sup>. Таким образом, и в химическом отношении серебро стоит по своим свойствам ближе к щелочным элементам, чем медь и золото.

Закончим теперь рассмотрение группы железа. В табл. 43 были указаны только самые глубокие термы. Теперь же рассмотрим и *остальные глубоко расположенные* термы. При этом сначала будем придерживаться условия высшей мультиплетности:

$$S = \frac{z}{2}, \quad r = z + 1.$$

Непосредственно видно, что к термам  ${}^6S$  и  ${}^6D$ ,  $z = 5$  и  $4$  (и соответственно б) невозможно добавить ещё термы такой мультиплетности. Так как это по необходимости должно соответствовать низкому значению  $L$ , то для  ${}^6S(L=0)$  другой терм исключается, как само собой разумеющееся. Однако легко доказать, что это имеет место также и для  ${}^6D$ . Согласно формуле (1) у высшего магнитного уровня терма  ${}^6D$  значение  $M_L$  образуется суммой

$$M_L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 + (-1) = 2,$$

т. е. в ней опущено слагаемое  $m_l = -2$ . Если же вместо этого значения опустить какое-либо одно из значений  $-1, 0, +1, +2$ , то получится

<sup>1)</sup> She nstone, Phys. Rev. 28, 449 (1926). Одновременно кватертные термы были изучены при помощи эффекта Зеемана Билсом [Beals, Proc. Roy. Soc. A111, 168 (1926)]. Наиболее подробно спектры Cu были исследованы в работе Sommer, Zs. f. Phys. 39, 711 (1926).

<sup>2)</sup> Rydberg, Astrophys. Journ. 6, 239 (1897).

<sup>3)</sup> Расположение основных термов для Ni дано в работе Becher t, Ann. d. Phys. 77, 538 (1925); для Pd — в работе Becher t, Catalán, Zs. f. Phys. 35, 449 (1925); для Pt — в работе MacLennan, MacLay, Trans. Roy. Soc. Canada 20, 3 (1926).

<sup>4)</sup> Эти и подобные им данные из пограничной области между спектроскопией и химией взяты из работы Grimm, Sommerfeld, Zs. f. Phys. 36, 36 (1926).

$M_L = 1, 0, -1, -2$ , т. е. только такие значения  $M_L$ , которые подходят для  $D$ -терма.

Иное имеет место при  $z = 3$ . Для терма  ${}^4F$ , согласно формуле (1), получаем сумму

$$M_L = \sum m_i = 2 + 1 + 0 = 3.$$

Вместо этой суммы мы могли бы составить другие, опуская по-разному два из возможных значений  $m_i$ , причём отрицательные значения возникающих сумм ни разу не будем выписывать:

$$M_L = 2, 1, 0, \\ 1, 0.$$

Первые три значения  $M_L$  нужны для составления полной магнитной схемы уже известного  ${}^4F$ -терма. Последние два значения образуют  $P$ -терм, точнее,  ${}^4P$ -терм, поскольку наше изложение всё время относится только к высшей мультиплетности. Этот терм добавочно выписан в самом нижнем ряду табл. 43 в столбцах  $d^3$  и  $d^7$  как единственный дополнительный терм высшей мультиплетности. Также и при конфигурациях  $d^2$  и  $d^3$  имеется ещё только один такой дополнительный терм, а именно, согласно формуле (1) § 3, терм  ${}^3P$ . Тем самым полностью проверена выписанная нами в табл. 43 последовательность термов.

Как видим на примере спектра железа, для расшифровки спектров в общем случае можно обойтись небольшим числом этих основных термов. Однако, чтобы лучше объяснить наши методы подсчёта, вычислим ещё термы больших  $L$  для *последующей мультиплетности* (после высшей). С учётом формулы (1) теперь пишем:

$$S = \frac{z}{2} - 1, \quad L = l + \{l + (l - 1) + \dots + (l - z + 2)\}.$$

Мы получим наибольшее значение  $L$ , если дважды используем наибольшее значение  $m_i = l$ , причём тогда наименьшее значение  $m_i$  будет на единицу больше, чем в формуле (1). Двукратное использование значения  $m_i = l$  разрешается принципом Паули в том случае, если не все  $m_s$  равны  $+1/2$ , а встречается хотя бы одно значение  $m_s = -1/2$ . Вычисление арифметической последовательности в фигурных скобках даёт для  $L$  результат

$$L = l + \frac{z-1}{2} (2l - z + 2), \quad (4)$$

а отсюда

$$\Delta L = L_z - L_{z-1} = l + 2 - z = 4 - z \quad \text{для } l = 2. \quad (5)$$

Так как значение  $S$  при  $z = 1$  не имеет смысла (отрицательное), начинаем с  $z = 2$  и при  $l = 2$  по формуле (4) получаем  $L = 4$ , а из формулы (5) при  $z = 3, 4, 5$  получаем:

$$\Delta L = 1, 0, -1.$$

Таким образом, как дополнение к табл. 43 для термов второй по величине мультиплетности с высшим значением  $L$  (приписываемые к символам термов значения мультиплетности получаются, конечно, из соотношений  $S = \frac{z}{2} - 1$ ,  $r = z - 1$ ) получаем следующую табличку:

$$\frac{d^1 \quad d^2 \quad d^3 \quad d^4 \mid d^5 \mid d^6 \quad d^7 \quad d^8 \quad d^9}{{}^1G \quad {}^2H \quad {}^3H \mid {}^4G \mid {}^3H \quad {}^2H \quad {}^1G}$$

Полная схема термов конфигураций  $d^4$  была вычислена Хундом.

Сосредоточим дальше наше внимание на спектре железа как на замечательном примере сложной структуры и как на наиболее часто используемом спектре сравнения. Его основные термы нам уже известны (стр. 398). Повторим их здесь, записав в более полной табличной форме:

|           |             |                                 |           |                                 |                                 |
|-----------|-------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| $Fe^{++}$ | $3d^8$      | ${}^5D$                         |           |                                 |                                 |
| $Fe^+$    | $3d^6 4s$   | $\overbrace{{}^6D} \quad {}^4D$ | $3d^7$    | ${}^4F$                         | ${}^4P$                         |
| $Fe$      | $3d^8 4s^2$ | ${}^5D$                         | $3d^7 4s$ | $\overbrace{{}^5F} \quad {}^3F$ | $\overbrace{{}^5P} \quad {}^3P$ |

Пополнение заключается в том, что для конфигурации  $3d^7$  иона  $Fe^+$  мы выписали кроме самого глубокого<sup>1)</sup> терма  ${}^4F$  следующий по глубине терм  ${}^4P$  (см. табл. 43), из которого, как это было описано раньше, путём внедрения одного  $s$ -электрона (значение  $L$  остаётся без изменений, мультиплетность меняется на  $\pm 1$ ) следуют термы  ${}^6P$  и  ${}^3P$ . Все эти основные термы являются «прямыми термами» в смысле примечания 4 на стр. 387. Следовательно, они могут комбинировать только с «непрямыми» термами. Наиболее глубокие и сильные не прямые термы получатся, если в основных термах один  $s$ -электрон заменить на  $p$ -электрон, благодаря чему сумма  $\sum L_1$  увеличится на единицу или, как здесь проще можно сказать, если к различным основным конфигурациям иона  $Fe^+$  добавить  $4p$ -электрон. При этом  $L$  переходит в  $L+1$  или  $L-1$ , а  $S$  в  $S\pm 1$ :

|                  |           |                                   |   |                              |
|------------------|-----------|-----------------------------------|---|------------------------------|
| из $3d^6 4s^6 D$ | возникает | ${}^{7,5}F, {}^{7,5}D, {}^{7,5}P$ | } | Конфигурация<br>$3d^6 4s 4p$ |
| » $3d^6 4s^4 D$  | »         | ${}^{5,3}F, {}^{5,3}D, {}^{5,3}P$ |   |                              |
| » $3d^7 {}^4F$   | »         | ${}^{5,3}G, {}^{5,3}F, {}^{5,3}D$ | } | Конфигурация<br>$3d^7 4p$    |
| » $3d^7 {}^4P$   | »         | ${}^{5,3}D, {}^{5,3}P, {}^{5,3}S$ |   |                              |

Наконец, добавим один  $s$ -электрон к конфигурациям  $3d^8 4s$  и  $3d^7$ . Тогда получим третий слой термов, который, очевидно, образуют второй сериальный член с конфигурацией  $3d^6 4s^2$  и соответственно  $3d^7 4s$ :

|                  |           |             |   |                              |
|------------------|-----------|-------------|---|------------------------------|
| из $3d^6 4s^6 D$ | возникает | ${}^{7,5}D$ | } | Конфигурация<br>$3d^6 4s 5s$ |
| » $3d^6 4s^4 D$  | »         | ${}^{5,3}D$ |   |                              |
| » $3d^7 {}^4F$   | »         | ${}^{5,3}F$ | } | Конфигурация<br>$3d^7 5s$    |
| » $3d^7 {}^4P$   | »         | ${}^{5,3}P$ |   |                              |

<sup>1)</sup> Основным термом  $Fe^+$  является терм  ${}^6D$  ( $d^6s$ ). Аналогичное имеет место и для остальных первых искровых спектров ряда железа; в качестве основных термов следует предполагать  $d^2s$  или  $d^{2+1}$ . Распределение  $d^{2-2}s^2$  здесь менее стабильно. Двухзарядные ионы ряда железа все имеют в качестве основного терма распределение  $d^2$ . Это означает, что с ростом заряда ядра конфигурации «идеальной системы» (стр. 114) элементов будут стабильнее, чем получающиеся при фактической последовательной застройке электронных оболочек. Такое же заключение уже было сделано на стр. 361 из спектров «разделяемых» атомов. В нашем примере при повышении заряда сначала появляется  $3d$ -электрон;  $4s$ -орбиты появляются впервые лишь тогда, когда  $3d$ -оболочка полностью заполнена. Качественно то же самое можно сказать относительно искровых спектров рядов Pd и Pt, которые лишь частично до сих пор были проанализированы. Относительно дальнейших сведений см., например, L a p o r t e, Handb. d. Astrophys., Berlin, 1930.



Эти группы термов в действительности отождествлены в гораздо большей части, как показано на рис. 119, взятом у Хунда. Термы, соответствующие одинаковым конфигурациям, связаны между собой. Можно видеть, что основные термы налагаются на слой вышележащих термов, которые возникают из основных термов при добавлении  $4p$ - или  $5s$ -электрона. При этом термы одинаковой конфигурации расположены приблизительно на одной и той же высоте. Это понятно, так как они отличаются не по своему строению, а только различной последовательностью  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов в различных значениях  $L$  и  $S$ . Термы с одинаковым обозначением, в частности термы  ${}^5D$  и  ${}^6F$ , встречаются по несколько раз, но имеют несколько различ-

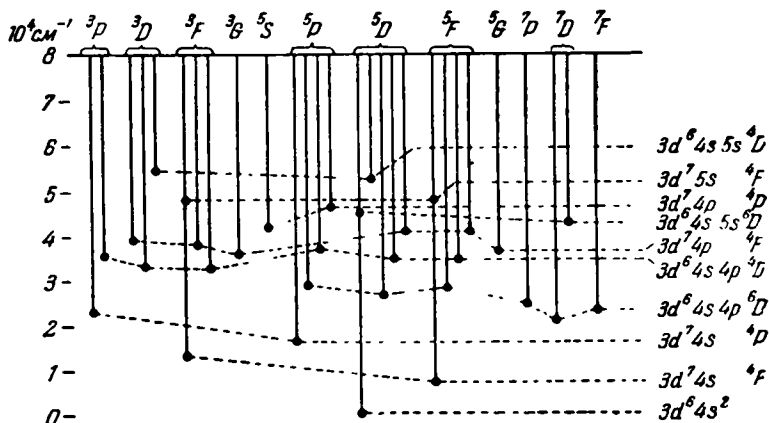


Рис. 119. Схема уровней спектра железа. Шкала величин термов отсчитывается от наиболее глубокого терма, значение которого произвольно принято равным нулю. Глубокие термы расположены внизу рисунка. Термы с одинаковой электронной конфигурацией соединены пунктирными линиями. Электронная конфигурация указана у правого края рисунка. Здесь же указан терм искрового спектра, к которому стремятся соответствующие прямые термов дугового спектра.

ное происхождение и поэтому расположены на разной высоте. В конце концов все эти термы строятся на конфигурации  $d^6$  состояния  ${}^5D$  из табл. 43. Для объяснения главнейших линий дугового спектра железа нам придётся прибегать к триплетным состояниям в табличке, приведённой на стр. 401.

Наш вывод отчётливо указывает происхождение септетной системы, существование которой уже было отмечено в табл. 42. Эта система не встречается среди основных термов, что обусловлено принципом Паули. Однако в более высоких слоях благодаря дополнительному появлению  $4p$ - или  $5s$ -электрона принцип Паули теряет силу.

Появление термов для высоких  $L$ , например  $F$ - и  $G$ -термов (бергмановские и «надбергмановские» термы), здесь имеет совершенно другой смысл, чем у щелочных элементов. Там это означало высокое возбуждение оптического электрона и поэтому имело место сравнительно редко. Наоборот, здесь это означает только многократное повторение одного сравнительно малого  $l_i$ . Элементарные состояния, из которых в результате получаются такие термы, не являются сильно возбуждёнными состояниями, а являются простыми состояниями  $s$ ,  $p$  и  $d$  (последнее благодаря положению группы железа в периодической системе). Различие с щелочными элементами проявляется также в следующем. В то время как у атомов  $K$  и  $Ca$ , стоящих в периодической

системе в одном горизонтальном ряду, нормальные («не вычеркнутые»)  $D$ -термы расщеплены лишь не намного, а  $F$ -термы вообще не расщеплены, у железа расщепление  $F$ - и  $G$ -термов настолько же велико, как и  $P$ -термов. Причина этого, очевидно, заключается в том, что высокое значение  $L$  здесь уже больше не означает наличие лишь ничтожно слабой связи с атомным остовом. В § 10 будет более подробно рассмотрена величина расщеплений мультиплетов.

Обилие линий в спектре железа обусловлено большим числом термов и, кроме того, высокой мультиплетностью (квинтетная и септетная системы). В результате комбинаций и интеркомбинаций этих мультиплетов получается картина с большим числом линий. В заключение мы это проиллюстрируем на ряде примеров, которые могут также служить образцами того, что происходит в других сложных спектрах. Параллельно на этих примерах мы проведём предварительное качественное изучение распределения интенсивности между линиями мультиплетов; количественное рассмотрение будет выполнено в § 9.

Важнейшей системой спектра железа является квинтетная система, поскольку она содержит основной терм <sup>1</sup>). Её комбинации ( $SP$ ), ( $PD$ ), ( $DF$ ), ( $FG$ ), ... содержат соответственно

$$3, 9, 12, 12, \dots$$

компонент, в чём можно убедиться из схемы В для внутренних квантовых чисел, приведённой на стр. 372.

Начиная с комбинации ( $DF$ ), число компонент остаётся постоянным, равным 12. Это связано с тем, что с  $D$ -термом достигается неизменное число уровней, равное пяти.

Здесь мы получим двенадцатикомпонентный мультиплет ( $DF$ ), образованный из основного термина  $D$  спектра железа (электронная конфигурация  $3d^6 4s^2$ ) и глубокого  $F$ -терма более высокой группы термов (электронная конфигурация  $3d^6 4s 4p$ ). Диагональный член самый сильный, так как он соответствует переходу  $J \rightarrow J-1$ , идущему параллельно переходу  $L \rightarrow L-1$  (см. правило для интенсивностей, качественно сформулированное нами на

| $J$ | $\Delta v$ | <sup>5</sup> F      |                     |                     |                     |                    |
|-----|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|     |            | 5                   | 4                   | 3                   | 2                   | 1                  |
|     |            | 292,29              | 227,86              | 164,89              |                     | 106,77             |
| D   | 4          | (300R)<br>26 874,53 | (100R)<br>27 166,82 | (20r)<br>27 394,67  |                     |                    |
|     | 3          |                     | (200R)<br>26 750,88 | (100R)<br>26 978,76 | (20r)<br>27 143,66  |                    |
|     | 2          |                     |                     | (150R)<br>26 690,69 | (100r)<br>26 855,57 | (20r)<br>26 962,43 |
|     | 1          |                     |                     |                     | (125R)<br>26 671,45 | (80R)<br>26 778,22 |
|     | 0          |                     |                     |                     |                     | (80R)<br>26 688,31 |

<sup>1</sup>) Литература по спектрам Fe: Walters, Journ. Opt. Soc. Amer. 8, 245 (1924); Catalán, Nature 113, 889 (1924); Laporte, Zs. f. Phys. 23, 135 (1924); 26, 1 (1924);

стр. 368). Вдоль диагонали интенсивность уменьшается слева сверху вниз направо. В приведённой выше табличной схеме числа, стоящие в скобках над значениями волновых чисел, дают сравнительную интенсивность (по оценке Кинга); символы  $R$  и  $r$  означают соответственно полную и частичную обращённость линий в поглощении. Вправо и вверх от диагонали интенсивность уменьшается соответственно переходам  $J \rightarrow J$  и  $J \rightarrow J+1$ .

В приведённой табличной схеме длины волн выписаны не все. Они простираются от  $\lambda = 3649$  до  $\lambda = 3748 \text{ \AA}$ . Разности волновых чисел  $\Delta\nu$  выписаны сверху и слева; в общем случае каждое значение  $\Delta\nu$  встречается дважды; как можно убедиться из схемы, совпадение значений  $\Delta\nu$  отличное: отклонения не превосходят величины ошибок наблюдения. Наша схема есть, так сказать, продление налево и вверх ( $pd$ )-триплетной схемы, приведённой на стр. 370.

Свойство обращённости у линий здесь имеет особо важное значение потому, что основное состояние атома железа принимает участие в образовании этого мультиплета. Естественно, что это состояние должно быть *конечным состоянием* эмиссионного перехода. Если бы  $D$  был *правильным* термом, то внутри вертикального ряда приведённой схемы значения  $\nu$  *должны были бы возрастать* сверху вниз. В действительности же эти значения *уменьшаются*. Отсюда можно заключить, что  $D$ -терм является *обращённым*.

То же самое имеет место для  $F$ -терма, так как вдоль горизонтального ряда значения  $\nu$  возрастают слева направо. Как уже было отмечено на стр. 393, аналогичное имеет место для *всех последующих термов спектра железа*. В частности, отметим, что абсолютно самый глубокий уровень энергии у спектра железа есть уровень с  $J=4$ , что имеет важное значение для вычисления магнитного момента атома Fe.

Такую же структуру, как и комбинация ( $DF$ ), имеет комбинация ( $FG$ ), причём она снова содержит 12 компонент.

Равным образом, интеркомбинация ( ${}^6D^7D$ ) имеет такую же структуру, как и комбинация ( ${}^6D^6F$ ). Именно, септетный  $D$ -терм является не только пятикратным термом подобно квинтетному  $F$ -терму, но, кроме того, согласно написанному на стр. 372, он имеет те же самые значения внутреннего квантового числа:  $J=5, 4, 3, 2, 1$ . Тогда на основании равенства значений получаются одинаковые комбинации, как в приведённой схеме, но с одним различием: особо выделяются не интенсивности диагонального ряда, а параллельного ему ряда, расположенного непосредственно по соседству справа, так как последний ряд соответствует переходам  $J \rightarrow J$ , а мы теперь имеем дело с переходами  $L \rightarrow L$ .

В качестве следующего типа мультиплета рассмотрим комбинацию ( ${}^6D^6D$ ) между основным термом  $D$  квинтетной системы и квинтетным  $D$ -термом более высокой группы термов (конфигурация  $3d^6 4s 4p$ ); этот терм мы будем отличать от основного при помощи черты сверху. Рассматриваемая комбинация содержит одну из самых сильных линий всего спектра, а именно линию  $\lambda = 3860 \text{ \AA}$ . Ниже приводится табличная схема для этой комбинации.

Meggens, *Astrophys. Journ.* **60**, 60 (1924); Laporte, *Proc. Wash. Nat. Ac.* **12**, 496 (1926); Catalán, *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.* **22**, 398 (1924); Moore, Russell, *Astrophys. Journ.* **68**, 151 (1928); Catalán, *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.* **28**, 1239 (1930).

| J              | Δν | <sup>5</sup> D̄ |           |           |           |           |
|----------------|----|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                |    | 4               | 3         | 2         | 1         | 0         |
|                |    | 240,20          | 199,53    | 139,73    |           | 71,12     |
| <sup>5</sup> D | 4  | 25 900,00       | 26 140,19 |           |           |           |
|                | 3  | 25 484,03       | 25 724,24 | 25 923,77 |           |           |
|                | 2  | 288,10          | 25 436,14 | 25 635,67 | 25 775,35 |           |
|                | 1  | 184,17          |           | 25 451,45 | 25 591,28 | 25 662,35 |
|                | 0  | 89,92           |           |           | 25 501,31 |           |

Диагональные члены схемы соответствуют переходам  $J \rightarrow J$ ; они являются наиболее сильными; самой сильной компонентой является упомянутая линия  $\lambda = 3860 \text{ \AA}$  ( $\nu = 25\,900$ ), которая соответствует переходу  $4 \rightarrow 4$  (в верхнем левом углу).

Если заполнить обе верхние строки и оба левых ряда в приведённой схеме, то получится триплетная схема ( $pp'$ ), приведённая на стр. 370. Как и для схемы на стр. 370, для приведённой теперь схемы характерно выпадение комбинации  $0 \rightarrow 0$  (в нижнем правом углу схемы).

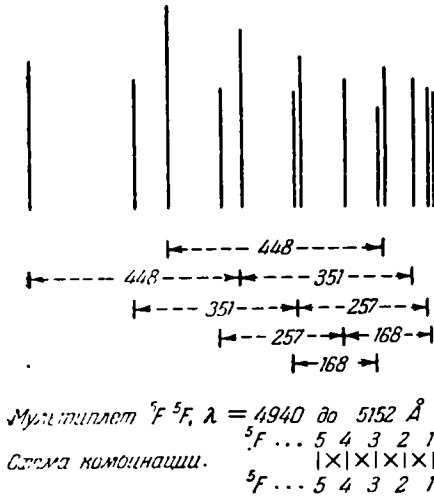


Рис. 120.

Комбинация ( ${}^5F \rightarrow {}^5F$ ) отличается от комбинации ( ${}^5D \rightarrow {}^5D$ ) лишь тем, что в схеме комбинации ( ${}^5F \rightarrow {}^5F$ ) переход между наименьшими значениями внутреннего квантового числа, т. е. переход  $1 \rightarrow 1$ , не выпадает. Вследствие этого мультиплет ( ${}^5F \rightarrow {}^5F$ ) состоит из 13 компонент, а не из 12, как мультиплет ( ${}^5D \rightarrow {}^5D$ ). Эти 13 компонент разбиваются на группы из  $2 + 3 + 3 + 3 + 2$  линий. Однако, как и вообще для всех мультиплетов спектра Fe, на взгляд не заметно какое-либо разбиение на такие группы, что, конечно, затрудняет их опознание. Это поясняется графически на рис. 120. Длины линий дают приблизительную меру интенсивности. Расположение  $\Delta\nu$  высших F-термов

пояснено под графиком линий. Последовательность пяти линий, начинающаяся с самой сильной линии и продолжающаяся направо через уменьшающиеся линии, соответствует диагональному ряду приведённой схемы. Из остальных линий часть сближена с указанной последовательностью.

Такую же структуру, как и ( ${}^5F \rightarrow {}^5F$ ), имеет комбинация ( ${}^7D \rightarrow {}^7D$ ) в септетной системе с длинами воли от  $\lambda = 4187$  до  $\lambda = 4299 \text{ \AA}$ , так как (пятикратному)  ${}^7D$ -терму подходят те же самые значения внутреннего квантового числа  $J$ , что и  ${}^5F$ -терму. Несмотря на это, комбинацию ( ${}^7D \rightarrow {}^7D$ ) мы поясним

ещё на одном примере, потому что эта комбинация показывает аномальное спадание интенсивности. Для этой цели мы выберем комбинацию между  ${}^7D$ -термом промежуточной группы термов (конфигурация  $3d^64s4p$ ) и  ${}^7D$ -термом (конфигурация  $3d^64s5s$ ), которая представляет собой второй член серии по отношению к основному терму  $3d^64s^2({}^6D)$ . Схема рассматриваемой комбинации приводится ниже.

| J       | $\Delta v$ | ${}^7D$   |           |           |             |           |
|---------|------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
|         |            | 5         | 4         | 3         | 2           | 1         |
|         |            | 347,48    | 271,31    | 198,91    | 130,42      |           |
| ${}^7D$ | 5          | 23 464,90 | 23 812,39 |           |             |           |
|         | 4          | 23 253,33 | 23 600,81 | 23 872,11 |             |           |
|         | 3          | 194,58    | 23 406,22 | 23 677,54 | 23 875,44   |           |
|         | 2          | 155,46    |           | 23 522,67 | (23 720,99) | 23 851,42 |
|         | 1          | 107,15    |           |           | 23 613,85   | 23 744,26 |

Линии, соответствующей комбинации  ${}^7D_2{}^7D_2$  (волновое число  $23\,720,90\text{ см}^{-1}$ ), не наблюдается, хотя она и связана с переходом  $\Delta J = 0$ , который в рассматриваемом мультиплете с  $\Delta L = 0$  должен был бы быть наиболее интенсивным согласно нашему качественному правилу для интенсивностей. В § 9 при помощи более строгого количественного правила для интенсивностей мы сможем доказать, что линия  ${}^7D_2{}^7D_2$  теоретически запрещена; её интенсивность равна нулю.

В септетной системе комбинации ( ${}^7S{}^7P$ ), ( ${}^7P{}^7D$ ), ( ${}^7D{}^7F$ ), ( ${}^7F{}^7G$ ), ... имеют соответственно

$$3, 9, 15, 18$$

компонент, в чём легко убедиться из схемы В для внутренних квантовых чисел, приведённой на стр. 372. На рис. 121 показана комбинация ( ${}^7D{}^7F$ ), выбранная благодаря особому богатству линий. В зависимости от того, систематизируется ли мультиплет по терму  ${}^7D$  или же по терму  ${}^7F$ , он разбивается на группы из

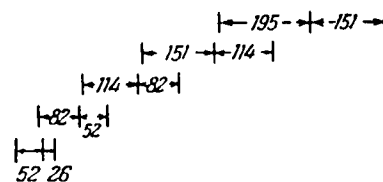
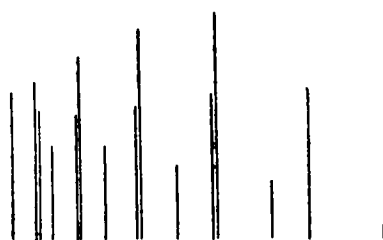
$$3 + 3 + 3 + 3 + 3 = 15$$

или

$$1 + 2 + 3 + 3 + 3 + 2 + 1 = 15$$

линий. Наше представление внизу рис. 121 воспроизводит первый тип разбиения.

Заслуживает внимания комбинация ( ${}^6D{}^7F$ ) между квинтетной и септетной системами, что мы символически представили точечной схемой (рис. 122).



Мультиплет  ${}^7D\ {}^7F$ ,  $\lambda = 4860$  до  $5044\text{ \AA}$   
 ${}^7D \dots 5\ 4\ 3\ 2\ 1$   
 Схема комбинации  ${}^7F \dots 6\ 5\ 4\ 3\ 2\ 1\ 0$

Рис. 121.

Она состоит из  $1 + 2 + 3 + 3 + 3 + 1 = 13$  линий; уровень  $J = 6$   $F$ -терма совсем не комбинирует, комбинация  $0 \rightarrow 0$  запрещена.

В качестве последнего примера рассмотрим интеркомбинацию между квинтетной и триплетной системами, а именно комбинацию ( ${}^6F^3G$ ), состоя-

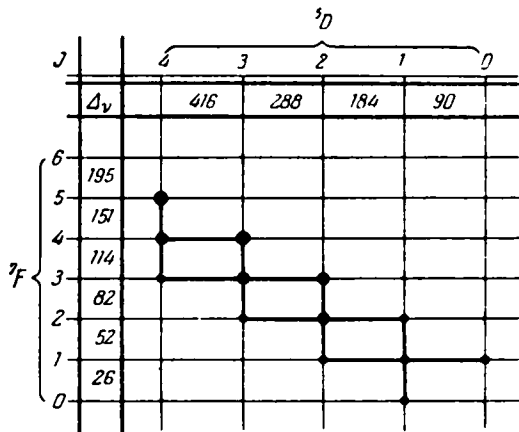


Рис. 122. Интеркомбинации между квинтетной и септетной системами ( $D^5{}^7F$ ); спектр железа,  $\lambda = 4326$  до  $4490 \text{ \AA}$ .

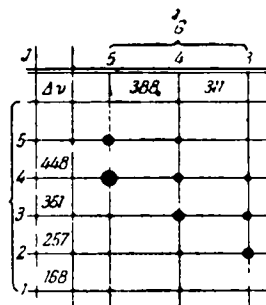


Рис. 123. Интеркомбинация между квинтетной и триплетной системами ( ${}^5F^3G$ ); спектр железа,  $\lambda = 3467$  до  $2570 \text{ \AA}$ .

щую из сильных линий. Эту комбинацию снова представим при помощи точечной схемы (рис. 123). Подобно рассмотренной выше комбинации ( ${}^6D^7F$ ) здесь так же один уровень терма, а именно  ${}^6F_1$ , совсем не комбинирует. Группа состоит из  $2 + 3 + 3 = 8$  компонент.

На рис. 124 воспроизведена вырезка из атласа Фабри и Буассона спектра железа в интервале от  $\lambda = 3600$  до  $\lambda = 3900 \text{ \AA}$ ; снизу отмечены мультиплеты спектра железа.

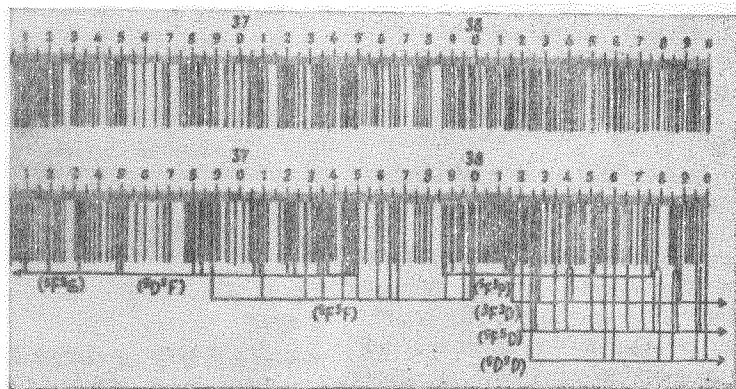


Рис. 124. Часть спектра железа из атласа Фабри и Буассона. Числа указывают длины волн в ангстремах (например, 37 означает  $3700 \text{ \AA}$ ). Внизу приведены мультиплеты спектра железа.

мультиплетов. Можно видеть, как мультиплеты налагаются друг на друга и как трудно их отделить путём простого рассмотрения. Оба мультиплета ( ${}^6D^6F$ ) и ( ${}^6D^6D$ ), численную схему которых мы рассмотрели выше, как раз лежат в представленной на рис. 124 области спектра.

Рис. 124 показывает, что в представленной области спектра все сильные линии спектра железа входят в состав мультиплетов; то же самое имеет место и в остальных частях спектра.

Во многих других спектрах<sup>1)</sup> линии могут быть упорядочены в схемы подобно тому, как это сделано в спектре железа. Достигнутые в этом деле результаты служат отчётливой основой теоретической модели атома. Достаточно сказать, что исследования мультиплетов, которые благодаря интернациональному научному сотрудничеству достигли большого совершенства, были существенными не только для изучения строения атома, но и явились основой (совместно с исследованием эффекта Зеемана) для открытия спина электрона и для разработки релятивистской волновой механики.

### § 5. ДРУГИЕ СВЯЗИ

Рассмотренная в предыдущем параграфе рэсселл-саундеровская связь квантовых векторов представляет собой только один из возможных предельных случаев истинной связи. В самом деле, мы предполагали, что  $l_i$  отдельных электронов складываются в результирующее квантовое число  $L$ , а  $s_i$  в  $S$ , а уже затем путём векторного сложения  $L$  и  $S$  образуют  $J$ , т. е. квантовое число полного момента количества движения электронов. Очевидно, это означает, что между  $l_i$  имеется сильное (магнитное) взаимодействие и такое же взаимодействие отдельно имеется между  $s_i$ . В первом приближении совершенно не принимается во внимание существующее наряду с указанными взаимодействие ( $l_i s_i$ ); если этим взаимодействием вообще пренебрегать, то векторы моментов количества движения  $L$  и  $S$  были бы строго постоянными по величине и направлению. Во втором приближении принимается во внимание взаимодействие ( $L S$ ), которое можно было бы составить из отдельных взаимодействий упомянутого выше типа, т. е. из ( $l_i s_i$ ); это взаимодействие приводит к тому, что  $L$  и  $S$  прецессирует вокруг фиксированного вектора  $J$ , причём скорость этой прецессии, согласно нашим допущениям, мала по сравнению со скоростями прецессий  $l_i$  вокруг  $L$  и  $s_i$  вокруг  $S$ .

Согласно принципу соответствия сказанное выше легко выразить на языке схемы термов (см. аналогичный случай в гл. VI, § 5). Представим себе заданными определённую электронную конфигурацию и соответствующие ей  $L$  и  $S$ . Тогда быстрая прецессия вокруг  $L$  (или вокруг  $S$ ) означает большое расстояние между термами с различными  $L$  (или  $S$ ). Соответственно из медленности движения вокруг  $J$  можно заключить, что расстояния между уравнениями с различными  $J$  (при фиксированных  $L$  и  $S$ ) должно быть мало по сравнению с упомянутыми выше расстояниями между уровнями с различными  $L$  или  $S$ . Другими словами, мы имеем дело с явным разделением термов по  $L$  и  $S$ ; термы  $(L_1, S_1)$  лежат отдельно от термов  $(L_2, S_1)$ ,  $(L_1, S_2)$ ,  $(L_2, S_2)$  и т. д. В таком случае каждый терм  $(L, S)$  подразделяется ещё на уровни с различными  $J$ .

Такой род систематики термов законен, как показывает опыт, для глубоких термов большинства известных спектров; поэтому эту систематику называют нормальным порядком термов, а лежащая в его основе рэсселл-саундеровская связь называется также нормальной связью.

Таким образом, отклонения от нормальной связи существуют тогда, когда  $J$ -расщепление сравнимо с  $L$ - и  $S$ -расстояниями. Это имеет место у тяжёлых атомов в последних вертикальных рядах периодической системы

<sup>1)</sup> Литературу можно найти в работе Laporte, Handb. d. Astrophys., Berlin 1930.

(например, благородные газы, Ni, Pd, Pt). Здесь  $J$ -расщепление становится значительным (вплоть до нескольких тысячных  $\text{см}^{-1}$ ). Для глубоких термов спектра Fe в основном ещё действительна *рэсселл-саундерсовская связь*; у Ni же, наоборот, глубокие термы раздвинуты и, кажется, в их расположении нет закономерности.

В векторной модели это означает, что взаимодействие  $(LS)$  того же порядка величины, что и взаимодействие между  $l_i$  и между  $s_i$ . Моменты количества движения  $L$  и  $S$  тогда уже нельзя рассматривать как фиксированные и постоянные, что было допустимо в первом приближении; они теряют своё значение, так как  $l_i$  и  $s_i$  складываются как-то по-другому. Наоборот, полный момент количества движения  $J$  всех электронов, как и прежде, остаётся постоянным соответственно справедливости закона сохранения общего момента количества движения в замкнутой механической системе; в случае *общих соотношений связи только  $J$  сохраняет своё механическое значение*. Действительно, всегда возможно (даже в наиболее сложных спектрах) уровни термов систематизировать по значениям  $J$ , причём имеет место правило отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$ . В этой общей схеме связей имеются предельные случаи, для которых один вид взаимодействия может считаться малым по сравнению с другими. Одним из таких предельных случаев является связь Рэсселла—Саундерса. Эту связь символически можно представить следующим образом:

$$[(l_1 l_2 \dots)(s_1 s_2 \dots)] = [LS] = J. \quad (1)$$

Другой предельный случай поясним на простом примере. Рассмотрим конфигурацию  $[np, n's]$ , т. е.  $l_1 = 1, l_2 = 0$ . В предельном случае нормальной связи отсюда получаются термы  $^3,1P$ . Примем теперь  $n$  постоянным, а  $n'$  пусть возрастает. Таким путём получается серия термов;  $s$ -электрон всё более удаляется от атомного остова. При достаточно большом  $n'$  два электрона лишь слабо взаимодействуют друг с другом: в первом приближении их можно рассматривать как независимые друг от друга, так что  $l_i$  и  $s_i$  каждого электрона складываются в результирующий вектор  $j_i$ , а уже затем, во втором приближении,  $j_1$  и  $j_2$  образуют совместно полный момент количества движения  $J$ . При этом вектор  $j$ , очевидно, означает полный момент количества движения отдельного электрона. Этот новый тип связи<sup>1)</sup> (так называемая  $(jj)$ -связь) для многих электронов символически можно сразу же написать следующим образом:

$$[(l_1 s_1)(l_2 s_2) \dots] = [j_1 j_2 \dots] = J. \quad (2)$$

Вообще, эта связь характерна тем, что в первом приближении электроны не зависят друг от друга.

В нашем примере после полного удаления из атома второго электрона остаётся только первый электрон, чему соответствует терм  $(l_1 s_1) = j_1$ , т. е. терм  $^2P$  искрового спектра с  $l_1 = 1$  и  $s_1 = 1/2$ . Отсюда следует, что вблизи границы серии термы дугового спектра подразделяются на группы, порядок величины расстояния между которыми даётся величиной расщепления того терма в искровом спектре, к которым сходится серия. В нашем примере

<sup>1)</sup> Наряду с этим мыслимы и другие граничные случаи:

$$[(l_1 s_1) l_2] s_2 = [(j_1 l_2) s_2] = J$$

и

$$[(l_1 s_1) s_2] l_2 = [(j_1 s_2) l_2] = J.$$

Так же как и связь (2), они приводят к группировке по уровням  $j_1$  искровых спектров (см. последующий текст). В спектрах они, повидимому, не встречались.



образуется две группы, расстояние между которыми приблизительно равно расщеплению  ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$  в искровом спектре. Легко указать, какие  $J$ -уровни термов  ${}^3, {}^1P$  дугового спектра сходятся к терму  ${}^2P_{1/2}$  и какие — к терму  ${}^2P_{3/2}$ . Имеем  $d_1 = 1/2$ ,  ${}^3/2$  и  $j_2 = 1/2$  (так как  $l_2 = 0$ ). Векторным сложением  $j_1$  и  $j_2$  по формуле (2) получаем:

$$\left. \begin{aligned} \text{из } j_1 = \frac{1}{2} ({}^2P_{1/2}) \quad J = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = 1, 0, \\ \text{из } j_1 = \frac{3}{2} ({}^2P_{3/2}) \quad J = \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} = 2, 1. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Примем, что для первого члена нашей серии  $[np, ns']$  имеет место рэсселл-саундеровская связь, что осуществляется для большинства спектров. Тогда уровни  ${}^3P_{2,1,0}$  тесно примыкают друг к другу, а уровень  ${}^1P_1$  лежит на значительном удалении от этих уровней. В противоположность этому к границе серии, согласно формуле (3), эти уровни раздвигаются при неизменных у них значениях  $J$ ; уровень  ${}^3P_2$  приближается к иной границе, чем уровень  ${}^3P_0$ , а именно: первый — к  ${}^2P_{1/2}$ , а второй — к  ${}^2P_{3/2}$  (рис. 125). Из формулы (3) относительно уровня  ${}^2P_{1/2}$  нельзя сделать каких-либо заключений, потому что значение  $J=1$  встречается дважды и притом у различных границ.

Мы не будем здесь касаться вопроса об однозначности отнесения значений  $L$  и  $S$  к границам серии, т. е. вопроса о том, к какой границе серии сходятся рэсселл-саундеровские термы<sup>1)</sup>.

Формула (3) служит иллюстрацией к правилу, гласящему, что значения  $J$ , отвечающие заданной конфигурации  $n, l_i$ , должны быть одинаковы при всех типах связи в соответствии с адиабатической инвариантностью  $J$ . Именно, для  $(jj)$ -связи находим  $J=2, 1, 1, 0$ ; те же значения получаются и в случае связи Рэсселла—Саундерса. В последнем случае  $L$  (в нашем примере  $L=1$ ) складывается с  $S$  (в нашем примере  $S=0, 1$ ), откуда для  ${}^3P$ -термов получается  $J=2, 1, 0$  и для  ${}^1P$ -термов  $J=1$ .

Рассмотренный пример  $[np, n's]$  приблизительно осуществляется у одного элемента из четвертого вертикального ряда периодической системы. Например, у Si основная конфигурация (сверх неоновой оболочки) есть  $3s^2 3p^2$ . Если один из  $p$ -электронов поместить на  $4s$ -орбиту, то получится первый член нашей серии  $[np, n's]$ , обозначаемый здесь в виде  $[3p, n's]$ .

Как противоположный пример, рассмотрим серию  $[ns, n'p]$ , встречающуюся у щелочно-земельных элементов приблизительно около Ca. Как и в предыдущем примере при рэсселл-саундеровской связи (т. е. для первых членов серии), имеем термы  ${}^3P$  и  ${}^1P$ . Однако здесь переменным является  $p$ -электрон, так что серия сходится к состоянию  $ns$  иона (у Ca это будет состояние  $4s$ ); такому состоянию отвечает  ${}^3S$ -терм искрового спектра. Этот терм простой; мы не придём к каким-либо группировкам по нескольку

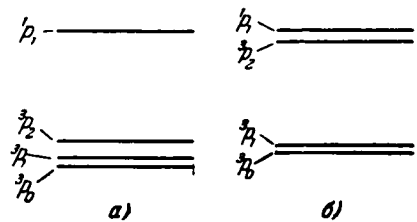


Рис. 125. Схематическое отнесение термов по электронной конфигурации  $npn's$  ( $n'$  — переменное число,  $n$  — фиксированное) в случаях рэсселл-саундеровской связи (а) и  $(jj)$ -связи (б). В последнем случае расстояние между двумя группами термов приблизительно одинаково с дублетным расщеплением  $np$  ( ${}^2P$ ) искрового спектра.

<sup>1)</sup> На этот вопрос можно дать ответ, исходя из волновой механики, а также при помощи векторной модели, полученной по методу Хуида [Zs. f. Phys. 52, 601 (1928)].

уровней, все четыре уровня термов  $^3P$  и  $^1P$  сходятся к одной и той же границе. Этому соответствует модель, в которой благодаря  $l_1 = 0$  отсутствует взаимодействие  $(l_1, s_1)$ . Очевидно, такой простой тип серии, у которого все термы одной конфигурации сходятся к общей границе, встречается всегда, если граница серий соответствует простому терму (в частности,  $S$ -терму) искрового спектра. Все «несдвинутые» термы щёлочно-земельных элементов и все термы щелочных элементов относятся к этому типу. Последние сходятся к  $^1S_0$ -терму щелочного иона с заполненной оболочкой, подобной оболочке благородных газов. «Сдвинутые» термы элементов Ca, Sr, Ba (конфигурация  $[nd, n'x]$  и т. д.) сходятся к двойному  $^3D$ -терму искрового спектра (см. гл. VII, § 7), который, следовательно, соответствует наиболее общему, обсуждённому в первую очередь, типу термов серии.

Рассмотренные в предыдущем параграфе спектры представляют большое число примеров термов с несколькими границами серии. Остановим свой выбор на серии  $3d^34sn's$  спектра железа. Все термы Fe такой конфигурации, строящиеся на терме  $^6D(3d^34s)$  иона  $Fe^+$ , сходятся к этому терму  $^6D$  иона  $Fe^+$ . К этой серии термов в качестве самого глубокого принадлежит основной терм  $^5D$  спектра железа и, кроме того, термы  $^7.5D$  из самого высокого слоя термов, показанных на рис. 119. К этой же пятикратной границе сходятся также термы конфигурации  $3d^64sn'p$ ; при построении их исходят из терма  $^6D$ . Таковыми являются термы  $^7.5F$ ,  $^7.5D$ ,  $^7.5P$ , показанные на рис. 119, в средних слоях термов, расположенных ближе к низу.

Таким образом, в сложных спектрах по теории получается большое число границ серий. В гл. VII, § 7 мы уже познакомились с двумя такими случаями, в которых также и эмпирически удаётся точно проследить за ходом серий. Один из этих случаев — это упомянутые выше «сдвинутые» термы щёлочно-земельных элементов, а другой — спектр неона. Наоборот, в «бессерийных» спектрах, например в спектре группы железа, до сих пор серии очень мало изучены<sup>1)</sup>. В большинстве случаев они состоят из двух, максимум из трёх членов, так что положения теории не могут быть на них строго проверены.

Исторически спектр неона был первым спектром, в котором было обнаружено наличие нескольких различных границ для серий<sup>2)</sup>. Основным термом серии, соответствующим замкнутой оболочке  $2p^6$ , является, согласно принципу Паули, (простой) терм с  $J=0$ ; в случае нормальной связи он обозначался бы как  $^1S_0$ . Однако для большинства термов спектра неона нормальная связь строго не осуществляется. Расщепления этих термов слишком велики, так что термы с различными  $L$  и  $S$  полностью перекрываются. Если один из  $p$ -электронов из оболочки  $2p^6$  поместить на более высокую орбиту, то все возникающие из-за этого серии будут сходить, очевидно, к термам конфигурацией  $2p^5$ , что соответствует дублетному  $P$ -терму. Последний терм двойной, т. е. термы дугового спектра неона имеют две границы серий, расстояние между которыми равно дублетному расщеплению этого же  $^2P$ -терма у  $Ne^+$ , или, как мы показали на стр. 352, равно разности  $L_{II}L_{III}$  в рентгеновском спектре неона, причём уровень  $^2P_{1/2}$  соответствует уровню  $L_{II}$ , а уровень  $^2P_{3/2}$  уровню  $L_{III}$ .

Рассмотрим теперь по отдельности более высокие термы спектра Ne. Конфигурация  $2p^5 3s$  допускает  $J=2, 1, 1, 0$  (см. наш первый пример,

<sup>1)</sup> В спектре железа серии впервые были выявлены в работе Gieseler, Grotrian, Zs. f. Phys. 25, 165 (1924). Относительно других элементов см. Russell, Astrophys. Journ. 66, 233 (1927).

<sup>2)</sup> Paschen, Ann. d. Phys. 60, 405 (1919).

приведённый в настоящем параграфе). При нормальной связи эти уровни отнесли бы к  ${}^3P$ ,  ${}^1P$ . Энергетически они являлись бы первой группой над основным уровнем  $2p^6$ ; сам же основной уровень, как у всех благородных газов, лежит необычайно глубоко, что лишь является спектроскопическим выражением высокой химической стабильности (инертности) благородных газов. Следовательно, комбинации с основным термом можно ожидать только в далёкой ультрафиолетовой области. В предпринятых Пашеном исследованиях в видимой области спектра получается, что самыми глубокими термами, повидимому, должны быть упомянутые выше уровни с конфигурацией  $2p^53s$ . В самом деле, Пашен обнаружил четыре глубоко лежащих терма, которые он назвал  $s$ -термами ( $s_2, s_3, s_4, s_5$ ). Они образуют начало серий четырёх термов, которые сходятся к двум различным границам, как то, согласно нашему рассмотрению, и должно быть. Установленные Пашеном комбинации с его четырьмя « $s$ -термами» можно объяснить при помощи введённого выше внутреннего квантового числа.

Следующую, более высокую группу термов неона нужно искать в конфигурации  $2p^53p$ ; эта конфигурация образует второй член серии по отношению к основному терму  $2p^6$  и допускает  $J=3, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 0, 0$ , т. е. 10 уровней. При нормальной связи они назывались бы  ${}^3D, {}^3P, {}^3S$ . Четыре из этих уровней, а именно  $J=2, 1, 1, 0$ , теоретически приводят к  ${}^2P_{3/2}$ , а остальные шесть — к  ${}^2P_{1/2}$ . Доказательство полностью аналогично рассуждениям, приводящим к выводу формулы (3). В качестве второй группы термов Пашен эмпирически нашёл в точности 10 термов (его « $p$ -термы» от  $p_1$  до  $p_{10}$ ), которые сопоставляются тем же самым значениям внутреннего квантового числа, что и указанные выше, и которые распадаются на две группы точно так же, как указано выше. Следующие термы связаны с конфигурацией  $2p^53d$ , однако здесь мы ограничимся уже приведёнными сведениями.

Остаётся ещё сделать только отдельные частные замечания относительно характера связи в рентгеновских спектрах. При не очень малом атомном номере  $Z$  элемента во внутренней части атома превалирует влияние большого заряда ядра над взаимодействием электронов. Поэтому в первом приближении электроны можно рассматривать как независимые друг от друга, т. е. получается ( $jj$ )-связь. Векторы  $l_i, s_i$  для каждого электрона образуют результирующий вектор  $j_i$ . Следовательно, внутренние электроны, внутри одной оболочки с заданными  $n$  и  $l$ , можно систематизировать по  $j$ , так как  $j$  теперь имеет настоящий физический смысл в рассматриваемой модели. Наоборот, при рэсселл-саундеровской связи отдельные электроны можно систематизировать только по  $n$  и  $l$ , так как в случае этой связи  $l_i$  и  $s_i$  не складываются в  $j_i$ .

В оболочке  $n, l$  имеет место  $j=l+1/2$  или  $j=l-1/2$ . Одна часть электронов имеет  $j=l+1/2$ , а другая  $j=l-1/2$ . Сколько имеется тех и других — определяется из принципа Паули. Для полного определения отдельного электрона вводятся четыре квантовых числа; в нашем случае физический смысл имеют числа  $n, l, j$ . Чтобы снять остающееся ещё вырождение в ориентации, представим себе, что накладывается магнитное поле, которое, однако, не должно быть настолько сильным, чтобы нарушилось взаимодействие ( $ls$ ) в каждом отдельном электроны, а то число  $j$  потеряло бы свой физический смысл. Проекцию вектора  $j$  на направление поля обозначим через  $m_j$ . Тогда требуемыми четырьмя квантовыми числами будут  $n, l, j, m_j$ . Для любых заданных  $n, l, j$  возможность квантования ориентации даёт ещё  $2j+1$  значений квантового числа  $m_j$ , т. е. по принципу Паули допускает наличие  $2j+1$  электронов. Отсюда следует, что при  $j=l-1/2$

получается  $2l$  электронов, а при  $l=l+1/2$  их будет  $2l+2$ . Оболочка  $n, l$  допускает подразделение на две внутренние подгруппы с квантовыми числами  $j=l\pm 1/2$  и с числами заполнения  $2l+2$  и соответственно  $2l$ . Это подразделение впервые было подмечено Стонером<sup>1)</sup> и Майн-Смитом<sup>2)</sup> при рассмотрении рентгеновских спектров. Полное число заполнения оболочки  $n, l$  получается, конечно, равным  $(2l+2)+2l=4l+2=2(2l+1)$ , как это мы уже установили на основе другого подсчёта квантовых состояний на стр. 140.

При этом электроны с  $j=l-1/2$  связаны крепче, чем электроны с  $j=l+1/2$ . В этом можно сразу убедиться из расположения уровней у щелочных элементов, где всегда терм с  $j=l-1/2$  расположен глубже, чем терм с  $j=l+1/2$ . Во всех случаях ( $jj$ )-связи обращаются к рассмотрению щелочных элементов, что связано просто с тем, что благодаря исчезающе малому взаимодействию электронов каждый рассматриваемый электрон ведёт себя подобно электрону щелочного элемента. *Поэтому с точки зрения трактовки одноэлектронной задачи положение уровней энергии будет нормальным*, подобным положению у атома щелочных элементов. Это не противоречит нашему убеждению, что рентгеновские термы, рассмотренные с точки зрения атома как целого, являются *обращёнными*. Действительно, чтобы возбудить наблюдаемый рентгеновский спектр, в одной из стонеровских подгрупп должно быть создано вакантное место (дырка). Для образования дырки с  $j=l-1/2$  требуется больше энергии, чем для образования дырки с  $j=l+1/2$ . Полная энергия атома в первом случае окажется большей, чем во втором, так что расположение уровней энергии всего атома будет обратным расположению уровней у отдельного электрона.

Для лёгких элементов, таких, как Li, и для рентгеновских уровней, возникающих во внешних оболочках атома, ( $jj$ )-связь уже не осуществляется из-за недостаточно большой величины заряда ядра и соответственно из-за повышенного экранирования.

## § 6. АНОМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА МУЛЬТИПЛЕТОВ

Нормальный эффект Зеемана (см. гл. VI, § 4) встречается только у синглетных линий. У кратных линий, даже у водорода (см. гл. VI, § 5), имеет место аномальный эффект Зеемана. Уже в открытии явления (1896 г.) наличие аномального расщепления сыграло некоторую роль. То, что Зееман впервые наблюдал, было расширение наблюдаемой в спектроскопе структуры  $D$ -линий, связанное с характеристической поляризацией света у расширенных краёв. Как видно из рис. 87 и 88,  $D_1$ -линия даёт квартет, а  $D_2$ -линия — секстет частично параллельно, частично перпендикулярно поляризованных линий. При этом здесь аналогично нормальному триплету компоненты с перпендикулярной поляризацией располагаются по краям расширенной области, образуя как бы кайму, а компоненты с параллельной поляризацией расположены в основном в середине. Именно это обстоятельство дало возможность Зееману, вообще, определить поляризацию «каймы» в такой сложной картине линий. В то время как первоначально при количественных исследованиях казались обескураживающими отклонения от теории нормального эффекта, теперь эти отклонения возведены в закон и вызывают наибольший интерес.

<sup>1)</sup> Stoner, Phil. Mag. 48, 719 (1924).

<sup>2)</sup> Main-Smith, Chemistry and Atomic Structure, New York, 1924.

Исторически область аномального эффекта была определена двумя правилами: правилом Престона и правилом Рунге.

Правило Престона (см. также стр. 294) утверждает, что родственные линии, составленные из однородных термов, дают одинаковый эффект Зеемана. При этом под одинаковыми термами понимаются термы, имеющие одинаковую мультиплетность и одинаковые значения квантовых чисел  $L$  и  $J$ . Наоборот, характер эффекта Зеемана не зависит от главного квантового числа  $n$  и от химической природы элемента.

С другой стороны, правило Рунге утверждает, что величина расщепления линий, измеренная в волновых числах (но не в длинах волн), пропорциональна лоренцовскому расщеплению, причём множитель пропорциональности есть рациональная дробь:

$$\Delta\nu = \frac{q}{r} \Delta\nu_{\text{норм}}, \tag{1}$$

где  $r$  можно назвать *знаменателем Рунге*.

С точки зрения этих правил рассмотрим заново картину расщепления  $D$ -линий (рис. 87 и 88), анализируя её подобно тому, как это почти одновременно (в 1898 г.) сделали Зееман и Корню. Расстояния расщеплённых компонент от первоначальной линии составляют одну треть от величины нормального лоренцовского расщепления (см. табл. 33 и 34). «*Знаменатель Рунге*» равен 3. Если не учитывать возмущения (см. § 7), то распределение интенсивности, а также расположение самих линий симметрично относительно середины.

Такой тип расщепления встречается не только у  $D$ -линий, но, как то требует правило Престона, и у всех комбинаций ( $SP$ ) и ( $PS$ ) в главной серии и во второй побочной серии щелочных элементов и благородных металлов. Однако такой тип расщепления также характерен для дублетных термов такой структуры  $Al, Ga, In, Tl$ , а также для искровых спектров щёлочно-земельных элементов и  $Zn, Cd, Hg$  и т. д.

На рис. 126 представлена картина расщепления во второй побочной серии триплетной системы, как она впервые была установлена для  $Hg$  Рунге и Пашеном<sup>1)</sup>. Выписанные справа длины волн относятся к  $Hg$ , самая верхняя из них есть «зелёная линия ртути». Расстояния всех расщеплённых компонент кратны *половине* нормального расщепления  $\Delta\nu$ ; *знаменатель Рунге* здесь равен двум.

Такая же картина расщепления встречается не только у описанных на рис. 126 триплетных линий  $Hg$ , но и у всех одинаково построенных комбинаций элементов  $Hg, Cd, Zn$ , а также у щёлочно-земельных элементов, далее, у искровых спектров элементов третьей группы и т. д. Наличие большей группы спектров, не подчиняющихся правилу Престона, объясняется эффектом Пашена — Бака (см. § 7).

Наиболее общим в теории спектров является *комбинационный принцип*. Этот принцип без всякого сомнения законен также и в случае аномального

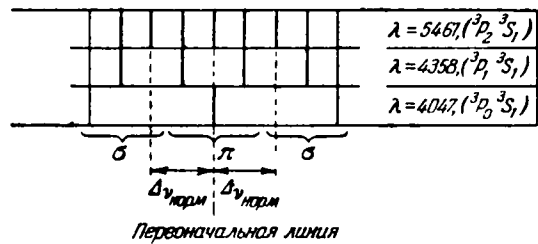


Рис. 126. Аномальный эффект Зеемана у комбинации  ${}^3P^3S$  ( $Hg$ ).

1) Runge, Paschen, Berliner Akademie, Februar 1902.

эффекта Зеемана<sup>1)</sup>. Магнитное поле оказывает влияние на величины энергии начального и конечного состояний по отдельности. Поэтому эффект Зеемана, проявляющийся у линии, складывается из эффектов Зеемана для начального и конечного термов:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_1 - \Delta\nu_2. \quad (2)$$

Соответственно этому в последующем мы будем заниматься не *эффектом Зеемана для линии*, а более простым *эффектом Зеемана для терма*.

Когда мы в гл. VI, § 5 развивали свои рассуждения и выводили формулы, мы, забегая вперед, придерживались следующей точки зрения. Величина расщепления отдельного терма зависит от соответствующего ему значения квантового числа  $J$ , т. е. от соответствующего ему полного момента количества движения. В магнитном поле вектор  $\mathbf{J}$  ориентируется так, что его проекция  $M$  может принимать следующие  $2J + 1$  значений:

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J+2, -J+1, -J. \quad (3)$$

Значения  $M = \pm J$  соответствуют параллельной или антипараллельной ориентации вектора  $\mathbf{J}$  относительно направления магнитных силовых линий. Можно себе представить, что при наклонном положении вектора  $\mathbf{J}$  последний будет испытывать прецессию вокруг направления поля, подобную показанной на рис. 29 и 30.

Определяемому при помощи  $\mathbf{J}$  механическому моменту  $\mathbf{M}_{\text{мех}}$  соответствует магнитный момент  $\mathbf{M}_{\text{магн}}$ . В случае связи Рэсселла — Саундерса последний момент составляется из результирующего орбитального момента  $\mathbf{L}$  и результирующего спинового момента  $\mathbf{S}$ . В случае  $S = 0$  (синглетная система) величина  $M_{\text{магн}}$  задаётся классическим соотношением (2) § 5 гл. VI. В этом случае эффект Зеемана нормальный. Аномальность эффекта Зеемана обусловлена спиновой добавкой и его магнитной аномалией, выражаемой формулой (3) § 5 гл. VI.

Благодаря прецессии магнитного момента вокруг  $\mathbf{J}$  (см. рис. 86) у магнитного момента существенна только его составляющая в направлении поля. Она даётся формулой (4) § 5 гл. VI (с заменой  $l, s, j$  на  $L, S, J$ ). Поэтому теперь также справедливо вытекающее из этой формулы заключение, приведённое на стр. 293—294. Оно приводит к множителю Ланде

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

и к выражению расщепления терма, вычисленному в долях нормального лоренцовского расщепления:

$$\Delta W = h \Delta\nu = Mg. \quad (5)$$

В целях исторического уточнения следует заметить, что к формуле (4) Ланде привела смелая индукция, подкрепляемая искусными измерениями Бака явления Зеемана. Измерение и теоретическое истолкование были произведены в два этапа: сначала для обычных дублетных и триплетных систем<sup>2)</sup>, а затем для того класса мультиплетов<sup>3)</sup>, которые в настоящее время называются

<sup>1)</sup> L o h u i z e n, Amsterd. Akademie, Mai 1919; S o m m e r f e l d, Naturwiss., Januar 1920; Ann d. Phys. 63, 121 (1920). Обсуждаемое в последней работе правило магнитооптического разложения даёт как арифметическое следствие комбинационного принципа, что рунгевский знаменатель комбинации термов может быть разложен на произведение рунгевских знаменателей обоих обсуждаемых термов. Однако, поскольку это правило вскоре было перекрыто обстоятельными работами Ланде, мы его здесь не используем и не обсуждаем.

<sup>2)</sup> L a n d é, Zs. f. Phys. 5, 231 (1921).

<sup>3)</sup> B a c k, Zs. f. Phys. 15, 206 (1923); L a n d é Zs. f. Phys. 15, 189 (1923).

мультиплетами с чисто рэсселл-саундеровской связью. При помощи формул (4) и (5) можно полностью установить картину расщеплений термов таких мультиплетов. Получается  $2J+1$  равноотстоящих друг от друга магнитных уровней терма, расположенных симметрично по обе стороны от нуля; сам же этот нулевой уровень включается в общее число у всех нечётных термов и, наоборот, исключается у всех чётных термов.

В табл. 45 приведены полные численные данные для значений коэффициента  $g$ . Отметим несколько особенно характерных деталей этой таблицы.

А. Для  $S$ -состояния любой системы термов имеет место  $g=2$ . Это понятно. Для любого  $S$ -терма  $L=0$ , так что  $J=S$ . Но тогда магнитный момент и одновременно его компонента по направлению  $J$  равны магнитному спиновому моменту, а последний равен  $2S$  [см. формулу (4) § 5 гл. VI], если измерять в магнетонах Бора. Таким образом, значение  $g=2$  означает не что иное, как магнитную аномалию спина.

Б. Для каждого терма с  $J=J_{\text{макс}}=L+S$  (справа по диагоналям вниз выписаны краткие значения в каждой графе табл. 45) имеет место

$$Jg = 2S + L. \quad (6)$$

Для доказательства удобнее формулу (4) представить в другой (но идентичной) форме:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J(J+1)}. \quad (7)$$

Подставляя здесь  $J=S+L$ , сокращаем множитель  $J+1$  в знаменателе с множителем  $S+L+1$  в числителе; тогда получаем:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S-L}{S+L} = \frac{2S+L}{S+L},$$

что согласуется с формулой (6)<sup>1)</sup>.

В. Для  $L \gg S$  (нижние ряды, в особенности в первых графах табл. 45) множитель  $g$  близок к единице. Действительно, при  $L \gg S$  имеет место  $J \approx L$ . Вследствие этого в выражении (7) второй член в правой части приближается к значению  $-1/2$ . Тогда получается асимптотическое нормальное расщепление терма, что соответствует ожидаемому.

Г. Внутри каждого горизонтального ряда в табл. 45 выполняется замечательное правило сумм: среднее значение  $\bar{g}$ , т. е. сумма всех значений  $g$ , делённая на число уровней, равно 1 или 2 в зависимости от того, рассматривается ли постоянное число уровней  $r$  или же только неполное их число  $< r$ . Для доказательства полагаем, как то требует наше правило, постоянными  $L$  и  $S$ , суммируем по всем  $J$  от  $J_{\text{мин}} = |S-L|$  до  $J_{\text{макс}} = S+L$  и делим на  $J_{\text{макс}} - J_{\text{мин}} + 1$ , т. е. на число термов между  $J_{\text{мин}}$  и  $J_{\text{макс}}$ . Тогда из формулы (7) получаем:

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J_{\text{макс}} - J_{\text{мин}} + 1} \sum_{J_{\text{мин}}}^{J_{\text{макс}}} \frac{1}{J(J+1)}. \quad (8)$$

<sup>1)</sup> Заманчиво формулу (6) истолковать элементарным способом: при «параллельной ориентации» векторов  $L$ ,  $S$  и  $J$  с  $H$  магнитный момент в направлении  $H$  равнялся бы, с одной стороны,  $2S+L$ , а с другой стороны,  $Jg$ . Однако на стр. 293 мы отметили квантовомеханическое различие между абсолютным значением квантового вектора и его квантовым числом. Что такой элементарный способ истолкования не верен, становится ясным при переходе к «антипараллельной ориентации»  $J = |L-S|$ , где, очевидно, не получается  $Jg = |2S-L|$ .

Таблица 45

|       |     | $J=0$         | 1 | 2             | 3               | 4               | 5               | 6               | 7               | $\frac{1}{2}$  | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{11}{2}$ | $\frac{13}{2}$ | $\frac{15}{2}$ | $=J$ |  |         |               |                |                 |                  |                  |                 |                   |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
|-------|-----|---------------|---|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|------|--|---------|---------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---|-----|-----|---|
| $L=0$ | $S$ | $\frac{0}{0}$ |   |               |                 |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  | Синглет | 2             |                | Дублет          | $S$              | $0=L$            |                 |                   |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
|       | 1   | $P$           |   | 1             |                 |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  | $S=0$   | $\frac{2}{3}$ | $\frac{4}{3}$  |                 | $S=\frac{1}{2}$  | $P$              | 1               |                   |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
|       | 2   | $D$           |   |               | 1               |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         | $\frac{4}{5}$ | $\frac{6}{5}$  |                 |                  | $D$              | 2               |                   |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
|       | 3   | $F$           |   |               |                 | 1               |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | $\frac{6}{7}$  | $\frac{8}{7}$   |                  |                  | $F$             | 3                 |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
|       | 4   | $G$           |   |               |                 |                 | 1               |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                | $\frac{8}{9}$   | $\frac{10}{9}$   |                  |                 | $G$               | 4                |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 0     | $S$ |               |   | 2             |                 |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         | 2             |                |                 | Квартет          | $S$              | 0               |                   |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 1     | $P$ | $\frac{0}{0}$ |   | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$   |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         | $S=1$         | $\frac{8}{3}$  | $\frac{26}{15}$ | $\frac{8}{5}$    |                  | $S=\frac{3}{2}$ | $P$               | 1                |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 2     | $D$ |               |   | $\frac{1}{2}$ | $\frac{7}{6}$   | $\frac{4}{3}$   |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         | 0             | $\frac{6}{5}$  | $\frac{48}{35}$ | $\frac{10}{7}$   |                  |                 | $D$               | 2                |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 3     | $F$ |               |   |               | $\frac{3}{2}$   | $\frac{13}{12}$ | $\frac{5}{4}$   |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | $\frac{2}{5}$  | $\frac{36}{35}$ | $\frac{78}{63}$  | $\frac{4}{3}$    |                 |                   | $F$              | 3                 |                   |                 |   |     |     |   |
| 4     | $G$ |               |   |               |                 | $\frac{3}{4}$   | $\frac{21}{20}$ | $\frac{6}{5}$   |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                | $\frac{4}{7}$   | $\frac{62}{63}$  | $\frac{116}{99}$ | $\frac{14}{11}$ |                   |                  | $G$               | 4                 |                 |   |     |     |   |
| 0     | $S$ |               |   |               |                 | 2               |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | 2              |                 |                  | Секстет          | $S$             | 0                 |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 1     | $P$ |               |   | $\frac{5}{2}$ | $\frac{11}{6}$  | $\frac{5}{3}$   |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | $S=2$          | $\frac{12}{5}$  | $\frac{66}{35}$  | $\frac{12}{7}$   |                 | $S=\frac{5}{2}$   | $P$              | 1                 |                   |                 |   |     |     |   |
| 2     | $D$ | $\frac{0}{0}$ |   | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | $\frac{10}{3}$ | $\frac{28}{15}$ | $\frac{58}{35}$  | $\frac{100}{63}$ | $\frac{14}{9}$  |                   |                  | $D$               | 2                 |                 |   |     |     |   |
| 3     | $F$ |               |   | 0             | 1               | $\frac{5}{4}$   | $\frac{27}{20}$ | $\frac{7}{5}$   |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                | $\frac{2}{3}$   | $\frac{16}{15}$  | $\frac{46}{35}$  | $\frac{88}{63}$ | $\frac{142}{99}$  | $\frac{16}{11}$  |                   |                   | $F$             | 3 |     |     |   |
| 4     | $G$ |               |   |               | $\frac{1}{3}$   | $\frac{11}{12}$ | $\frac{23}{20}$ | $\frac{19}{15}$ | $\frac{4}{3}$   |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                | 0               | $\frac{6}{7}$    | $\frac{8}{7}$    | $\frac{14}{11}$ | $\frac{192}{143}$ | $\frac{18}{13}$  |                   |                   | $G$             | 4 |     |     |   |
| 0     | $S$ |               |   |               |                 |                 |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | 2              |                 |                  | Октет            | $S$             | 0                 |                  |                   |                   |                 |   |     |     |   |
| 1     | $P$ |               |   | $\frac{7}{3}$ | $\frac{23}{12}$ | $\frac{7}{4}$   |                 |                 |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               | $S=3$          | $\frac{16}{7}$  | $\frac{122}{63}$ | $\frac{16}{9}$   |                 | $S=\frac{7}{2}$   | $P$              | 1                 |                   |                 |   |     |     |   |
| 2     | $D$ |               |   | 3             | 2               | $\frac{7}{4}$   | $\frac{33}{20}$ | $\frac{8}{5}$   |                 |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                | $\frac{14}{5}$  | $\frac{72}{35}$  | $\frac{38}{21}$  | $\frac{56}{33}$ | $\frac{18}{11}$   |                  |                   | $D$               | 2               |   |     |     |   |
| 3     | $F$ | $\frac{0}{0}$ |   | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{3}{2}$   |                |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                |                 | 4                | 2                | $\frac{12}{7}$  | $\frac{34}{21}$   | $\frac{52}{33}$  | $\frac{222}{143}$ | $\frac{20}{13}$   |                 |   | $F$ | 3   |   |
| 4     | $G$ |               |   | $\frac{1}{2}$ | $\frac{5}{6}$   | $\frac{7}{6}$   | $\frac{13}{10}$ | $\frac{41}{30}$ | $\frac{59}{42}$ | $\frac{10}{7}$ |               |               |               |               |                |                |                |      |  |         |               |                |                 | $\frac{4}{3}$    | $\frac{14}{15}$  | $\frac{44}{35}$ | $\frac{86}{63}$   | $\frac{140}{99}$ | $\frac{206}{143}$ | $\frac{284}{195}$ | $\frac{22}{15}$ |   |     | $G$ | 4 |



Здесь расчёт суммы можно произвести по общим правилам. Эта сумма является аналогом интеграла

$$\int_a^b \frac{dx}{x^2} = \frac{1}{x} \Big|_b^a = \frac{1}{a} - \frac{1}{b}$$

в «вычислении суммы» (замена бесконечно малых дифференциалов  $dx$  конечной разностью 1). Именно, имеем:

$$\sum \frac{1}{J(J+1)} = \sum \frac{1}{J} - \sum \frac{1}{J+1} = \frac{1}{J_{\text{мин}}} - \frac{1}{J_{\text{макс}} + 1}; \quad (9)$$

в выписанном здесь посередине выражении в обеих суммах все слагаемые взаимно сокращаются, и остаётся только нижняя граничная величина в первой сумме и верхняя — во второй. В противоположность полученному величина  $1/J^2$  не была бы «полным дифференциалом» и не позволяла бы вычислить сумму по общим правилам. Это показывает, что замена в волновой механике величины  $J^2$  на  $J(J+1)$ , т. е. переход от  $f$  к  $g$  (см. стр. 294), соответствует в определённом смысле переходу от дифференциального исчисления к исчислениям в конечных разностях.

Подставим выражение (9) в формулу (8); тогда выпадает множитель со знаком суммы и в результате получим:

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}. \quad (10)$$

Здесь следует брать верхний знак, если  $J_{\text{мин}} = L - S$ , т. е. для «постоянного» числа уровней, и нижний знак, если  $J_{\text{мин}} = S - L$ , т. е. для «неполного» числа уровней. Тем самым наше правило сумм доказано; в этом правиле можно убедиться прямо из численных значений, приведённых в табл. 45.

Д. При нечётных термах в табл. 45 выделяются горизонтальные ряды с  $L = S$ , т. е. те случаи, когда в первый раз достигается постоянное в дальнейшем число уровней. Как непосредственно следует из формулы (7), в этих рядах  $g = 3/2$ . Лишь в тех случаях, когда в знаменателе, кроме  $L - S$ , также и  $J$  обращается в нуль, дробь в формуле (7) становится неопределённой. В таких случаях, следуя Ланде, значения  $g$  мы обозначим символом  $\frac{0}{0}$  (см. первый вертикальный ряд в табл. 45).

Впрочем, в таких случаях было бы лучше обсуждать не величину  $g$ , а момент  $Mg$ , имеющий исчерпывающий физический смысл. Этот момент, поскольку  $J = M = 0$ , имеет вполне определённое значение, равное нулю. Следовательно, соответствующий терм *не подвержен расщеплению в магнитном поле*. Также и среди чётных систем в табл. 45 встречаются термы, не подверженные расщеплению в магнитном поле, например терм  ${}^4D$  с  $J = 1/2$ .

Перейдём теперь от рассмотрения термов к рассмотрению линий. При этом напомним о правиле отбора для магнитного квантового числа (стр. 294). Оно является одновременно правилом для поляризации. Для перехода  $1 \rightarrow 2$  в наших теперешних обозначениях ( $M$  вместо  $m$ ) имеем:

$$M_1 - M_2 = \begin{cases} \pm 1 & (\sigma\text{-компоненты}) \\ 0 & (\pi\text{-компоненты}) \end{cases}. \quad (11)$$

Все переходы с изменением квантового числа более чем на единицу запрещены. Поляризационные соотношения были установлены, исходя из эффекта Керра. Как было пояснено на стр. 284, при продольном наблюдении  $\sigma$ -компоненты кажутся поляризованными по кругу, а  $\pi$ -компоненты исчезают.

К этим весьма общим правилам отбора добавляется ещё один запрет в случаях, когда линии возникают при переходах  $J \rightarrow J$ , а именно запрещён переход  $0 \rightarrow 0$ , т. е.

$$M_1 = M_2 = 0. \tag{11a}$$

Наглядный пример такого случая даёт рис. 126. Здесь существуют средние  $\pi$ -компоненты, которые отвечают переходам  $M_1 = 0, M_2 = 0$  при  $(P_2S)$  и  $(P_0S)$ ; однако эти компоненты отсутствуют для  $(P_1S')$ . В самом деле, такая линия означает переход  $J \rightarrow J$ , поскольку как для терма  $P_1$ , так и для терма  $S$ , значение  $J$  равно единице. К обоснованию этого дополнительного запрета, а также общих правил отбора для квантового числа  $M$  мы вернёмся в дополнении 7, п. е).

Для дальнейшей проверки картины расщепления, представленной на рис. 126, обратимся к обсуждению  $D$ -линий. В табл. 46, 47 и 48 выписаны численные характеристики, соответствующие комбинациям термов  ${}^3P_2 {}^3S_1$ ,

Таблица 46

$({}^3P_2 {}^3S_1)$

|                |      | $M$                            | -2             | -1 | 0             | 1 | 2 |
|----------------|------|--------------------------------|----------------|----|---------------|---|---|
| $L = 1, J = 2$ | $Mg$ | -3                             | $-\frac{3}{2}$ | 0  | $\frac{3}{2}$ | 3 |   |
|                | $Mg$ |                                |                | -2 | 0             | 2 |   |
|                |      | $\pm \frac{(0) 1, 2, 3, 4}{2}$ |                |    |               |   |   |

Таблица 47

$({}^3P_1 {}^3S_1)$

|                |      | $M$                      | -1 | 0             | 1 |
|----------------|------|--------------------------|----|---------------|---|
| $L = 1, J = 1$ | $Mg$ | $-\frac{3}{2}$           | 0  | $\frac{3}{2}$ |   |
|                | $Mg$ |                          | -2 | 0             | 2 |
|                |      | $\pm \frac{(1) 3, 4}{2}$ |    |               |   |

${}^3P_1 {}^3S_1, {}^3P_0 {}^3S_1$ , причём использованы значения  $g$  для триплетных систем из табл. 45. В скобках указаны  $\pi$ -компоненты, причём эти значения получаются как разности стоящих друг под другом чисел; без скобок указаны  $\sigma$ -компоненты, причём они получаются как разности стоящих по диаго-

Таблица 48

$({}^3P_0 {}^3S_1)$

|                |      | $M$                   | -1 | 0 | 1 |
|----------------|------|-----------------------|----|---|---|
| $L = 1, J = 0$ | $Mg$ |                       |    | 0 |   |
|                | $Mg$ |                       | -2 | 0 | 2 |
|                |      | $\pm \frac{(0) 4}{2}$ |    |   |   |

налям (вправо или влево) соседних чисел. Результат представлен с общим знаменателем Рунге», который здесь равен 2.

Из нашего замечания Д тотчас же становится понятным частое появление расщепления, равного  $\frac{3}{2}$  нормального. Рассмотрим, например, комбинации  $(PP')$  в триплетной системе, которую мы обсуждали на стр. 369, и выберем в ней компоненту  $(P_2P_1)$ . Схема расщепления для этой компоненты очевидна и представлена в табл. 49.

Совершенно аналогично ведут себя и другие компоненты комбинации  $(PP')$ , так же как все компоненты комбинаций  $(DD')$  в квинтетной системе,  $(FF')$  в септетной системе и т. д.

Рассмотрим теперь рис. 127, на котором представлен основной триплет  $(SP)$  в октетной системе  $M_1$ . Этот рисунок воспроизводит в четырнадцатикратном увеличении снимок Бака (во втором порядке), любезно представленный автором в наше распоряжение. Вследствие особенностей оптической

установки  $\pi$ -компоненты на снимке сдвинуты вниз по сравнению с  $\sigma$ -компонентами. Это обусловлено тем, что соответствующая линия фотографировалась дважды — один раз при анализаторе в  $\pi$ -положении, другой — в  $\sigma$ -положении, а сама пластинка поочередно наполовину прикрывалась диафрагмой. Рис. 127, а представляет линию  $\lambda = 4823$  ( ${}^8S_7, {}^8P_3$ ). Коэффициенты расщепления равны 2 и  $10/9$ . Таблица, аналогичная приведённым, даёт

$$\pm \frac{(1) (3) (5) (7) 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23}{9}$$

Соответственно этому на рис. 127, а видно восемь  $\pi$ -компонент и по восемь  $\sigma$ -компонент по обе стороны от  $\pi$ -компонент; одновременно из рис. 127, а видно, что интенсивность как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -компонент понижается от середины к краям; наибольшая интенсивность приходится на  $\sigma$ -компоненту с нормальным расщеплением  $9/9$ , три крайние  $\sigma$ -компоненты благодаря своей ничтожной интенсивности почти незаметны.

Таблица 49

|           |    |                |   |               |   |                    |
|-----------|----|----------------|---|---------------|---|--------------------|
| $M =$     | -2 | -1             | 0 | 1             | 2 |                    |
| ${}^8P_2$ | -3 | $-\frac{3}{2}$ | 0 | $\frac{3}{2}$ | 3 | $(0), \frac{3}{2}$ |
| ${}^8P_1$ |    | $-\frac{3}{2}$ | 0 | $\frac{3}{2}$ |   |                    |

На рис. 127, б,  $\lambda = 4783$ , показана комбинация ( ${}^8S_{7/2}, {}^8P_{7/2}$ ). Множитель расщепления  $P$ -терма равен  $122/63$  (см. табл. 45). Отсюда получается теоретически предсказываемый тип расщепления

$$\pm \frac{(2) (6) (10) (14) 112, 116, 120, 124, 128, 132, 136}{63}$$

На снимке семь  $\sigma$ -компонент не разрешены;  $\pi$ -компоненты показывают, что для всех целочисленных термов характерно отсутствие нулевого терма

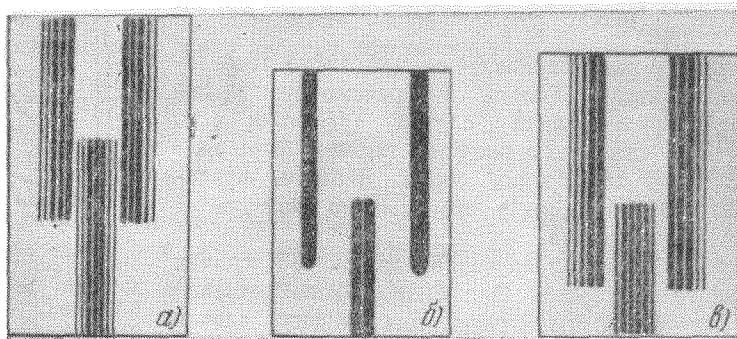


Рис. 127. Аномальный эффект Зеемана у комбинации  ${}^8S^8P$  (Мп) согласно Баку. Сверху видны  $\sigma$ -компоненты, снизу  $\pi$ -компоненты. а — линия  ${}^8S_{7/2}, {}^8P_{3/2}$ ; б — линия  ${}^8S_{7/2}, {}^8P_{7/2}$ ; в — линия  ${}^8S_{7/2}, {}^8P_{1/2}$ .

(поэтому середина пластинки светлая); рис. 127, в,  $\lambda = 4754$ , показывает комбинацию ( ${}^8S_7, {}^8P_{3/2}$ ). Согласно таблице для этого  $P$ -терма имеем  $g = 16/7$ . Тип расщепления следующий:

$$\pm \frac{(1) (3) (5) 9, 11, 13, 15, 17, 19}{7}$$

В соответствии с малостью знаменателя Рунге здесь разрешение линий полное. Имеющийся при нормальном расщеплении просвет между  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонентами здесь исчезает. Лежащие с обеих сторон шесть  $\sigma$ -компонент плохо различимы из-за очень слабой интенсивности.

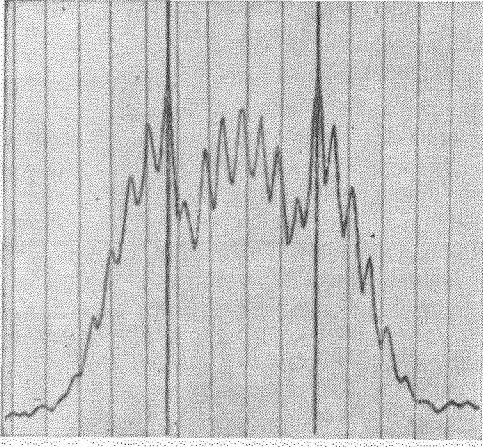


Рис. 128. Фотометрическая кривая аномального эффекта Зеемана у комбинации  ${}^7S_3 {}^7P_4$  (Cr) согласно Зееману. В середине расположена линия при отсутствии поля. Вертикальные прямые указывают нормальное расщепление при отсутствии поля.

в тридцатикратном увеличении<sup>1)</sup> по сравнению с оригиналом (негативом) и прекрасно разрешены; только крайние  $\sigma$ -компоненты  $\pm 10/4$  излишне сглажены. Нормальное расщепление в обе стороны показано вертикальными прямыми. Между ними расположены  $\pi$ -компоненты, а снаружи, правее и левее их —  $\pi$ -компоненты. Самая сильная средняя  $\pi$ -компонента лежит на месте первоначальной линии.

До сих пор рассматривался случай чисто рэсселлсаундеровской связи. Теперь же рассмотрим прямо противоположный крайний случай ( $jj$ )-связи (см. стр. 410). Тем самым мы получим также объяснение эффекта Зеемана для границ серий. Впрочем, характер эффекта Зеемана сразу же заметно изменяется с изменением типа связи.

Случай ( $jj$ )-связи представлен на рис. 86, причём для отдельного электрона. Однако, как было показано в начале настоящего параграфа, для общего случая нельзя использовать этот рисунок просто заменой векторов  $l, s$  на результирующие векторы  $L, S$  для всей электронной конфигурации. Последние здесь, вообще, теряют свой физический смысл. Поэтому взамен рис. 86 следует обратиться к рис. 129.

На рис. 129 рассмотрен случай двух электронов с квантовыми числами  $l_1, s_1$  и  $l_2, s_2$ , которые складываясь дают  $j_1$  и  $j_2$ . Благодаря сильной связи между собой векторов  $l_i, s_i$  эти векторы быстро прецессируют вокруг соот-

В качестве последнего особенно яркого примера приведём картину расщепления, которая в своё время была получена самим Зееманом и специально предназначалась для воспроизведения в этой книге. Речь идёт о сильнейшей линии  $\lambda = 4254$  основного триплета ( ${}^7S {}^7P$ ) Cr, т. е. о комбинации ( ${}^7S_3 {}^7P_4$ ). Картина расщепления содержит семь  $\pi$ -компонент:

$$\left(0, \pm \frac{1}{4}, \pm \frac{2}{4}, \pm \frac{3}{4}\right) \Delta\nu_{\text{норм}},$$

и по семь  $\sigma$ -компонент:

$$\pm \left(\frac{4}{4}, \frac{5}{4}, \frac{6}{4}, \frac{7}{4}, \frac{8}{4}, \frac{9}{4}, \frac{10}{4}\right) \Delta\nu_{\text{норм}},$$

по обе стороны от  $\pi$ -компонент. Все эти компоненты представлены на фотометрической кривой (рис. 128

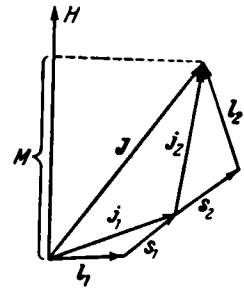


Рис. 129. Векторная модель аномального эффекта Зеемана в случае двух электронов и ( $jj$ )-связи.

<sup>1)</sup> Относительно техники фотометрирования см. Zee man, Amsterd. Akad., Dezember 1924.

ветствующих  $j_i$ , так что при рассмотрении эффекта в магнитном поле у этих жёстко связанных векторов  $l_i$ ,  $s_i$  существенны только составляющие по направлению соответствующих векторов  $j_i$ . Согласно формулам (4), (5) и (9) § 5 гл. VI составляющая магнитного момента по направлению  $J$  для первого и второго электронов вычисляется в магнетонах Бора по формуле

$$M_{i \parallel} = |l_i| \cos(l_i, j_i) + 2|s_i| \cos(s_i, j_i) = |j_i| g(j_i), \quad (12)$$

причём здесь  $g(j_i)$  означает множитель Ланде для расщепления в случае одноэлектронной системы (дублетная система  $s_i = 1/2$ ), а  $|l_i|$ ,  $|s_i|$ ,  $|j_i|$  — волново-механические величины соответствующих векторов, т. е. (см. стр. 293), например,

$$|j_i| = \sqrt{j_i(j_i + 1)}.$$

Однако сами  $j_1$  и  $j_2$  связываются в результирующий вектор  $J$ . Благодаря прецессиям  $j_1$  и  $j_2$  вокруг  $J$  магнитный момент всего атома снова обязан только компонентам, параллельным вектору  $J$ . Это даёт

$$M = \sum M_{i \parallel} \cos(j_i, J) = |J| \cdot g, \quad (13)$$

причём  $g$  определяется последним членом этого уравнения и означает коэффициент (не Ланде) расщепления в случае  $(jj)$ -связи. Однако имеет место равенство (см. рис. 129)

$$\begin{aligned} \cos(j_1, J) &= \frac{|J|^2 + |j_1|^2 - |j_2|^2}{2|j_1||J|}, \\ \cos(j_2, J) &= \frac{|J|^2 + |j_2|^2 - |j_1|^2}{2|j_2||J|}. \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя выражения (12) и (14) в формулу (13), получаем <sup>1)</sup>:

$$g = \frac{M}{|J|} = \sum g(j_i) h(j_i), \quad (15)$$

где для сокращения записи введено обозначение

$$\begin{aligned} h(j_1) &= \frac{|J|^2 + |j_1|^2 - |j_2|^2}{2|J|^2} = \\ &= \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} \end{aligned} \quad (15a)$$

и совершенно аналогичное выражение для  $h(j_2)$ . При этом между  $j_1$ ,  $j_2$  и  $J$  имеет место соотношение

$$j_1 + j_2 \geq J \geq |j_1 - j_2|, \quad (16)$$

аналогичное соотношению (3) § 3.

Обобщение на случай системы из большого числа электронов при чистой  $(jj)$ -связи опишем лишь вкратце. В то время как формулы (12) и (13), очевидно, сохраняют свою силу, формула (14) нуждается в модификации. Например, рассмотрим случай трёх электронов (рис. 130). Обозначим вектор, дополняющий вектор  $j_1$  до вектора  $J$ , через  $\bar{j}_1$  (этот вектор, а также ана-

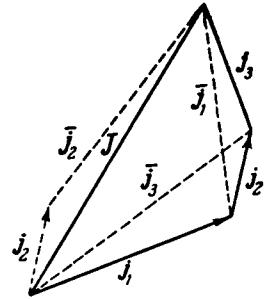


Рис. 130. Векторная модель  $(jj)$ -связи в случае трёх электронов, причём предполагается, что взаимодействие между электронами исчезающе мало. В таком случае сохраняется также вектор  $\bar{j}_1$ , дополняющий вектор  $j_1$  до вектора  $J$ . В первом приближении вектор  $\bar{J}$  постоянен, а ломаная, составленная из векторов  $j_i$ , прецессирует как целая вокруг вектора  $J$ .

<sup>1)</sup> Впервые этот результат был выведен Гаудсмитом [см. Goudsmit, Uhlenbeck, Zs. f. Phys. 35, 618 (1926)].

логичный вектор  $\bar{j}_2$  на рис. 130 показаны пунктиром). Вместо формулы (14) тогда получаем:

$$\cos(j_i, J) = \frac{|J|^2 + |j_i|^2 - |\bar{j}_i|^2}{2|j_i||J|},$$

причём вместо выражения (15а) теперь имеем:

$$h(j_i) = \frac{J(J+1) + j_i(j_i+1) - \bar{j}_i(\bar{j}_i+1)}{2J(J+1)}. \quad (156)$$

Коэффициент расщепления  $g$  тогда снова даётся формулой (15), т. е. получается суммированием по всем рассматриваемым значениям.

В случае более двух электронов, кроме  $j_i$  и  $J$ , приходится вводить в рассмотрение ещё  $\bar{j}_i$ . Это обусловлено тем, что в противном случае построение многоугольника из  $j_i$  было бы неоднозначным, а следовательно, было бы неопределённым положение соответствующего уровня энергии. Благодаря введению векторов  $\bar{j}_i$  положение многоугольника, так сказать, фиксируется, и он рассматривается как прецессирующий вокруг  $J$  в виде жёсткой системы. При других типах связи многоугольник из  $j$  не движется как единая жёсткая система, благодаря чему для коэффициента расщепления  $g$  получаются другие формулы.

Практически чистая  $(jj)$ -связь встречается только в рентгеновских спектрах элементов с высокими атомными номерами. У спектра неона (см. стр. 412) обнаруживается связь типа, промежуточного между рэсселл-саундервской и  $(jj)$ -связью, причём у высших членов серии тип связи приближается к  $(jj)$ -связи, а у низших — к рэсселл-саундервской.

Что происходит при переходе от одного типа связи к другому? Квантовые числа  $L, S$ , при помощи которых в случае нормальной связи отличаются отдельные мультиплеты, теряют свой физический смысл, квантовое число  $j$ , наоборот, впервые появляется в предельном случае чистой  $(jj)$ -связи. Непрерывно же сохраняет свой физический смысл только квантовое число  $J$  как полный момент количества движения всего атома. В процессе перехода от одного типа связи к другому совместно с квантовыми числами  $L, S$  теряет свою пригодность множитель Ланде  $g$ ; множитель  $g$ , даваемый формулой (15), приобретает силу только в предельном случае чистой  $(jj)$ -связи. В процессе же всего перехода сохраняет своё значение, наряду с  $J$ , сумма всех  $g$ , соответствующих данному  $J$ , вне зависимости от того, вычисляются ли они по формуле Ланде или же по формуле (15). Это «правило суммы для  $g$ », таким образом, утверждает, что при фиксированном  $J$  значение суммы всех  $g$  совершенно не зависит от типа связи, причём вместо рассмотренных здесь двух крайних типов связи можно подразумевать любые другие, связывающие  $l_i$  и  $s_i$  отдельных электронов. Эта  $g$ -сумма проявляет адиабатическую инвариантность относительно любых изменений связи подобно такой же инвариантности (согласно правилу площадей в механике) у полного момента количества движения  $J$ , сопоставленного  $g$ -сумме.

В наиболее общем виде это правило можно доказать только при волновомеханическом рассмотрении. Здесь же мы ограничимся проверкой этого правила на примере неона, вычисляя  $g$ -суммы как по формуле Ланде, так и по формуле (15) и сравнивая полученные результаты с данными опыта. Рассмотрим прежде всего пашеновские  $s$ -термы (см. стр. 412). Они отвечают конфигурации  $2p^53s$  (однократно возбуждённое состояние полной  $L$ -оболочки); вместо неё по правилу дырок рассмотрим

$$2p3s.$$

Таким образом, расчёты будем проводить, используя значения

$$l_1 = 1, \quad s_1 = \frac{1}{2}; \quad l_2 = 0, \quad s_2 = \frac{1}{2}. \quad (17)$$

При рэсселл-саундеровской связи отсюда получаются (см. предыдущий параграф)  $^3P$ -терм и  $^1P$ -терм с

$$J = 2, \quad 1, \quad 1, \quad 0. \quad (18)$$

Цифра 1 встречается дважды. Используя данные табл. 45 для значений  $g$  и соответственно  $g$ -сумм, получаем:

$$g(2) = \frac{3}{2}, \quad \sum g(1) = 1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}, \quad g(0) = \frac{0}{0}. \quad (19)$$

С другой стороны, при  $(jj)$ -связи, согласно формуле (17), имеем:

$$j_1 = 1 \pm \frac{1}{2} = \begin{cases} \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} \end{cases}, \quad j_2 = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2},$$

а отсюда следуют те же значения, что и в формуле (18), как то и должно быть. Прежде всего по формуле (15а) для соответствующих значений  $h$  при дважды встречающемся значении  $J = 1$  вычисляем:

$$J = 1 \begin{cases} j_1 = \frac{3}{2}, \quad j_2 = \frac{1}{2}, \quad h(j_1) = \frac{5}{4}, \quad h(j_2) = -\frac{1}{4}, \\ j_1 = \frac{1}{2}, \quad j_2 = \frac{1}{2}, \quad h(j_1) = \frac{1}{2}, \quad h(j_2) = \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Результаты комбинируем со значениями  $g(j_i)$ , взятыми из табл. 45 [дублетная система,  $g(j_1) = \frac{4}{3}$  и  $\frac{2}{3}$ ,  $g(j_2) = 2$ ]. Согласно формуле (15) тогда получаем:

$$g = \begin{cases} \frac{4}{3} \cdot \frac{5}{4} - 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{7}{6}, \\ \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{4}{3}. \end{cases}$$

Отсюда следует

$$\sum g(1) = \frac{7}{6} + \frac{4}{3} = \frac{5}{2}, \quad (20)$$

т. е. то же самое значение, что и в формуле (19).

Так же и одиночные значения  $g$ , а именно  $g(2)$  и  $g(0)$ , при  $(jj)$ -связи получаются теми же самыми, что и в формуле (19). Значение  $\frac{0}{0}$  для  $g(0)$  непосредственно следует из значений  $h(j_1) = h(j_2) = \frac{0}{0}$ ; значение  $\frac{3}{2}$  для  $g(2)$  вычисляется по предыдущим данным при помощи формул (15) и (15а):

$$g(2) = \frac{4}{3} \cdot \frac{3}{4} + 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{2}.$$

Сравним приведённые результаты с результатами Бака<sup>1)</sup>. В табл. 50 слева указаны первоначальные обозначения Пашена, рядом приведены значения  $J$ , а затем — наблюдаемые и вычисленные значения. Для  $g$ -суммы имеется полное совпадение между теорией и результатами наблюдений.

<sup>1)</sup> В а с к, *Ann. d. Phys.* 76, 317 (1925).

Таблица 50

|       | $J$ | Наблюд.  | Рэсселл-саундеровская связь | $(jj)$ -связь |
|-------|-----|--|-----------------------------|---------------|
| $s_8$ | 0   | $\frac{0}{0}$  | $\frac{0}{0}$               | $\frac{0}{0}$ |
| $s_2$ | 1   | $\left. \begin{matrix} 1,034 \\ 1,464 \end{matrix} \right\} 2,498$ | $\frac{1}{3}$               | $\frac{4}{3}$ |
| $s_4$ |     |  | $\frac{3}{2}$               | $\frac{7}{6}$ |
| $s_8$ | 2   | 1,503  | $\frac{3}{2}$               | $\frac{3}{2}$ |

Далее, рассмотрим пашеновские  $p$ -термы, число которых равно 10 и которые соответствуют конфигурации  $2p^63p$  (см. стр. 413). Согласно правилу дырок этой конфигурации эквивалентна конфигурация  $2p^3p$ . Таким образом, имеем:

$$l_1 = 1, \quad s_1 = \frac{1}{2};$$

$$l_2 = 1, \quad s_2 = \frac{1}{2}.$$

Вычисляя отсюда в случае обоих типов связи, получаем результаты, представленные ниже в виде таблички. В случае рэсселл-саундеровской связи первые три строки значений  $J$  соответствуют термам  $^3D, ^3P, ^3S$ , а последняя — термам  $^1D, ^1P, ^1S$ .

| Рэсселл-саундеровская связь              | $(jj)$ -связь  |
|--|--|
| $L = 2, 1, 0$<br>$S = 1, 0$              | $j_1 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$<br>$j_2 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ |
| $J = 3, 2, 1$<br>2, 1, 0<br>1<br>2, 1, 0 | $J = 3, 2, 1, 0$<br>2, 1<br>2, 1<br>1, 0                             |

В случае  $(j j)$ -связи четыре строки значений  $J$  происходят, согласно формуле (16), из комбинаций

$$\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Таблица 51

|          | $J$ | Наблюд.  | Рэсселл-саундеровская связь      | $(jj)$ -связь  |    |
|----------|-----|--|----------------------------------|--|----|
| $P_1$    | 0   | $\frac{0}{0}$  | $\frac{0}{0}$                    | $\frac{0}{0}$  |    |
| $P_8$    |     | $\frac{0}{0}$  | $\frac{0}{0}$                    | $\frac{0}{0}$  |    |
| $P_2$    | 1   | $\left. \begin{matrix} 1,340 \\ 0,999 \\ 0,699 \\ 1,984 \end{matrix} \right\} 5,022$ | $2, \frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{2}{3}$ |    |
| $P_6$    |     |  | 5                                | 5  | 5  |
| $P_7$    |     |  |                                  |  |    |
| $P_{10}$ |     |  |                                  |  |    |
| $P_4$    | 2   | $\left. \begin{matrix} 1,301 \\ 1,229 \\ 1,137 \end{matrix} \right\} 3,667$          | $\frac{3}{2}, \frac{7}{6}, 1$    | $\frac{4}{3}, \frac{7}{6}, \frac{7}{6}$              |    |
| $P_6$    |     |  | 11                               | 11   | 11 |
| $P_8$    |     |  |                                  |  |    |
| $P_9$    | 3   | 1,329  | $\frac{4}{3}$                    | $\frac{4}{3}$  |    |

В случае рэсселл-саундеровской связи с учётом данных табл. 45 имеем:

$$\sum g(2) = \frac{7}{6} + \frac{3}{2} + 1 = \frac{11}{3},$$

$$\sum g(1) = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} + 2 + 1 = 5.$$



С другой стороны, вычисления по формуле (15) в случае (*jj*)-связи дают

$$\sum g(2) = \frac{4}{3} + \frac{7}{6} + \frac{7}{6} = \frac{11}{3},$$

$$\sum g(1) = \frac{4}{3} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \frac{2}{3} = 5.$$

Сравнение вычисленных результатов с результатами наблюдений представлено в табл. 51, которая составлена по типу предыдущих таблиц. В этой таблице для *g*-сумм получается полное совпадение между вычисленными значениями; для одиночных значений *g* имеется небольшое расхождение.

Как первоначальная систематика серий Пашеном, так и измерения *g*-значений Баком проведены с максимальной спектроскопической точностью; это особо подчеркивается правилом сумм.

### § 7. ЭФФЕКТ ПАШЕНА — БАКА

При слабом поле зеемановский тип каждой линии мультиплета может образоваться вне всякой зависимости от зеемановского типа соседней линии. При возрастании поля происходит наложение картин расщепления соседних линий. При дальнейшем росте поля устанавливается взаимное влияние между зеемановскими типами соседних линий. При сильном поле (большая величина магнитного расщепления  $\Delta\nu$  по сравнению с первоначальной разностью частот в мультиплете) в пределе всё выглядит как у простых линий и получается *нормальный эффект Зеемана*. Именно, это было установлено Пашеном и Баком для целого ряда тесных дублетов и триплетов, например для триплета  $\lambda = 3947$  в спектре кислорода (см. стр. 377). Наше определение сильного поля зиждется на том, что для простой линии (не мультиплета) уже самое слабое поле является «сильным». Для *D*-линий Na (первоначальное разделение  $6\text{ \AA}$ ) эффект Пашена — Бака полностью достигается при поле напряжённостью 180 000 гаусс. Однако первая стадия в изменении картины линий и возникновения взаимного влияния между линиями  $D_1$  и  $D_2$  можно установить уже примерно при 30 000 гаусс<sup>1</sup>). Наоборот, при магнитооптических исследованиях соответствующей линии лития ( $\lambda = 6708$ ), компоненты которой раздвинуты лишь на  $0,13\text{ \AA}$ , эффект Пашена достигается при тех же условиях гораздо быстрее; поэтому здесь можно проследить до конца эффект превращения в нормальный триплет<sup>2</sup>). Казалось, что по сравнению с другими щелочными элементами литий является исключением по несоблюдению правила Престона; это исключение, а также многие другие оказались объяснёнными благодаря открытию Пашена и Бака.

Эффект Пашена — Бака у водорода мы уже рассмотрели в гл. VI, § 5. Тщательные измерения (при помощи пластинки Люммера) были осуществлены Ферштелингом и Ганzenом<sup>3</sup>).

Наряду с «полным» эффектом Пашена — Бака следует принимать во внимание также и «частный» эффект. Под последним подразумевается, например, случай, когда для комбинации (*PD*) магнитное поле весьма сильно по сравнению с малой *D*-разностью, но слабо по сравнению с большой *P*-разностью  $\Delta\nu$  (подробнее см. в конце настоящего параграфа). Эффект Пашена — Бака, очевидно, взаимно связывает только линии, принадлежащие одному

<sup>1</sup>) См. диссертацию Бака.

<sup>2</sup>) См. Kent, *Astrophys. Journ.* **40**, 343 (1914).

<sup>3</sup>) Försterling, Hansen. *Zs. f. Phys.* **18**, 26 (1923). Теоретическое истолкование их результатов см. Sommerfeld, Unsöld, *Zs. f. Phys.* **36**, 259 (1926).

мультиплету. Две же линии, не принадлежащие одному мультиплету, не возмущают друг друга, как бы близко они ни лежали по соседству друг с другом.

Рассмотрим прежде всего поучительную картину<sup>1)</sup> тесного триплета ( $SP$ ) хрома ( $\lambda = 5204, 5206, 5208$ ) в квинтетной системе при  $H = 38\,000$  гаусс (рис. 131).  $\pi$ -компонента линии  $\lambda = 5208$  (на рис. 131 внизу справа) оказывается невозможной: пять компонент, отстоящих друг от друга на расстояниях, равных одной трети нормального; у  $\sigma$ -компонент

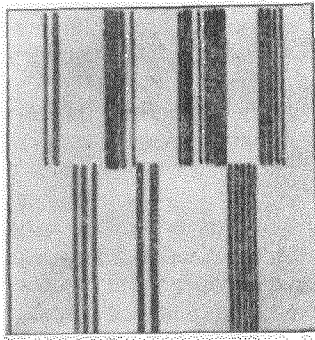


Рис. 131. Эффект Пашена—Бака для триплета хрома  ${}^5S^5P$ ,  $\lambda = 5204, 5206, 5208$ . Сверху показаны  $\sigma$ -компоненты, снизу —  $\pi$ -компоненты. Длины волн  $\lambda$  возрастают слева направо  
 $H = 38\,000$  гаусс.

(вверху, примыкающие слева к нижним  $\pi$ -компонентам) коротковолновые компоненты намного сильнее длинноволновых. Совершенно несимметрично возмущена средняя линия  $\lambda = 5206$ ; её коротковолновая  $\sigma$ -компонента слилась с длинноволновой компонентой линии  $\lambda = 5204$ . Получающееся в результате наложения такого магнитного поля состояние ещё далеко не похоже на нормальный триплет. Последний состоит (согласно тонким измерениям; см. ниже) из одной  $\pi$ -компоненты, расположенной в «центре тяжести» линий триплета, и из двух  $\sigma$ -компонент, расположенных по обе стороны  $\pi$ -компоненты на расстоянии  $\Delta\nu_{\text{ном}}$ . Конечное состояние следует ожидать при поле  $H > 150\,000$  гаусс.

Явление перехода от слабых полей к сильным строго количественно можно проследить, не прибегая к помощи волновой механики, только в случае дублетных линий, т. е. в случае перехода от аномального эффекта Зеемана у линий

типа  $D$ -линий к нормальному триплету эффекта Пашена—Бака. При этом основываются на теории Фохта<sup>2)</sup>.

В этой теории, как и в лоренцовой теории нормального эффекта Зеемана, вводится в рассмотрение квазиупругая связь колеблющихся электронов, причём сила связи пропорциональна первоначальной частоте  $D_1$  одного электрона или  $D_2$  двух других электронов (отношение силы связи равно  $D_1 : D_2$ ). Движение всех трёх электронов связывается между собой определённым способом при помощи магнитного поля.

Подобно тому как в гл. VI, § 4 лоренцовой теории было дано квантово-теоретическое истолкование, так и теорию Фохта можно перевести на язык квантовой теории<sup>3)</sup>. Мы сразу же её представим в этой последней форме, т. е. магнитное расщепление  $\Delta\nu$  будем определять не для комбинаций термов, а для самих термов, причём результаты обобщим на случай любого терма с орбитальным квантовым числом  $L$ .

Орбитальному квантовому числу  $L$  в дублетной системе соответствуют два терма, отличающихся значениями  $J = L \pm \frac{1}{2}$ . Как мы знаем, каждый из этих термов в магнитном поле расщепляется на  $2J + 1$  магнитных уровней, которые в свою очередь различаются значениями их магнитного числа  $M$ . Магнитное расщепление  $\Delta\nu$  отдельных уровней будем выражать через нормальное расщепление  $\Delta\nu_{\text{ном}}$  и будем его измерять от середины (не от «центра

<sup>1)</sup> Gieseler, Zs. f. Phys. 22, 228 (1924)

<sup>2)</sup> Voigt, Ann. d. Phys. 41, 403 (1913); 42, 210 (1913). См. также уточнение теории Фохта, выполненное автором настоящей книги (Sommerfeld, Göttinger Nachr., März, 1914). Фохт рассматривал процесс поглощения, автор — процесс испускания.

<sup>3)</sup> Sommerfeld, Zs. f. Phys. 8, 257 (1922).

тяжести») первоначального дублетного расщепления при отсутствии поля  $\Delta v_0$ . Тогда  $\Delta v$  будет зависеть от поля  $H$  и, кроме того, от трёх квантовых чисел  $L$ ,  $J$  и  $M$ . В противоположность  $L$  и  $M$  число  $J$  не входит в явном виде в наши формулы, а зависимость от  $J$  проявляется в наличии двух возможных знаков перед корнем квадратным в выписанной ниже формуле (2), причём верхний знак соответствует значению  $J = L + \frac{1}{2}$ , а нижний знак — значению  $J = L - \frac{1}{2}$ . Также и напряжённость поля  $H$  в явном виде не входит в наши формулы, а лишь косвенно — через отношение

$$v = \frac{\Delta v_0}{\Delta v_{\text{пор.м}}}. \quad (1)$$

Так как расщепление  $\Delta v$  пропорционально напряжённости  $H$ , величина  $v$  обратно пропорционально напряжённости  $H$ . Большое значение отношения  $v$  означает «слабое» поле, а малое — «сильное» поле.

Тогда формула, получаемая из теории Фохта с учётом нашего анализа, имеет следующую простую форму <sup>1)</sup>:

$$\Delta v = \left\{ M \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{2Mv}{L + \frac{1}{2}} + v^2} \right\} \Delta v_{\text{пор.м}}. \quad (2)$$

Если мы совершенно не хотим прибегать к помощи волновой механики для обоснования этой формулы, то следует обратиться к опыту (см., например, цитированную работу Кента). Здесь же в качестве проверки этой формулы мы покажем, что в случае слабых полей снова получается результат, приведённый в § 6.

Именно, полагая  $v \gg 1$ , разложим корень квадратный в формуле (2) в ряд:

$$\sqrt{1 + \frac{2Mv}{L + \frac{1}{2}} + v^2} = v \left( 1 + \frac{M}{L + \frac{1}{2}} \frac{1}{v} + \dots \right) = v + \frac{M}{L + \frac{1}{2}}.$$

Тогда вместо формулы (2) можно написать с учётом формулы (1):

$$\Delta v \mp \frac{1}{2} \Delta v_0 = M \left( 1 \pm \frac{1}{2L + 1} \right) \Delta v_{\text{пор.м}}. \quad (3)$$

Так как значения  $\Delta v$  отсчитываются от середины дублетного расщепления  $\Delta v_0$ , то левая часть формулы (3) означает в зависимости от выбора знака магнитное расщепление верхнего или нижнего дублетного термина (с  $J = L \pm \frac{1}{2}$ ). Следовательно, в правой части формулы (3) выражения в скобках должны

<sup>1)</sup> Знаки  $\pm$  соответствуют случаю слабого поля ( $v \gg 1$ ). Если при возрастании поля (уменьшении  $v$ ) квадратный корень проходит через значение нуль, то, конечно, знаки меняются местами. Это, как указал Рунге, происходит в случае, когда  $-M = L + \frac{1}{2}$  (самый глубокий магнитный уровень термина  $J = L + \frac{1}{2}$ ; у термина  $J = L - \frac{1}{2}$  такого термина не имеется). Тогда имеем:

$$+ \sqrt{1 + \frac{2Mv}{L + \frac{1}{2}} + v^2} = \sqrt{(v-1)^2} = v-1,$$

т. е. получаем положительное значение, если  $v > 1$ ; нуль получается при  $v = 1$  и отрицательное значение при  $v < 1$ .

представлять собой множители расщепления  $g$  для этих обоих дублетных термов. Они, действительно, совпадают с соответствующими величинами, приведёнными в табл. 45, или же с вычисленными значениями, приведёнными на стр. 294 (но только теперь вместо строчных букв стоят прописные).

Рассмотрим теперь противоположный предельный случай  $v=0$ . Тогда из формулы (2) получим [более точное приближение дано ниже, см. формулу (6)]:

$$\Delta v = \left\{ M \pm \frac{1}{2} \right\} \Delta v_{\text{набл.}} \quad (4)$$

Поскольку  $M$  является полуцелым числом, значения  $M \pm \frac{1}{2}$  целочисленные. Следовательно, в сильном поле картина магнитного расщепления нормализуется. Согласно формуле (4) магнитные уровни расположены друг от друга на расстоянии  $\Delta v_{\text{норм}}$ .

Рис. 132 поясняет, как уровни энергии в случае слабого поля преобразуются в нормальные уровни при сильном поле. Оба крайних столбца на рис. 132 соответствуют случаю слабого поля, а средний столбец — случаю сильного поля. При этом следует заметить, что в случае слабого поля указанные на рис. 132 численные значения расщепления  $\Delta v$  отсчитаны от первоначального (при отсутствии поля) положения уровней энергии, в то время как в случае сильного поля — от их середины или (см. ниже) от их «центра тяжести». Стрелками указывается, в каком направлении сдвигаются аномальные уровни при их «нормализации». Рассмотрение рисунка показывает, что полный эффект Пашена—Бака заключается в основном в несущественном исправлении взаимного расположения и сдвиге уровней энергии. Уровни, бывшие с самого начала нормальными, таковыми и остаются; такими уровнями являются оба уровня  $S$ -терма и крайние уровни термов  $P_{3/2}$  и  $D_{3/2}$ . По отдельности оба терма приводят к «нормализации» уровней.

После такого изучения окончательного (в магнитном поле) расположения уровней термов теперь можно рассмотреть, как отдельные компоненты линий, образующиеся в эффекте Зеемана, смещаются при возрастании поля. На рис. 133 представлено такое смещение для комбинации ( $SP$ ) линий типа

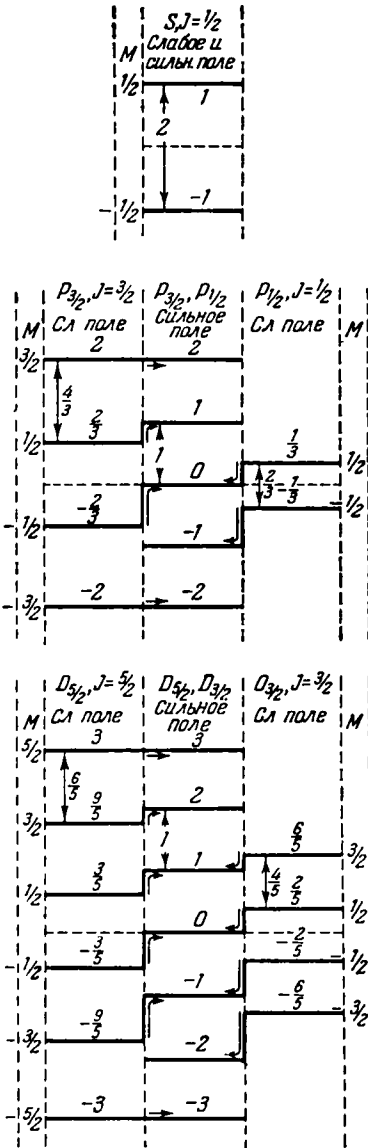


Рис. 132. Соотношение уровней энергии термов дублета в слабом и сильном полях. Расщепление дано в единицах  $\Delta v_{\text{норм}}$

$D$ -линий. Первоначальный дублет помечен в самом верху рисунка. Ниже указан аномальный тип зеемановского расщепления (квартет и секстет, рис. 87

и 88), а также тип поляризации (указан символами  $\pi$  и  $\sigma$ ). Снизу рисунка приведена в произвольно увеличенном масштабе схема нормального триплета. Рисунок поясняет, как первоначальные зеемановские компоненты (общим числом 10), существующие в слабом магнитном поле, своеобразным несимметричным путём преобразуются при сильном поле в пашен-баковские компоненты. Рисунок, кроме того, показывает, что обе крайние первоначальные компоненты не переходят в положения, соответствующие нормальному расщеплению; однако их интенсивности асимптотически спадают до нуля. На рис. 133 эти добавочные компоненты обозначены внизу через ( $\sigma$ ). Аналогично символы ( $\pi$ ) внизу означают, что соответствующие  $\sigma$ -компоненты содержат составляющие, поляризованные параллельно, но у этих составляющих по мере перехода к частному эффекту Пашена — Бака интенсивности асимпто-

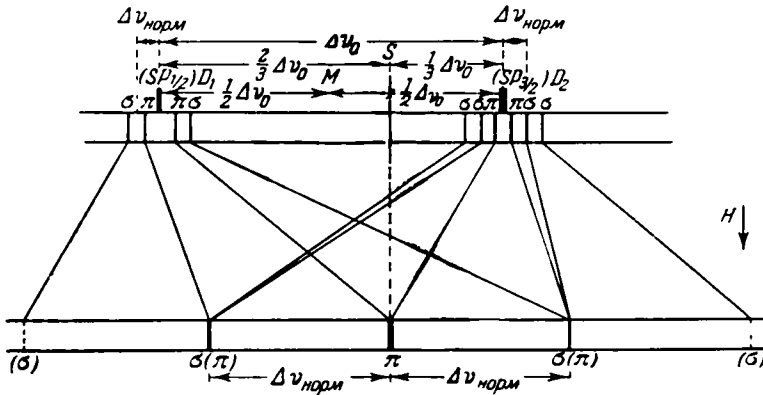


Рис. 133. Эффект Зеемана комбинации ( $SP$ ) в дублетной системе (тип  $D$ -линий) в слабом (сверху) и сильном (снизу) полях. Соединительные линии между схемами обоих случаев указывают, как смещаются компоненты с ростом поля.

тически спадают до нуля. Теория Фохта подтверждается вычислением интенсивности компонент как в рассматриваемом случае, так и вообще у всех дублетных систем. Результаты находятся в полном согласии с формулами, которые для этого случая даёт волновая механика. Всё же можно было бы обосновать исчезновение в предельном случае сильного поля компонент, указанных в скобках, исходя из соответствующего рассмотрения, уже приведённого в гл. VI, § 5 (стр. 297). Там мы сделали общие заключения относительно картины расщепления нормального лоренцовского триплета, исходя из правил отбора и правил для поляризаций для дублетных комбинаций в сильных полях. Мы заключим тогда, что должна появиться одна  $\pi$ -компонента и по обе стороны на нормальном расстоянии от неё по одной чистой  $\sigma$ -компоненте, т. е. без всякой примеси  $\pi$ -поляризации.

Очевидно сделанные там заключения можно прямо обобщить на случай любой мультиплетности. Если использованные там  $l$  и  $s$  заменить на  $L$  и  $S$ , то правила отбора и правила для поляризации в случае эффекта Пашена — Бака можно сформулировать следующим образом (см. также дополнение 7). Встречаются только такие компоненты, для которых  $\Delta M_S = 0$  и  $\Delta M_L = 0, \pm 1$ ; случай  $\Delta M_L = 0$  приводит к  $\pi$ -компоненте, а случаи  $\Delta M_L = \pm 1$  — к  $\sigma$ -компонентам. Вследствие этого картина расщепления для любой комбинации принимает, как и прежде [формулы (14) и (15) § 5 гл. VI], форму

$$\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2 = 2M_{S_1} - 2M_{S_2} + M_{L_1} - M_{L_2} = 0, \pm 1;$$

другими словами, *любая произвольная комбинация любой мультиплетности в сильном поле приводит к нормальному лоренцову триплету*. Вообще для расщепления самих термов имеем:

$$\Delta\nu = M_L + 2M_S. \quad (5)$$

Теперь вернёмся к дублетной системе и к рис. 133. Требуется ещё обосновать, почему  $\pi$ -компонента пашен-баковского триплетра расположена не посередине между обеими  $D$ -линиями (точка  $M$ ), а в «центре тяжести» (точка  $S$ ). Расположение в точке  $M$  предсказывается формулой (4), поскольку здесь  $\Delta\nu$  должно отсчитываться от середины. Однако легко видеть, что эта формула при подходящей аппроксимации корня квадратного в формуле (2) для предельного случая  $v = 0$  заменяется на следующую:

$$\Delta\nu = \left\{ M \pm \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{Mv}{L + \frac{1}{2}} \right) \right\} \Delta\nu_{\text{норм}}. \quad (6)$$

Отсюда с учётом формулы (1) получаем:

$$\Delta\nu = \frac{M}{2L+1} \Delta\nu_0 = \left( M \pm \frac{1}{2} \right) \Delta\nu_{\text{норм}}. \quad (7)$$

Применим теперь эту формулу к  $D$ -линиям, т. е. к комбинации  $SP$ . Если считать, что формула (7) выписана для  $P$ -терма, то, как было замечено на стр. 429, верхний знак соответствует квантовым числам  $M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  у  ${}^2P_{3/2}$ -терма, а нижний знак — квантовым числам  $M = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  у терма  ${}^2P_{1/2}$ , и  $M = -\frac{3}{2}$  у терма  ${}^2P_{3/2}$ . В случае  $S$ -терма имеет место  $\Delta\nu_0 = 0$ , так что верхний знак в формуле (7) соответствует квантовому числу  $M = \frac{1}{2}$ , а нижний — квантовому числу  $M = -\frac{1}{2}$ .

Определим положение  $\pi$ -компоненты, расположенной внизу на рис. 133. Для этого нужно образовать разность между выражениями (7) для  $P$ - и  $S$ -термов; причём должны быть одинаковые значения квантового числа  $M$ ; значение  $M$  следует так выбрать, чтобы множитель при  $\Delta\nu_{\text{норм}}$  обратился бы в нуль. Из приведённых выше соотношений знака в формуле (7) и значений квантового числа  $M$  или, проще, из рис. 132 можно заключить, что в таком случае при верхнем знаке в формуле (7) следует выбрать значение  $M = \frac{1}{2}$ , а при нижнем знаке — значение  $M = -\frac{1}{2}$ . Тогда для указанной разности получаем:

$$\Delta\nu_P - \Delta\nu_S = + \frac{\Delta\nu_0}{6}, \quad (8a)$$

где  $\Delta\nu_0$  означает естественное расщепление  $P$ -терма. Поскольку  $\Delta\nu$  отсчитывается от середины, формула (8a) выражает то обстоятельство, что  $\pi$ -компонента смещена на  $\Delta\nu_0/6$  от середины между первоначальными компонентами в сторону  $D_2$ -линии, т. е., действительно, совпадает с «центром тяжести»  $S$  естественного расщепления, как это показано на рис. 133. Оба допустимых значения  $\left( M = +\frac{1}{2} \text{ и } M = -\frac{1}{2} \right)$  в этом случае дают в точности одинаковую линию.

Также и для  $\sigma$ -компонент формула (7) даёт интересные уточнения. Это касается только тех  $\pi$ -компонент, которые расположены на нормальном расстоянии (вплоть до величин порядка  $\Delta v_0$ ) от рассмотренной выше  $\pi$ -компоненты, поскольку, согласно сказанному на стр. 431, остальные  $\pi$ -компоненты в сильном поле исчезают. Поэтому при образовании разностей выражений (7) для  $P$ - и  $S$ -термов следует сделать такой выбор, чтобы множитель при  $\Delta v_{\text{норм}}$  был бы равен только  $\pm 1$ . Рассмотрим сначала случай  $+1$ . Здесь можно было бы комбинировать между собой верхние уровни верхней и средней схем рис. 132. Следовательно, имеем  $M = \frac{3}{2} \rightarrow M = \frac{1}{2}$ , и для обоих случаев действителен верхний знак в формуле (7). Это даёт

$$\Delta v_P - \Delta v_S = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \Delta v_0 + \Delta v_{\text{норм}}. \quad (8б)$$

Однако можно было бы уровень 0  $P$ -терма комбинировать с уровнем  $-1$   $S$ -терма, что соответствует переходу  $M = \frac{1}{2} \rightarrow M = -\frac{1}{2}$ . Для обоих случаев тогда действителен нижний знак в формуле (7). В результате получается:

$$\Delta v_P - \Delta v_S = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \Delta v_0 + \Delta v_{\text{норм}}. \quad (8в)$$

Таким образом, мы установили наличие не одной, а *двух*  $\pi$ -компонент, расположенных друг от друга на расстоянии

$$\Delta v_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{6} \right) = \frac{2}{3} \Delta v_0, \quad (9)$$

причём место, где должна быть расположена компонента нормального расщепления, отсчитанная от  $\pi$ -компоненты, приходится на середину между ними. Только, если предположить, что при сильных полях  $\Delta v_{\text{норм}} \gg \Delta v_0$ , эти две компоненты располагались бы так близко к соседству, что на рис. 133 пришлось бы обе линии заменить на одну-единственную. На другой стороне (множитель при  $\Delta v_{\text{норм}}$  равен  $-1$ )  $\sigma$ -компоненты расположены относительно средней  $\pi$ -компоненты так, что симметрично дополняют рассмотренные выше  $\sigma$ -компоненты. Тем самым мы одновременно полностью удостоверились в правильности рис. 89.

Для случаев других мультиплетов рассмотрение аналогично. До сих пор конечный результат для бесконечно сильного поля мы описывали как нормальный триплет *простых* линий. Однако следует учитывать, что пашен-баковские компоненты могут быть *двойными* или, смотря по обстоятельствам, *многокомпонентными* линиями, отстоящими друг от друга на расстояниях того же порядка величины, что и расстояния в первоначальном (при отсутствии поля; см. дополнение 12) расщеплении. Это, на первый взгляд, странное следствие теории отчётливо подтверждается при наблюдении эффекта Пашена — Бака в спектре лития.

Теперь мы познакомились с расщеплением терма в слабом (§ 6) и сильном полях при любой мультиплетности. Но всё же окончательное суждение относительно переходов от слабого к сильному полю мы смогли бы сделать только для дублетных термов. Волновая механика даёт полное решение проблемы. Здесь мы ограничимся только изложением правила, установленного Паули <sup>1)</sup> ещё до создания волновой механики и подтверждённого последней. Согласно этому правилу магнитные уровни в слабом поле сопоставляются

<sup>1)</sup> Pauli, Zs. f. Phys. 16, 155 (1923).

нормализованным уровням в сильном поле <sup>1)</sup>. Если первые уровни характеризуются квантовыми числами  $M$  и  $J$ , то, согласно Паули, последние уровни задаются формулой

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{норм}}} = \begin{cases} M+J-L, & M \geq S-L; \\ 2M+J-S, & M \leq S-L. \end{cases} \quad (10)$$

К этому надо сделать следующие замечания:

1. При  $M=S-L$  правые части обеих формул становятся тождественными, а именно имеют вид  $J+S-2L$ .

2. Обе формулы не только для нечётных, но и чётных мультиплетов дают *целые значения* (так как  $M$ ,  $J$  и  $S$  — полуцелые), т. е. получается *нормальное* расщепление термина, как и должно быть.

3. Для дублетной системы  $S = \frac{1}{2}$ ,  $J-L = \pm \frac{1}{2}$  в зависимости от того, с каким термом имеют дело: с большим или меньшим значением  $J$ . Таким образом, первая строка в выражении (10) даёт  $\Delta\nu = \left\{ M \pm \frac{1}{2} \right\} \Delta\nu_{\text{норм}}$ , что совпадает с формулой (4); вторая же строка из-за условия  $M \leq S-L$  пригодна только для нижнего уровня  $M = -J$  термина  $J = L + \frac{1}{2}$ ; эта строка приводит к выражению  $\Delta\nu = -(L+1)\Delta\nu_{\text{норм}}$ , что согласуется с рис. 132. Таким образом, формулу (10) можно рассматривать как обобщение результатов, установленных для дублетной системы.

4. Для «обращённых термов» равенства и неравенства (10) сохраняются, но с обратным знаком у  $\Delta\nu$  и  $M$ .

Содержание формул (10) можно представить в виде схемы, показанной, например, в табл. 52 для случая триплетного термина ( $S=1$ ).

Таблица 52

| $M =$  | -4 | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----|----|----|----|---|---|---|---|---|
| $S$  |    |    |    | -2 | 0 | 2 |   |   |   |
| $\left\{ \begin{array}{l} P_3 \\ P_1 \\ P_0 \end{array} \right.$ |    |    | -3 | -1 | 1 | 2 | 3 |   |   |
| $\left\{ \begin{array}{l} D_3 \\ D_2 \\ D_1 \end{array} \right.$ |    | -4 | -2 | 0  | 1 | 2 | 3 | 4 |   |
| $\left\{ \begin{array}{l} F_4 \\ F_3 \\ F_2 \end{array} \right.$ | -5 | -3 | -1 | 0  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

Бросается в глаза симметрия схемы: в каждой группе термов (например,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ) каждый нормализованный уровень встречается одинаково часто с положительным и отрицательным знаками; однако в общем случае эти уровни связаны с разными терминами (например,  $+2$  происходит от термов  $D_3$ ,  $D_2$ , а  $-2$  — от термов  $D_3$ ,  $D_1$ ). Для одного и того же термина, т. е. в каждой горизонтальной строке схемы, численные значения сначала умень-

<sup>1)</sup> Здесь опять выявляется обсуждённое в предыдущем абзаце тонкое расщепление нормализованных уровней.



шаются справа налево на единицу вплоть до места  $M = S - L$ , а затем на две единицы. Таким образом, отдельный терм любой группы расщепляется несимметрично; однако расщепление целой группы термов даёт полностью симметричную картину. Такого же характера оказываются схемы для систем более высокой мультиплетности.

При этом особо примечателен тот факт, что нормализованные уровни в общем случае не обязательно обладают теми значениями магнитного квантового числа, которые соответствуют их расщеплению. Например, нормальный уровень  $+2$   $D$ -терма возникает не только из уровня  $M = 2$ , но и из уровня  $M = 1$ , а поэтому обладает обоими этими значениями квантового числа  $M$ . В самом деле, представим себе, что переход от слабого поля к сильному осуществляется адиабатически, так что в принципе квантовые числа должны сохранять свои значения. Это же можно обнаружить на рис. 132 (см., например, три средних уровня расщепления  $D$ -терма). *Нормализованные за счёт эффекта Пашена — Бака уровни являются кратными термами, так что в общем случае, разумеется, их квантовые числа неоднозначны и отличаются от квантовых чисел у первоначальных нормальных уровней, соответствующих простым термам.*

Подтверждением наличия такого странного сдвига может служить «частный эффект Пашена — Бака» (см. стр. 427), который наблюдался Баком<sup>1)</sup>, например, в первой побочной серии Mg. В соответствующем спектре Mg  $D$ -разность столь мала, что любое действующее магнитное поле при его измерении будет казаться «сильным». В связи с этим для линий  $\lambda = 3838, 3832, 3830$  спектра Mg, о которых здесь идёт речь, формулы имеют вид  $\nu = 3P_J - 3D$ . В табл. 53 под написанными сверху значениями квантового числа  $M$  указаны соответствующие расщепления термов  $P_J$  в самом слабом поле и  $D$ -термов в сильном поле, причём данные для  $P_J$ -термов заимствованы из табл. 45, а данные для  $D$ -термов — из табл. 52. Приведённые сверху в табл. 53 объединительные линии указывают, что терм  $P_2$  состоит из пяти уровней, терм  $P_1$  — из трёх, а терм  $P_0$  — только из одного (нулевого уровня). Все магнитные уровни  $D$ -термов целочисленные (нормальные), но в общем случае сдвинуты относительно шкалы  $M$  (т. е. относительно первоначального простого терма). Причиной такого сдвига является характер разложения комбинаций ( $P_J D$ ).

Таблица 53

|       |       | $P_2$ |    |                |    |                |    |    |
|-------|-------|-------|----|----------------|----|----------------|----|----|
|       |       | $P_1$ |    |                |    |                |    |    |
|       |       | $P_0$ |    |                |    |                |    |    |
| $M =$ |       | -3    | -2 | -1             | 0  | +1             | +2 | +3 |
| $P_J$ |       |       | -3 | $-\frac{3}{2}$ | 0  | $+\frac{3}{2}$ | +3 |    |
| $D$   | $D_3$ | -4    | -2 | 0              | +1 | +2             | +3 | +4 |
|       | $D_2$ |       | -3 | -1             | 0  | +1             | +2 |    |
|       | $D_1$ |       |    | -2             | -1 | 0              |    |    |

<sup>1)</sup> В а с к, Naturwiss. 12, 200 (1921); Zs. f. Phys. 33, 579 (1925).

Прежде всего рассмотрим комбинации ( $P_0D$ ). Из нулевого уровня  $P_0$  и  $D$ -уровней  $+1, 0, -1$ , стоящих в том же столбце табл. 53, возникают  $\pi$ -компоненты  $0, \pm 1$ . При комбинации того же самого нулевого  $P_0$ -уровня с  $D$ -уровнем, расположенным в соседних (справа и слева) столбцах, возникают  $\sigma$ -компоненты  $0, \pm 1, \pm 2$ . В точности такая картина разложения комбинаций наблюдалась Баком.

Для комбинаций ( $P_1D$ ) из трёх средних столбцов табл. 53 соответственным образом получаются:

$$\pi\text{-компоненты } (0), \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \left(\pm \frac{3}{2}\right),$$

а при привлечении соседних (справа и слева) столбцов' получаются:

$$\sigma\text{-компоненты } 0, \pm \frac{1}{2}, (\pm 1), \pm \frac{3}{2}, \pm 2, \left(\pm \frac{5}{2}\right).$$

Этот тип разложения также согласуется (в отношении сдвига  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонент) с результатами наблюдений Бака; только не наблюдались компоненты, указанные в скобках.

Наконец, для комбинации ( $P_2D$ ) получаются:

$$\pi\text{-компоненты } 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \left(\pm \frac{3}{2}\right);$$

$$\sigma\text{-компоненты } 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \pm 2, \left(\pm \frac{5}{2}\right), (\pm 3).$$

Это тоже согласуется с результатами наблюдений, за исключением компонент, указанных в скобках.

Особенно поучительна комбинация ( $P_0D$ ). Хотя здесь нормальный нулевой уровень  $P_0$  связывается с нормализованными уровнями  $D$ -терма, всё же возникает не нормальный триплет  $0(\pi), \pm 1(\sigma)$ , а квинтет  $0(\pi, \sigma), \pm 1(\pi, \sigma), \pm 2(\sigma)$ . Это целиком обусловлено сдвигом нормализованных уровней по отношению к их естественному положению. Что же касается отсутствующих компонент (указанных в скобках), то Мензинг <sup>1)</sup> на основе волновой механики доказал, что их интенсивности должны быть равны нулю. Это подтвердил также ван Геел <sup>2)</sup> количественными измерениями интенсивностей.

Совершенно аналогичное получается при частном эффекте Пашена — Бака у дублетных систем, например <sup>3)</sup> в спектре Na:  $\nu = 2P_J - 4D$ ,  $\lambda = 5688$  и  $5683$ .

Однако из табл. 52 можно сделать ещё одно заключение весьма общего характера.

Прежде всего заметим, что в тех вертикальных рядах табл. 52, которые полностью заполнены (например, ряд с  $M=0$  для  $P$ -термов, ряд с  $M=-1, 0, +1$  для  $D$ -термов и т. д.), сумма указанных в таблице расщеплений в точности равна  $AM$ , где  $A$  — число соответствующих уровней (в табл. 52  $A=3$ ). С другой стороны, эта же сумма в случае слабого поля равна  $AM\bar{g}$ , где под  $\bar{g}$  следует понимать среднее значение всех значений  $g$  (см. стр. 417) при данном  $L$  и изменяющемся  $J$ . Однако там же мы показали, что  $\bar{g} = 1$  при неизменном числе уровней термов. Итак, обе суммы, т. е. в случаях слабого и сильного полей, совпадают. Такое же совпа-

<sup>1)</sup> Mensing, Zs. f. Phys. **39**, 24 (1926). См. также C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **A115**, 1 (1927); K. Darwin, Proc. Roy. Soc. **A118**, 264 (1928).

<sup>2)</sup> Van Geel, Zs. f. Phys. **39**, 877 (1926).

<sup>3)</sup> Back, Ann. d. Phys. **70**, 370 (1923). См. также Фриш, ЖРФХО **56**, 525 (1924).

дение имеет место и для неполностью заполненных рядов. Дальнейших пояснений здесь не требуется.

Тем самым мы пришли к общему правилу, справедливому не только в случаях слабого и сильного полей, но в случаях промежуточных полей, причём не только для триплетов, но и для любой мультиплетной системы. Это «правило постоянств  $g$ -сумм» было сформулировано Паули следующим образом. *Измеренные в долях значения  $\Delta\nu_{\text{норм}}$  суммы величин расщепления, взятые по всем  $J$  при неизменных  $M$  и  $L$ , постоянны, т. е. не зависят от величины приложенного поля.*

Чтобы привести доказательства в обоих предельных случаях слабого и сильного полей (для промежуточных полей доказательство можно дать только на основе волновой механики), образуем в случае слабого поля выражение

$$M \sum g(J), \quad (11)$$

где суммирование производится по  $J$ , а в случае сильного поля — выражение

$$\sum (2M_S + M_L), \quad (12)$$

где суммирование производится по  $M_L$  или  $M_S$  при фиксированном  $M = M_S - M_L$ .

Чтобы пояснить этот приём, учтём следующее. При слабом поле  $L$  и  $S$  связаны воедино, образуя  $J$ . Вектор  $M$  есть проекция вектора  $J$  на направление магнитного поля. Однако при возрастании магнитного поля вектор  $J$  теряет свой физический смысл, нарушается связь между  $L$  и  $S$ ; в магнитном поле  $L$  и  $S$  проявляют себя по отдельности, что выражается учётом проекции  $M_L$  и  $M_S$  на направление магнитного поля. С точки зрения механики сказанное выше означает, что закон сохранения площадей, на существовании которого основано введение квантового числа  $J$  при слабом поле, перестает быть верным при возрастании поля. Однако он всё ещё остаётся верен для проекции на направление магнитного поля, чем и обеспечивается неизменность физического смысла величины  $M$ , т. е. компоненты момента количества движения по направлению магнитного поля. При адиабатическом включении поля эта компонента является инвариантом. Поэтому имеет место  $M$  (слабое поле)  $= M_L + M_S$  (сильное поле). Изложенный здесь приём соответствует способу, описанному в предыдущем параграфе, где суммирование производилось по величине, которая теряла при переходе свой физический смысл, но тогда удерживалось суммирование по величине, которое сохранило свой физический смысл (в предыдущем параграфе это было число  $J$ , а здесь — число  $M$ ). Необходимо ещё заметить, что мы ограничиваем степень возрастания поля тем, чтобы  $L$  и  $S$  не потеряли свой физический смысл (такая потеря означала бы перемешивание мультиплетов; соответствующие такому случаю поля практически недостижимы).

Начнём с вычисления выражения (12). На рис. 134, *a* и *б* нанесены значения  $M_L$  и  $M_S$  в прямоугольной системе координат (при этом безразлично, является ли число  $S$  целым или полуцелым; в последнем случае ось  $M_S = 0$  проходила не так, как показано на рис. 134, *a*, посередине между двумя нарисованными прямыми). Значения  $M_L$  и  $M_S$  нанесены, сообразуясь с неравенствами

$$M \geq M_L \geq -L, \quad S \geq M_S \geq -S.$$

Прямая  $M = M_L + M_S$  образует с координатными осями углы, равные  $45^\circ$ .

И для рис. 134, а ( $L > S$ ), и для рис. 134, б ( $S > L$ ) различаются три случая:

- а)  $M \geq L - S$ ,  $M \geq S - L$ ;  
 б)  $L - S \geq M \geq S - L$ ,  $S - L \geq M \geq L - S$ ;  
 в)  $S - L \geq M$ ,  $L - S \geq M$ .

Область, соответствующая случаю б), на рис. 134, а и б заштрихована.

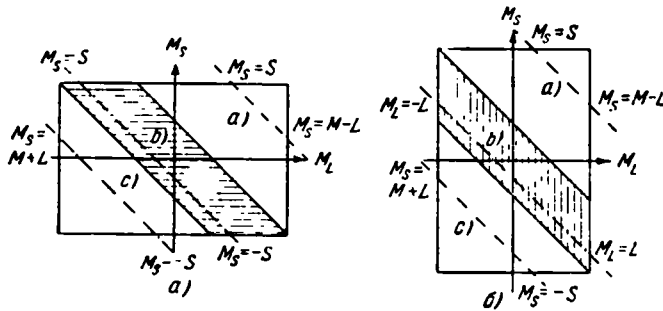


Рис. 134. Вычисление значений  $M_S$ , допустимых при фиксированных  $L$  и  $S$  при заданном  $M = M_L + M_S$ . Во всех трёх случаях (случаи а, б, в; см. текст) прямая  $M = \text{const}$  нанесена штрих-пунктиром. Область случая б заштрихована.

В силу равенства  $M = M_S + M_L$  вместо выражения (12) можно написать:

$$M \sum 1 + \sum M_S. \quad (13)$$

Здесь  $\sum 1$  означает число ячеек, отрезаемых прямой  $M$  от нарисованного прямоугольника. Это число в рассмотренных случаях равно

- а)  $S + L - M + 1$ ;  
 б)  $2S + 1$  и соответственно  $2L + 1$ ;  
 в)  $S + L + M = 1$ .

Аналогично определяется сумма  $\sum M_S$  путём суммирования арифметической прогрессии, взятой в тех же границах, что и сумма  $\sum 1$ :

- а)  $(S + L - M + 1) \frac{S + M - L}{2}$ ;  
 б) 0 и соответственно 0;  
 в)  $(S + L + M + 1) \frac{L + M - S}{2}$ .

Таким образом, согласно формуле (18), для суммы значений магнитного расщепления имеем:

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } (S + L - M + 1) \frac{S + 3M - L}{2}; \\ \text{б) } 2S + 1 \text{ и соответственно } 2L + 1; \\ \text{в) } (S + L + M + 1) \frac{L + 3M - S}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Обратимся теперь к случаю слабого поля, т. е. используем формулу (11). С учётом пределов изменения числа  $J$  теперь различаем два:

$$a) \text{ и } c) |M| \gg |L-S|, \quad J_{\max} = L+S, \quad J_{\min} = |M|;$$

$$b) |M| \ll |L-S|, \quad J_{\max} = L+S, \quad J_{\min} = |L-S|.$$

Приведённые здесь значения  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$  получаются из двух неравенств:

$$|L-S| \leq J \leq L+S, \quad |M| \leq J.$$

Эти значения ограничивают общую для указанных двух неравенств область значений  $J$ . Следовательно, число значений  $J$  в случае  $a)$ ,  $c)$  равно

$$L+S-|M|+1,$$

а в случае  $b)$  равно

$$L+S-|L-S|+1.$$

В формуле (11) для  $\sum g$  используем выражение, аналогичное выражению (8) § 6:

$$a), c): \frac{3}{2}(L+S-|M|+1) + \frac{1}{2}(S-L)(S+L+1) \sum_{|M|}^{L+S} \frac{1}{J(J+1)};$$

$$b): \frac{3}{2}(L+S-|L-S|+1) + \frac{1}{2}(S-L)(S+L+1) \sum_{|L-S|}^{L+S} \frac{1}{J(J+1)}.$$

Суммирование по  $J$  производится, как в формуле (9) § 6; суммирование сводится к появлению дополнительного множителя  $M$ :

$$\left. \begin{aligned} a), c): & \frac{M}{|M|} (L+S-|M|+1) \frac{3|M|+S-L}{2}; \\ b): & (L+S-|L-S|+1) \frac{3|L-S|+S-L}{2|S-L|}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Первое выражение даёт два значения соответственно  $M > 0$  и  $M < 0$  в формуле (14) для случаев  $a)$  и  $c)$ . Аналогично второе выражение даёт два значения, соответственно  $L > S$  и  $L < S$ , в обоих выражениях для случая  $b)$  в формуле (14). Таким образом, доказана неизменность величины магнитного расщепления в слабом и сильном полях.

При помощи рис. 134,  $a, b$  можно перейти от данного на стр. 433 правила распределения термов по Паули в слабом и сильном магнитных полях к волномеханической формулировке этого распределения. Согласно волновой механике термы с одинаковыми значениями  $M$  не пересекаются при переходе от слабого к сильному полю. Теперь мы можем показать, что такое требование непересечения вытекает из правила распределения Паули. Будем исходить из правильно расположенных термов. При отсутствии поля уровни такого терма расположены снизу вверх в порядке возрастания значения  $J$ , так что уровень с наименьшим  $J$  расположен ниже всех. Вследствие этого в слабом поле при фиксированном  $M$  уровни располагаются в том же порядке: уровень, соответствующий наименьшему (допустимому при данном  $M$ ) значению  $J$ , расположен ниже всех остальных. В сильном поле при фиксированном  $M$  величина расщепления даётся формулой  $\Delta\nu/\Delta\nu_{\text{норм}} = 2M_S + M_L$ . В рассматриваемом случае  $2M_S + M_L = M + M_S$ . Поэтому здесь термы располагаются в порядке возрастания  $M_S$ . Раз не должно быть пересечений, то наименьший уровень в слабом поле должен быть сопоставлен наименьшему уровню в сильном поле; аналогичное сопоставление должно быть сделано и для последующих уровней. Предположим, что распределение может быть

выражено линейным соотношением, т. е. в виде

$$M + M_S = \alpha M + \beta L + \gamma S + \delta J, \quad (16)$$

где слева стоит величина расщепления в сильном поле, а справа выписаны все квантовые числа, от которых зависит величина расщепления в слабом поле.

Теперь рассмотрим различные случаи, с которыми мы познакомились, анализируя рис. 134, а и б.

1.  $L > S$ . а)  $M \geq L - S$ . Здесь, согласно рис. 134, а, величина  $M + M_S$  пробегает значения от  $2M - L$  до  $M + S$ ; а величина  $J$  — от  $M$  до  $J_{\text{макс}} = L + S$  (при фиксированном  $M$ ).

Подставим эти предельные значения для  $M_S$  и  $J$  в формулу (16). Тогда получим:  $\alpha = \delta = 1$ ,  $\beta = -1$ ,  $\gamma = 0$ . Следовательно, как и у Паули [формула (10)], формула (16) приводит к выражению  $\Delta\nu/\Delta\nu_{\text{норм}} = M + J - L$ .

б)  $L - S \geq M \geq S - L$ . Величина  $M + M_S$  пробегает значения от  $M - S$  до  $M + S$ , а  $J$  — от  $L - S$  до  $L + S$ . Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  оказываются теми же самыми, что и в случае а).

в)  $S - L \geq M$ . Величина  $M + M_S$  пробегает значения от  $M - S$  до  $2M + L$ , а  $J$  — от  $|M| = -M$  до  $L + S$ . Аналогичное вычисление коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  здесь приводит к выражению  $\Delta\nu/\Delta\nu_{\text{норм}} = 2M + L - S$ .

2.  $L < S$ . а)  $M \geq S - L$ . Результат получается тот же, что и в случае 1а).

б)  $S - L \geq M \geq L - S$ . Результат получается тот же, что и в случае 1с).

в)  $L - S \geq M$ . Результат получается тот же, что и в случае 1с).

Итак, объединяя результаты, получаем:

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{норм}}} = M + J - L, \quad \text{если } M \geq S - L;$$

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{норм}}} = 2M + J - S, \quad \text{если } M \leq S - L,$$

т. е. получаем в точности соотношение Паули.

Для обращённых термов рассмотрение проводится аналогичным образом, но результаты будут другие (они уже приводились на стр. 434).

Упомянем кратко одно интересное применение Паули правила постоянства  $g$ -сумм. Именно, значения  $g$  для слабого поля можно вычислять при помощи сумм величин расщепления в сильном поле. Мы покажем это на примере триплетных  $D$ -термов, в случае которых необходимые суммы не требуется вычислять по формулам (14) и (15), а можно прямо брать их численные значения из табл. 52.

Соответствующие значения  $g$  у термов  $D_J$  обозначаются через  $g_J$ , так что расщепления равны  $Mg_J$ . В связи с этим нам потребуются следующие столбцы из табл. 52:

$$\begin{array}{r|l|l|l} M = 3 & 3g_3 & = 4 & g_3 = \frac{4}{3} \\ & & \cdot & \\ = 2 & 2(g_3 + g_2) & = 5 & g_2 = \frac{7}{6} \\ & & & \\ = 1 & 1(g_3 + g_2 + g_1) = 3 & & g_1 = \frac{1}{2} \\ = 0 & 0(g_3 + g_2 + g_1) = 0 & & \dots \\ \dots & \dots & & \dots \end{array}$$

Здесь фигурируют те же самые значения, что и в табл. 45 для триплетных  $D$ -термов. Таким же образом, можно было бы проверить и остальные данные указанной таблицы.

В заключение обсудим результаты наблюдений Пашена и Бака в случае средних полей (они уже упоминались на стр. 296). Эти наблюдения были произведены в связи с вопросом о принципе отбора для внутреннего квантового числа и о возможном его нарушении.

Мы знаем, что для нарушения правил отбора для квантового числа  $L$ , т. е. для реализации запрещённых комбинаций<sup>1)</sup> с  $\Delta L = 0$  и  $|\Delta L| > 1$ , необходимо наложение внешнего электрического поля. В отношении же квантового числа  $J$  для нарушения правила отбора совершенно не существенно наличие или отсутствие внешнего электрического поля. Однако результаты Пашена и Бака учат нас, что для нарушения этих правил отбора необходимо наличие магнитного поля, хотя бы, вообще говоря, только в течение времени превращения, при котором происходит переход от аномального эффекта Зеемана при слабом поле к частному эффекту Пашена — Бака, при таком поле, которое по отношению к малой разности у расщеплённого термина выглядит как сильное (см. соответствующее рассмотрение в гл. VI, § 5, которое можно без изменения применить к системам любой мультиплетности).

Рассмотрим  $(PD)$ -комбинации в триплетном спектре. Наряду с главными линиями  $(P_2D_3)$ ,  $(P_1D_2)$ ,  $(P_0D_1)$  и сателлитами  $(P_2D_2)$ ,  $(P_1D_1)$ ,  $(P_2D_1)$  составного триплета имеются запрещённые комбинации:

$$(P_1D_3), (P_0D_2) \text{ с } \Delta J = 2;$$

$$(P_0D_3) \text{ с } \Delta J = 3.$$

Вместе с разрешёнными компонентами они образуют органически законченный комплекс. При слабом поле их интенсивности равны нулю; в сильном поле при наступлении частного эффекта Пашена — Бака они проявляются полностью. В случае же промежуточных полей эти компоненты находятся как бы в зачаточном состоянии. Естественно, эти компоненты не встречаются в первоначальных состояниях, т. е. при отсутствии поля. Они становятся заметны только в положениях, куда они попадают под действием магнитного поля. Однако их первоначальные положения можно определить из положений в магнитном поле путём линейной экстраполяции и тем самым произвести настоящую идентификацию сдвинутым компонентам.

Рассмотренное явление было установлено не только у Са. Оно наблюдалось у  $(PD)$ -триплетов Zn и Cd, а также у  $(PD)$ -дублетов Al и Ca<sup>+</sup>. Очень показательным, что, так сказать, вдвойне запрещённая комбинация  $(P_0D_0)$  ( $\Delta J = 3$ ) проявляется только при очень сильном поле и охватывает гораздо более короткую область, чем просто запрещённые комбинации ( $\Delta J = 2$ ).

Рассмотренные здесь наблюдения Пашена и Бака выяснили магнитную причину сложности структуры, её связь со спином электрона. В связи со сказанным процитируем несколько выдержек из их работы: «Электрическое влияние проявляется только в общем упорядочении серии, если не считать того, что комбинации запрещённого типа могут быть вызваны электрическим полем. Дифференциация же термов обусловлена магнитными силами, что проявляется в аномалии зеемановских типов и в явлениях магнитного

<sup>1)</sup> Переход  $\Delta L = 0$  запрещён только для одноэлектронной системы [см. дополнение 7, п. е)], потому что в этих случаях  $L$  идентично с  $l$  электрона, для которого имеет место  $l = \pm 1$ . Для многоэлектронной системы переход  $\Delta L = 0$  разрешён (см. стр. 387). Наоборот, переход  $|\Delta L| > 1$ , конечно, запрещён и для многоэлектронных систем

превращения ... Запрещённые линии начинают светиться, когда  $D$ -разности подвержены магнитному действию, с увеличением магнитного возмущения линии становятся ярче, а в дальнейшем подвержены магнитному превращению. Перед своим разрушением картина эффекта становится мигающей».

## § 8. К ТЕОРИИ МАГНЕТОНА

Из различных путей, которые привели к установлению элементарного магнитного момента атома, в первую очередь обсудим фундаментальный опыт Штерна и Герлаха, так как условия проведения опыта теоретически просты и ясны. Во вторую очередь мы рассмотрим магнетохимические изменения, в которых определяется число магнетонов у ионов, и сравним результаты со спектроскопически определяемыми числами магнетонов. Затем мы опишем магнетомеханические опыты, связанные с именами Барнета, Эйнштейна, де Гааза, Саксмита и др. Все пути установления элементарного магнетона тесно связаны с теорией аномального эффекта Зеемана.

### а) Опыт Штерна — Герлаха

На рис. 31 уже была показана схема опыта, а на рис. 32 и 33 были представлены результаты опытов с атомными пучками серебра и водорода. В примечании на стр. 118 мы кратко коснулись теории опыта. Здесь мы имеем возможность более подробно изложить эту теорию. У атомов Hg и H, как и у атомов щелочных металлов, основной орбитой является  $S$ -орбита. Её внутреннее квантовое число равно  $J = 1/2$ ; её магнитный момент в направлении поля, согласно изложенному на стр. 416, равен  $\mu = 1/2 \cdot 2 = 1$ , т. е. равен одному боровскому магнетону. *Штерн и Герлах своим опытом подтвердили это значение магнитного момента  $\mu = 1$*  (см. стр. 119). Для выяснения пространственной ориентации в магнитном поле следует руководствоваться рис. 30. Магнитный момент ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно магнитным силовым линиям. Поэтому на рис. 31 атом отклоняется либо вправо, либо влево. Середина картины на рис. 32 и 33 остаётся совершенно пустой, потому что *магнитный нулевой уровень отсутствует у всех чётных термов* (не только в  $S$ -состоянии). Из сказанного уже понятно, как вообще следует истолковывать такие опыты и какие результаты при этом следует ожидать. Эти опыты дают нам *магнитное расщепление основного терма* и показывают, какие ориентации (и сколько) принимает магнитный момент в магнитном поле. Так, например, у Mn (основное состояние: секстетный  $S$ -терм) следует ожидать шесть сдвинутых полосок, причём две крайние соответствуют параллельной и антипараллельной ориентациям момента  $\mu$  в магнитном поле, а средние полоски соответствуют более или менее наклонённым ориентациям. У Cr (основное состояние — септетный  $S$ -терм) следует ожидать картину отклонений с семью полосками, две крайние полоски соответствуют параллельной ориентации, а центральная, несдвинутая полоска — ориентации, перпендикулярной к полю. В самом деле, смещение пропорционально величине  $\mu \cos(\mu, H)$  подобно магнитному расщеплению термов при эффекте Зеемана. В общем случае число следов равно  $2J + 1$ , т. е. числу магнитных уровней терма. Каждая полоска может быть характеризована определённым значением магнитного квантового числа. Расстояние между двумя соседними полосками равно 2 в случае  $S$ -состояния (соответственно коэффициенту расщепления  $g$ , равному 2); другими словами, различие между значениями  $\mu \cos(\mu, H)$  составляет два магнетона.



Поучителен пример Tl. Основным термом является дублетный терм  $P_{1,2}$ . Поэтому в случае Tl следует ожидать две полоски, как у Ag, но с расстоянием между полосками в три раза меньшим, так как значение  $g$  для терма  $2P_{1,2}$  равно  $2/3$ , а не 2 (см. табл. 45).

Эти результаты хорошо согласуются с данными наблюдений<sup>1)</sup>: по сравнению со случаем отсутствия поля картина отклонений в поле расширяется, но уже больше не разрешается на две разделённые полоски<sup>2)</sup>.

Штерн установил полное отсутствие отклонений у Zn, Cd и Hg. В этих случаях основным состоянием является S-терм с  $J=0$ ,  $g=0$ . При этом отсутствие отклонения обусловлено не перпендикулярной ориентацией магнитного момента по отношению к полю, а диамагнитным характером основного состояния (возбуждённые состояния этого атома проявляют, наоборот, парамагнитные свойства). Согласно Герлаху Pb также показывает нулевое отклонение. Основное состояние Pb было открыто Гротрианом<sup>3)</sup>; оно соответствует терму с  $J=0$ . Такое значение  $J$  говорит о диамагнитном характере состояния и об отсутствии отклонения. То же самое имеет место для Sn.

Герлах установил, что Cu и Au ведут себя точно так же, как Ag. Штерн нашёл, что атомы щелочных металлов дают ту же картину отклонения, что и Ag; этого и следовало ожидать. У Co и Ni картина отклонения состоит более чем из двух полосок. У Fe Герлах обнаружил разбухание полоски, что обусловлено неоднородностью атомных пучков; эти полоски состоят из большого числа отдельных линий. Для сравнения можно привести теоретическую картину отклонений у атомов Fe. Основному состоянию Fe (обращённый  $^5D$ -терм; см. стр. 404) соответствует  $J=4$ ,  $g=3/2$ . Следовательно, в этом случае должно быть девять полосок, расположенных друг от друга на расстояниях, соответствующих величине  $\mu \cos(\mu, H)$ , равной  $3/2$  магнетона.

Чтобы подвести к вопросу об атоме серебра, уместно поставить следующую проблему: отчего обе полоски на рис. 32 выглядят одинаково сильно, несмотря на то, что одна из полосок соответствует нестабильному положению атома? Где атом, первоначально имевший любую ориентацию, заимствует энергию, приводящую его в это энергетически более высокое положение?

Ответ на второй вопрос не вызывает сомнений: энергия заимствуется у внешнего поля  $H$ . В то время как ориентация по направлению поля связана с передачей энергии полю (возможно, излучением), ориентация против поля происходит только за счёт энергии поля. При этом можно считать, что в случае относительно малой скорости атомного пучка переход атома из пространства, где поле отсутствует, в пространство с полем происходит очень медленно (адиабатически).

Для ответа на первый вопрос о кажущейся нестабильности атома следует отметить, что парамагнитный атом следует сравнивать не с магнитной стрелкой, а скорее с волчком. Магнитная стрелка с северным полюсом на юге не стабильна. Однако волчок с центром тяжести, расположенным сверху, будет, как известно, устойчивым при достаточно большом моменте количества движения. С учётом указаний, приведённых на стр. 448, легко показать, что и общие формулы Больцмановской статистики дают для обеих взаимно противоположных ориентаций приблизительно одинаковые вероятности.

1) Gerlach, Ann. d. Phys. 76, 113 (1925); Leu, Zs. f. Phys. 41, 55 (1927).

2) Здесь не принимается во внимание ядерный момент; его учёт несколько изменит картину расщепления.

3) Grotrian, Zs. f. Phys. 18, 196 (1923); терм был условно обозначен через  $2p_4$ .

## б) Магнетохимические измерения

Объяснение наблюдений парамагнитных явлений даёт теория Ланжевена. Согласно этой теории величина постоянной Кюри  $C$ , т. е. произведение абсолютной температуры на магнитную восприимчивость, рассчитанная на 1 моль газа, даётся выражением

$$C = \chi T = \frac{M^2}{R} \overline{\cos^2 \vartheta}, \quad (1)$$

здесь  $M$  — магнитный момент на 1 моль (макроединица атомного или молекулярного момента; см. стр. 119);  $R$  — молярная газовая постоянная;  $\vartheta$  — угловое отклонение вектора момента от направления магнитного поля; черта сверху означает усреднение по всем возможным углам отклонения.

Естественно, что в теории Ланжевена, возникшей до квантовой теории, угол  $\vartheta$  рассматривается как непрерывно меняющийся и все положения вектора магнитного момента считаются равновероятными (здесь допустимо не принимать во внимание предпочтительной ориентации вектора магнитного момента по направлению поля при включении последнего, так как учёт этого обстоятельства вносит лишь поправку, пропорциональную напряжённости поля). Следовательно, можно положить

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}, \quad (2)$$

т. е. можно считать, что эта величина одинакова как по направлению поля, так и по обоим перпендикулярным к полю осям. Однако благодаря пространственному квантованию это уже неверно.

Если выражение (2) подставить в формулу (1), то получится:

$$M = \sqrt{3RC}. \quad (2a)$$

Естественной единицей для  $M$  является борковский магнетон  $M_B$  [см. формулу (14) § 8 гл. II]. Однако поскольку в большинстве случаев магнитный момент измеряют в вейссовских единицах  $M_W$  [см. формулу (15) § 8 гл. II], то необходимо дать переводной множитель

$$\frac{M_B}{M_W} = 4,97.$$

Так, если в вейссовских единицах результат равен  $p$ , то в боровских магнетонах он равен

$$\frac{p}{4,97}.$$

В своей заметке, опубликованной в 1920 г., Паули<sup>1)</sup> исходил из такого типа пространственного квантования, который приводит к нормальному эффекту Зеемана; в то время такой тип квантования ошибочно считали обязательным для атома водорода. В качестве примера Паули рассмотрел парамагнитные газы NO и O<sub>2</sub>; однако он затруднялся перенести свои результаты на случай растворов и твёрдых тел. Это сумели сделать Эйнштейн<sup>2)</sup> и Герлах<sup>3)</sup>, которые расчёты Паули обобщили для атомов-ионов, в частности, группы железа.

<sup>1)</sup> Pauli, Phys. Zs. 21, 615 (1920).

<sup>2)</sup> Epstein, Science, 57, 532 (1923).

<sup>3)</sup> Gerlach, Phys. Zs. 24, 275 (1923).

Коссель<sup>1)</sup> ещё в 1916 г. заметил, что в группе железа ионы с одинаковым числом электронов (например,  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Mn}^{++}$  или  $\text{Mn}^{+++}$  и  $\text{Cr}^{++}$ ) обладают одинаковым числом магнетонов (правило «магнитного сдвига») и что в названных примерах удаление одного электрона приводит к уменьшению  $p$  примерно на пять единиц, что указывает на сопоставление каждому электрону по одному боровскому магнетону.

Для большинства атомов расчёты по правилам нормального эффекта Зеемана оказываются не строгими. В общем случае скорее всего применимы правила аномального эффекта Зеемана. Согласно этим правилам магнитный момент в направлении поля даётся формулой

$$M = JgM_B, \quad (3)$$

где  $g$  — множитель Ланде. В общем случае направление вектора момента не совпадает с направлением поля; отклонение от направления поля таково, что проекция  $J$  на направление поля  $H$  (которую мы в дальнейшем будем обозначать через  $m$ ) принимает вместе с  $J$  целые или полуцелые значения:

$$m = J, J-1, \dots, -J+1, -J.$$

Таким образом, для каждого уровня терма имеется в общем  $2J+1$  ориентаций, определяемых углом отклонения  $\cos \vartheta = m/J$ . Каждая ориентация учитывается с весом 1, общий же вес терма составляет  $2J+1$ .

Чтобы вычислить магнитную восприимчивость  $\chi$ , образуют аналогично формуле (1)

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{J^2} \sum_{-J}^{+J} \frac{m^2}{2J+1} = \frac{J(J+1)}{3J^2}. \quad (4)$$

Отсюда, согласно формуле (3),

$$\overline{\cos^2 \vartheta} M^2 = \frac{J(J+1)}{3} g^2 M_B^2 \quad (4a)$$

и, согласно формуле (1),

$$\chi = \frac{J(J+1)}{3RT} g^2 M_B^2. \quad (5)$$

С другой стороны, если допустить равномерное распределение ориентаций, как предусматривалось формулой (2), то из формул (1) и (3) можно получить:

$$\chi = \frac{J^2 g^2}{3RT} M_B^2. \quad (5a)$$

Примечательно, что формула (5a) переходит в формулу (5), если просто заменить  $J^2$  на  $J(J+1)$ . Отсюда можно заключить, что это хорошо нам известное волномеханическое правило в некотором смысле эквивалентно пространственному квантованию. Однако одновременно можно заметить, что полностью волномеханическое вычисление (по Дираку) магнитной восприимчивости (у водорода или, вообще, в случае дублетных спектров) приводит само по себе не только к множителю  $J(J+1)$ , но и к множителю  $g^2$ ; здесь эти множители появляются автоматически и не приходится привлекать данные опыта или же прибегать к помощи векторной спиновой модели.

Идеально простой пример пространственного квантования дают пары щелочных металлов. Основной терм атома щелочного металла отвечает  $J=1/2$ ,

<sup>1)</sup> Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

$g = 2$ . Как непосредственно демонстрирует опыт Штерна и Герлаха, здесь имеются две возможности ориентаций; параллельно и антипараллельно направлению поля.

Следовательно,

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1^2 + (-1)^2}{2} = 1, \quad \overline{\cos^2 \theta} J^2 = \frac{1}{4},$$

$$\overline{\cos^2 \theta} J^2 g^2 = M_B^2.$$

Тем самым, для щелочных металлов просто получается:

$$\chi = \frac{M_B^2}{RT}. \quad (6)$$

Конечно, этот результат получается из общей формулы (5) при  $J = 1/2$ ,  $g = 2$ .

В противоположность этому, согласно Ланжевону (т. е. при равномерном распределении ориентаций), следует ожидать в три раза меньшее значение  $\chi$ , если считать, что магнитный момент  $M = M_B$  даётся результатами опытов Штерна и Герлаха. Герлаховские наблюдения паров К, подтвердившие формулу (6), непосредственно указывают на одностороннюю ориентацию магнитных осей.

Общепринято при измерениях в случае парамагнетизма вычисления проводить по теории Ланжевона, используя при этом вейссовскую единицу  $M_W$ . Другими словами, полагают  $M = pM_W$ ; тогда с учётом формулы (2) получается:

$$\chi = \frac{p^2 M_W^2}{3RT}.$$

Сравнение с формулой (5) даёт

$$pM_W = \sqrt{J(J+1)} g M_B$$

или

$$\frac{p}{4,97} = \sqrt{J(J+1)} g. \quad (7)$$

Полный анализ спектроскопического термина (при парамагнитных измерениях, конечно, всегда подразумевается основной терм атома или иона) даёт возможность выяснить не только значения  $J$ , входящие в эту формулу, но и значения  $L$  и  $S$ , входящие в формулу через  $g$ . Следовательно, число магнетонов  $p$  можно вычислить, прибегая к спектроскопическим результатам.

Эта программа «спектроскопического определения числа магнетонов» была намечена автором настоящей книги<sup>1)</sup>. Однако в случае группы железа её осуществление наталкивалось, как показал Хунд<sup>2)</sup>, на большие трудности. В случае же ионов группы редких земель, менее заэкранированных, такое определение оказалось успешным. В последующем изложении мы несколько выйдем за рамки<sup>3)</sup> результатов Хунда в том, что представим последовательность значений числа магнетонов одной общей формулой или, точнее говоря, двумя такими формулами, из которых одна справедлива для первой, а другая — для второй стонеровской подгрупп, составляющих всю группу редких земель (см. стр. 414).

<sup>1)</sup> Sommerfeld, Phys. Zs. **24**, 360 (1923); Zs. f. Phys. **19**, 221 (1923).

<sup>2)</sup> Hund, Zs. f. Phys. **33**, 855 (1925).

<sup>3)</sup> Sommerfeld, Wiener Akademie, 30, Januar 1930.

Как мы знаем, у редких земель происходит заполнение  $N$ -оболочки ( $n=4$ )  $f$ -электронами, т. е. электронами с азимутальным квантовым числом  $l=3$  (в группе железа соответственно имели бы дело с  $d$ -электронами,  $l=2$ ). Поскольку нас всё время будут интересовать трёхзарядные положительные ионы, электроны  $O$ -оболочки, остающиеся после трёхкратной ионизации, можно не принимать во внимание, потому что они образуют замкнутую восьмизлектронную оболочку (см. табл. 9). Согласно принципу Паули полное число электронов в целиком заполненной оболочке равно  $2(2l+1)=14$ . Обозначим через  $z$  число электронов, находящихся в оболочке, а через  $z'$  — число электронов, недостающих до полного заполнения оболочки (т. е. до 14  $f$ -электронов), так что имеет место

$$z + z' = 2(2l + 1) = 14.$$

Числа  $z$  и  $z'$  являются независимыми переменными. Построим теперь кривые зависимости числа магнетонов  $p$  от  $z$  или  $z'$ .

На стр. 397 мы определили у этих ионов как основные термы, так и основные уровни ( $J = J_{\text{мин}}$ , нормальный терм, расположен в первой половине группы;  $J = J_{\text{макс}}$ , обращённый терм, расположен во второй половине группы). Для теперешнего  $J$ , входящего в формулу (7), из формулы (2) § 4 получаем:

$$\left. \begin{aligned} z < 2l + 1, J = J_{\text{мин}} = L - S = \frac{z}{2}(2l - z); \\ z \geq 2l + 1, J = J_{\text{макс}} = L + S = \frac{z'}{2}(2l - z' + 2). \end{aligned} \right\} \quad (8).$$

С другой стороны, входящий в формулу (7) множитель имеет вид [см. формулу (7) § 6]

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(S-L)(S+L+1)}{J(J+1)}.$$

Путём подстановки из формулы (2) § 4 легко найти

$$\left. \begin{aligned} z < 2l + 1, g(J+1) &= \frac{z}{2}(2l - z - 1) + 1; \\ z \geq 2l + 1, gJ &= \frac{z'}{2}(2l - z' + 3). \end{aligned} \right\} \quad (8a).$$

Следовательно, в соответствии с формулами (8) и (8a) из формулы (7) получается:

$$z < 2l + 1, \frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{z(2l-z)}{z(2l-z)+2}} \left\{ \frac{z}{2}(2l-z-1) + 1 \right\}; \quad (9a).$$

$$z \geq 2l + 1, \frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{z'(2l-z'+2)+2}{z'(2l-z'+2)}} \frac{z'}{z} \{2l - z' + 3\}. \quad (96)$$

Согласно формуле (9a)  $p=0$  при  $z=0$  (La) и  $z=2l$  (Eu), между этими двумя значениями  $z$  число  $p$  достигает максимума; при  $z > 2l$  число становится мнимым. В связи с этим на рис. 135 кривые заканчиваются при  $z=2l$ .

Согласно формуле (96)  $p=0$  при  $z'=0$  (Lu); при  $z'=2l+1$  (Gd) правая сторона равенства (96) становится равной  $\sqrt{(2l+1)(2l+3)} = \sqrt{63}$ , а затем между Du и Ho кривая достигает максимума. Кривая до точки  $z'=2l+1$  показана пунктиром, чем подчёркивается, что её построение здесь неудовлетворительное.

Как отметил Хунд, кривые удовлетворительно совпадают с результатами С. Майера и Кабрера повсюду, за исключением Sm и Eu. Волновомехани-

ческое уточнение теории (ван Флек) приводит к приближенному совпадению также и для этих элементов. Во всяком случае очень характерно разделение кривой на две отдельные кривые, соответствующие двум стонеровским подгруппам. Это не оставляет сомнений, что в случае редких земель спектроскопическая теория вполне приемлема.

Ожидалось, что такие же закономерности (но с  $l=2$  вместо  $l=3$ ) будут обнаружены и для группы железа. Причина того, что это не так, заключается в следующих различиях между группой редких земель и группой железа. В то время как мультиплеты в редких землях сильно раздвинуты:

$$h\Delta\nu \gg kT,$$

в группе железа они *раздвинуты мало*:

$$h\Delta\nu < kT \text{ или } h\Delta\nu \sim kT.$$

Поэтому в случае редких земель допустимо считать, что только наиболее глубокие уровни мультиплетта существенны при вычислении магнитной восприимчивости. В случае же группы железа при вычислениях приходится учитывать большинство или даже все уровни.

Очевидно, различие между раздвинутыми и сжатыми уровнями подразумевает соответствующие соотношения между температурами наблюдения. Вместо того чтобы говорить:  $\Delta\nu$  велико или мало, можно также говорить:  $T$  мало или велико.

Лапорт<sup>1)</sup> и автор настоящей книги попытались с этой точки зрения понять число магнетонов у группы железа. Прежде всего бросается в глаза то обстоятельство, что в середине группы при  $z=2l+1=5$  ( $\text{Fe}^{+++}$  или  $\text{Mn}^{+++}$ ), где, согласно табл. 43, должен быть терм  ${}^6S$ ,

хорошо согласуются вычисленное и наблюденное значения<sup>2)</sup> (рис. 136). Действительно, для  $S$ -терма исчезает различие между сильно и мало раздвинутыми мультиплеттами, так как  $S$ -термы всегда простые. Вследствие этого расхождения, встречающиеся в других местах группы железа, можно рассматривать как свидетельство кратности терма.

Если предположить, что при учёте множителя Больцмана каждый уровень  $J$  терма встречается у

$$N_J = (2J+1)e^{-h\nu/kT}$$

ионов (здесь  $2J+1$  — статистический вес, см. стр. 445,  $\nu = \nu_j$  — частота

<sup>1)</sup> LaPorte, Zs. f. Phys. 40, 333 (1926); 47, 761 (1928).

<sup>2)</sup> Можно вычислить [проще всего из формулы (7) с  $J = \frac{5}{2}$ ,  $g = 2$ ]  $p = \frac{1}{2} \sqrt{35} = 29,5$ .

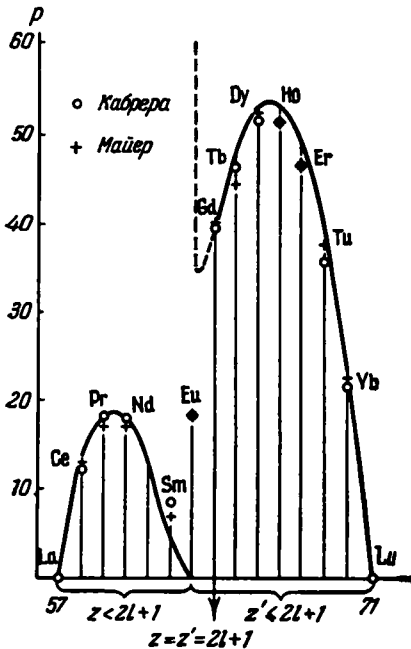


Рис. 135. Числа магнетонов у трёхкратных ионов редкоземельных элементов как функции от порядкового номера элемента.

соответствующего уровня  $J$ ), то вместо формулы (5) получается:

$$\chi = \frac{\sum_{(J)} N_J J(J+1) g^2}{\sum_{(J)} N_J} \frac{M_B^2}{3RT}$$

и соответственно вместо формулы (7)

$$\frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{\sum N_J J(J+1) g^2}{\sum N_J}}. \quad (10)$$

Здесь и в следующих формулах суммы берутся от  $J = |L - S|$  до  $J = L + S$ . Если в (10) числитель и знаменатель разделить на множитель Больцмана для основного уровня и, кроме того, измерения  $\Delta\nu$  производить от этого уровня и притом для удобства в волновых числах, а не как разность частот (включение множителя  $c$ ), то в дальнейшем под  $N_J$  надо будет понимать следующее выражение:

$$N_J = (2J+1) e^{-\frac{hc\Delta\nu}{kT}}. \quad (10a)$$

Для очень раздвинутых мультиплетов, конечно, формула (10) переходит в формулу (7), так как все  $N_J$ , за исключением  $N_J$  основного уровня, обращаются в нуль, а для последнего числитель и знаменатель взаимно сокращаются. Для очень же сжатых мультиплетов, наоборот, можно экспоненциальный множитель приравнять единице, и в результате получится:

$$\frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{\sum (2J+1) J(J+1) g^2}{\sum 2J+1}}. \quad (11)$$

Оба предельных случая [формулы (7) и (11)] представлены на рис. 136. Подробности о кривой (13) мы вскоре обсудим. Кривая (7) имеет ту же характерную черту, что и редкие земли; она несимметрична относительно середины [кривая (11) симметрична], потому что причиной несимметрии (нормальный терм в первой половине и обращенный терм во второй половине) является суммирование по  $J$ . Вследствие своей симметрии кривая (11) аппроксимирует данные наблюдений, которые в группе железа не приводят к разбиению на две стонеровские подгруппы; эти экспериментальные точки, по крайней мере приближенно, лежат симметрично относительно середины. Следуя нашему ходу мыслей, нужно ожидать, что экспериментальные точки должны лежать между предельными кривыми (7) и (11). Это действительно так в первой половине рисунка, однако во второй половине это не выполняется (см.  $Ni^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ).

При выводе формулы (11) было предположено, что нормальная связь  $L$  и  $S$  создаёт  $J$ , а последний в магнитном поле ориентируется согласно квантовой теории. Однако для очень сжатых мультиплетов правильнее предположить, что связь между  $L$  и  $S$  нарушена и поэтому в магнитном поле  $L$

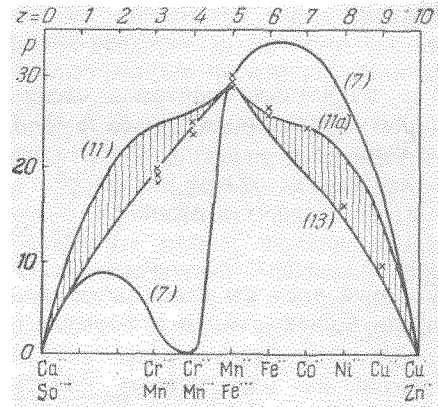


Рис. 136. Числа магнетонов (в единицах Вейсса) у ионов элементов группы железа. Численные значения, выписанные сверху рисунка, означают число  $d$ -электронов у указанных внизу рисунка ионов, при этом степень ионизации помечена точками вместо обычно применяемых крестиков.

и  $S$  ориентируются независимо. В случае последнего предположения вместо формулы (11) просто получаем:

$$\frac{p}{4,97} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}. \quad (11a)$$

Доказывается эта формула следующим образом. Моментам количества движения  $S$  и  $L$  соответствуют магнитные моменты

$$2SM_B \text{ и } LM_B.$$

Проекция на направление поля  $H$  даёт

$$M_H = (2S \cos \vartheta_S + L \cos \vartheta_L) M_B. \quad (12)$$

Для вычисления магнитной восприимчивости образуем выражение

$$\overline{M_H^2} = (4S^2 \overline{\cos^2 \vartheta_S} + 4S \overline{\cos \vartheta_S L \cos \vartheta_L} + L^2 \overline{\cos^2 \vartheta_L}) M_B^2. \quad (12a)$$

Но

$$S \cos \vartheta_S = m_S, \quad L \cos \vartheta_L = m_L,$$

где магнитные квантовые числа  $m_S$  и  $m_L$  пробегает все значения через целое число между  $-S$  и  $+S$  и соответственно  $-L$  и  $+L$ . Следовательно,

$$\overline{M_H^2} = \left( 4 \sum_{-S}^{+S} \frac{m_S^2}{2S+1} + \sum_{-L}^{+L} \frac{m_L^2}{2L+1} \right) M_B^2. \quad (12b)$$

Средний член мы здесь опустили, поскольку как  $\overline{\cos^2 \vartheta_S}$ , так и  $\overline{\cos \vartheta_S \cos \vartheta_L}$  равны нулю. Однако, как и в формуле (4), имеет место

$$\sum_{-S}^{+S} \frac{m_S^2}{2S+1} = \frac{S(S+1)}{3}, \quad \sum_{-L}^{+L} \frac{m_L^2}{2L+1} = \frac{L(L+1)}{3}.$$

Следовательно,

$$\overline{M_H^2} = [4S(S+1) + L(L+1)] \frac{M_B^2}{3}.$$

Это выражение эквивалентно выражению (11a), так как множитель 3 сокращается с множителем 3 в формуле Ланжевена, служащей для определения величины  $p$ .

Ван Флек<sup>1)</sup> численно установил, что различие между величинами (11) и (11a) ничтожно. Поэтому кривую (II) на рис. 136 можно также использовать для графического представления формулы (11a). Примечательно, что в случае очень узкого мультиплета волновая механика, не прибегая к помощи особых предположений относительно типа связи, прямо приводит к формуле (11a).

Кажется возможным перенести результаты вычислений  $\Delta v$  для случая растворов и кристаллов. Иос<sup>2)</sup> заметил, что окраска растворов группы железа, которую первоначально Ладенбург связывал с парамагнитными свойствами, странным образом сохраняется у паров соответствующих ионов; интересующие нас искровые спектры не имеют линий поглощения в видимой

1) Van Vleck, Phys. Rev. 81, 587 (1928).

2) Ios, Ann. d. Phys. 81, 1076 (1926).



области (все линии поглощения имеют длины волн  $\lambda < 1700 \text{ \AA}$ ). Отсюда Иос заключил, что окраска связана с комплексными образованиями, возникающими в растворах.

В то же время Бете подробно (при помощи теории групп) проанализировал влияние электрического поля на кристаллическое состояние. Анализ показал, что усреднённая по всем направлениям магнитная восприимчивость (т. е. такая, которая бывает в кристаллическом порошке) одинакова с магнитной восприимчивостью свободного иона, за исключением случаев экстремально низких температур.

Кроме того, Бете <sup>1)</sup> уверенно установил, что взаимодействие с соседним атомом кристалла сильнее возмущает орбитальный момент, чем спиновый, что стоит в связи со стонеровскими результатами, о которых мы сейчас расскажем. Такое различие в возмущениях подтверждается характером эффекта Зеемана у сульфата гадолиния (Беккерель). С другой стороны, Саха <sup>2)</sup> указал, что у солей металлов типа группы железа в кристаллическом состоянии и в растворах могут под влиянием падающего света произойти переходы, сопровождающиеся квадрупольным излучением, которые для свободных ионов запрещены. Длины волн таких переходов по порядку величины соответствуют наблюдаемой окраске солей.

Стонер <sup>3)</sup> предложил наряду с различием между раздвинутыми и сжатыми мультиплетами делать различия между слабо и сильно возмущёнными мультиплетами. У редких земель уровни энергии не только далеко раздвинуты, но и немного возмущены, так как их магнитно активные электроны принадлежат *N*-оболочке, т. е. предохранены от резких внешних воздействий заполненной магнитно неактивной восьмизлектронной *O*-оболочки. Иное имеет место в группе железа, где *M*-оболочка магнитно не насыщена, а оба электрона *N*-оболочки, которые у нейтрального кальция добавляются снаружи, у ионов последующих элементов изъяты. Следовательно, здесь имеется сильное возмущение, обусловленное внешним воздействием на магнитно активные электроны. Если ионы группы железа удаётся наблюдать в парах, то можно найти число магнетонов. Стонер предположил, что рассмотренное возмущение существенно касается орбитального движения  $l_i$ , а не спинового  $s_i$  и что это возмущение приводит к понижению значения результирующего квантового числа  $L$ . Поэтому в формуле (11а) [которая, как мы уже отмечали, в основном идентична формуле (11)] он положил  $L = 0$  для экстремально сильного взаимодействия с внешней окружающей средой. Таким образом, в то время как формула (11а) сохраняется для *мало раздвинутых и слабо возмущённых мультиплетов*, в случае *сильно раздвинутых и сильно возмущённых мультиплетов* вместо формулы (11а) действительна следующая формула:

$$\frac{p}{4,97} = \sqrt{4S(S+1)}. \quad (13)$$

В дополнение к этому в первой ( $S = z/2$ ) и во второй ( $S = z'/2$ ) половинах периода можно также соответственно написать:

$$\frac{p}{4,97} = \left\{ \frac{\sqrt{z(z+2)}}{\sqrt{z'(z'+2)}} \frac{z}{z'} \right\} < 2l + 1. \quad (13a)$$

<sup>1)</sup> Bethe, Ann. d. Phys. 3, 133 (1929).

<sup>2)</sup> Saha, Nature 125, 163 (1930); см. также Bose, Raha, Nature 127, 520 (1931).

<sup>3)</sup> Stoner, Phil. Mag. 8, 250 (1929); см. также Brunetti, Rend. Ac. Linc. 9, 754 (1929).

Возникающая таким путём новая граничная кривая симметрична относительно середины, как и кривая (11). Область, заключённая между этой новой кривой и кривой (11), на рис. 136 заштрихована. В этой области лежат (при соответствующей силе взаимодействия) наблюдаемые значения числа магнетонов, причём большинство точек располагается ближе к кривой (13), чем к кривой (11), потому что в общем случае группа железа предположительно испытывает сильные возмущения. Как видно из рис. 136, это действительно так. К обоим концам группы кривые (11а) и (13) сливаются. Это понятно, потому что здесь во всех случаях находится  $S$ -терм, для которого вообще  $L = 0$ .

Кривая (13) близка к прямой, так как при больших  $z$  и соответственно  $z'$  в формулах (13а) число 2 становится пренебрежимо малым. Тем самым объясняется замеченная раньше автором<sup>1)</sup> настоящей книги целочисленная связь между числами магнетонов у ионов различной кратности. Содержание формулы (13) можно сформулировать также следующим образом: с числом магнетонов дело обстоит так, как если бы при сильном взаимодействии состояние полностью задавалось  $S$ -термами.

Работы Бозе<sup>2)</sup> привели к тем же результатам, что и стонеровские, и сделали физически понятной стонеровскую гипотезу о сильном взаимодействии при невысокой температуре. Бозе смог исключительно хорошо представить имеющийся опытный материал при помощи формул (13) и (13а).

Можно ожидать, что в группах палладия и платины обнаруживаются такие же соотношения, как и в группе железа. Насколько до сих пор известно, значение числа магнетонов здесь гораздо меньше, чем в группе железа; оно составляет от одного до двух магнетонов. Причина этого заключается в следующем. В вертикальном ряду периодической системы объём, приходящийся на один ион, увеличивается сверху вниз, а поэтому слабеет ионный характер элементов (см. стр. 136). Электростатическое поле тем сильнее, чем меньше величина иона. У иона фтора более сильно выражен электроотрицательный характер, чем у иона хлора и т. д., у иона лития более сильно выражен электроположительный характер, чем у иона натрия. Аналогично у растворов солей групп Pd и Pt ожидается менее слабо выраженный ионный характер, чем у растворов солей группы Fe. Тогда можно ожидать, что закономерности в числе магнетонов не обязательно связаны с парамагнитными явлениями. Во всяком случае наша теория числа магнетонов основывается на существовании отчётливо проявляющихся ионов.

До сих пор речь шла о парамагнетизме атомов или их ионов. Однако классический пример для теории парамагнетизма и закона Кюри даёт молекулярный газ  $O_2$ , а также NO. Однако, поскольку теорию молекулярных спектров впервые мы изложим в следующей главе, а здесь не намерены делать особые отступления, мы ограничимся краткой справкой. Основным состоянием молекулы  $O_2$  является триплетный  $S$ -терм (обозначаемый посредством  $^3\Sigma$ ). Применяя к этому терму формулу (11а) с  $S = 1$ ,  $L = 0$ , получим:

$$\frac{p}{4,97} = 2\sqrt{2}; \quad p = 14,0,$$

что согласуется с данными опыта. Мы не будем здесь обосновывать, почему к этому случаю применима формула (11а). В случае  $O_2$  закон Кюри выпол-

<sup>1)</sup> Sommerfeld, Phys. Zs. 24, 360 (1933); Ann. d. Phys. 70, 32 (1923). Например,  $Cr^{+++}$  имеет три,  $Cr^{++}$  — четыре,  $Cr$  — шесть магнетонов Бора; Фрид также установил [Fried, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2456 (1927)], что  $V^{++++}$  имеет один,  $V^{+++}$  — два,  $V^{++}$  — три магнетона Бора.

<sup>2)</sup> Bose, Zs. f. Phys. 43, 864 (1927).

няется с большой точностью и не требует каких-либо поправок (за исключением области экстремально низких температур).

У молекулы NO основным состоянием является дублетный  $P$ -терм (обозначаемый посредством  ${}^2\Pi$ ); его два уровня раздвинуты сравнительно сильно ( $\Delta\nu = 121$  см). При низких температурах ( $kT \ll hc\Delta\nu$ ) существенное значение имеет только нижний из уровней дублета (благодаря множителю Больцмана); при высоких температурах ( $kT \gg hc\Delta\nu$ ) играют роль оба уровня, соответственно их весам. В этом случае формулы, выведенные для атомного парамагнетизма, неприменимы для вычисления. Согласно ван Флеку для нижнего уровня дублета получается  $p = 0$ , а для верхнего

$$\frac{p}{4,97} = 2.$$

Следовательно, NO не подчиняется закону Кюри в его первоначальной форме. Число магнетонов  $p$  у NO растёт от нуля при  $T = 0$  примерно до 10 при  $T = \infty$ . В промежуточной области действительна формула, аналогичная нашей формуле (10); эта формула была выведена ван Флеком и подтверждена измерениями Биттера<sup>1)</sup>, а также Аарони и Шеррера<sup>2)</sup>.

Здесь не место обсуждать опытный материал, послуживший основой для рис. 135 и 136. Отметим только, что при использовании опытных данных были внесены необходимые поправки. Поправки были следующие: «экстраполяция к нулевой концентрации» растворов, учёт диамагнетизма анионов и катионов, а главное модификация закона Кюри, заключающаяся в замене формулы  $\chi T = C$  на формулу  $\chi(T - \Theta) = C$  (закон Кюри—Вейсса); здесь  $\Theta$  — вспомогательный параметр, определяемый только эмпирически (теоретически его значение вычислить невозможно). Во многих случаях значение  $\Theta$  можно определить графически: если провести прямую зависимости  $1/\chi$  от  $T$ , то точка пересечения прямой с осью абсцисс (по которой откладываются значения  $T$ ) не будет совпадать с нулевой точкой, а будет находиться при  $T = \Theta$ ; эта точка может лежать как на положительной (как у точки Кюри ферромагнетизма), так и на отрицательной части оси  $T$ .

Очевидно, при помощи этой постоянной  $\Theta$  учитывается в первом приближении влияние окружения (растворителя и анионов или же структуры кристалла) на парамагнетизм катионов. С этими представлениями согласуется тот факт, что у парамагнитных газов такое влияние исчезает и  $\Theta = 0$ . Так, например, у NO закон Кюри выполняется непосредственно; у NO имеется некоторое усложнение закона Кюри в связи с дублетностью основного уровня, однако и при усложнении в законе не содержится эмпирической постоянной  $\Theta$ .

До сих пор ещё не удалось дать теоретический вывод (на основе статистической физики) закона Кюри—Вейсса. Следовало бы дать также статистический вывод результатов Стонера, касающихся группы железа, причём в расчётах необходимо будет учитывать влияние окружения. Как выглядит такой вывод, исследовал ван Флек<sup>3)</sup> на основе волновой механики.

#### в) Магнетомеханические, или гиромангнитные, исследования

Речь будет идти о двух друг от друга независимых методах, которые кратко можно назвать намагничение вращением и вращение намагничением. Первый метод связан с именем Барнета, а второй — главным образом с име-

1) Bitter, Nat. Ac. Proc. 15, 638 (1929).

2) A. H. Aaroni, Scherrer, Zs. f. Phys. 58, 749 (1929).

3) Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.

нами Эйнштейна и де Гааза. До Барнета такие опыты проводили Максвелл<sup>1)</sup> (1861 г.) и Перри<sup>2)</sup> (1890 г.), но они получили отрицательный результат. Первые успешные опыты Барнета<sup>3)</sup> относятся к 1914 г. Результаты опытов Эйнштейна и де Гааза<sup>4)</sup> были опубликованы в 1915 г. До этого без успеха такие опыты пытался проводить Ричардсон<sup>5)</sup>.

1. Намагничивание вращением. Первоначально немагнитный стержень из ферромагнитного материала (Fe, Co, Ni или легированные стали) приводится во вращение с угловой скоростью и наблюдают возникающее намагничивание (или разность намагничений при вращениях в двух противоположных направлениях). Затем этот же стержень, но покоящийся помещают в такое магнитное поле  $H$ , которое приводит к тому же намагничиванию, что и при помощи вращения (или, меняя направление поля на обратное, получают такую же разность намагничений, как и за счёт двух противоположных вращений). Согласно теореме Лармора магнитное поле  $H$  и угловая скорость  $\omega$  эквивалентны друг другу (см. стр. 286). По поведению электронов стержня нельзя различить, находятся ли они в поле  $H$  или же во вращающейся с угловой скоростью  $\omega$  системе отсчёта. Согласно формуле (2) § 4 гл. VI связь между  $H$  и  $\omega$  следует предполагать вида

$$H = s\omega, \quad s = \frac{2m}{e}, \quad (14)$$

где  $e/m$  — удельный заряд электрона в обычных электромагнитных единицах ( $e/m = 1,76 \cdot 10^7$ ). Здесь и в последующем нас и будет интересовать этот коэффициент  $s$ . Согласно формуле (14) это отношение становится известным, если удаётся измерить  $H$  и  $\omega$ . Магнитные свойства материала (магнитная восприимчивость или намагничивание), к счастью, не оказывают влияния на результаты измерений. Материал должен быть ферромагнитным только в связи с тем, что благодаря этому достигается заметное намагничивание вращением, которое может быть воспроизведено наложением поля. Измерению  $H$  предъявляются высокие требования в точности результатов. Это обусловлено тем, что вращению со 100 оборотами в 1 сек, согласно формуле (14), соответствует поле  $H$  в 1000 раз меньшей напряжённости магнитного поля Земли. Именно поэтому Барнету лишь после многих лет работы удалось добиться удовлетворительной точности измерений (порядка 1%). Его результат в среднем (он применял различные материалы) был равен

$$s = 1,06 \frac{m}{e}. \quad (15)$$

По сравнению с формулой (14) этот результат означает, что намагничивание стержня связано не с орбитальным движением электронов, а с их спинами. Действительно, согласно формуле (2) § 5 гл. VI, значение  $s$  из формулы (14) равно отношению механического момента электрона к магнитному, в то время как значение  $s$  из формулы (15) составляет примерно вдвое меньшую величину, близкую к значению по формуле (3) § 5 гл. VI, дающей соответствующее отношение для спина. Этот результат находится в согласии с основными представлениями в теории ферромагнетизма, согласно которым

1) Maxwell, Electricity und Magnetism.

2) Perry, Spinning Tops.

3) Barnett, Phys. Rev. 6, 239 (1915).

4) Einstein, de Haas, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 17, 152 (1915).

5) Richardson, Phys. Rev. 26, 248 (1908).

ферромагнетизм обусловлен спинами более или менее свободных электронов. Отклонение численного множителя в формуле (15) от единицы, которое, согласно Барнету, реально существует, остаётся при этом всё же необъяснимым.

Особый интерес этот опыт представляет благодаря возможности провести аналогию с земным магнетизмом. Нельзя удержаться от того, чтобы не предположить, что магнитный момент Земли находится в глубокой связи с вращением Земли вокруг приблизительно совпадающей оси. Опыты Барнета свидетельствуют о возможности такой связи, однако порядки величин слишком различны. Согласно формуле (14) при вычислениях с  $\omega = 2\pi$  сутки получается для поля Земли значение, заниженное в  $10^{11}$  раз.

2. Вращение намагничением. Первоначально опытная установка Эйнштейна предназначалась для следующей цели: определить механический момент молекулярного тока Ампера, т. е. в предположении боровской модели атома продемонстрировать происходящее без трения и потерь на излучение орбитальное движение электронов. Подвешенная на закрученной нити магнитонасыщенная игла из ферромагнитного материала периодически перемагничивалась; период выбирался так, что он находился в резонансе с периодом раскручивания нити; из значения частоты крутильных колебаний делается заключение о моменте количества движения отдачи. Опыт проводился совместно с де Гаазом. Вначале казалось, что для отношения  $M_{\text{мех}}/M_{\text{магн}}$  подтверждается классическое значение  $2m/e$ . Однако повторения опыта де Гаазом<sup>1)</sup> и другими<sup>2)</sup> давали в дальнейшем со все большей достоверностью<sup>3)</sup> половинное значение, т. е. и здесь получалось указание на существенную роль электронного спина.

Встречающийся здесь множитель  $1/2$ , конечно, есть не что иное, как обратная величина множителя  $g=2$  для  $S$ -терма. Можно также сказать, что этот множитель связан с магнитной аномалией свободного электрона. Действительно, для обоих полных моментов иглы имеем:

$$M_{\text{магн}} = N \overline{\cos \vartheta} \mu M_B, \quad M_{\text{мех}} = N \overline{\cos \vartheta} J \frac{h}{2\pi}, \quad (16)$$

где  $N$  — число атомов в игле;  $\vartheta$  — угол между полем и магнитной осью;  $\mu$  — магнитный момент атома, выраженный в долях  $M = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}$ ;  $J$  — механический момент электрона, выраженный в долях  $h/2\pi$ ; черта над  $\cos \vartheta$  означает усреднение по всем атомам иглы. Однако, принимая во внимание результат наблюдений  $\frac{M_{\text{мех}}}{M_{\text{магн}}} \approx \frac{m}{e}$ , из формулы (16) следует

$$\mu = 2J, \quad \frac{\mu}{J} = g = 2. \quad (17)$$

Более поздними опытами Саксмита<sup>4)</sup> с  $Du_2O_2$  надёжно была подтверждена правильность результатов гиромангнитных опытов в том, что касается магнитной аномалии, т. е. множителя  $g=2$ . Если, кроме того, отказаться

1) De Haas, Proc. Amsterd. Acad. 18, 1281 (1916).

2) Stewart, Phys. Rev. 11, 100 (1918); Beck, Ann. d. Phys. 60, 109 (1919); Arvidson, Phys. Zs. 21, 88 (1920); Sucksmith, Bates, Proc. Roy. Soc. 104, 499 (1923).

3) В то время как Саксмит и Бейтс давали множитель 1 при  $m/e$  с точностью до 10%, Барнет, несколько видоизменяя свой опыт, получил множитель больше единицы, а именно здесь 1,04.

4) Sucksmith, Proc. Roy. Soc. 128, 276 (1930); 133, 179 (1931).

от использования ферромагнитных материалов и проводить опыты с парамагнитными материалами, то в первую очередь надо обратиться к диспрозию или гольмию, которые обладают экстремальными парамагнитными свойствами: у них число магнетонов составляет около 50 вейссовских единиц. Для  $Dy^{+++}$  в обозначениях, принятых на стр. 447, имеем:

$$z' = 5, \quad J = J_{\text{макс}} = \frac{15}{2}, \quad g = \frac{4}{3}.$$

В результате больших предосторожностей и тщательности опыта Сакс-миту удалось наблюдать эффект отдачи при размагничивании стерженька из  $Dy_2O_3$ . Здесь он для  $g$  нашёл не значение 2 (как получалось в случае ферромагнитных тел), а значение  $g = 1,28 \pm 0,07$ ; это значение совместимо с теоретическим значением, равным  $4/3$ . Итак, отсюда следует вывод: в создании гиромагнитного эффекта в общем случае, кроме спинового момента, принимает участие также и орбитальный момент электронов.

### § 9. ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Старые спектроскопические данные в лучшем случае давали только качественное истолкование относительно *интенсивности* спектральных линий. За период 1923—1933 гг. в физическом институте в Утрехте под руководством Орнштейна были проведены опыты, которые допускают количественное определение относительных интенсивностей линий изучаемого спектра<sup>1)</sup>.

Единственным надёжным результатом старых измерений интенсивностей был результат, касающийся интенсивностей  $D$ -линий натрия. Отношение интенсивностей линий  $D_2$  и  $D_1$  равно 2:1. Это было установлено независимо многими наблюдателями. Этот результат был распространён на дублеты ( $SP$ ) и ( $PS$ ) остальных щелочных элементов. Уже отсюда сделали заключение, что такое соотношение не зависит от главного квантового числа  $n$  (поскольку в ряду щелочных металлов значение  $n$  постепенно изменяется). Исключением из этого правила является голубой дублет цезия  $\lambda = 4555$  и  $\lambda = 4593$  (второй член главной серии  $1S - 3P$ ); здесь отношение интенсивностей больше: 3,5:1<sup>2)</sup>. Причина этого отклонения была объяснена Ферми<sup>3)</sup> на основе волновой механики. Причина заключается в возмущении, оказываемым сильно раздвинутым основным дублетом  $1S - 2P$ . В меньшей степени то же самое имеет место у второго члена главной серии рубидия.

Последующие результаты касались триплета ( $^3P^3S$ ) у щёлочно-земельных элементов и у элементов  $Zn$  и  $Cd$ . Здесь для интенсивностей трёх компонент триплетов  $^3P_2^3S$ ,  $^3P_1^3S$ ,  $^3P_0^3S$  получаются с почти одинаковой степенью точности соотношения 5:3:1.

1) Dorgelo, Zs. f. Phys. 22, 170 (1924); Burger, Dorgelo, Zs. f. Phys. 23, 258 (1924). (Эти работы в дальнейшем будут цитированы как I и II.) См. также Dorgelo, Phys. Zs. 26, 756 (1925). Сведения об экспериментальной установке и точности метода см. Dorgelo, Zs. f. Phys. 13, 206 (1923); Ornstein, Photographische Photometrie, Braunschweig.

2) Führtbauer, Ann. d. Phys. 43, 96 (1914) (абсорбционные измерения при высоком давлении); Рождественский, Записки оптического института (1921) (дисперсионный метод); Кohn, Jakob, Phys. Zs. 27, 819 (1926); Jakob, Ann. d. Phys. 86, 449 (1928) (Эмиссия в пламени); Schütz, Zs. f. Phys. 64, 682 (1930) (абсорбционные измерения при низком давлении и магнитном вращении); Minkowski, Mühlenbruch, Zs. f. Phys. 63, 198 (1930) (магнитное вращение).

3) Fermi, Zs. f. Phys. 59, 680 (1930).

Описанные выше результаты можно записать в такой форме, что они будут допускать также обобщения для комбинаций ( $PS$ ) или ( $SP$ ) более сложных систем термов:

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Дублетная система | 4 : 2 : 0  |
| Триплетная »      | 5 : 3 : 1  |
| Квартетная »      | 6 : 4 : 2  |
| Квинтетная »      | 7 : 5 : 3  |
| Секстетная »      | 8 : 6 : 4  |
| Септетная »       | 9 : 7 : 5  |
| Октетная »        | 10 : 8 : 6 |

Такое обобщение было проверено Доргело на комбинации ( $SP$ ) триплета Мп. Он получил:

$$\text{секстетная система } \lambda = 6021, 6016, 6013,$$

$$\text{октетная система } \lambda = 4823, 4783, 4754.$$

Второй из этих триплетов мы уже рассматривали (см. рис. 127,  $a, б, в$ ). Первый триплет является основным триплетом спектра Мп. В табл. 54 эти результаты представлены совместно с результатами для триплета  $\lambda = 5208, 5206, 5204$  квинтетной системы спектра Сг.

Т а б л и ц а 54

|                          | Измеренное отношение           | Вычисленное отношение |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Сг, квинтетная система   | 100 : 72 : 45                  | 100 : 71,4 : 42,9     |
| Мп, секстетная система { | 100 : 77 : 53<br>100 : 77 : 55 | 100 : 75 : 50         |
| Мп, октетная система {   | 100 : 81 : 61<br>100 : 79 : 62 | 100 : 80 : 60         |

Подтверждение получается гораздо убедительнее, чем у триплетной системы, где имеется большое отклонение от соответствующего выписанного соотношения 100 : 60 : 20.

Теоретическая основа эмпирически обнаруженного здесь арифметического правила заключается в следующем. Мы видели, что магнитное расщепление термина без исключения определяется числом

$$2J + 1.$$

Это число указывает, на сколько типов в магнитном поле может быть разрешено первоначально выраженное состояние. Если все эти типы считать равновероятными (что мы уже делали на стр. 445, когда усредняли  $\cos^2 \theta$ ), то величину  $2J + 1$  можно назвать весом состояния (статистический вес, априорная вероятность). Теперь мы видим, что относительные интенсивности ( $SP$ )-комбинаций прямо измеряются статистическими весами  $P$ -термов. Например, для трёх триплетных  $P$ -термов имеем:

$$J = 2, 1, 0; \quad 2J + 1 = 5, 3, 1.$$

Для обоих дублетных  $P$ -термов имеем:

$$J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \quad 2J + 1 = 4, 2.$$

Для дальнейшего обобщения результатов рассмотрим случай ( $DF$ )-комбинаций, в которых  $F$ -терм уже больше не разрешён. В триплетной системе три  $D$ -терма имеют внутренние квантовые числа  $J=3, 2, 1$ , так что веса соответственно равны 7, 5, 3. В табл. 55 приведены относительные интенсивности для этого случая и данные измерений Доргело (I).

Таблица 55

|  | Измеренное отношение       | Вычисленное отношение |
|--|----------------------------|-----------------------|
| Ca, триплетная система<br>$\lambda = 4595, 4581, 4578 \dots$ | 100:70:44,5<br>100:74:44,5 | } 100:71,4:42,9       |
| Sr, триплетная система<br>$\lambda = 4892, 4869, 4855 \dots$ | 100:70:44<br>100:71:44     |                       |

Итак, можно заключить, что наше правило весов справедливо для любых термов, если только они комбинируют с простыми или сравнительно простыми термами.

Что, однако, происходит, когда два сложных терма, так сказать, конкурируют друг с другом? Тогда будет иметь место выравнивание весов обоих термов. Простейшим случаем является составной дублет ( $PD$ ), две главные линии ( $P_{3/2}, D_{3/2}$ ) и ( $P_{1/2}, D_{3/2}$ ) и один спутник ( $P_{3/2}, D_{1/2}$ ). Об этом свидетельствуют измерения (II) у Cs в группе  $2P-6D$ ,  $\lambda = 6217, 6213, 6010$ .

| Данные измерений                          |     |                            |     | Ожидаемый результат                       |   |                            |    |
|---|-----|----------------------------|-----|---|---|----------------------------|----|
|   |     | $\overbrace{2D}$<br>6    4 |     |   |   | $\overbrace{2D}$<br>3    2 |    |
| $2P \begin{Bmatrix} 4 \\ 2 \end{Bmatrix}$ | 100 | 12                         | 120 | $2P \begin{Bmatrix} 2 \\ 1 \end{Bmatrix}$ | 9 | 1                          | 10 |
|   |     | 60                         | 60  |   |   | 5                          | 5  |
|   | 100 | 72                         |     |   | 9 | 6                          |    |

Измерения (левая схема) производились в среднем поле. На схемах слева и сверху указаны веса  $P$ - и  $D$ -термов соответственно значениям  $J=3/2, 1/2$  и  $J=5/2, 3/2$ . Числа справа и снизу указывают суммы интенсивностей соответственно по горизонтали и по вертикали. Их отношение примерно одинаково с отношением  $P$ - и  $D$ -термов.

Эти указания совместно со сказанным выше относительно неразрешённых или слабо неразрешённых термов, например относительно ( $DF$ )-комбинаций (табл. 55), приводят к следующему правилу сумм.

Теоретические интенсивности (правая схема) получаются по этому правилу следующим образом. Для удобства расчётов отбросим у весов общий делитель 2. Тогда слева и сверху схемы соответственно записываются 2, 1 и 3, 2. Таким образом, требуется в схеме разбить на части полный вес, равный  $(2+1)(3+2)$ . Отсюда приходим к частям в обоих вертикальных рядах, равных  $3(2+1)$  и  $2(2+1)$ , и к частям в обоих горизонтальных рядах, равных  $2(3+2)$  и  $1(3+2)$ . Эти значения выписываем на схеме соответственно снизу и справа. Тем самым уже сразу определены интенсивности (равные 9 и 5) «главных линий», так как они стоят единственными



в соответствующих вертикальном и горизонтальном рядах. Тогда «сателлит» одинаково определяется из двух рядов (вертикального и горизонтального), именно его интенсивность равна 1. При этом оказывается, что, например, теоретическое отношение 1:5 в точности равно измеренному отношению 12:60.

Такой расчёт можно сразу перенести на случай комбинаций  $(DF)$ ,  $(FG)$ , ... и вообще на комбинации двух дублетных термов с азимутальными квантовыми числами  $L$  и  $L+1$ . Как мы знаем, у первого терма внутреннее квантовое число тогда равно  $J=L+\frac{1}{2}$  и  $L-\frac{1}{2}$ , а вес равен  $2L+2$  и  $2L$ ; они относятся как  $(L+1):L$ . Аналогично отношение весов двух дублетов терма с азимутальным квантовым числом  $L+1$ ; именно, это отношение равно  $(L+2):(L+1)$ . Выписываем на схеме эти значения слева и сверху и образуем из них суммы по вертикальным и горизонтальным рядам; значения сумм выписываем снизу и справа. Здесь опять интенсивности главных линий определяются сразу, а интенсивность сателлита снова находим из требования удовлетворения двум значениям сумм (по вертикали и горизонтали). Интенсивность сателлита снова оказывается равной единице. Как можно видеть, интенсивность сателлита тем меньше по сравнению с интенсивностями главных линий, чем больше  $L$ :

|       |               |               |               |
|-------|---------------|---------------|---------------|
|       | $L+2$         | $L+1$         |               |
| $L+1$ | $2L^2+5L+2$   | 1             | $(L+1)(2L+3)$ |
| $L$   |               | $2L^2+3L$     | $L(2L+3)$     |
|       | $(L+2)(2L+1)$ | $(L+1)(2L+1)$ |               |

Однако правило сумм определяет полностью интенсивности только в случае обычных дублетных комбинаций. Уже для дублетных комбинаций типа  $(PP')$ ,  $(DD')$ , ... интенсивности остаются неопределёнными, так как в этих случаях составляемые четыре уравнения сумм не независимы друг от друга. Это показано на приведённой ниже схеме, которая примыкает к приведённым раньше и строго удовлетворяет правилу сумм.

|     |   |       |       |   |
|-----|---|-------|-------|---|
|     |   | $P'$  |       |   |
|     |   | 2     | 1     | 1 |
| $P$ | 2 | $6-u$ | $u$   | 6 |
|     | 1 | $u$   | $3-u$ | 3 |
|     |   | 6     | 3     |   |

Интенсивности, остающиеся здесь неопределёнными, обозначены через  $u$ . По мере возрастания мультиплетности степень неопределённости постепенно растёт.

Однако, прежде чем развить теорию на случай таких систем, коснёмся интенсивностей рентгеновских линий. Зигбаном и Цасеком <sup>1)</sup> было с высокой

<sup>1)</sup> Siegbahn, Zasek, Ann. d. Phys. 71, 187 (1923).

точностью измерено отношение интенсивностей линий  $K\alpha : K\alpha'$  у Fe, Cu и Zn. Они получили отношение 2 : 1. Повидимому, отношение интенсивностей линий  $L\alpha : L\alpha'$  гораздо больше и приблизительно равно 10 : 1; об этом же свидетельствуют старые измерения Дюана и Паттерсона. Далее, как мы знаем, линии  $K\alpha$  и  $K\alpha'$  соответствуют оптическим дублетным линиям  $SP_{3/2}$  и  $SP_{1/2}$ . Следовательно, отношение интенсивностей линий  $K\alpha$  и  $K\alpha'$  снова отражает отношение 2 : 1 у D-линий. С другой стороны, линии  $L\alpha$ ,  $L\alpha'$ ,  $L\beta$  аналогичны составленным дублетам (PD) в оптической области. Следовательно, согласно табл. 55, эти линии должны давать следующее отношение:

$$L\alpha : L\alpha' : L\beta = 9 : 1 : 5,$$

что делает понятным качественный результат, касающийся отношения интенсивностей линий  $L\alpha : L\alpha'$ . Джонсон <sup>1)</sup> провёл количественные измерения с помощью счётчика Гейгера. Как для W, так и для Pt он получил:

$$L\alpha : L\alpha' = 9 : 1,0.$$

Вообще же проблема интенсивностей рентгеновских линий ещё более сложная <sup>2)</sup>, чем оптических линий, так что в дальнейшие подробности мы здесь вдаваться не будем.

Чтобы полностью провести вычисление интенсивностей, необходимо, кроме правила сумм, использовать ещё векторную модель и принцип соответствия. При этом мы будем опираться на результаты, полученные в дополнении 7, п. д). Там будет установлено <sup>3)</sup>, что интенсивности, соответствующие переходам

$$L \rightleftharpoons L - 1 \begin{cases} J + 1 \rightleftharpoons J \\ J \rightleftharpoons J \\ J - 1 \rightleftharpoons J, \end{cases} \quad (1)$$

относятся друг к другу, как

$$(\cos \vartheta + 1)^2 : 2 \sin^2 \vartheta : (\cos \vartheta - 1)^2, \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — угол между  $J$  и  $L$  в треугольнике  $J, L, S$  (здесь всюду предполагается случай нормальной связи). Следовательно, имеем:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2JL}, \\ \cos^2 \frac{\vartheta}{2} &= \frac{(J+L)^2 - S^2}{4JL}, \quad \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{S^2 - (J-L)^2}{4JL}. \end{aligned} \quad (2)$$

Формулу (2) можно представить в несколько более удобной форме записи:

$$I_p : I_i : I_a = \cos^4 \frac{\vartheta}{2} : 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos^2 \frac{\vartheta}{2} : \sin^4 \frac{\vartheta}{2}. \quad (3)$$

Здесь индексы  $p$ ,  $a$  и  $i$  означают соответственно «параллельный», «антипараллельный» и «индифферентный» в отношении квантовых чисел  $L$  и  $J$  переход. Параллельному переходу соответствует первая строка приведённой выше схемы (1), антипараллельному — последняя строка, индифферентному —

<sup>1)</sup> Johnson, Zs. f. Phys. 36, 426 (1926); 41, 221, 801 (1927); 46, 381 (1928). Приводимые в конце настоящего параграфа поправки на одинаковые  $\nu'$  не относятся к близлежащим линиям  $L\alpha$ ,  $L\alpha'$  и  $K\alpha$ ,  $K\alpha'$ .

<sup>2)</sup> В результате появления так называемого эффекта Оже, вероятность которого сильно зависит от атомного номера  $Z$ .

<sup>3)</sup> См. Sommerfeld, Heisenberg, Zs. f. Phys. 11, 131 (1922).

средняя строка; направления переходов могут быть в обе стороны. Подстановка выражений (2) в формулу (3) даёт

$$I_p : I_i : I_a = \frac{P \cdot P}{4JL} : \frac{2PQ}{4JL} : \frac{Q \cdot Q}{4JL}. \tag{4}$$

Здесь в знаменателе мы сохраним всюду одинаковый множитель  $4JL$ , что, конечно, для пропорции несущественно, но важно для последующего. В числителях введены сокращённые обозначения:

$$P = (J + L)^2 - S^2; \quad Q = S^2 - (J - L)^2.$$

Однако мы их сразу же заменяем на их волномеханические аналоги  $[a(a + 1) - \text{вместо } a^2]$ :

$$\left. \begin{aligned} P(J) &= (J + L)(J + L + 1) - S(S + 1), \\ Q(J) &= S(S + 1) - (J - L)(J - L + 1). \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

Такую же замену приводим в пропорции (4), полагая

$$\left. \begin{aligned} I_p(J) &= \frac{P(J)P(J-1)}{4JL}, & I_a &= \frac{Q(J)Q(J-1)}{4JL}, \\ I_i(J) &= \left(\frac{1}{J} + \frac{1}{J+1}\right) \frac{P(J)Q(J)}{4L}. \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

Последнее выражение получается просто благодаря тому, что множитель  $2/J$  в среднем члене пропорции (4) теперь представлен в виде

$$\frac{1}{J} + \frac{1}{J+1},$$

что при больших  $J$  совпадает с величиной  $2/J$ .

Мы утверждаем, что формулы (5) и (6) удовлетворяют правилам сумм (взятым как по горизонтальным, так и по вертикальным рядам всего мультиплета), если ещё условиться, что в этих формулах под  $J$  понимаются величины, соответствующие компонентам мультиплета, между которыми происходит переход.

Схема I, мультиплет  $L \rightarrow L - 1$

|         |       |         |         |  |         |         |       |  |   |  |
|---------|-------|---------|---------|--|---------|---------|-------|--|---|--|
|         |       | 0       |         |  |         |         |       |  |   |  |
|         |       | 0       | 0       |  |         |         |       |  |   |  |
| $L+S-1$ | $I_p$ | $I_i$   | $I_a$   |  |         |         |       |  |   |  |
| $L+S-2$ |       | $I_p$   | $I_i$   |  |         |         |       |  |   |  |
| $L+S-3$ |       |         | $I_p$   |  |         |         |       |  |   |  |
| $L-S+1$ |       |         |         |  | $I_p$   | $I_i$   | $I_a$ |  |   |  |
| $L-S$   |       |         |         |  |         | $I_p$   | $I_i$ |  | 0 |  |
| $L-S-1$ |       |         |         |  |         |         | $I_p$ |  | 0 |  |
| $J$     | $L+S$ | $L+S-1$ | $L+S-2$ |  | $L-S+2$ | $L-S+1$ | $L-S$ |  | 0 |  |

Для доказательства прибегнем к помощи схемы мультиплетта интересующего нас типа. Выберем, например, переход  $L \rightarrow L-1$  и предположим, что  $L > S$ . Тогда для начального состояния  $L+S \geq J \geq L-S$ , а для конечного состояния  $L-1+S \geq J \geq L-1-S$ . Эти значения выписаны по краям схемы слева и внизу. Во внутренних клетках схемы при помощи обозначений  $I_p, I_i, I_a$  указаны характеры всех возможных переходов, за исключением двух первых столбцов и двух последних строк; во всех остальных строках и столбцах содержится по одному ряду. В первых же двух столбцах и последних двух строках отсутствующие интенсивности  $I$  заменены нулями. По главной диагонали схемы расположены  $I_p$ , параллельно им расположены  $I_i$ , а затем снова параллельно  $I_a$ .

Образует теперь суммы интенсивности для каких-нибудь горизонтального и вертикального рядов, т. е. какого-либо  $J$ :

$$\left. \begin{aligned} I_p(J+1) + I_i(J) + I_a(J), \\ I_p(J) + I_i(J) + I_a(J+1). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Если в первой из этих сумм  $J$  означает внутреннее квантовое число рассматриваемого горизонтального ряда, то происходит переход  $I_p$  между  $J+1$  и  $J$ . Поэтому с учётом задаваемых формулами (5) и (6) условий  $I_p$  в качестве аргумента следует взять  $J+1$ . Аналогично во второй сумме формулы (7), где  $J$  означает внутреннее квантовое число рассматриваемого вертикального ряда и где происходит переход  $I_a$  между  $J$  и  $J+1$ , величину  $I_a$  образуют с аргументом  $J+1$ . Кроме того, в обоих случаях в знаменателях соответствующих выражений в формуле (6) множитель  $J$  надо заменить на  $J+1$ . Если сюда добавить ещё член  $I_i$ , по-другому группируя слагаемые, то вместо формулы (7) будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} P(J) \frac{P(J+1) + Q(J)}{4(J+1)L} + Q(J) \frac{P(J) + Q(J-1)}{4JL}, \\ P(J) \frac{P(J-1) + Q(J)}{4JL} + Q(J) \frac{P(J) + Q(J+1)}{4(J+1)L}. \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

В фигурирующих здесь дробях можно освободиться от знаменателей  $J$  и  $J+1$ . Именно, как легко вычислить, согласно формуле (5), имеем:

$$\begin{aligned} \frac{P(J) + Q(J-1)}{4JL} &= \frac{P(J+1) + Q(J)}{4(J+1)L} = \frac{2L+1}{2L}, \\ \frac{P(J-1) + Q(J)}{4JL} &= \frac{P(J) + Q(J+1)}{4(J+1)L} = \frac{2L-1}{2L}. \end{aligned}$$

Поэтому вместо выражений (7a) можно написать:

$$\left. \begin{aligned} \frac{2L+1}{2L} (P(J) + Q(J)), \\ \frac{2L-1}{2L} (P(J) + Q(J)). \end{aligned} \right\} \quad (7b)$$

Далее, согласно формуле (5), имеем:

$$P(J) + Q(J) = 2L(2J+1).$$

Вследствие этого выражения (7) можно преобразовать к виду

$$(2L+1)(2J+1), \quad (2L-1)(2J+1). \quad (7b)$$

Таким образом, обе суммы пропорциональны величине  $2J+1$ , т. е. кван-

товому весу соответствующих горизонтального и вертикального рядов. Множители  $2L+1$  и  $2L-1$  также не противоречат смыслу правила сумм. Суммы квантовых весов по всем вертикальным и по всем горизонтальным рядам, согласно схеме I, соответственно равны

$$(2S+1)(2L+1), \quad (2S+1)(2L-1).$$

Следовательно, множители  $(2L+1)$  и  $(2L-1)$  в выражениях (76) пропорциональны этим суммам весов; это строго соответствует используемому правилу сумм, например для дублетной системы (см. стр. 459).

Наше доказательство всё же не полно, так что мы включим в рассмотрение первые столбцы и последующие строки схемы. Однако легко показать, что в таком включении нет необходимости, потому что соответствующие  $I$  сами обращаются в нуль, как это показано на схеме. В самом деле, для левого верхнего угла схемы имеем:

$$J=L+S, \quad Q(J)=0,$$

$$J=L+S+1, \quad Q(J-1)=0.$$

Отсюда, согласно формуле (6), в первом случае получается  $I_i=I_a=0$ , а во втором случае  $I_a=0$ . Аналогичное имеет место для первого нижнего угла.

В предыдущем изложении мы предположили, что  $L > S$ . Однако формулы остаются неизменными и при  $L < S$ ; только теперь полное число уровней, равное  $2S+1$ , не достигается, и реальное значение имеет только вырезка из схемы I. Причина этого заключается в том, что снова в определённых клетках по соседству с вырезкой появляются нули.

Рассмотрим теперь другой тип мультиплетов, например соответствующий комбинациям  $PP'$ . Этот тип в общем виде можно характеризовать следующим образом:

$$L \rightarrow L \begin{cases} J \rightarrow J & \dots I_p, \\ J \rightarrow J \pm 1 & \dots I_a. \end{cases} \quad (II)$$

Здесь, очевидно, обозначение  $I_p$  (параллельный в  $J$  и  $L$  переход) соответствует переходу, без изменения  $J$ , а обозначение  $I_a$  — переходу  $J \rightarrow J \pm 1$ . Соответствующее рассмотрение [см. дополнение 7, п. д)] приводит теперь к отношению (3), а к

$$I_p : I_a = 2 \cos^2 \eta : \sin^2 \eta.$$

С учётом формулы (2) отсюда получаем:

$$I_p : I_a = \frac{(J^2 + L^2 - S^2)^2}{2J^2L^2} : \frac{((J+L)^2 - S^2)(S^2 - (J-L)^2)}{4J^2L^2}. \quad (8)$$

Здесь множитель в числителе второго члена можно заменить по формуле (5). Числитель же первого члена заменяется в результате подстановки

$$R(J) = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1). \quad (8a)$$

Сокращая в знаменателях на множитель  $2JL$  (что, конечно, опять допустимо), вместо формулы (8) можно написать:

$$I_p : I_a = \frac{R \cdot R}{JL} : \frac{P \cdot Q}{2JL}. \quad (8b)$$

Наконец, преобразуя эту формулу так же, как это было произведено при переходе от формулы (4) к формуле (6), получим:

$$\left. \begin{aligned} I_a &= \frac{P(J)Q(J-1)}{2JL}, \\ I_p &= \frac{R(J)R(J-1)}{2JL} + \frac{R(J+1)R(J)}{2(J+1)L}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Снова утверждаем, что эти выражения удовлетворяют правилам сумм, если в обоих выражениях под  $J$  понимать величины, между которыми происходит переход.

Для доказательства рассмотрим общую схему мультиплета этого типа, причём снова предположим, что  $L > S$  (схема II).

Схема II, мультиплет  $L \rightarrow L$

|         |       |         |         |  |         |         |       |
|---------|-------|---------|---------|--|---------|---------|-------|
| $L+S$   | $I_p$ | $I_a$   |         |  |         |         |       |
| $L+S-1$ | $I_a$ | $I_p$   | $I_a$   |  |         |         |       |
| $L+S-2$ |       | $I_a$   | $I_p$   |  |         |         |       |
|         |       |         |         |  |         |         |       |
| $L-S+2$ |       |         |         |  | $I_p$   | $I_a$   |       |
| $L-S+1$ |       |         |         |  | $I_a$   | $I_p$   | $I_a$ |
| $L-S$   |       |         |         |  |         | $I_a$   | $I_p$ |
| $J$     | $L+S$ | $L+S-1$ | $L+S-2$ |  | $L-S+2$ | $L-S+1$ | $L-S$ |

Теперь число  $J$  как в горизонтальном, так и в вертикальном рядах пробегает значения от  $J_{\text{макс}} = L+S$  до  $J_{\text{мин}} = L-S$ . Интенсивности  $I_p$  располагаются вдоль главной диагонали, а интенсивности  $I_a$  — справа и слева от неё.

Сумма интенсивностей для любого среднего горизонтального ряда или среднего вертикального ряда для квантового числа  $J$  принимает общую форму

$$I_a(J+1) + I_p(J) + I_a(J). \quad (10)$$

Учитывая (9), получаем:

$$\frac{P(J)Q(J-1) + R(J)R(J-1)}{2JL} + \dots,$$

причём многоточие означает точно такое же выражение, но с  $J+1$  вместо  $J$ . Вычисления показывают, что члены, содержащие  $S(S+1)$ , взаимно сокращаются и что сокращается, кроме того, знаменатель  $2JL$ . Таким образом, для выписанной дроби получается  $2(L+1)J$ , а для члена, обозначенного многоточием, получается  $2(L+1)(J+1)$ , так что в целом получается:

$$2(L+1)(2J+1),$$

т. е. получается пропорциональность квантовому весу в каждом горизонтальном и вертикальном рядах. Эта пропорциональность сохраняется и на краях схемы, а для  $L < S$  предусматривает автоматическое появление

нулей. К данной выше трактовке проблемы интенсивности линий мультиплетов можно подойти сразу с трёх разных сторон <sup>1)</sup>.

Первое следствие, вытекающее из формулы (9), касается особого случая, когда  $L = S$ . Тогда  $J_{\text{мин}} = 0$  и последняя клетка на диагонали соответствует переходу  $J = 0 \rightarrow J = 0$ , который, как мы знаем (см. стр. 369), запрещён. В самом деле, согласно формуле (8а),  $R = 0$  при  $L = S$  и  $J = 0$ ; вследствие этого, согласно формуле (9), также будет  $I_p = 0$  [при этом следует принять во внимание, что множитель  $J$  в знаменателе сокращается, так как он входит не только в  $R(J)$ , но и в  $R(J-1)$ ].

Второе следствие касается второго  $S$ -терма, т. е. перехода  $L = 0 \rightarrow L = 0$ . Покажем, что этот переход тоже запрещён. Именно, в рассматриваемом случае  $J_{\text{мин}} = J_{\text{макс}} = S$ , так что схема сводится к одной клетке  $I_p$ . Это  $I_p$  даётся выражением

$$I_p = \frac{R(S)}{2L} \left( \frac{R(S-1)}{S} + \frac{R(S+1)}{S+1} \right).$$

Для вычисления положим прежде всего  $J = S$ , благодаря чему в знаменателе исчезает  $L$ , а затем положим  $L = 0$ , благодаря чему первый множитель становится равным  $1/2$ , а второй — нулю.

Чтобы проиллюстрировать формулу (9) на простейшем примере, рассмотрим комбинацию  $PP'$  в дублетной схеме, которую мы рассматривали на стр. 459, причём там при анализе осталась неопределённой величина  $u$ . Для этой комбинации  $S = 1/2$ ,  $L = 1$ ,  $J = 3/2$  в первом горизонтальном ряду и  $J = 1/2$  — во втором (причём, однако, переход  $I_a$  здесь также вычисляется с подстановкой значения  $J = 3/2$ ). Из формулы (9) находим:

$$\text{первый ряд } I_p = \frac{40}{3}, \quad I_a = \frac{8}{3};$$

$$\text{второй ряд } I_p = \frac{16}{3}, \quad I_a = \frac{8}{3}.$$

Таким образом, если освободиться от общего множителя  $8/3$ , эта схема приобретает следующий вид:

$$\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}.$$

Следовательно, неопределённое раньше  $u$  равно единице.

В этом примере, как и во всех последующих, выявляется различие между параллельным и антипараллельным переходами, с одной стороны, и индифферентными — с другой стороны. Относительная слабость индифферентных переходов служит количественным подтверждением нашего прежнего *качественного правила интенсивностей* (см., например, стр. 218, 368).

В качестве второго примера рассмотрим группу  $DD'$  в триплетной системе, для которой были произведены измерения Доргело (у Са). Схема для этого случая имеет вид (приведены процентные значения интенсивностей

<sup>1)</sup> Kronig, Zs. f. Phys. 31, 885 (1925); Sommerfeld, Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Acad., 1925, стр. 141; Russell, Nature 115, 835 (1925); Proc. Nat. Acad. 11, 314 (1925). Главнейшее применение этой формулы осуществил Расселл, который (как уже упоминалось на стр. 156) определил распространённость на Солнце элементов, исходя из интенсивностей их мультиплетов.

линий, причём интенсивность сильнейшей линии принята за 100%<sub>0</sub>):

|           | ${}^3D'_3$     | ${}^3D'_2$     | ${}^3D'_1$     |         |
|-----------|----------------|----------------|----------------|---------|
| ${}^3D_3$ | 100<br>(100)   | 12,5<br>(13,6) |                | (113,6) |
| ${}^3D_2$ | 12,5<br>(13,6) | 56<br>(56)     | 12,0<br>(13,6) | (83,2)  |
| ${}^3D_1$ |                | 12,0<br>(13,6) | 36,2<br>(37)   | (50,6)  |
|           | (113,6)        | (83,2)         | (50,6)         |         |

В скобках указаны данные измерений. Они согласуются со стоящими над ними теоретическими значениями. По краям поставлены суммы наблюдаемых интенсивностей.

Такое же отличное совпадение с теорией показывают результаты измерений Фрерикса<sup>1)</sup> мультиплета  ${}^5D$   ${}^5D$  у Cr. Так как здесь  $J_{\text{мин}} = 2 - 2 = 0$ , то в *последней* клетке по диагонали стоит нуль, что согласуется с запретом  $J = 0 \rightarrow J = 0$ . *Предпоследняя* клетка также показывает очень слабую интенсивность, гораздо более слабую, чем интенсивности в соседних клетках справа и слева, что, следовательно, указывает на исключение из нашего качественного правила интенсивностей.

Однако может также случиться, что в этой клетке интенсивность просто равна нулю. Условия осуществления такого случая можно установить из формулы (9): величина  $I_p$  обращается в нуль, когда  $R(J) = 0$ ; в предпоследней же строке  $J = J_{\text{мин}} + 1$ . Мы будем рассматривать только случай, когда  $S > L$ ,  $J_{\text{мин}} = S - L$  (в случае, когда  $J_{\text{мин}} = L - S$ , невозможно найти решение). Тогда  $J_{\text{мин}} + 1 = S - L + 1$ . Таким образом, согласно формуле (8а), имеем условие

$$0 = (S - L + 1)(S - L + 2) + L(L + 1) - S(S + 1).$$

Это даёт (другие значения  $L$  не пригодны для решения):

$$\begin{aligned} \text{при } L = 2 & \quad S = 3; \\ \text{при } L = 3 & \quad S = 7/2, \end{aligned}$$

т. е. получаются термы  ${}^7D$  и  ${}^8F$ . Для комбинаций двух таких термов интенсивность  $I_p$  вдоль клеток по диагонали спадает до нуля, а в последней клетке снова возрастает. Такое поведение интенсивности подтверждается опытом (см. стр. 407, где приводятся данные о мультиплете  ${}^4D$   ${}^7D$  у Fe).

Для мультиплетов типа  $L \rightarrow L - 1$  [см. формулу (6)] достаточно привести простейший пример комбинации  $PD$  в триплетной системе. Из приводимой ниже схемы можно видеть, что интенсивности в клетках вдоль диагонали (параллельные переходы) монотонно убывают слева — сверху — направо — вниз; более слабыми являются интенсивности, выписанные левее диагонали (индифферентные переходы); самым слабым является антипараллельный переход (крайняя клетка слева внизу):

|           | ${}^3P_2$      | ${}^3P_1$       | ${}^3P_0$ |    |
|-----------|----------------|-----------------|-----------|----|
| ${}^3D_3$ | 63             |                 |           | 63 |
| ${}^3D_2$ | $\frac{45}{4}$ | $\frac{135}{4}$ |           | 45 |
| ${}^3D_1$ | $\frac{3}{4}$  | $\frac{45}{4}$  | 15        | 27 |
|           | 75             | 45              | 15        |    |

<sup>1)</sup> Frerichs, Zs. f. Phys. 31, 305 (1925).



Перейдём теперь к вопросу об интенсивностях зеемановских компонент, причём сначала рассмотрим случай слабых полей. Здесь все уровни  $J$  расщепляются на  $(2J+1)$  отдельных уровней. Статистический вес такого уровня, нумеруемого при помощи магнитного квантового числа  $M$ , принимается равным единице. В таком случае правило сумм следует так формулировать, чтобы при фиксированном  $M$  сумма интенсивностей возможных переходов была бы пропорциональна единице, т. е. не зависела бы от  $M$ . При этом следует заметить, что под интенсивностью здесь нужно понимать фактически излучённую интенсивность в отличие от интенсивности, наблюдаемой по некоторому направлению относительно поля (см. ниже). При наблюдениях перпендикулярно к полю получаются при помощи уточнения<sup>1)</sup> формулировки, допускаемой по принципу соответствия, следующие формулы:

$$\left. \begin{aligned} J \rightarrow J, \quad M \rightarrow M: A \sim M^2; \\ M \rightarrow M \pm 1: A \sim \frac{1}{4}(J \pm M + 1)(J \mp M); \\ J \rightarrow J + 1, \quad M \rightarrow M: A \sim (J + M + 1)(J - M + 1); \\ M \rightarrow M \pm 1: A \sim \frac{1}{4}(J \pm M + 1)(J \pm M + 2); \\ J \rightarrow J - 1, \quad M \rightarrow M: A \sim (J + M)(J - M); \\ M \rightarrow M \pm 1: A \sim \frac{1}{4}(J \mp M - 1)(J \mp M), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $A$  — наблюдаемая интенсивность. Эти формулы подтверждаются волновой механикой. Выводы из этих формул справедливы в случае слабого поля при любых типах связи [см. дополнение 7, п. е)].

Проверим теперь правило сумм, например, на последнем случае, т. е. для  $J \rightarrow J - 1$ . При этом следует учесть, что переход  $M \rightarrow M$  приводит к линейным колебаниям, параллельным направлениям поля, т. е. и при поперечном наблюдении даёт чёткую линию; и наоборот, переходы  $M \rightarrow M \pm 1$  приводят к круговым колебаниям (правого и левого вращения). Плоскость круговых колебаний в точке излучения перпендикулярна к полю. При поперечном наблюдении у этих линий можно заметить только половину фактически излучаемой интенсивности. Это связано с тем, что любое круговое колебание можно разложить на два независимых линейных взаимно перпендикулярных колебания одинаковой амплитуды. Одно из этих линейных колебаний можно ориентировать в направлении наблюдения (так что оно совершенно не будет наблюдаться), второе же колебание тогда будет происходить перпендикулярно к направлению наблюдения и будет полностью фиксироваться при наблюдении. Формулы (11) составлены для наблюдаемой интенсивности  $A$ . Чтобы перейти к истинно *излучаемой* интенсивности, необходимо, таким образом, удвоить переходы  $M \rightarrow M \pm 1$ .

Далее, сумма интенсивностей трёх возможных переходов при фиксированном  $M$ , т. е. переходов  $M \rightarrow M$ ,  $M \pm 1$ , равна

$$\sum I \sim \frac{1}{2}(J - M)(J + M + J - M - 1) + \frac{1}{2}(J + M)(J - M + J + M - 1) = J(2J - 1),$$

т. е., в самом деле, получаем значение, не зависящее от  $M$ .

<sup>1)</sup> Нёп I, Zs. f. Phys. 31, 340 (1925). Вывод формул из принципа соответствия даётся в дополнении 7, п. е).

Для сравнения с данными опыта<sup>1)</sup> рассмотрим линии  ${}^3P_{2,1,0} - {}^3S_1$  у Mg (длины волн равны 5167, 5172, 5183). В приведённых ниже схемах (табл. 56) указаны интенсивности, вычисленные по формулам (11). Следует, однако, заметить, что эти формулы дают лишь относительные значения интенсивностей внутри *каждой* группы зеемановских компонент (для заданного  $J$ ).

Таблица 56

|   |         |         |                        |    |
|---|---------|---------|------------------------|----|
| $\lambda = 5172$<br>${}^3P_1 - {}^3S_1$ |         | $J = 1$ |                        |    |
| $M =$                                   |         | 1       | 0                      | -1 |
| $J = 0, M = 0$                          | $J = 1$ | 1       | 6 3<br>(75) (38)       | 3  |
|   | 0       | 0       | 3 0 3<br>(38) (0) (33) |    |
|   | -1      | -1      | 3 6<br>(34) (71)       |    |
| $\lambda = 5183$<br>${}^3P_2 - {}^3S_1$ |         | $J = 1$ |                        |    |
| $M =$                                   |         | 1       | 0                      | -1 |
| $J = 2, M =$                            | 2       | 2       | 6<br>(70)              |    |
|   | 1       | 1       | 6 3<br>(75) (37)       |    |
|   | 0       | 0       | 1 8 1<br>(7) (100) (7) |    |
|   | -1      | -1      | 3 6<br>(37) (72)       |    |
|   | -2      | -2      | 6<br>(76)              |    |

Чтобы сравнить зеемановские компоненты *различных* комбинаций  $J$  (что и было сделано в рассматриваемых здесь опытах), нужно вычислить полную интенсивность каждой  $J$ -линии, а затем сопоставить её интенсивности соответствующей линии «при отсутствии поля». В нашем случае имеет место

$${}^3P_2 {}^3S_1 : {}^3P_1 {}^3S_1 : {}^3P_0 {}^3S_1 = 5 : 3 : 1.$$

Поэтому в приводимых выше схемах интенсивности сразу же указаны умноженными на такие множители, чтобы получились выписанные выше численные соотношения интенсивностей. Опытные значения интенсивностей указаны в скобках. Если в скобке стоит знак вопроса, то это означает, что данная линия не обнаружена. Совпадение между результатами теории и опыта вполне удовлетворительное. У  $\lambda = 5172$  имеется некоторое отклонение от симметричности для опытных значений интенсивностей, что обусловлено начавшимся проявлением эффекта Пашена — Бака.

<sup>1)</sup> Van Geel, Zs. f. Phys. **33**, 836 (1925).

В справедливости правила сумм можно убедиться при помощи принципа соответствия. Предположим, что имеем дело с чистой рэсселл-саундеровской связью. Тогда в Фурье-представлении электрического момента атома спиновые частоты будут не существенны [благодаря малости энергии взаимодействия ( $LS$ ); см. также дополнение 7, п. е)]. Существенны же будут только частоты, соответствующие  $l_1, \dots, L$ . Рассмотрим определённый мультиплет. Квантовые скачки в значениях  $l_1$  и  $L$  будут одни и те же у всех линий мультиплета. Другими словами, все эти линии принадлежат одной и той же частоте в разложении Фурье электронного движения, т. е. соответствуют одному и тому же коэффициенту Фурье. Согласно принципу соответствия этот коэффициент определяет квантовомеханическую вероятность перехода; эта вероятность не зависит от какого уровня начального терма мы исходим. Следовательно, для интенсивности всё связано только с числом «перепрыгивающих» атомов. Далее, число атомов, находящихся в определённом состоянии, можно считать в условиях термодинамического равновесия пропорциональным статистическому состоянию (см. также ниже замечания относительно множителя Больцмана). Рассмотрим магнитно расщеплённые уровни. Вес каждого такого уровня равен единице. У уровня же магнитно не расщеплённого вес равен  $(2J+1)$ . Число переходов из определённого начального состояния (а тем самым, и интенсивность соответствующего квантового скачка) пропорционально числу атомов, находящихся в данном начальном состоянии. Следовательно, интенсивность всех линий, происходящих от одного начального уровня, пропорциональна весу этого уровня. Но это утверждение есть не что иное, как формулировка правила сумм. То, что имеет место для начального уровня, в случае термодинамического равновесия имеет место также и для конечного уровня. Из изложенного можно также видеть, что правила сумм относятся к истинно получаемой интенсивности, а не к наблюдаемой по некоторому направлению.

Из нашего рассмотрения при помощи принципа соответствия следует, что правила сумм для линий при отсутствии поля соответствуют нормальной связи уже самой заданной формой. Тогда интеркомбинационные линии теоретически запрещены [см. дополнение 7, п. е)]. Если они в спектре наблюдаются с заметной интенсивностью, то следует дать дальнейшее истолкование правилам сумм. Для этого представим себе определённую электронную конфигурацию и предположим, что взаимодействие между квантовыми векторами настолько мало, что все векторы этой конфигурации образуют группу, заметным образом удалённую от других групп термов. Тогда в приближённом представлении Фурье можно не принимать во внимание взаимодействие. Рассмотрим теперь комбинацию всех уровней конфигурации  $n$  с уровнями второй конфигурации  $m$ . Как и раньше, мы придём к одному общему коэффициенту Фурье для всех переходов между обоими конфигурациями. Однако теперь, вообще говоря, внутри одной конфигурации будет большее число уровней (пусть их число равно  $r$ ) с одинаковым значением  $J$ . Число атомов, находящихся на всех уровнях с заданным  $J$ , как и раньше, пропорционально величине  $r_J(2J+1)$ ; полная интенсивность всех линий, связанных с этими уровнями, также пропорциональна величине  $r_J(2J+1)$ .

Простейшим примером являются переходы  $(sd) \rightarrow (sp)$  в двухэлектронной системе.  $(sp)$  даёт в случае приблизительно нормальной связи термы  ${}^3P_{2,1,0}$ ,  ${}^1P_1$ ;  $(sd)$  даёт  ${}^3D_{3,2,1}$ ,  ${}^1D_2$ . В табл. 57 указаны возможные линии: справа и снизу указаны суммы интенсивностей. При расчёте этих сумм необходимо удвоить веса средних рядов. Абсолютные величины выбраны так, чтобы интенсивность линии  ${}^3P_2 {}^3D_3$  имела то же значение, что и в схеме, приведённой в конце стр. 466.

Таким образом, в общем случае у спектров второго вертикального ряда к триплетным линиям добавляются линии, возникшие от интеркомбинаций, а также синглетные линии. Из схемы табл. 57

Т а б л и ц а 57

|                     | ${}^3P_2$                              | ${}^3P_1 + {}^1P_1$ | ${}^3P_0$ |  |    |
|---------------------|--|---------------------|-----------|--|----|
| ${}^3D_3$           | ${}^3P_2 {}^3D_3$                      |                     |           | 63   |    |
| ${}^3D_2 + {}^1D_2$ | ${}^3P_2 {}^3D_2$<br>${}^3P_2 {}^1D_2$ |                     |           | ${}^3P_1 {}^3D_2, {}^1P_1 {}^3D_2$<br>${}^3P_1 {}^1D_2, {}^1P_1 {}^1D_2$ | 99 |
| ${}^3D_1$           | ${}^3P_2 {}^3D_1$                      |                     |           | ${}^3P_1 {}^3D_1, {}^1P_1 {}^3D_1$                                       | 27 |
|                     | 75                                     | 90                  | 15        |  |    |

если положить снова, что интенсивности интеркомбинаций стремятся к нулю (это приближённо имеет место для второго вертикального ряда у лёгких элементов). Тогда, кроме комбинаций  ${}^3P {}^3D$  (интенсивность которой для этого случая нам известна из предыдущего изложения), остаётся только синглетная линия  ${}^1P {}^1D$ . Сравнение со схемой,

приведённой в конце стр. 466, показывает, что для линии подходит интенсивность, равная 45 (в нашей произвольной шкале интенсивностей относительно интенсивности триплетной линии). Аналогичным способом можно сравнить между собой отношения интенсивностей различных мультиплетов в других конфигурациях при условии, что интеркомбинации имеют слабую интенсивность.

Наше обобщение правила сумм распространяется на случай любого типа связи. Существует лишь то ограничение, что должно сохраняться различие в конфигурациях. Последнее условие хорошо выполняется для глубоких термов спектра неона. Для комбинации

$$(2p^5 3p) \rightarrow (2p^5 3s)$$

имеются результаты измерений Доргело<sup>1)</sup>. Применим для термов пашеновские обозначения (см. стр. 413) и будем добавлять в скобках значение внутреннего квантового числа. Конфигурация  $(2p^5 3s)$  даёт пашеновские  $s$ -термы:  $s_2(1)$ ,  $s_2(0)$ ,  $s_4(1)$ ,  $s_5(2)$ ; конфигурация  $(2p^5 3p)$  даёт  $p$ -термы от  $p_1(0)$  до  $p_{10}(1)$  (см. табл. 58). По краям внизу и справа перед вычисленными суммами интенсивностей указаны соответствующие суммы наблюдаемых интенсивностей. В качестве основы для расчёта относительных интенсивностей была принята наблюдаемая интенсивность линии  $p_9(3) - s_5(2)$ . Поэтому соответствующая вычисленная сумма взята в скобки. Данные теории и наблюдений хорошо совпадают.

Т а б л и ц а 58

|                          | $p_1(0) p_9(0)$ | $p_2(1) p_5(1) p_7(1) p_{10}(1)$ | $p_4(2) p_6(2) p_8(2)$    | $p_9(3)$ | $\Sigma L_{\text{набл}}$ | $\Sigma L_{\text{теор}}$ |
|--------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| $s_5(0)$                 |                 | 10,5 16 15 1                     |                           |          | 42,5                     | 42,9                     |
| $s_2(1)$<br>$s_4(1)$     | 14 0,1<br>1 15  | 17 19,5 2 2<br>4 0,1 32,5 20     | 31,5 26 5<br>20,5 10 39,5 |          | 259,7                    | 257,1                    |
| $s_5(2)$                 |                 | 9 3 10 20                        | 17,5 34 34                | 100      | 227,5                    | 214,3                    |
| $\Sigma L_{\text{набл}}$ | 30,1            | 181,6                            | 218,0                     | 100      |                          |                          |
| $\Sigma L_{\text{теор}}$ | 28,6            | 171,4                            | 214,3                     | (100)    |                          |                          |

<sup>1)</sup> Dorgelo, Physica 5, 90 (1925).

Всё наше рассмотрение основано на предположении, что сравниваемые между собой линии лежат недалеко друг от друга. Когда это не выполняется, результаты сравнения интенсивностей требуют дальнейших поправок. Во-первых, можно положить, что число заполнения атомами квантового состояния не просто пропорционально статистическому весу состояния, а в общем случае ещё определяется множителем Больцмана (см. стр. 448). Соответствующая формула для числа заполнения имеет вид

$$\frac{N_i}{N} = \frac{p_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i p_i e^{-E_i/kT}},$$

где  $N_i$  — число заполнения  $i$ -го состояния,  $p_i$  — статистический вес  $i$ -го состояния,  $E_i$  — энергия  $i$ -го состояния,  $N$  — общее число термов. Когда энергии  $E_i$  начальных уровней сильно разнятся между собой, эта поправка, очевидно, становится существенной; однако с увеличением температуры величина поправки уменьшается.

Вторая поправка не зависит от температуры. Чтобы обосновать эту поправку, необходимы дальнейшие подробности. В Фурье-анализе движение электронов разлагают по независимым собственным колебаниям, т. е. по колебаниям линейных осцилляторов, амплитуды которых даются соответствующими коэффициентами Фурье. Определим интенсивность излучения одного собственного колебания. Согласно формуле (3) § 5 гл. I имеем:

$$\text{излучённая энергия} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \overline{\dot{x}^2}, \quad (12)$$

где черта сверху означает усреднение по времени. Для осциллятора смещение  $x$  из положения равновесия даётся формулой

$$x = a \sin \omega t.$$

Тогда из формулы (12) получаем:

$$\text{излучённая энергия} = \frac{1}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega^4 a^2. \quad (13)$$

В формуле (13) на месте  $a$  следует подразумевать коэффициент Фурье, на месте классической частоты  $\omega = 2\pi\nu$  — квантовую частоту перехода  $2\pi\nu_{\text{квант}}$  (эта замена обосновывается в волновой механике). Отсюда следует, что интенсивность линии пропорциональна четвёртой степени её частоты. Прежде всего мы установили, что вероятность перехода, а тем самым и интенсивность пропорциональны квадрату коэффициента Фурье. Из равенства коэффициентов Фурье мы сделали вывод о равенстве вероятностей переходов. Мы видим, что это законно только тогда, когда частоты всех линий рассматриваемой комбинации достаточно хорошо совпадают. В общем же случае надо «вписать поправку на разность частот», учитывая наличие множителя  $\nu^4$ .

Упомянем ещё, что проблема изменения интенсивностей у линий внутри серии, а также проблема соотношений интенсивностей между различными сериями могут быть рассмотрены только при помощи волновой механики.

## § 10. РАСЩЕПЛЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНЫХ ТЕРМОВ. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА

Из изложенного в гл. VI, § 5 вытекает, что «естественное», при отсутствии поля, расщепление мультиплетных термов в случае одного внешнего электрона происходит в результате магнитного ( $ls$ ) взаимодействия (см. стр. 291 и 296). Здесь этот вывод мы подкрепим количественными

аргументами. При этом мы сразу же будем рассматривать общий случай произвольного числа внешних электронов.

Рассмотрим взаимодействие между  $l_i$  и  $s_i$  отдельного электрона. Это взаимодействие обусловлено тем, что электрон как движущийся по замкнутой орбите заряд порождает магнитное поле  $H$ , что символически учитывается введением квантового орбитального числа  $l_i$ . Возникшее поле действует на собственный магнитный момент  $\mu$  электрона, соответствующий собственному моменту количества движения (квантовое число  $s_i = 1/2$ ). В результате происходит прецессия  $s_i$  вокруг  $l_i$ .

Согласно результатам гл. VI, § 5 магнитный момент  $\mu$  по своей величине равен одному магнетону. Очевидно, в полную энергию делается дополнительный вклад, равный

$$W(l_i s_i) = (\overline{H\mu}); \quad (1)$$

здесь черта сверху означает усреднение по времени. Поле  $H$  направлено по вектору  $l_i$ , причём величина поля пропорциональна величине этого вектора. Аналогично  $\mu$  направлен по  $s_i$ , а величина пропорциональна величине  $s_i$ . Поэтому формулу (1) можно представить в следующем виде:

$$W(l_i s_i) = a_i (l_i s_i) = a_i |l_i| |s_i| \overline{\cos(l_i s_i)}. \quad (2)$$

Множитель пропорциональности будет вычислен в дополнении 12; он равен

$$a_i = \frac{R\alpha^2 hc Z_{\text{эфф. } i}^4}{n_i^2 l_i \left(l_i + \frac{1}{2}\right) (l_i + 1)}, \quad (3)$$

где  $R$  — постоянная Ридберга (имеющая размерность  $\text{см}^{-1}$ );  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры;  $Z_{\text{эфф. } i}$  — эффективный заряд ядра, действующий на  $i$ -й электрон при его движении по орбите, причём предполагается, что орбита водородоподобная (в противном случае выражение для постоянной будет иным; см. дополнение 12);  $n_i$  — главное квантовое число электрона.

Очевидно, что, кроме взаимодействия ( $l_s$ ), имеется также такое же взаимодействие между  $l_i$   $i$ -го электрона и  $s_k$   $k$ -го электрона. Однако в дополнении 12 мы покажем, что в общем случае (т. е. не при очень малом заряде ядра) это взаимодействие исчезающе мало и им можно пренебречь.

Таким образом, чтобы определить всю энергию взаимодействия всех внешних электронов (замкнутые оболочки не дают вклада в эту энергию), надо составить сумму всех членов формулы (2):

$$W(l_s) = \Gamma = \sum_i a_i |l_i| |s_i| \overline{\cos(l_i s_i)}. \quad (4)$$

Итак, задача сводится к вычислению этого усреднённого по времени выражения. Рассмотрим случай связи Рэсселла — Саундерса. Тогда  $l_i$  складывается в результирующий вектор  $L$ , а  $s_i$  — в результирующий вектор  $S$ . Для вычисления величин  $\cos(l_s)$  проще всего прибегнуть к рассмотрению сферических треугольников, вырезаемых на сфере единичного радиуса векторами  $l_i$ ,  $L$ ,  $s_i$  и  $S$ . Тогда получается:

$$\cos(l_i s_i) = \cos(l_i L) \cos(s_i L) + \sin(l_i L) \sin(s_i L) \cos \alpha,$$

$$\cos(s_i L) = \cos(LS) \cos(s_i S) + \sin(LS) \sin(s_i S) \cos \beta.$$

Здесь  $\alpha$  — угол при вершине  $L$  сферического треугольника  $l_i s_i L$ , а  $\beta$  — угол при вершине  $S$  сферического треугольника  $s_i L S$ .

При усреднении по времени в первом равенстве исчезает второй член в правой части, так как три множителя, входящих в этот член, изменяются

(колеблются) во времени независимо друг от друга, а  $\overline{\cos \alpha} = 0$ . Аналогично в первом члене правой части среднее значение произведения можно заменить произведением средних значений. В результате первое равенство сводится к следующему:

$$\overline{\cos(l_i s_i)} = \overline{\cos(l_i L)} \overline{\cos(s_i S)}.$$

При помощи второго равенства окончательно находим:

$$\overline{\cos(l_i s_i)} = \overline{\cos(l_i L)} \overline{\cos(s_i S)} \overline{\cos(LS)}; \quad (5)$$

над величиной  $\cos(LS)$  можно опустить знак усреднения, поскольку векторы  $L$  и  $S$  равномерно прецессируют вокруг друг друга, так что величина  $\cos(LS)$  постоянна во времени. Из треугольника, образуемого векторами  $L$ ,  $S$  и  $J$ , получаем при учёте волномеханической поправки, т. е. при замене  $L^2$ ,  $S^2$  и  $J^2$  на  $L(L+1)$ ,  $S(S+1)$  и  $J(J+1)$ :

$$\cos(LS) = \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2|L||S|}. \quad (6)$$

Тогда из формул (4), (5) и (6) окончательно следует

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \sum_i a_i \frac{|l_i|}{|L|} \frac{|s_i|}{|S|} \overline{\cos(l_i L)} \overline{\cos(s_i S)} = \\ &= \frac{J(J-1) - L(L-1) - S(S+1)}{2} A, \end{aligned} \quad (7)$$

где для сокращения положено

$$A = \sum_i a_i \frac{|l_i|}{|L|} \frac{|s_i|}{|S|} \overline{\cos(l_i L)} \overline{\cos(s_i S)}. \quad (8)$$

Таким образом, формулами (7) и (8) даётся расщепление мультиплетных термов в случае нормальной связи. Итак, согласно формуле (4), величина  $\Gamma$  есть энергия взаимодействия, рассчитанная от нулевого уровня полной энергии без учёта энергии взаимодействия (4). Из формулы (8) можно видеть, что множитель расщепления  $A$  не зависит от внутреннего квантового числа  $J$ . Далее, из формулы (7) следует, что мультиплетный терм  $(LS)$  является регулярным, если  $A > 0$ . Действительно, в таком случае величина  $\Gamma$  будет положительной и большой при больших значениях  $J = L + S$ ; но так как величина  $\Gamma$  представляет энергию, то большая величина  $\Gamma$  означает большую энергию атома, т. е. соответствует тем уровням энергии, которые расположены очень высоко над уровнем основного состояния атома; терм здесь также регулярный. Наоборот, при  $A < 0$  терм будет обращённым.

Физический смысл упомянутого выше «нулевого уровня» можно выяснить следующим образом. Введём у каждого  $\Gamma$  индекс  $J$ , умножим на  $(2J+1)$ -квантовый вес соответствующего уровня (см. стр. 457), а затем просуммируем по всем  $J$  терма  $(LS)$ . В результате после кратких вычислений получим:

$$\begin{aligned} &\sum_{J_{\text{мин}}}^{J_{\text{макс}}} (2J+1) \Gamma_J = \\ &= \frac{A}{2} \left\{ \sum (2J+1) J(J+1) - (L(L+1) + S(S+1)) \sum (2J+1) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Итак, нулевой уровень является «центром тяжести» терма  $(LS)$ ; ничего другого и нельзя было ожидать.

Из формулы (7) можно сделать ещё одно верное заключение. Образует разность между двумя значениями величины  $\Gamma$ , соответствующими квантовым числам  $J$  и  $J-1$ , но одинаковым  $L$  и  $S$ . Тогда получим:

$$\Gamma_J - \Gamma_{J-1} = \frac{1}{2} \{J(J+1) - (J-1)J\} A = JA. \quad (10)$$

В случае нормальной связи расстояния между соседними уровнями термина относятся как большие из двух внутренних квантовых чисел соответствующих термов. Это есть правило интервалов Ланде<sup>1)</sup>. Согласно нашему выводу это правило справедливо как для регулярных, так и для обращённых термов. В самом деле, в приводимых ниже примерах встречаются оба типа термов.

Из обширного опытного материала мы приведём прежде всего ряд примеров для случая нечётной мультиплетности. В первую очередь здесь следует назвать триплеты у щёлочно-земельных элементов и в ряду  $Zn-Cd-Hg$ , в спектрах которых впервые и было подмечено правило интервалов. Рассмотрим, например, термы  $S_0$ , мультиплетную структуру которых мы разобрали на стр. 368. Для  $p$ -терма имеем  $105,8 : 52,3 = 2 : 1,02$ ; теоретически же, согласно формуле (10), следовало ожидать отношения  $2 : 1$ . Для  $p'$ -терма имеем  $86,8 : 47,1 = 2 : 1,08$ ; теоретически же должно быть  $2 : 1$ .

У  $D$ -термов  $d$  и  $d'$  теоретически следовало ожидать отношения  $3 : 2$ , а опытным путём получено:

$$21,7 : 13,9 = 3 : 1,94 \text{ для } d; \quad 40,0 : 26,7 = 3 : 2,00 \text{ для } d'.$$

Перечислим ряд других примеров.

Терм  ${}^3G(3d^7 4p)Fe$ . Для него имеет место

$$\Delta\nu_{64} : \Delta\nu_{48} = 388,4 : 311,8 = 5 : 4,01;$$

теоретически должно быть  $5 : 4$ .

Терм  ${}^5D(3d^6 4s^2)Fe$  (основной терм спектра):

$$\Delta\nu_{48} : \Delta\nu_{32} : \Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10} = 416,0 : 288,2 : 184,2 : 90,0 = 4 : 2,77 : 1,77 : 0,86;$$

теоретически должно быть  $4 : 3 : 2 : 1$ .

В качестве септетной системы можно привести терм  ${}^7F(3d^4 4s^2)Cr$ :

$$\Delta\nu_{86} : \Delta\nu_{64} : \Delta\nu_{48} : \Delta\nu_{32} : \Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10} = 222,9 : 189,0 : 153,6 : 116,8 : 78,5 : 39,6 =$$

$$= 6 : 5,08 : 4,12 : 3,14 : 2,10 : 1,06;$$

теоретически должно быть  $6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1$ .

Для случая чётной мультиплетности приведём два примера.

Терм  ${}^4G(3d^3 4s^2)V$ :

$$\Delta\nu_{11/6, 9/6} : \Delta\nu_{7/6, 5/6} : \Delta\nu_{3/6, 1/6} = 192,9 : 157,7 : 122,0 = 11 : 9,00 : 6,95;$$

теоретически должно быть  $11 : 9 : 7$ .

Терм  ${}^8P(3d^5 4s^2)Mn$ :

$$\Delta\nu_{7/6, 5/6} : \Delta\nu_{3/6, 1/6} = 173,71 : 129,18 = 9 : 6,70;$$

теоретически должно быть  $9 : 7$ .

<sup>1)</sup> Landé, Zs. f. Phys. 19, 112 (1923). Первый шаг к общей формулировке правила был сделан Гейзенбергом. Он обобщил эмпирический результат, что расстояния  ${}^3P$ -термов относятся почти как  $2 : 1$ , на остальные триплетные системы в виде правила интервалов. Вместо приведённой выше формулировки: «Они относятся как большие из двух внутренних квантовых чисел...» можно также сказать: «Они относятся как арифметическое среднее квантовых весов, соответствующих рассматриваемым уровням».



Мы нарочно выбрали несколько не совсем удачных примеров, чтобы показать, что правило интервалов очень часто выполняется только приближённо. Всё же во многих случаях это правило, подобно количественному правилу для интенсивностей (см. стр. 368), является надёжной путеводной нитью для нахождения и расшифровки мультиплетов. Кроме того, для нас не менее важно, что это правило (наряду с эффектом Зеемана, интенсивностью линий и т. п.) является особо простым из имеющихся в нашем распоряжении количественным критерием о справедливости рэссел-саундеровской связи.

У термов с очень большим расщеплением правило интервалов всегда выполняется плохо, как можно убедиться на примере спектров элементов, расположенных с правого края таблицы периодической системы (благородные газы, Co, Ni и гомологи), а также в нижних рядах периодической системы. Так, например, глубоколежащий терм  ${}^3D(3d^94s)$  спектра Ni вместо теоретического отношения 3 : 2 в действительности имеет  $\Delta\nu_{22} : \Delta\nu_{21} = 675,00 : 833,29 = 3 : 3,70$ . В нижних рядах периодической системы уже у Ba и Hg во многих глубоколежащих термах проявляется систематическое отклонение от правила интервалов; при переходе в этих строках периодической системы к элементам, расположенным правее, такое отклонение быстро возрастает. Очевидно, в этих случаях теряют свою законность схемы нормальной связи; уже больше нет строгих физических обоснований, чтобы приписывать термам значения  $S$  и  $L$ . Здесь имеет место переходная стадия между связью Рэссела—Саундерса и ( $jj$ )-связью, для рассмотрения которой необходимо прибегнуть к волновой механике<sup>1)</sup>. Далее, было установлено, что правило интервалов не выполняется у легчайших элементов. Однако причина такого отступления от правила здесь иная. Здесь благодаря малости заряда ядра существенны также взаимодействия, которые символически можно обозначить в виде  $(l_1s_1)$  (см. стр. 368). Аномальные соотношения между интервалами триплета у He,  $Li^+$  и, повидимому, Be можно объяснить так, как это сделал Гейзенберг<sup>2)</sup> при помощи волномеханических расчётов и векторной модели. Он вычислил расщепления для термина  ${}^3P(1s2p)$  гелиеподобных спектров. Для гелия он установил обращённый терм (последовательность снизу вверх:  ${}^3P$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_0$ ) с теоретическим отношением между интервалами  $\Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10} = 2 : 19$ ; для лития он установил частично обращённый терм (последовательность снизу вверх:  ${}^3P$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_0$ ) с отношением между интервалами  $\Delta\nu_{21} : \Delta\nu_{10} = 2 : 5$ . Уже примерно к тому же времени эмпирически пришли к предположительному выводу<sup>3)</sup>, что указанный терм гелия  ${}^3P$  должен быть обращённым с очень малым расщеплением  $\Delta\nu_{21}$  (по сравнению с  $\Delta\nu_{10}$ ). Измерения Хустона<sup>4)</sup>, предпринятые вслед за вычислениями Гейзенберга, полностью подтвердили эти заключения.

До сих пор формулу (7) мы использовали лишь для разрешения вопросов, связанных с отношением интервалов. Однако эта формула даёт также возможность найти абсолютные значения расщеплений, если множитель  $A$  задан. Покажем это для случая двух электронов<sup>5)</sup>. Общий случай рассмотрен Гаудсмитом<sup>6)</sup>. Ниже мы приведём его наиболее существенные результаты.

Предположим снова, что имеет место нормальная связь; тогда справедлива формула (7) и (8). В формулу (8) входят косинусы. Их значения можно

<sup>1)</sup> Houston, Phys. Rev. **33**, 297 (1929); Goudsmit, Phys. Rev. **35**, 1325 (1930).

<sup>2)</sup> Heisenberg, Zs. f. Phys. **39**, 499 (1926).

<sup>3)</sup> Slater, Proc. Nat. Acad. **11**, 732 (1925).

<sup>4)</sup> Houston, Phys. Rev. **29**, 749 (1927).

<sup>5)</sup> Goudsmit, Humphreys, Phys. Rev. **31**, 960 (1928).

<sup>6)</sup> Goudsmit, Phys. Rev. **31**, 946 (1928).

определить из треугольников, образованных векторами  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $L$  и, соответственно,  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $S$ :

$$\cos(l_1L) = \frac{|l_1|^2 + |L|^2 - |l_2|^2}{2|l_1||L|}; \quad \cos(s_1S) = \frac{|s_1|^2 + |S|^2 - |s_2|^2}{2|s_1||S|}; \quad (11)$$

подобные же выражения получаются для  $\cos(l_2L)$  и  $\cos(s_2S)$ . В целом из формул (8) и (11) получаем:

$$A = a_1 \frac{l_1(l_1+1) + L(L+1) - l_2(l_2+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{s_1(s_1+1) + S(S+1) - s_2(s_2+1)}{2S(S+1)} + \\ + a_2 \frac{l_2(l_2+1) + L(L+1) - l_1(l_1+1)}{2L(L+1)} \cdot \frac{s_2(s_2+1) + S(S+1) - s_1(s_1+1)}{2S(S+1)}. \quad (12)$$

Так как  $s_1 = s_2 = 1/2$ , то вторые множители сводятся к  $1/2$ . Вообще же, как показали Гаудсмит и Гумпрейс, формулу (12) можно использовать и в обобщенном смысле. Именно, если атом можно представить схематизированно в виде остова и оптического электрона, т. е. если добавляемый электрон не изменяет связи уже имеющихся электронов и не изменяет конфигурацию, установленную из искровых спектров, то взамен значений  $l_1$ ,  $s_1$  термина искрового спектра можно подставить квантовые числа  $L$ ,  $S$ , которые получаются для термина дугового спектра, а взамен значений  $l_2$ ,  $s_2$  подставить соответствующие значения оптического электрона.

При помощи формулы (12) попытаемся разобраться в структуре  $pp'$ -группы спектра Mg и в аналогичных структурах искровых спектров ионов в ряду от Al II до Cl VI. Для  $p$ -терма [при систематизированных обозначениях надо писать  $(3s3p)^3P$ ]  $l_1 = 0$ ,  $l_2 = 1$ ,  $s_1 = s_2 = 1/2$ ,  $L = 1$ ,  $S = 1$ , что даёт  $A = a_p \cdot \frac{1}{2}$ , где  $a_p$  — значение  $a$  для  $3p$ -электрона; для  $p'$ -терма  $(3p')^3P$  имеем  $l_1 = l_2 = 1$ , а остальные квантовые числа те же, что и выше. Далее, согласно формуле (3), имеет место  $a_1 = a_2 = a_p$  (так как для эквивалентных электронов совпадают значения не только  $n_i l_i$ , но и  $Z_{\sigma} \mp \frac{1}{2}$ ). Из формулы (12) снова получается  $A = a_p \cdot \frac{1}{2}$ . Тогда из формулы (7) можно непосредственно видеть, что при одинаковых  $A$  равны также и  $\Gamma$  для обоих термов, так как в обоих случаях рассматривается одинаковый характер термов, т. е. значения  $J$ ,  $L$ ,  $S$  совпадают. Следовательно, теоретически оба  $^3P$ -терма обладают одинаковым расщеплением. На стр. 369 мы уже упоминали, что это же было установлено экспериментально<sup>1)</sup>.

Для величин  $\Gamma$  имеют место те же правила сумм и постоянства, что и для величины  $g$  (см. стр. 424 и 437). Прежде всего рассмотрим правило постоянства. Предположим, что атом помещается в слабое магнитное поле (поле понимается слабым в том смысле, что оно заметно не возмущает связи векторов). Тогда взаимодействие  $(l_i s_i)$  остаётся не подверженным возмущению; магнитное поле вызывает только равномерную прецессию вектора  $J$  вокруг направления поля; тем самым, конечно, в эту прецессию увлекаются и все векторы, составляющие  $J$  («векторный угольник»). Отсюда следует, что, во-первых, величина  $\Gamma$  в слабом поле сохраняет своё прежнее значение, т. е. значение при отсутствии поля. Следовательно, в слабом поле величина  $\Gamma$  не зависит от квантового числа  $M$ . Во-вторых, действие магнитного поля заключается лишь в том, что на расщепление невозмущённого термина

<sup>1)</sup> Впервые получено в работе Sawyer, Humphreys, Phys. Rev. 32, 582 (1928). См. также Becher, Zs. f. Phys. 69, 735 (1931).

накладывается небольшое расщепление, вызванное упомянутой прецессией, причём величина этого дополнительного расщепления в случае нормальной связи определяется, как мы уже знаем (см. § 6), при помощи формулы Ланде для величины  $g$ . Оба эти следствия мы уже неявно использовали в § 6. В случае нормальной связи величина  $\Gamma$  определяется формулой (7), в остальных же случаях — формулой (4).

Однако, начиная отсюда, будем предполагать наличие *нормальной связи* и перейдём к случаю *сильного поля*. В таком поле связь ( $LS$ ) нарушается; векторы  $L$  и  $S$  ориентируются в магнитном поле независимо друг от друга. Величина  $\cos(LS)$  уже не будет теперь постоянной. Вместо нее при помощи сферического треугольника составленного из трёх векторов  $L, S, H$  методом, подобным рассматриваемому выше, можно получить

$$\overline{\cos(LS)} = \cos(LH) \cos(SH). \tag{13}$$

Поскольку  $\cos(LH) = \frac{M_L}{|L|}$  и  $\cos(SH) = \frac{M_S}{|S|}$ , то из формул (4), (5) и (13) следует:

$$\Gamma_{\text{сильн}} = M_L M_S A, \tag{14}$$

где величина  $A$  определяется формулой (8).

Итак, для величины  $\Gamma$  имеет место *правило постоянства*<sup>1)</sup>: сумма по всем значениям  $\Gamma$  термина ( $L, S$ ) при фиксированном  $M$  не зависит от силы поля. Символически это можно записать так:

$$\sum_J \Gamma_{\text{сильн}} = \sum_{M_S} \Gamma_{\text{сильн}} \quad (M \text{ фиксировано}). \tag{15}$$

Это правило можно было бы проверить иным путём, а именно так, как это было сделано в § 7 для проверки правила неизменности величины  $g$ .

Однако будет достаточным пояснить правило (15) на примере, который мы уже рассматривали на стр. 440, на примере триплетного  $D$ -терма<sup>2)</sup>.

Таблица 59

<sup>3</sup> $D, L = 2, S = 1$

|                      |   |   |
|----------------------|---|---|
| $M =$                | +3 +2 +1 0 -1 -2 -3                         |   |
| $J = 3$<br>2<br>1    | 2 2 2 2 2 2 2<br>-1 -1 -1 -1 -1<br>-3 -3 -3 | } Слабое поле<br>(нормальная<br>связь)  |
| $\Sigma\Gamma/A =$   | 2 1 -2 -2 -2 1 2                            |   |
| $M_S = 1$<br>0<br>-1 | 2 1 0 -1 -2<br>0 0 0 0 0<br>-2 -1 0 1 2     | } Сильное поле<br>(нормальная<br>связь) |

В табл. 59 в верхней половине показаны значения  $\Gamma$  (для удобства разделённые на  $A$ ) в случае слабого поля; значения упорядочены по вертикали по  $J$ , по горизонтали по  $M$ ; вычисление производилось по формуле (7). В нижней половине табл. 59 показаны значения  $\Gamma/A$  в случае

<sup>1)</sup> Landé, Zs. f. Phys. 19, 112 (1923).

<sup>2)</sup> Введённое здесь  $\Gamma$ -расщепление в сильном поле накладывается как тонкая структура на расщепление Пашена—Бака.

Таблица 60

## Нормальная связь

| Конфигурация | Термы без синглетных и S-термов | Множитель расщепления $A$ | Полное расщепление |
|--------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------|
| $p^1, -p^5$  | $^3P$                           | $a$                       | $\frac{3}{2}a$     |
| $p^2, -p^4$  | $^3P$                           | $\frac{1}{2}a$            | $\frac{3}{2}a$     |
| $p^3$        | $^3D, ^3P$                      | 0                         | 0                  |
| $d^1, -d^9$  | $^3D$                           | $a$                       | $\frac{5}{2}a$     |
| $d^2, -d^8$  | $^3F$                           | $\frac{1}{2}a$            | $\frac{7}{2}a$     |
|              | $^3P$                           | $\frac{1}{2}a$            | $\frac{3}{2}a$     |
| $d^3, -d^7$  | $^4F$                           | $\frac{1}{3}a$            | $\frac{7}{2}a$     |
|              | $^4P$                           | $\frac{1}{3}a$            | $\frac{4}{3}a$     |
|              | $^3H$                           | $\frac{1}{5}a$            | $\frac{11}{10}a$   |
|              | $^3G$                           | $\frac{3}{10}a$           | $\frac{27}{20}a$   |
|              | $^3F$                           | $-\frac{1}{6}a$           | $-\frac{7}{12}a$   |
|              | $^3D + ^3D$                     | $\frac{1}{3}a$            | $\frac{5}{6}a$     |
|              | $^3P$                           | $\frac{2}{3}a$            | $a$                |
| $d^4, -d^6$  | $^5D$                           | $\frac{1}{4}a$            | $\frac{5}{2}a$     |
|              | $^3H$                           | $\frac{1}{10}a$           | $\frac{11}{10}a$   |
|              | $^3G$                           | $\frac{3}{20}a$           | $\frac{27}{20}a$   |
|              | $^3F + ^3F$                     | $\frac{1}{12}a$           | $\frac{7}{12}a$    |
|              | $^3D$                           | $-\frac{1}{12}a$          | $-\frac{5}{12}a$   |
|              | $^3P + ^3P$                     | $\frac{1}{2}a$            | $\frac{3}{2}a$     |
| $d^6$        | Все                             | 0                         | 0                  |

сильного поля; значения упорядочены по вертикали по  $M_S$ , а по горизонтали—снова по  $M$ ; вычисление производилось по формуле (14). Можно видеть, что сумма, взятая по значениям какого-либо нижнего столбца, равна соответствующему значению в средней, выделенной строке табл. 59.

Если же теперь правило постоянства применить в случае такого сильного поля, что разрываются также связи между  $l_i$  и  $s_i$ , то можно (см. последнее дополнение 12) при помощи последнего перехода к нулевому полю отсюда вывести *правило сумм*, которое соответствует правилу сумм для величин  $g$  (см. стр. 424)<sup>1)</sup>. Согласно этому правилу для заданной электронной конфигурации сумма по всем значениям  $\Gamma$ , соответствующим фиксированному значению  $J$ , не зависит от типа связи.

Как показал Гаудсмит, при помощи правила постоянства можно определить отдельные значения  $\Gamma$ , по крайней мере, для эквивалентных электронов и в случае чисто *расселлсаундеровской* связи. Мы приведем здесь только его результаты. У эквивалентных электронов все  $a_i$  равны между собой (см. стр. 476). Поэтому все  $\Gamma$  можно выразить через одну величину  $a$  одного электрона соответствующей оболочки. В табл. 60 приведены результаты Гаудсмита для множителя расщепления  $A$  и величины полного расщепления у эквивалентных  $p$ - и  $d$ -электронов.

1) Тогда сумма должна быть распространена по всем  $\Gamma$ , которые соответствуют данной электронной конфигурации при фиксированном  $M$ .

Если у конфигурации какой-либо терм встречается несколько раз (как у  $d^6$ -конфигурации  ${}^3D$ -терм), то можно определить только сумму значений  $A$  и полное расщепление. Такой случай во втором столбце табл. 60 обозначен через  ${}^3D + {}^3D$ . Относительно способа записи в первом столбце следует пояснить что, например, конфигурация  $d^7$  приводит к тем же самым значениям  $A$  и полного расщепления, что и конфигурация  $d^8$ , но с обратным знаком. Табл. 60 показывает, что, вообще, оболочка с фиксированным  $l$  при наличии в ней  $z$  электронов приводит к тому же терму и с тем же расщеплением, что и та же оболочка с  $z$  отсутствующими электронами, только терм в последнем случае будет обращённым, тогда как в первом случае он был регулярным. Впрочем, это «правило дырок» легко понять и из общих соображений. Итак, мы нашли строгую формулировку данного на стр. 393 правила, что в первой половине периода термы регулярные, а во второй — обращённые. Действительно, как видно из табл. 60, значения  $A$  положительны для первой половины периода. Правда, имеются исключения<sup>1)</sup>: согласно теоретическим расчётам термы  ${}^2F(d^8)$  и  ${}^3D(d^4)$  должны быть обращёнными. Для терма  ${}^2F(d^8)$  это подтверждено экспериментально по данным наблюдений спектра Ti II.

В середине периода, где недостаёт столько же электронов, сколько присутствует, расчёт величины расщепления даёт значение нуль. Во всяком случае теоретически следует ожидать необычайно малого расщепления.

Не менее неожиданным заключением из данной таблицы является вывод о том, что расщепления термов, соответствующих одной конфигурации, относятся как простые числа. Этот вывод подтверждён экспериментально во многих случаях. Так, например, полные расщепления термов  $d^2$  относятся друг к другу как 7 : 3.

### Сверхтонкая структура

Под *сверхтонкой структурой* понимается тот опытно установленный факт, что линии большинства спектров состоят из целого числа тесно расположенных компонент. В теоретической формулировке можно сказать, что линии дают дополнительное расщепление, которое нельзя выразить при помощи введённых до сих пор квантовых чисел  $L$ ,  $S$ ,  $J$ . Давно известными примерами такого расщепления являются спектры Hg и Mn. Здесь это касается расщеплений порядка величины  $\Delta\nu = 0,1 \text{ см}^{-1}$ . Такое расщепление наблюдается в спектрах как тяжёлых, так и лёгких элементов. Особо бросается в глаза тот факт, что у редкоземельных элементов сверхтонкая структура появляется только в спектрах элементов с нечётными атомными номерами<sup>2)</sup>.

При попытках объяснить это явление прежде всего подумали об изотопах. Различие в массах ядер может оказать влияние на частоту спектральной линии; если произвести вычисления для чисто водородоподобных случаев, то для постоянной Ридберга получатся различные значения, которые будут

1) Упомянувшиеся на стр. 393 обращённые термы у некоторых спектров щелочных элементов (как  $F$ -термы Cs и т. п.), однако, не принадлежат к этим исключениям. Согласно сообщению Ферми они могут быть объяснены на основе волновой механики. Встречающиеся иногда в спектрах частично обращённые термы (см. упомянувшийся выше  ${}^3P$ -терм  $Li^+$ ) появляются при переходе от нормальной связи к  $(j\bar{j})$ -связи или у очень лёгких элементов по упомянутой на стр. 393 причине.

2) King, Phys. Rev. 34, 540 (1929). Сверхтонкая структура обнаружена у Pr (59), Eu (63), Tb (65), Ho (67). Спектр Pr на сверхтонкую структуру исследован в работе Gibbs, White, Ruedy, Proc. Nat. Ac. Wash. 15, 642 (1929). Также и La (57) даёт сверхтонкую структуру [Meggers, Burns, Journ. Opt. Soc. Amer. 14 449 (1927)].

тем больше, чем больше масса ядер. Легко убедиться<sup>1)</sup>, что это объяснение не подходит для тяжёлых элементов. Оно даёт слишком малое расщепление. Однако ядра изотопов могут различаться не только по величине массы, но и по строению. Например, может случиться, что электрон, проходя близко от ядра, поляризует последнее. О возможности такой ситуации мы уже упоминали на стр. 157. У различных же изотопов поляризуемость может быть разная. Благодаря этому ядерное поле уже не будет чисто кулоновским. В результате уровни энергии всего атома у разных изотопов не будут полностью совпадать.

Эффект Зеемана даёт точный критерий того, насколько подходит такое объяснение. Если это объяснение верно, то каждая линия сверхтонкой структуры должна давать аномальный эффект Зеемана. Эффект же Пашена — Бака как эффект взаимного влияния линий теоретически невозможен, потому что здесь линии происходят от разных атомов. Примером может служить эффект Зеемана у неоновых линий<sup>2)</sup>. Здесь сверхтонкая структура очень правдоподобно объясняется указанным выше способом.

Совершенно иное имеет место в случае Вi, у которого отсутствуют изотопы и всё же наблюдается сверхтонкая структура. Тщательное измерение эффекта Зеемана<sup>3)</sup> отчётливо показывает, что здесь линии испытывают взаимное влияние.

Паули<sup>4)</sup> уже давно указал, что сверхтонкую структуру можно было бы также объяснить, если предположить наличие некоторого преимущественного направления в ядре. Такое направление во всяком случае можно себе представить, если ядро обладает спином, т. е. механическим моментом количества движения, который всегда ориентируется одинаково или противоположно ориентации магнитного момента. Взаимодействие этого магнитного момента с электронами атомной оболочки приводит к квантованию ориентации, а последнее обуславливает наличие сверхтонкой структуры у уровней энергии. Поскольку проблема сверхтонкой структуры во многом относится к ядерной физике, мы её коснёмся очень кратко и только в тех аспектах, которые связаны с собственно атомной физикой. В настоящее время издана превосходная монография Копфермана<sup>5)</sup>, посвящённая вопросам сверхтонкой структуры; там можно найти все интересующие читателя подробности.

Свойство чередования, указанное на стр. 375, соответствует не имеющему исключения правилу, что у всех ядер с чётным атомным номером ядерный спин целочисленен (причём в подавляющем большинстве случаев он равен нулю), а с нечётным атомным номером — полуцелый, если в обоих случаях численные значения выражены в единицах  $\hbar/2\pi$ . Как мы уже отмечали, величина магнитного момента всегда составляет лишь долю величины механического момента. Поэтому магнитные моменты следует ожидать главным образом у ядер с нечётными атомными номерами. Это подтверждается данными, приведёнными в табл. 61 в конце главы. Далее, мы знаем, что ядерные магнитные моменты намного меньше борковского магнетона электронов [ядерные магнитные моменты имеют порядок величин «ядерного момента»  $\mu_{\text{д}}$ ; см. фор-

1) В связи с этим получается обусловленное изотопией различие частот  $\Delta\nu$  одной линии:  $\Delta\nu = \nu \frac{m\Delta M}{M^2}$ , где  $\nu$  — средняя частота линии,  $M$  — средний атомный вес,  $\Delta M$  — различие в атомном весе обоих изотопов,  $m$  — масса электронов. Для Hg ( $M = 200$ )  $\Delta M = 2$ ,  $\nu = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  имеем  $\Delta\nu \sim 0,0008 \text{ см}^{-1}$ .

2) H a n s e n, Naturwiss. 15, 163 (1927).

3) См. классические работы В а с к, G o u d s m i t, Zs. f. Phys. 43, 321 (1927); 47, 174 (1928).

4) P a u l i, Naturwiss. 12, 741 (1924).

5) K o p f e r m a n n, Kernmomente, Leipzig, 1940.

мулу (3) § 6 гл. III]. Это обстоятельство является одной из причин, почему исключается предположение, что электрон является составной частью ядра.

Мы ещё очень мало знаем о деталях строения ядра из протонов и нейтронов. Поэтому пока что мы не в состоянии теоретически определять ядерный спин как результат сложения элементарных спинов составных частей ядра. Следовательно, мы также не в состоянии теоретически предсказать значения магнитных моментов ядер. Все данные приходится заимствовать из наблюдений.

Итак, рассмотрим теперь ядро, результирующие механический и магнитный моменты которого считаются известными (причём оба момента имеют одинаковые или взаимно противоположные ориентации). Механический момент положим равным  $I \frac{h}{2\pi}$ , где  $I$  — «спиновое квантовое число» ядра. Ядерный момент количества движения  $I$  складывается с результирующим моментом количества движения внешних электронов  $J$  в полный момент количества движения  $F$ . Вследствие этого магнитное взаимодействие вызывает равномерную прецессию векторов  $I$  и  $J$  вокруг  $F$ . При помощи рассмотрения треугольника  $IJF$ , аналогичного рассмотрению треугольника  $LSJ$ , отсюда можно сделать вывод о возможности расщепления. Каждый уровень  $J$ -терма дополнительно расщепляется на ряд уровней, соответствующих различным значениям  $F$ . В связи с этим число  $F$  называют квантовым числом тонкой структуры. Для  $F$  имеют место неравенства:

$$I + J \geq F \geq |I - J|, \quad (16)$$

т. е. имеется либо  $2J + 1$ , либо  $2I + 1$  подуровней, в зависимости от того,  $J < I$  или  $J > I$ . Вообще, все результаты наших прежних рассмотрений можно перенести на случай треугольника  $IJF$ . Конечно, при этом следует заменить  $L$  на  $J$ ,  $S$  на  $I$  и  $J$  на  $F$ . Таким образом, для  $F$  имеют место следующие правила отбора:

$$\Delta F = 0, \pm 1. \quad (17)$$

При помощи модельных соображений, подобных приведённым на стр. 472, можно показать, что энергия взаимодействия ядра с внешними электронами может быть представлена в форме

$$\begin{aligned} W(I, J) &= A(J) |I| |J| \overline{\cos(IJ)} = \\ &= \frac{1}{2} A(J) \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Точное выражение множителя  $A(J)$  и нахождение явной формы его зависимости от магнитного момента ядра являются основной целью предпринимаемых теоретических и экспериментальных исследований по сверхтонкой структуре. Очевидно, взаимодействие будет тем сильнее, чем ближе к ядру находятся соответствующие внешние электроны. Для проникающих орбит следует ожидать большей сверхтонкой структуры, чем для непроникающих. В частности, у водорода из-за малости ядерного момента  $\mu_K$  по сравнению с электронным моментом  $\mu_1$  (см. стр. 118) сверхтонкая структура примерно в 1000 раз меньше обычной тонкой структуры.

Из формы множителя в фигурных скобках в формуле (18) можно заключить (см. стр. 474) о справедливости для рассматриваемого случая *правила интервалов*. Остаются также справедливыми *формулы для интенсивностей*, приведённые на стр. 461 (при этом, конечно, необходимо соответствующим образом заменить квантовые числа). Экспериментальные подтверждения были получены для Gd, Tl, Pr. В частности, имеет место запрет  $F = 0 \rightarrow F = 0$ .

Чтобы лучше проиллюстрировать изложенное, рассмотрим подробнее замечательный пример спектра Вил<sup>1)</sup>. Анализ показывает, что уровни мультиплета расщепляются на подуровни. Из числа таких подуровней можно сделать заключение относительно  $I$ . Именно, согласно эмпирическим данным термы спектра Вi с  $J=1/2$  являются двойными, с  $J=3/2$  — четырёхкратными, с  $J=5/2$  — шестикратными, т. е. во всех случаях термы являются  $(2J+1)$ -кратными. Согласно изложенному на стр. 481 поэтому должно быть  $I \geq 5/2$ . Из соотношений между интервалами находят, что значение  $I$  лежит между 4 и 5. Эффект Зеемана, о котором ниже мы ещё будем говорить, однозначно выделяет значение  $I=9/2$ . Тем самым тогда по формуле (16) устанавливаются для каждого  $J$  возможные значения  $F$ . Ниже в табличке показано строение такого «сверхтонкого» мультиплета. Числа, набранные курсивом, дают расщепления, а набранные прямым — волновые числа. В скобках указаны теоретически вычисленные интенсивности; эти значения очень хорошо согласуются с данными наблюдений.

|                   |   |                   |                             |                               |                               |
|-------------------|---|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                   |   | $J = \frac{3}{2}$ |                             |                               |                               |
| $F$               |   | 6                 | 5                           | 4                             | 3                             |
| $J = \frac{1}{2}$ | 5 | 21 170,074 (10)   | <i>0,255</i> 21 169,819 (5) | <i>0,198</i> 21 169,621 (1,8) |                               |
|                   |   |                   | <i>0,830</i>                | <i>0,829</i>                  |                               |
| 4                 | 5 |                   | 22 168,989 (3,4)            | <i>0,197</i> 21 168,792 (5)   | <i>0,152</i> 21 168,640 (4,3) |

Благодаря малости сверхтонкой структуры при обычно употребляемых магнитных полях всегда обнаруживается более или менее полно выраженный эффект Пашена — Бака. Для полного эффекта Пашена — Бака легко указать картину расщепления, которую следует ожидать. Векторы  $I$  и  $J$  ориентируются в магнитном поле  $H$  независимо друг от друга; обозначим их проекции на  $H$  через  $M_I$  и  $M_J$  (раньше вместо  $M_J$  мы писали просто  $M$ ). Тогда, очевидно, энергия полного взаимодействия запишется в следующем виде:

$$W = (M_I g(I) + M_J g(J)) \Delta v_{\text{норм}} \hbar c + A(J) |I| (J) \overline{\cos(IJ)}. \quad (19)$$

Выражение в скобках обязано, во-первых, взаимодействию между ядром и полем и, во-вторых, взаимодействию между внешними электронами и полем;  $\Delta v_{\text{норм}}$  — нормальное лоренцовское расщепление, равное  $\frac{eh}{4\pi mc} H$  ( $m$  — масса электрона). Второе слагаемое в формуле (19) соответствует взаимодействию между ядром и внешними электронами. Сейчас мы поясним, почему мы должны учитывать этот член, хотя он по порядку величины меньше первого. Именно, первый член в скобках можно вычеркнуть; округлённо величина  $g(I)$  в 2000 раз меньше чем  $g(J)$  [так как  $|I|g(I)$  есть магнитный момент ядра]. Таким образом, этот член даёт расщепление, которое даже при поле 40 000 гаусс всё ещё было бы не достоверно установленным. Последний же член в формуле (19) при помощи преобразований, подобных приведённым на стр. 477, можно представить в виде  $A(J) M_I M_J$ . Таким образом, формула (19) сводится к следующей:

$$W = M_J g(J) \Delta v_{\text{норм}} \hbar c + A M_I M_J. \quad (20)$$

Величина  $M_I$  может принимать  $2I+1$  значений от  $-I$  до  $+I$ , т. е. каждый зеемановский уровень  $M_J$  расщепляется на  $2I+1$  уровней. Правила отбора и правила поляризации сохраняют прежние формулировки, только квантовые

<sup>1)</sup> См. цитированные выше работы Бака и Гаудсмита.



Таблица 61

| Z  | Элемент | Атомное<br>число $Z + N$ | Спиновое<br>квантовое число | Магнитный<br>момент $\mu_x$ |
|----|---------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0  | n       | 1                        | $\frac{1}{2}$               | -1,93                       |
| 1  | H       | 1                        | $\frac{1}{2}$               | 2,785                       |
| 1  | D       | 2                        | 1                           | 0,856                       |
| 3  | Li      | 6                        | 1                           | 0,82                        |
| 3  | Li      | 7                        | $\frac{3}{2}$               | 3,25                        |
| 4  | Be      | 9                        | $\frac{3}{2}$               | -1,18                       |
| 5  | B       | 10                       | 1                           | 0,597                       |
| 5  | B       | 11                       | $\frac{3}{2}$               | 2,68                        |
| 7  | N       | 14                       | 1                           | 0,403                       |
| 9  | F       | 19                       | $\frac{1}{2}$               | 2,62                        |
| 11 | Na      | 23                       | $\frac{3}{2}$               | 2,216                       |
| 13 | Al      | 27                       | $\frac{5}{2}$               | 3,63                        |
| 17 | Cl      | 35                       | $\frac{5}{2}$               | 1,37                        |
| 17 | Cl      | 37                       | $\frac{5}{2}$               | 1,13                        |
| 19 | K       | 39                       | $\frac{3}{2}$               | 0,391                       |
| 19 | K       | 41                       | $\frac{3}{2}$               | 0,21                        |
| 25 | Mn      | 55                       | $\frac{5}{2}$               | 3,0                         |
| 37 | Rb      | 85                       | $\frac{5}{2}$               | 1,34                        |
| 37 | Rb      | 87                       | $\frac{3}{2}$               | 2,74                        |
| 48 | Cd      | 111, 113                 | $\frac{1}{2}$               | -0,65                       |
| 49 | In      | 115                      | $\frac{9}{2}$               | 6,4                         |
| 55 | Cs      | 133                      | $\frac{7}{2}$               | 2,56                        |
| 57 | La      | 139                      | $\frac{7}{2}$               | 2,8                         |
| 59 | Pr      | 141                      | $\frac{5}{2}$               | —                           |
| 81 | Tl      | 203, 205                 | $\frac{1}{2}$               | 1,45                        |
| 83 | Bi      | 209                      | $\frac{9}{2}$               | 3,6                         |

числа  $M_L$  и  $M_S$  надо заменить на  $M_J$  и  $M_I$ . Следовательно, в частности, при эффекте Пашена — Бака  $M_I$  не изменяется. Как следствие этого каждая феемаховская линия просто расщепляется, согласно формуле (20), на  $2I + 1$  отдельных линий. Другими словами, *из числа зеемановских компонент тонкой структуры можно сделать заключение относительно механического момента ядра. Именно, этим путём Бака и Гаудсмит нашли для Вi указанное выше значение  $I = 9/2$ .*

В дальнейшие подробности мы не будем вдаваться. Отметим только ещё, что ход эффекта Пашена — Бака детально можно изучать путём исследования сверхтонкой структуры<sup>1)</sup>. Поэтому высказанные выше общие положения о ходе эффекта, наряду с волномеханическими формулами перехода от слабого к сильному полю, очень хорошо подтверждаются.

В заключение приводим табл. 61 (стр. 483) с выборочными данными о ядерных моментах. Данные получены частью из атомных спектров, а частью из изучения полосатых спектров. Однако гораздо более точные значения получаются в опытах по отклонению атомных пучков (о методе исследования см. примечание на стр. 115). Отрицательные знаки, встречающиеся в последнем столбце, означают, что в данном случае магнитный момент и спиновый момент имеют взаимно противоположные ориентации.

---

<sup>1)</sup> Кроме цитированных выше работ Бака и Гаудсмита см. также Zeeman, Back, Goudsmit, Wulff, *Zs. f. Phys.* 66, 1 (1930) (относительно Ti). Дальнейшие работы о Ti, Cd, Li Шюлера, Брука и Кейстона можно найти в *Zs. f. Phys.* (1929—1931). Цитированная выше монография Копфермана даёт исчерпывающие общие сведения в этой области.

---

## ГЛАВА IX ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ <sup>1)</sup>

### § 1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ. ЕДИНСТВО В ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ДЕСЛАНДРОВСКОГО И БАЛЬМЕРОВСКОГО ТЕРМОВ

Первый шаг в систематизации и математическом описании полосатых спектров сделал Десландр. Выведенная им на основе большого эмпирического материала формула послужила образцом для всех последующих исследований, подобно тому, как формула Бальмера послужила образцом при составлении выражений всех серий. Впрочем, вывод обеих формул относится к одному и тому же 1885 году. Шварцшильд развил основные положения, при помощи которых можно дать формулам Десландра истолкование с точки зрения квантовой теории и боровской модели. Эти положения Шварцшильд развил попутно в работе, в которой рассматривался эффект Штарка. При этом Шварцшильд в основу своих выводов положил принятое Бьерумом <sup>2)</sup> (в работе, посвящённой ультрафиолетовым спектрам поглощения) представление, что различными линиям полосы соответствуют различные вращательные состояния поглощающей молекулы газа. Геурлингеру <sup>3)</sup> мы обязаны проверкой и уточнением теорий Шварцшильда на эмпирическом материале. Однако на результаты Геурлингера впервые обратили внимание лишь после того, как Ленц <sup>4)</sup> опубликовал такие же результаты (частично даже превосходящие результаты Геурлингера), но на основе единой теоретической точки зрения. Концом этой первой фазы развития теории послужила важная работа Кратцера <sup>5)</sup>, посвящённая термам двухатомных молекул и их комбинациям.

Новая фаза развития теории наступила тогда, когда стали делать попытки связать полосатую структуру с электронной конфигурацией. Прежде всего Милликен, а также Мекке сумели перенести на случай молекул основные представления теории мультиплетов атомных спектров. Синглетный, дублетный, триплетный, . . . характер линий полосы определяется электронным

---

<sup>1)</sup> В своём изложении полосатых спектров мы ограничимся освещением с современной точки зрения узловых пунктов исторического развития теории. Подробное изложение можно найти в книге Руарка и Юри (Ruark, Urey, *Atoms, Molecules and Quanta*, New York, 1929) или в статье Мекка (*Handbuch Geiger—Scheel*, т. 21, Berlin, 1929); см. также сбор Милликена [Milliken, *Rev. Mod. Phys.* 2, 60, 506 (1931)] и книгу Руеди (Ruedy, *Bandenspektren auf experimenteller Grundlage*, Braunschweig, 1930).

<sup>2)</sup> Bjerrum, *Nernst-Fenstschrift*, 1912, стр. 90.

<sup>3)</sup> Heurlinger, *Untersuchungen über die Struktur der Bandenspektren*. Dissertation Lund, 1918; *Phys. Zs.* 20, 188 (1919); *Zs. f. Wissenschaft. Photographie* 18, 241 (1919).

<sup>4)</sup> Lenz, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 21, 632 (1919).

<sup>5)</sup> Kratzer, *Ann. d. Phys.* 67, 127 (1923); *Zs. f. Phys.* 8, 289 (1920); 16, 353 (1923); 28, 298 (1924).

спином всей молекулы. Правила чередования у молекул такие же, как и у атомов — в зависимости от чётности и нечётности числа электронов в молекуле. Для сравнительных интенсивностей линий полосы, кроме электронного спина, имеет значение также ядерный спин. Как уже было отмечено в примечании на стр. 61, измерения интенсивностей линий полосы, наряду с другими опытами, помогли выяснить факт строения ядра из протонов и нейтронов. Хунд разработал общую схему связи векторов спинового и орбитального моментов с линией, соединяющей ядра (см. § 7).

Ввиду наличия обширного материала наблюдений затруднительно дать последовательный обзор эмпирическим фактам. Поэтому мы будем касаться лишь главнейших фактов, отбирая только важнейшие опыты и их теоретическое истолкование.

Вообще говоря, полосатые спектры выделяются плотностью расположения последовательности их линий и скучиванием последних у так называемого канта полосы или головы полосы. Таким образом, название «полосатые спектры» обусловлено ничтожной дисперсией разрешающего прибора, в котором эти спектры проявлялись в виде сплошных окрашенных полос. Некоторые полосы оттеснены к красной стороне, другие — к фиолетовой, т. е. у некоторых полос канты расположены с красной стороны спектра, а у других — с фиолетовой (см. в связи с этим также начало § 2 гл. II).

Линии полосы, сходящиеся к одному и тому же канту, объединяются в ветвь. Десландр вместо «ветви» говорил «серия» линий полосы. Соответствующие ветви образуют частную полосу (*отдельную полосу*). Однако истолкование и систематика полосатых спектров затрудняются тем, что эти частные полосы перекрываются. Качты полос повторяются в более или менее правильной последовательности. Совокупность кантов полос допускает (по крайней мере, в отдельных ясных случаях) различать отдельные *группы полос*. Другими словами, каждая группа полос связывает последовательность кантов полос в одно более высокое единство. На рис. 141 показаны одна такая группа из пяти кантов и сходящиеся к ним в фиолетовую сторону частные полосы. Различные группы полос также упорядочены и образуют *систему полос*. Весь полосатый спектр испускания молекул состоит не из одной, а из нескольких систем полос.

Нарисованная здесь картина полос искажается благодаря взаимному наложению отдельных групп; в частности, это имеет место у так называемых линейчатых спектров (см. § 5). Особой простотой отличаются полосы, лежащие в инфракрасной области; у них непосредственно наблюдаются отдельные полосы, а наложение группы полос отсутствует. С этими спектрами в силу указанной их простоты мы познакомимся в первую очередь (§ 2).

Однако предварительно дадим теоретический вывод основного элемента полос испускания — термина Десландра, и установим его связь с термом Бальмера.

Будем исходить из представлений Бьерума — Шварцшильда о ротаторе, но под этим будем понимать не отдельную точечную массу, вращающуюся вокруг центра на неизменном расстоянии (как это предполагалось на стр. 76), а более общий случай твёрдого тела, вращающегося вокруг главной оси. Таким вращающимся телом можно представить себе молекулу. Момент инерции тела относительно главной оси обозначим через  $J$ , угловую скорость через  $\omega$  или  $\dot{\varphi}$ . Как известно, тогда момент количества движения и кинетическая энергия даются выражениями:

$$\mathfrak{M} = J\omega, \quad E_{\text{кин}} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{(J\omega)^2}{2J}.$$

Угол поворота  $\varphi$  является циклической координатой движения. Поэтому для такого ротатора, по аналогии с формулой (18) § 3, гл. II имеем квантовое условие

$$2\pi\mathcal{M} = mh \quad (m \text{ — целое число}).$$

Отсюда

$$J\omega = \frac{mh}{2\pi}, \quad E_{\text{кин}} = \frac{h^2}{8\pi^2J} m^2. \quad (1)$$

Далее следует различать два случая.

I. Величину момента инерции, в основном, определяет величина  $J_0$ , не зависящая от рассматриваемого вращения; полная же величина момента инерции в результате вращения лишь незначительно отличается от  $J_0$ . (Примеры: Земля и её сплющивание; вращение молекулы вокруг своей главной оси.)

II. Момент инерции появляется лишь в результате рассматриваемого вращения и исчезает с прекращением вращения. (Примеры: центробежный регулятор, боровская модель атома водорода.)

В случае I для  $m$ -го квантового состояния имеем:

$$J = J_0 + \Delta J_m \quad (\Delta J_m \ll J_0). \quad (2)$$

В случае II, в частном случае модели водорода, имеем:

$$J_m = \mu a_m^2 = \mu a_1^2 m^4, \quad (3)$$

где  $\mu$  — масса электрона,  $a_m$  и  $a_1$  — радиусы  $m$ -й и первой боровских орбит.

Подставляя выражение (2) в формулу (1) для энергии в случае I, получаем, в основном (т. е. при пренебрежении величиной  $\Delta J_m$ ), выражение, пропорциональное  $m^2$ :

$$E_{\text{кин}} = \frac{h^2}{8\pi^2J} m^2.$$

Подставляя же выражение (3) в формулу (1), получаем для энергии в случае II выражение, в котором  $m$  входит как в числитель, так и в знаменатель, но в разных степенях; после сокращения в знаменателе останется множитель  $m^2$ , так что выражение в этом случае будет пропорциональным  $1/m^2$ :

$$E_{\text{кин}} = \frac{h^2}{8\pi^2\mu a_1^2} \frac{1}{m^2}.$$

Для перехода от энергии к «терму» надо разделить полученные выражения на  $h$ . Таким образом, в случае I получаем терм Десландра:

$$Bm^2, \quad B = \frac{h}{8\pi^2J}; \quad (4)$$

в случае же II получаем терм Бальмера:

$$\frac{R}{m^2}, \quad R = \frac{h}{8\pi^2\mu a_1^2} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3}. \quad (5)$$

Вторая форма выражения  $R$  следует из первой непосредственно (по формуле (7) § 4 гл. II).

Относительно бальмеровского термина следует ещё только заметить, что выше мы принимали во внимание только кинетическую энергию ротатора; если ещё добавить потенциальную энергию, то это только изменит знак термина (см. дополнение 3).

Однако для десландровского термина необходима ещё одна волновомеханическая поправка. Как уже было замечено на стр. 77—78, волновая механика приводит к пространственному ротатору, причём квантование момента количества движения даётся целочисленными или полуцелочисленными условиями. Соответственно этому полагаем:

$$m = j + \frac{1}{2}, \quad m^2 = j(j+1) + \frac{1}{4};$$

десландровский терм запишется в виде

$$B\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (6)$$

или

$$Bj(j+1). \quad (6a)$$

В обоих случаях имеем:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J}.$$

В выражении (6a) мы опустили постоянный, т. е. не зависящий от  $j$  член  $B/4$ ; то же самое делается при образовании разностей термов в предположении постоянства  $J$ .

Следует ещё заметить, что выражение (6a) прямо даёт первичную волновомеханическую форму, как это имело место при формулировке эффекта Зеемана, если только речь шла о чистом ротаторе. Если же одновременно принимать во внимание колебания (см. § 2), то подходящим будет выражение (6).

Таким образом, десландровский терм необходимо рассмотреть так же обстоятельно, как и бальмеровский. Сначала нужно рассмотреть системы с первоначально присущим им моментом инерции (молекулы), а затем — системы без такого момента инерции (атомы).

## § 2. ИНФРАКРАСНЫЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ.

### ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Рассмотренными в предыдущем параграфе системами могут быть *двухатомные молекулы*, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2$  и т. д. Эти системы состоят, таким образом, из двух точечных ядер, окружённых облаком электронов, которое не существенно для рассматриваемого здесь распределения масс. Линия, соединяющая ядра, является главной осью системы («гантельная ось»); кроме того, любая ось, перпендикулярная к только что упомянутой, тоже будет главной осью («экваториальные оси»). Именно такую, последнего типа, ось мы подразумевали в предыдущем параграфе, говоря о вращении системы вокруг главной оси. Такая ось обладает моментом инерции  $J$ . Наоборот, у гантельной оси момент инерции приближённо равен нулю; в квантовой теории вращение вокруг этой оси не принимается во внимание.

На стр. 486 мы считали систему жёсткой. Однако это верно только приблизительно. Хотя ядра имеют положения равновесия на гантельной оси, определяемые взаимным отталкиванием и притяжением со стороны электронов, они всё же могут выйти из этих положений равновесия в результате возмущения равновесного состояния из-за столкновений, поглощения энергии и т. п. В таком случае они начинают колебаться около положений равновесия. Предположим, что такие колебания происходят вдоль направления гантельной оси. Тогда молекула ведёт себя *не как ротатор, а как*

*осциллятор*. Если колебания бесконечно малы, то осциллятор будет *гармоническим* с частотой  $\nu_0$ . Если же колебания следует считать конечными, то ядра, удаляясь из непосредственной близости от положений равновесия, попадают в соседнюю область силового поля, в результате чего меняется их взаимная связь, а с нею и амплитуда колебаний. Осциллятор будет *ангармоническим* и притом заметно ангармоническим, потому что квантованные колебания уже имеют довольно значительные амплитуды.

Как известно из свойств удельной теплоёмкости газов, вращательные степени свободы (а также поступательные степени свободы) при нормальных температурах полностью возбуждены, в то время как колебательные степени свободы у простейших газов, таких, как  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$  и т. п., напротив, не существенны для удельной теплоёмкости. Отсюда можно сделать заключение, что вращательная часть движения присутствует постоянно и составляет значительную долю всего движения; колебательная же часть движения, напротив, не возбуждена, а появляется впервые лишь при поглощении энергии.

Предварительно будем считать осциллятор гармоническим. Для общности, кроме того, отметим, что в вопросах, касающихся спектров, не так существенно наличие или отсутствие колебаний и вращений, как наличие или отсутствие изменений колебательных и вращательных состояний. Теоретическое рассмотрение дадим для процессов *испускания*; полученные результаты непосредственно можно перенести на процессы *поглощения*.

Пусть  $j'$  — произвольное и  $j$  — постоянное вращательные квантовые числа;  $j'$  характеризует начальное состояние,  $j$  — конечное состояние вращения в процессе испускания. Сначала будем рассматривать только энергию вращения, т. е. будем предполагать, что происходящее одновременно колебание не изменяет своего состояния. Тогда на основе правила Бора ( $h\nu$  = разности энергии) и вычислений десландровского терма по формуле (б) или (ба) § 1 получим:

$$\nu = B(j'(j' + 1) - j(j + 1)). \quad (1)$$

Входящей сюда частотой обозначают чисто *вращательные спектры*.

Для большей общности предположим, что изменение энергии вращения связано с изменением конфигурации молекулы. Такое изменение может заключаться или в изменении электронного окружения, как это предполагал Шварцшильд для представления спектров в видимой области, или в изменении (скачке) колебательного состояния, как это мы должны предположить, чтобы описать инфракрасные спектры, или, наконец, в наличии одновременно обоих процессов, что мы предположим позже.

Как и вращения, колебания количественно отделены друг от друга. Именно, в первом приближении колебания определяются элементом энергии  $h\nu_0$ , как в случае гармонического осциллятора. Далее, исходя из термодинамических свойств газов, приходят к выводу, что при нормальных температурах существенны только наименьшие значения 0 и 1 колебательного кванта; в противоположность этому для вращательного кванта следует принимать во внимание любые значения. Пусть  $\nu'$  — квантовое число начального колебательного состояния, а  $\nu$  — квантовое число конечного колебательного состояния<sup>1)</sup>. Тогда соответствующее изменение энергии равно

$$h(\nu' - \nu)\nu_0;$$

соответствующий вклад в волновое число равен

$$(\nu' - \nu)\nu_0.$$

<sup>1)</sup> Мы приняли предложенное Милликеном обозначение «колебательного кванта» через  $\nu$ .

Складывая эту долю с долей (1), обязанной вращению, получаем:

$$\nu = (\nu' - \nu) \nu_0 + B(j'(j' + 1) - j(j + 1)). \quad (2)$$

Этим выражением описываются *вращательно-колебательные спектры*.

Переход  $j' \rightarrow j$  с изменением  $j$  на несколько единиц запрещён правилами отбора (см. дополнение 7), согласно которым скачок во вращательном квантовом числе должен быть равен  $\pm 1$ ; пока что мы рассмотрим только такие скачки; лишь позже мы учтём, что наряду с ними возможны переходы, при которых  $j$  не изменяется. Так же и для осциллятора сначала мы ограничимся рассмотрением только квантовых скачков на  $\pm 1$ , что, строго говоря, соответствует гармоническому осциллятору. Таким образом, положим

$$j' = j \pm 1 \quad \text{и} \quad \nu' = \nu \pm 1. \quad (3)$$

Тогда из формулы (1) с  $j' = j + 1$  получаем:

$$\nu = 2B(j + 1), \quad (4)$$

а из формулы (2) с  $j' = j + 1$  или  $j' = j - 1$  получаем:

$$\nu = \begin{cases} \nu_0 + 2B(j + 1) & \text{при } j' = j + 1, \\ \nu_0 - 2Bj & \text{при } j' = j - 1. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь нужно дополнительно сделать следующие замечания.

В случае вращательного спектра (4) допущение  $j' = j - 1$  приводит к отрицательным волновым числам, которые отвечают поглощению. Поскольку мы здесь ограничиваемся рассмотрением процессов испускания, такие возможности мы исключаем. В связи с этим в формуле (4) принимается во внимание только возможность  $j' = j + 1$ . Аналогично для вращательно-колебательного спектра (5) предположение  $\nu' - \nu = -1$  приводит к отрицательным волновым числам. Именно, в общем случае величина  $\nu_0$  значительно больше величины  $B$ .

Общее содержание формул (4) и (5) заключается в том, что они представляют *равнотстоящие последовательности линий* с постоянной разностью волновых чисел

$$|\Delta\nu| = 2B = \frac{h}{4\pi^2 J}. \quad (6)$$

У вращательного спектра имеется одна такая система, у вращательно-колебательного спектра — две: «положительная» и «отрицательная» ветви.

Первая линия положительной ветви соответствует переходу  $1 \rightarrow 0$ , т. е.  $j = 0$ , и, следовательно, согласно первой строке формулы (5), линия даётся выражением  $\nu = \nu_0 + 2B$ . Первая линия отрицательной ветви соответствует переходу  $0 \rightarrow 1$ , т. е.  $j = 1$ , что, согласно второй строке формулы (5), даётся выражением  $\nu = \nu_0 - 2B$ . «Нулевая линия»  $\nu = \nu_0$ , т. е. линия, лежащая посередине между первой линией положительной ветви и первой линией отрицательной ветви, не встречается.

Примеры обоих типов полос можно найти в инфракрасных спектрах поглощения [Пашен<sup>1)</sup> их наблюдали также в спектрах испускания]. Чисто вращательные спектры у паров водорода наблюдали Рубенс<sup>2)</sup> и Ева Бар<sup>3)</sup>. Особо поучительны (см. ниже) измерения полос спектра HCl, выполненные Сцерни<sup>4)</sup>, при помощи приборов с большой дисперсией. *Вращательно-*

<sup>1)</sup> Paschen, Ann. d. Phys. 53, 336 (1894).

<sup>2)</sup> Rubens, Berliner. Ber., стр. 513 (1913).

<sup>3)</sup> Eva Bahr, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 731, 1150 (1913).

<sup>4)</sup> Czerny, Zs. f. Phys. 34, 227 (1925).



колебательные спектры были разрешены на линии и исследованы с большой точностью в университетской лаборатории Арбором методом, разработанным Рэндалом. Первые существенные результаты получил Аймс<sup>1)</sup> для HF, HCl, HBr. Вращательные спектры лежат в далёкой, инфракрасной области, примерно в области  $100\mu$  (последние измерения Рубенса были распространены вплоть до  $132\mu$ ); вращательно-колебательные спектры лежат в близкой инфракрасной области, примерно в области нескольких микрон.

Как предполагал Бьерум и доказал Эукен, между вращательными и вращательно-колебательными спектрами имеется взаимосвязь: в обоих спектрах разность  $\Delta\nu$  у последовательных линий в основном одинакова. Согласно формуле (6) теоретически это означает, что в обоих состояниях молекулы её момент инерции различается лишь незначительно.

Первоначальное истолкование Бьерумом инфракрасных полос, которое по времени предшествовало созданию теории Бора, естественно, в последующем претерпело изменение. Бьерум квантовал не момент количества движения, а энергию вращающейся молекулы; сверх того, он предполагал частоту в процессе поглощения равной механической частоте, т. е. не определял её из боровского условия для частот. В качестве разности волновых чисел вращательных состояний он получил

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi^2 J}, \quad (7)$$

т. е. вдвое большую величину, чем даваемая формулой (6). Такое же различие на множитель 2 нам уже известно из гл. II, § 3, где мы сравнивали между собой результаты квантования ротатора и осциллятора.

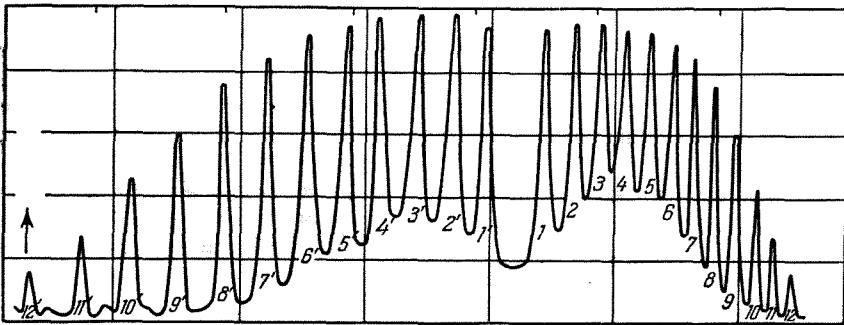


Рис. 137. Вращательно-колебательный спектр HCl, снятый Аймсом при помощи отражательной решётки большой разрешающей способности. По оси ординат нанесены процентные величины поглощения, а по оси абсцисс — угол отклонения. Середина полосы (провал в последовательности пиков) соответствует длине волны  $\lambda_0 = 3,46\mu$ .

Чтобы пояснить более тонкие вопросы, обратимся по отдельности к рис. 137 и 138 (последний даёт лишь основную схему). На рис. 137 прямо бросается в глаза провал в последовательности пиков на месте уже упоминавшейся «нулевой линии». В этом месте не только отсутствует пик, но, кроме того, *вокруг этого места явственно группируются* все пики как по своей величине, так и по общему непрерывному ходу изменения *интенсивности* в основании пиков. Это можно понять следующим образом. Частота

<sup>1)</sup> I mes, *Astrophys. Journ.* 50, 251 (1919). Последующие измерения с той же аппаратурой провели Кольби, Майер и Бронк [Colby, Meyer, *Astrophys. Journ.* 53, 300 (1921); Colby, Meyer, Bronk, *Astrophys. Journ.* 57, 7 (1923)].

появления различных вращательных состояний зависит, согласно закону распределения Максвелла — Больцмана, от  $j$ , а интенсивность линий поглощения пропорциональна частоте появления соответствующих начальных состояний. Одинаковые расстояния в спектре вправо и влево от нулевого уровня соответствуют одинаковым<sup>1)</sup> значениям  $j$  и тем самым показывают линии поглощения приблизительно равной интенсивности. Ход изменения интенсивности и зависимость интенсивности от температуры (смещение обоих максимумов интенсивности наружу пропорционально корню квадратному из температуры) соответствуют закону Максвелла — Больцмана.

Благодаря наличию минимума интенсивности спектра вращательно-колебательные спектры в тот период, когда их ещё не удавалось разрешить, были названы «двойными полосами» в противоположность простым полосам вращательных спектров, у которых не наблюдается таких провалов.

Представляет значительные трудности объяснение с точки зрения *старой квантовой теории* [формула (4) § 1 с целочисленными  $m$ ] дырки на рис. 138,

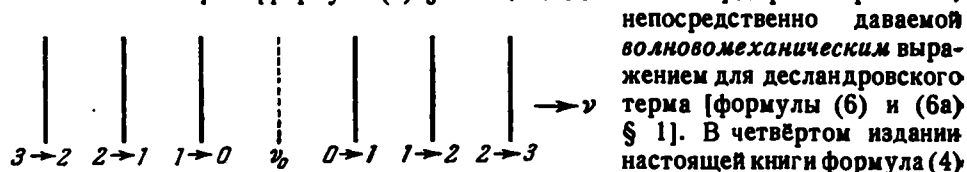


Рис. 138. Отнесение линий к переходам  $j \rightarrow j \pm 1$  в спектре поглощения; в случае спектра испускания стрелки должны быть перевернуты. Проваля с  $v_0$  означает, что отрицательные значения  $j$  запрещены.

непосредственно даваемой волново-механическим выражением для десландровского термина [формулы (6) и (6а) § 1]. В четвертом издании настоящей книги формула (4) § 1 приводилась с *полуцелыми*  $m$ , что, согласно заключительным замечаниям в § 1, соответствует переходу к формуле (6а). Новая

квантовая теория без всяких произвольных допущений здесь приводит к требуемой, согласно опыту, математической формуле. Наиболее непосредственно эта формула подтверждается на вращательных полосах, наблюдаемых Сцёрни (см. выше), который свои результаты измерений смог выразить при помощи одной формулы, написанной в форме (4) с целым  $j$  (с полуцелым  $m$ , как говорил Сцёрни).

Как непосредственно видно из рис. 137, требуемые формулой (6) равные расстояния между следующими друг за другом линиями полос выполняются не полностью. Фактически рисунок показывает явное изменение расстояний, а именно уменьшение расстояния  $\Delta\nu$  между пиками в коротковолновой стороне: Согласно Кратцеру<sup>2)</sup> объяснение заключается в следующем. В то время как мы до сих пор вращение и колебание просто накладывали друг на друга, фактически же имеется взаимное влияние между этими движениями. Вследствие колебаний момент инерции молекулы  $J$  перестаёт быть постоянным. Его среднее значение отличается от первоначального  $J$ , бывшего при отсутствии колебаний. С другой стороны, благодаря вращению изменяются положения равновесия ядер, а следовательно, и сила связи (в случае *ангармонических осцилляторов*).

Обозначим через  $W_{jv}$  энергию молекулы, находящуюся в состоянии, характеризуемом вращательным квантовым числом  $j$  и колебательным квантовым числом  $v$ , а через  $W_{0v}$  — энергию молекулы при отсутствии вращения.

<sup>1)</sup> Точнее говоря,  $v_0$  в поглощении  $n$ -я линия положительной ветви означает переход  $n-1 \rightarrow n$ , а  $n$ -я линия отрицательной ветви — переход  $n \rightarrow n-1$  (ср. рис. 138 и § 7, где уточнены приведённые выше обозначения).

<sup>2)</sup> Krätzer, Zs. f. Phys. (1920). Мы приводим результат Кратцера, но с теми видоизменениями, которые затем внесла волновая механика.

В случае гармонического осциллятора [см. формулу (136) § 3 гл. II] имеем:

$$W_{0v} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_0.$$

В случае ангармонического осциллятора вместо этой формулы имеем выражение в виде следующего ряда по степеням  $x$   $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ :

$$W_{0v} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_0 \left[1 - x \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots\right]. \quad (8)$$

Значение малой постоянной величины  $x$  зависит от закона ангармонической связи.

С другой стороны, выражение для  $W_{jv}$  имеет вид

$$W_{jv} = W_{0v} - \alpha \hbar \left(j + \frac{1}{2}\right)^2 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} \left[\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots\right]. \quad (9)$$

Последний член есть энергия вращения и соответствует десландровскому терму. Многоточием в скобках обозначено, что при учёте центробежного действия должен появиться дополнительный член, который заметно изменяет момент инерции  $J$  [см. формулу (2) § 1, где соответствующее изменение обозначено через  $\Delta J_m$ ]. Предпоследний член соответствует взаимодействию между вращением и колебанием. Коэффициент  $\alpha$  включает в себя момент инерции  $J$  и частоту  $\nu_0$ . Вывод формулы (9) мы отложим до т. II. В дополнении 13 будут даны лишь предварительные установки для такого вывода.

На основании формулы (9) легко дать объяснение изменению расстояний между пиками в полосе поглощения. Заметим, что, согласно изложенному на стр. 489, начальное значение  $v$  для процесса поглощения следует принимать равным нулю. Если же такой процесс представить как процесс испускания, то для него конечное значение  $v$  будет равно нулю, а начальное следует положить равным текущему значению  $v$ . Из формулы (9), подставляя разности между начальным и конечным состояниями, получаем (выписаны только члены, зависящие от  $j$ , а под  $B$  понимается прежнее значение, данное формулой (4) § 1):

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \frac{1}{\hbar} (W_{j+1, v} - W_{j, 0}) = \dots - \alpha \left[ \left(j + \frac{3}{2}\right)^2 v + j + 1 \right] + 2B(j+1) + \dots, \\ \nu &= \frac{1}{\hbar} (W_{j-1, v} - W_{j, 0}) = \dots - \alpha \left[ \left(j - \frac{1}{2}\right)^2 v - j \right] - 2B[j + \dots]. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Отсюда для расстояний между соседними пиками получаем:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \nu &= 2B[1 + \dots] - \alpha[2(j+1)v + 1] \quad \text{для положительной ветви,} \\ -\Delta \nu &= 2B[1 + \dots] + \alpha[2jv - 1] \quad \text{для отрицательной ветви.} \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

Таким образом, постоянное расстояние  $|\Delta \nu|$ , даваемое выражением (6), во-первых, немного изменяется благодаря центробежным силам, развиваемым при вращении (такое изменение указывается скобкой  $[1 + \dots]$ ), и, во-вторых, изменяется (причём это изменение является главенствующим) благодаря взаимодействию между колебанием и вращением; в положительной ветви с возрастанием  $j$  расстояния *монотонно уменьшаются*, а в отрицательной — *увеличиваются*. На последнее непосредственно указывает рис. 137.

Для гармонического осциллятора, согласно формуле (3), возможны только скачки с изменением колебательного кванта на единицу. Для *ангармонического осциллятора*, о котором теперь идёт речь, допустимы любые

скачки с изменением колебательного кванта на  $\geq 0$  в соответствии с наличием высших гармоник. Легко тогда сразу убедиться, что в формуле (5) в общем случае первый член следует заменить на

$$\nu_0 \nu [1 - (\nu + 1)x + \dots], \quad (11)$$

т. е. при  $\nu = 1, 2, 3, \dots$  на

$$\nu_0(1-2x), \quad 2\nu_0(1-3x), \quad 3\nu_0(1-4x).$$

Это можно непосредственно вывести из формулы (8) для конечного состояния при испускании (начального состояния при поглощении), если подставить  $\nu = 0$ , а для начального состояния принять  $\nu = 1, 2, 3, \dots$ . Из формулы (11) можно сделать два вывода:

1. Наряду с рассмотренными до сих пор «основными полосами», которые появляются также у гармонического осциллятора, имеются ещё «высшие полосы», середины которых лежат приблизительно при двойных, тройных, ... волновых числах.

2. Истинные значения волновых чисел относятся не точно, как 1:2:3, а несколько иначе, причём тем больше, чем больше величина  $x$ .

Первого успеха (в спектре CO) в отыскании таких высших полос достиг, кажется, Мандерлоот (диссертация, Амстердам, 1914). После него следует назвать Бринсмада и Кембла<sup>1)</sup>, которые сумели произвести измерения высших полос в спектре HCl. Обстоятельное сопоставление своих и чужих измерений к тому времени, частично разрешённых на линии инфракрасных

Таблица 62

|     | $\nu_0(1-2x)$ | $2\nu_0(1-3x)$ | $3\nu_0(1-4x)$ |
|-----|---------------|----------------|----------------|
| HF  | 2,52          | 1,27           |                |
| HCl | 3,46          | 1,76           | 1,19           |
| HBr | 3,91          | 1,98           |                |
| CO  | 4,67          | 2,35           | 1,57           |

полос, дал Геттнер<sup>2)</sup>. В заключение упомянем результаты Шефера и Томаса<sup>3)</sup>. В табл. 62 приведены значения (в микронах) наблюдаемых длин волн «середин полос» (т. е. по существу нулевых линий). Приведённая здесь полоса при  $\lambda = 3,46 \mu$  для HCl представлена на рис. 137. На рис. 139 представлена соответствующая высшая полоса при  $\lambda =$

$= 1,76 \mu$ ; эта полоса впервые была измерена Аймсом, но наиболее исчерпывающие измерения были выполнены Майером и Левиным<sup>4)</sup>. Особый интерес здесь представляют строго разрешённые *побочные максимумы* (на первоначальном рисунке Аймса они были лишь чуть-чуть намечены). Их объяснили Лумис<sup>5)</sup> и Кратцер<sup>6)</sup> наличием изотопов  $\text{Cl}_{35}$  и  $\text{Cl}_{37}$ . Именно: так как частота  $\nu_0$  колебаний ядер зависит от взаимной связи и масс колеблющихся ядер, а поскольку связи у двух изотопов одинаковые, но массы различные, то у изотопов  $\text{Cl}_{35}$  и  $\text{Cl}_{37}$  частоты  $\nu_0$  будут несколько отличными и поэтому будут две вращательно-колебательные полосы, несколько сдвинутые относительно друг друга. Побочные максимумы принадлежат полосе  $\text{Cl}_{37}$ ; эти максимумы меньше главных максимумов  $\text{Cl}_{35}$  соответственно

1) Brinsmade, Kemble, Proc. Nat. Ac. 3, 420 (1917).

2) Hettner, Zs. f. Phys. 1, 351 (1920).

3) Schäfer, Thomas, Zs. f. Phys. 12, 330 (1923).

4) Meyer, Lewin, Phys. Rev. 34, 44 (1929); см. также (благодаря теоретической оценке) Colby, Phys. Rev. 34, 53 (1929).

5) Loomis, Astrophys. Journ. 52, 248 (1920).

6) Kratzer, Zs. f. Phys. 3, 460 (1920).

пропорции количественного содержания изотопов, равной  $Cl_{87}:Cl_{35} = 1:3$ . Майер и Левин сумели с несомненностью установить наличие изотопного эффекта также и у основной полосы при  $\lambda = 3,46 \mu$ . Однако этот эффект не проявляется на рис. 137 из-за слишком широкой щели прибора.

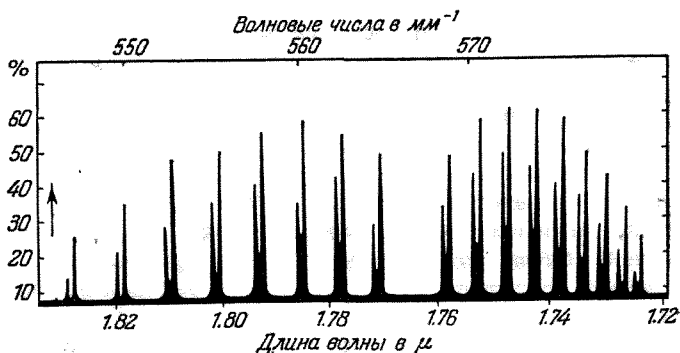


Рис. 139. Высшие полосы HCl при  $\lambda_0 = 1,76 \mu$ . «Силуэтное представление» по Майеру и Левину. Высота и толщина линий образованы с количественными измерениями, лишь фон сглажен. Значения  $\Delta\nu$  по обе стороны от провала имеют ту же величину, как и на рис. 137, но ход  $\Delta\nu$  в 2 раза больше. Всё это согласуется с формулой (10a):  $\nu = 1$  соответствует рис. 137,  $\nu = 2$  — рис. 139.

Теоретически различие в колебаниях ядер разной массы выводится следующим образом. Формула для вычисления собственной частоты колебаний имеет вид

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{f}{\mu}}.$$

Здесь  $f$  — сила связи, одинаковая у обоих изотопов хлора;  $\mu$  — «приведённая» масса H и Cl [см. формулу (3) § 5 гл. II], т. е.

$$\frac{1}{\mu_{35}} = 1 + \frac{1}{35}, \quad \frac{1}{\mu_{87}} = 1 + \frac{1}{37}.$$

Обозначим через  $\delta\nu/\nu$  относительную разность между частотами колебаний  $HCl_{35}$  и  $HCl_{87}$  и, соответственно, через  $\delta\lambda/\lambda$  — относительную разность длин волн. Тогда получим:

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{35} - \frac{1}{37} \right) = \frac{1}{1295}.$$

откуда

$$\delta\lambda = -\frac{\delta\nu}{\nu} \lambda = -\frac{1,76}{1295} \cdot 10^{-4} \text{ см} = -13,6 \text{ \AA}. \quad (12)$$

Отрицательный знак означает, что линии  $Cl_{35}$  имеют меньшие длины волн, чем линии  $Cl_{87}$ , т. е. пики  $Cl_{35}$  расположены с длинноволновой стороны от пиков  $Cl_{87}$ ; это согласуется с рис. 139. Значение  $\delta\lambda$ , вычисленное по формуле (12), по порядку величины согласуется с данными опыта<sup>1)</sup>. Это является

<sup>1)</sup> Кольби [Colby, Phys. Rev. 34, 53 (1929)] дал строгое математическое выражение результатам измерений Майера и Левина. При этом выяснилось, что изотопный эффект имеет место не только у колебательных термов полос, но и у вращательных термов (благодаря различным моментам инерции изотопов).

прекрасным спектроскопическим подтверждением астоновских изотопных наблюдений, о которых уже говорилось<sup>1)</sup> на стр. 129.

До сих пор мы рассматривали только процессы поглощения, для которых начальному состоянию соответствует  $\nu = 0$ . При повышении же температуры все увеличивающееся число молекул окажется в состоянии с  $\nu = 1$ . В связи с этим тогда могут появиться полосы поглощения, соответствующие переходам  $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$ . Действительно, такая полоса была установлена<sup>2)</sup>; её предвычислили, комбинируя полосы  $0 \rightarrow 1$  и  $0 \rightarrow 2$ .

В заключение обсудим вопрос о том, у каких ещё газов, кроме соединений галогенов с водородом, можно ожидать инфракрасные полосы, которые при помощи современных средств удастся разрешить в отдельные серии. Согласно формуле (6) этот вопрос касается момента инерции. Только если  $J$  достаточно мал, значение  $\Delta\nu$  достаточно велико. У HCl центр тяжести расположен очень близко от тяжёлого атома Cl; поэтому  $J$  практически равен  $ml^2$ , где  $l$  — расстояние между H и Cl. Без дальнейших пояснений отсюда очевидно, что  $J$  будет достаточно мал в том случае, если молекула, кроме атомов, лежащих в непосредственной близости к соответствующей оси, содержит только атомы H. Это условие выполняется, например, у  $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$ . Действительно, у обеих этих молекул были установлены разрешимые полосы; они были очень просто выделены Кулеем<sup>3)</sup> у  $\text{CH}_4$  и Ширколком<sup>4)</sup> и Баркером<sup>5)</sup> у  $\text{NH}_3$ . Простота выделения, без сомнения, связана с симметричным расположением атомов H вокруг тяжёлого атома. Следующей молекулой в ряду, образующим как бы переход к HF, была бы молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако у этой молекулы инфракрасные полосы поглощения уже достаточно запутаны. Это связывают с тем, что у молекулы воды два атома H расположены не диаметрально по отношению к атому O (это же предполагается и исходя из химических соображений), так что здесь мы имеем дело с треугольной конфигурацией и как следствие этого имеются три различных момента инерции. Только в 1937 г. эти полосы частично удалось расшифровать Мекке<sup>6)</sup>.

### § 8. ПОЛОСЫ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА. ИСТОЛКОВАНИЕ КАНТОВ

Чтобы перейти к рассмотрению в видимой области, необходимо к скачкам в состояниях вращения и колебания добавить ещё электронный скачок, т. е. учитывать изменение в строении атомов, составляющих молекулу. Согласно принципу соответствия одновременность этих трёх частных процессов требуется, по крайней мере, для неполярных молекул, таких, как  $\text{N}_2$  (см. дополнение 7).

Таким образом, теперь в начальном и конечном состояниях мы имеем дело в некотором отношении с разными молекулами; эти молекулы различаются только в требуемом изменении конфигураций их составных частей. В результате этого все постоянные, зависящие только от составных частей молекулы,

<sup>1)</sup> Милликен [Milliken, Nature 113, 423, 489 (1924)] описал изотопный эффект у BO, SiN и так называемых Си-полос и отсюда сделал заключение о том, кому принадлежат эти полосы. См. также последующие работы Берджа, Милликена и их учеников в Phys. Rev. за 1929—1931 гг.

<sup>2)</sup> См. Colby, Meyer, Bronk, Astrophys. Journ. 50, 251 (1919); Colby, Astrophys. Journ. 53, 303 (1923). Эти авторы из комбинационных соотношений уже пришли к выводу о необходимости «полуцелого»  $J$ .

<sup>3)</sup> Cooley, Phys. Rev. 21, 376 (1923).

<sup>4)</sup> Schierkolk, Zs. f. Phys. 29, 277 (1924).

<sup>5)</sup> Barker, Phys. Rev. 33, 684 (1929).

<sup>6)</sup> Мекке, Zs. f. Phys. 107, 395 (1937).

будут различными в начальном и конечном состояниях; в частности, это относится к моменту инерции и к собственной частоте  $\nu_0$  колебания ядер. Обозначим эти значения через  $J'$ ,  $J$ ;  $\nu'_0$ ,  $\nu$  и т. д. (по аналогии с обозначениями  $j'$ ,  $j$  и  $\nu'$ ,  $\nu$ , введенными на стр. 489).

Прежде всего рассмотрим вращательную составную часть, чтобы понять строение части полосы в видимой области. Образует для этого разность десландровских термов [см. формулу (6) § 1] для начального ( $j'$ ,  $J'$ ) и конечного ( $j$ ,  $J$ ) состояний:

$$\frac{h \left( j' + \frac{1}{2} \right)^2}{8\pi^2 J'} - \frac{h \left( j + \frac{1}{2} \right)^2}{8\pi^2 J} \quad (1)$$

и добавим к этой разности доли, обусловленные скачком в колебательном состоянии и изменением электронной конфигурации. Пусть  $\nu_{эл}$  — доля, обусловленная электронным скачком, а  $\nu_{хол}$  — доля, обусловленная скачком в колебательном состоянии, которую мы в начале предыдущего параграфа на основе простых соотношений представили в виде  $(\nu' - \nu)\nu_0$ .

Будем различать три случая (обозначения ветвей введено Геурлингером)

$$\left. \begin{aligned} j' &= j + 1 & (R\text{-ветвь}), \\ j' &= j - 1 & (P\text{-ветвь}), \\ j' &= j & (Q\text{-ветвь}). \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

Первые два случая по отдельности учитывались в предыдущем параграфе. В дополнении 7 будет показано, что третий случай появляется, наряду с двумя первыми, благодаря электронному скачку. Из формулы (1) получаем:

$$R \quad \nu = A + 2\bar{B}(j+1) + C(j+1)^2, \quad (2)$$

$$P \quad \nu = A - 2\bar{B}j + Cj^2, \quad (3)$$

$$Q \quad \nu = A + Cj + Cj^2. \quad (4)$$

Постоянные  $A$ ,  $\bar{B}$ ,  $C$  даются следующими выражениями:

$$A = \nu_{хол} + \nu_{эл} + \frac{1}{4} C, \quad 2\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{1}{J'} + \frac{1}{J} \right), \quad C = \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{1}{J'} - \frac{1}{J} \right). \quad (5)$$

Для  $J' = J$  (отсутствие электронного скачка, т. е. случай предыдущего параграфа)  $C = 0$ ,  $\bar{B} = B = h/8\pi^2 J$ . В таком случае формулы (2) и (3) переходят в формулу (5) § 2, как то и должно быть, а формула (4) становится бессмысленной.

На рис. 140 показаны три параболы по уравнениям (2), (3) и (4); по оси ординат отложены значения  $\nu$ , а по оси абсцисс — значения  $j$ . Такой способ графического представления введен Фортратом<sup>1)</sup>. Параболы вычерчены до оси абсцисс с  $j=0$ , далее частично одна парабола продолжена пунктиром. Ветвь  $R$  пересекает горизонталь  $j=-1$  в точке  $\nu=A$ ; в той же точке по оси абсцисс пересекают ветви  $P$  и  $Q$  горизонталь  $j=0$ . Спроектируем на ось абсцисс точки пересечения параболы ветви  $P$  с горизонталями  $j=1, 2, \dots$ . Таким путем внизу рисунка было построено наблюдаемое распределение линий ветви  $P$  полосы. Линии, возникающие из ветвей  $Q$  и  $R$ , лежат между линиями ветви  $P$ . Это очевидно из рисунка.

В наших обозначениях  $C > 0$ , т. е. предполагается [согласно формуле (5)], что  $J' < J$ . Из-за этого у ветви  $P$  появляется голова полосы;

<sup>1)</sup> Fortrat, Thèses (Paris), стр. 109 (1914); см. также Higgs, Proc. Roy. Soc. 54, 200 (1893).

полоса «оттенена к красной стороне». В противоположном случае  $C < 0$ ,  $J' > J$  голова полосы возникает в ветви  $R$ , потому что тогда среди выражений (2) — (4) изменяет знак с изменением  $j$  не выражение для ветви  $P$ , а выражение для ветви  $R$ . При малых значениях  $j+1$  превалирует положительный линейный член; с возрастанием  $j+1$  он компенсируется отрицательным квадратичным членом; соответствующая парабола распространяется сначала в сторону больших  $\nu$  и лишь затем после загиба заворачивается

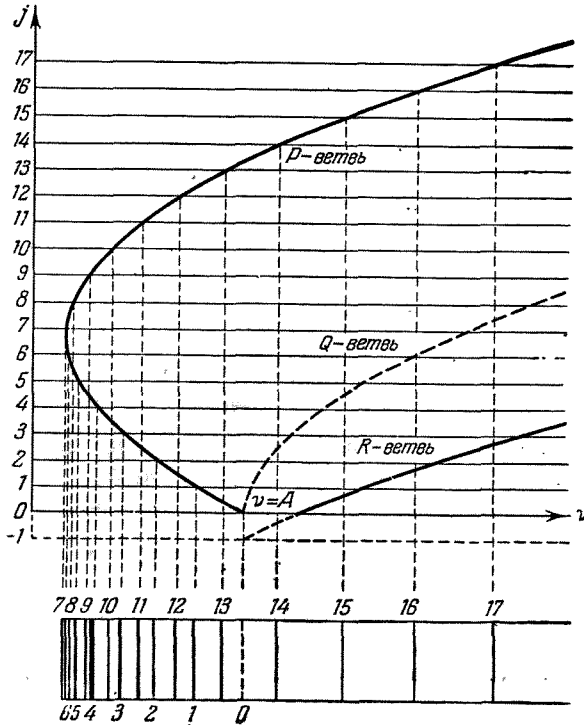


Рис. 140. Параболы по уравнениям (2), (3), (4) ветвей  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  для  $C > 0$ . Точки пересечения параболы ветви  $P$  с горизонталями  $j = 1, 2, 3, \dots$  спроектированы и прямо дают положение линий полосы. Линии ветвей  $Q$  и  $R$  получаются путём такой же проекции.

в сторону меньших  $\nu$ . В этом случае полоса «оттенена в фиолетовую сторону»<sup>1)</sup>.

По формулам (3) или (2) можно вычислить положение головы полосы из условия (текущее  $j$  рассматривается как непрерывная переменная):

$$\frac{1}{2} \frac{d\nu}{dj} = \begin{cases} -\bar{B} + Cj = 0, & C > 0, \\ \bar{B} + C(j+1) = 0, & C < 0, \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{или} \quad \left. \begin{aligned} j &= \frac{\bar{B}}{C}, \\ j+1 &= -\frac{\bar{B}}{C}, \end{aligned} \right\} \text{т. е. равно ближайшему следующему} \quad (7)$$

целому числу.

<sup>1)</sup> Лудлов [Ludloff, Naturwiss. 14, 981 (1926); 15, 409 (1927)] из этих противоположных соотношений сделал заключение о строении соответствующих молекул.



Как и граница серии линии, голова полосы не является естественным местом сгущения, а скорее обусловлена случайным обстоятельством. Линии не бесконечно сгущаются, а сгущаются лишь до конечной максимальной плотности. То обстоятельство, что часть линий расположена до головы, а часть — после, заметно нарушает закономерность в расположении линий. Мы обязаны Тиле <sup>1)</sup> истолкованию головы полосы как в значительной степени случайному сгущению линий на шкале  $\nu$ .

Чтобы из представлений полос при помощи формул (2)—(4) можно было делать заключение о свойствах излучаемых молекул, очень важно правильно отсчитывать число  $j$ , характеризующее положение линий. При переносе нулевой точки отсчёта изменяются значения  $A$  и  $\bar{B}$  в формуле (5). Нельзя, как это пытался сделать Десландр, число  $j$  отсчитывать от положения канта полосы, так как и до и после канта значение  $j$  непрерывно монотонно возрастает соответственно тому обстоятельству, что кант полосы не означает сингулярности в математическом выражении полосы.

Чтобы правильно выбрать отсчёт  $j$  у эмпирически заданной частной полосы, вернёмся к инфракрасным полосам на рис. 137. Как легко видеть, здесь седловина в кривой интенсивности образует границу между положительной и отрицательной ветвями (ветви  $R$  и  $P$  в наших теперешних обозначениях), и эта граница служит исходной точкой отсчёта. Так же и у полос в видимой области можно установить наличие аналогичного сечения в распределении интенсивности, и это сечение тоже пригодно для упорядочения отсчёта. Интенсивность ожидаемой в этом месте линии равна нулю; в обе стороны от этого места интенсивность сначала возрастает, а потом убывает в полной аналогии с рис. 137 и в согласии с приведённым там объяснением на основе закона распределения Максвелла—Больцмана. Если линии нумеровать от нулевой линии, то интенсивности линий с одинаковыми номерами в ветвях  $R$  и  $P$  окажутся равными. В графике по шкале  $\nu$  эта симметрия более или менее незаметна. В нижней части рис. 140 увеличение и уменьшение интенсивности показаны толщиной чёрточек. На нашем схематическом графике, так же как и во многих действительных случаях, один из двух максимумов интенсивности лежит вблизи от канта полосы, и в связи с этим такое сгущение выглядит как наиболее резкая «каннелюра» во всём спектре. Однако это обстоятельство случайно и, кроме того, зависит от температуры.

Развитые здесь качественные соображения о критерии интенсивности для нумерации линий, т. е. для отсчёта  $j$ , в основном принадлежат Геурлингеру. Другой критерий можно вывести из результатов Фортрата. В монотонной прогрессии линий полос имеются возмущения, аномалии в частоте и притом *парные*. Геурлингер смог показать, что при его выборе текущего числа возмущённые линии соответствуют противостоящим числам. Таким образом, для выбора текущего числа <sup>2)</sup>, кроме критерия интенсивности, имеется ещё критерий эквивалентности *возмущений*. Впрочем, этот критерий уже и без волновой механики приводит к тому, что вращательное квантовое число (в прежних обозначениях  $m = j + \frac{1}{2}$ ) принимается полуцелым.

<sup>1)</sup> Thiele, *Astrophys. Journ.* 6, 65 (1897).

<sup>2)</sup> Также и в атомных спектрах встречаются аналогичные возмущения в определённых местах полосы, имевшей до этого правильную закономерность; возмущение заключается в том, что расщепление термов серии сразу аномально возрастает, а затем снова принимает нормальное значение [см. Schrödinger, *Ann. d. Phys.* 77, 43 (1925)]. В обоих случаях причину надо искать в резонансе с другими квантовыми частотами атома или молекулы.

Классическим примером, иллюстрирующим теорию полос, являются так называемые циановые полосы. Их линии состоят из очень тесных дублетов, разделённых только при высоких  $j$ . Центр тяжести с большой точностью определяется из формул (2) и (3), причём упрощающим обстоятельством здесь является то, что ветвь  $Q$  отсутствует. Эти полосы заново строго исследовал и частично заново измерил Геурлингер. В отдельных из этих полос имеется около 100 линий; так, например, в частной полосе из группы  $\lambda = 4216$  Геурлингер измерил линии вплоть до  $j = +97$ ; вся совокупность линий закономерно упорядочена.

Рунге и Гротриан<sup>1)</sup> приписали циановые полосы, вопреки их названию, молекуле  $N_2$ . Многие из других исследователей<sup>2)</sup> твёрдо установили, что для возникновения циановых полос необходимо присутствие атомов  $C$ , но

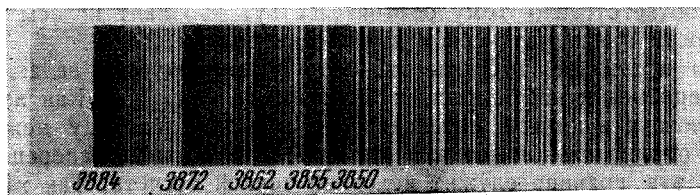


Рис. 141. Циановая полоса  $\lambda = 3884$  из угольной дуги. У кантов линии кажутся неразрешёнными, сливаются в сплошную полосу. Второй порядок — от большой вогнутой решётки.

носитель циановых полос при очень высоких температурах конденсируется как  $N_2$ . В связи с этим в качестве носителей циановых полос следует считать молекулы  $CN$ .

На рис. 141 представлена уже упоминавшаяся на стр. 486 группа с пятью кантами полос. Наиболее длинноволновая имеет длину волны  $\lambda = 3884$ . При  $\lambda = 3872$  лежит второй кант, при  $\lambda = 3862$  — третий и т. д. Принадлежащая каждому канту полоса распадается на ветви  $P$  и  $R$ . У трёх перечисленных полос Геурлингер определил нулевые линии и вычислил постоянные  $\bar{B}$  и  $C$ . Результаты следующие (при использовании уточнённых числовых значений):

$$2\bar{B} = 3,843 \text{ см}^{-1}, \quad C = 6,73 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}.$$

Постоянная  $C$  намного меньше чем  $\bar{B}$ . Это следовало ожидать из формулы (5), так как

$$\bar{B} \sim \frac{1}{J'} + \frac{1}{J}, \quad C \sim \frac{1}{J'} - \frac{1}{J},$$

а разность между двумя предположительно лишь незначительно сдвинутыми относительно друг друга величинами должна быть намного меньше их суммы.

Следующей проверкой теории служило определение величины  $\bar{B}$ . В предположении, что  $J$  и  $J'$  почти равны друг другу, из заданного значения  $2\bar{B} = 3,843$  при помощи формулы (5) можно вычислить среднее значение  $\bar{J}$

<sup>1)</sup> Runge, Grottrian, Phys. Zs. 15, 545 (1914).

<sup>2)</sup> См., например, Holst, Osterhuis, Proc. Amsterdam Acad. 23, 727 (1921); Mia, Toussaint, Zs. f. Phys. 19, 276 (1923); Birge, Phys. Rev. 23, 294 (1924).

(множитель появился в связи с переходом от частот,  $\text{сек}^{-1}$ , к волновым числам,  $\text{см}^{-1}$ ):

$$\bar{J} = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27}}{12\pi^2 \cdot 3,843 \cdot 10^{20}} = 1,44 \cdot 10^{-89} \text{ г} \cdot \text{см}^2. \quad (8)$$

С другой стороны, без заметной ошибки можно положить  $J = 2 \cdot 13 \times m_{\text{H}} \cdot l^2$ , где  $l$  — половина расстояния между атомами С и N, а  $13m_{\text{H}}$  означает среднее из их масс. Отсюда получается:

$$l^2 = \frac{1,44 \cdot 10^{-89}}{2 \cdot 13 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} = 0,34 \cdot 10^{-16}, \quad 2l = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Таким образом, мы пришли к хорошо известному порядку величины размера молекулы. Как и следовало ожидать, полосы SiN полностью аналогичны циановым полосам CN<sup>1)</sup>.

Блестящее подтверждение теории полос Ленц<sup>2)</sup> усмотрел в снимках флуоресценции иода, выполненных Вудом<sup>3)</sup>. Вуд освещал пары иода при низком давлении ртутной линией  $\lambda = 5461$  (основной член резкой побочной серии). Молекулы иода, поглощая соответствующую энергию  $h\nu$ , переходят в возбуждённое состояние. Это состояние соответствует вполне определённоему вращательному квантовому числу  $j$ . При переходе из возбуждённого состояния в более низкое молекулы иода испускают приобретённую энергию. Однако правила отбора допускают<sup>4)</sup> только переходы  $j \rightarrow j-1$  и  $j \rightarrow j+1$  (при одновременном изменении колебательного квантового состояния и электронной конфигурации). Поэтому возвратное испускание энергии происходит в *дублете* или, если принять во внимание, что у ангармонического осциллятора колебательный квант может испытать любой скачок, в *целой серии дублетов*, рассеянных по спектру. Вуд наблюдал приблизительно 20 таких дублетов. Как отметил Ленц, каждый такой дублет убедительно свидетельствует о регулировании вращательного кванта правилами отбора; каждый такой дублет показывает процесс возникновения частной полосы из этих двух членов дублета. Если между моментом поглощения и моментом обратного испускания<sup>5)</sup> происходят частые столкновения между молекулами иода (при высоком давлении) или молекул иода с посторонними атомами (в случае примеси благородных газов), то благодаря этому появятся и другие вращательные кванты  $j$ . Каждый дублет тогда пополнится растянутой частной полосой. Благодаря этому обстоятельству вудовские снимки довольно похожи на полосы обычного типа.

#### § 4. ПРАВИЛО ДЛЯ КАНТОВ ПОЛОС И СИСТЕМЫ ПОЛОС

До сих пор в формулах полос мы обсуждали только коэффициенты  $B$  и  $C$ , выражающие влияние вращения. Для более полного объяснения общего расположения в системе полос необходимо изучить коэффициент  $A$ , выражающий влияние колебаний и изменений в электронной конфигурации.

Нас прежде всего интересует колебательная доля  $\chi_{\text{кол}}$ , которую анализировать следует по формуле (8) § 2; электронную долю, которую можно

1) M n l i k e n, Nature 116, 14 (1925).

2) L e n z, Phys. Zs. 21, 691 (1920).

3) W o o d, Phil. Mag. 35, 236 (1918).

4) Переход  $j \rightarrow j$ , который соответствует  $Q$ -ветви, здесь также не встречается.

5) Ленц оценил с учётом этого перехода возможное «время пребывания» молекулы  $J_2$  в возбуждённом состоянии.

представить символом  $\nu_{\text{хол}}$ , анализировать мы не будем. Итак, предположим, что происходит скачок из колебательного состояния  $\nu'$  в состояние  $\nu$ . При таком скачке изменяются коэффициенты  $\nu_0$  и  $x$ , входящие в формулу (8) § 2; пусть  $\nu_0$  и  $x$  меняются на  $\nu'_0$  и  $x'$ . Применение правила частот Бора тогда даёт

$$\begin{aligned} \nu_{\text{хол}} &= \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \nu'_0 \left[1 - x' \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + \dots\right] - \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \nu_0 \left[1 - x \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots\right] = \\ &= (\nu' - \nu) \nu'_0 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) (\nu'_0 - \nu_0) - \left\{ \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \nu'_0 x' - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \nu_0 x \right\} + \dots \quad (1) \end{aligned}$$

Это значение  $\nu_{\text{хол}}$  подставим в формулу (5) § 3 для коэффициента  $A$ . Поскольку имеется двойная система чисел  $\nu$  и  $\nu'$ , для  $A$  получается двойная совокупность значений, которая определяет нулевые линии *двойной бесконечной системы частичных полос*, так называемой «системы полос».

Рассмотрим подробнее вторую строку формулы (1). Отдельные последовательные члены этой строки уменьшаются по порядку величины. Первый член есть главный член. Он зависит только от *квантового скачка*  $\nu' - \nu$ . Второй член мал по сравнению с первым (так как разность  $\nu' - \nu$  — малая величина) и зависит от абсолютного значения квантового числа  $\nu$ . Третий член в общем случае ещё меньше, чем второй, так как коэффициенты  $x$  и  $x'$  по отдельности являются малыми величинами (см. стр. 493 и дополнение 13).

Главный член имеет разные значения при нулевом квантовом скачке, при скачке, равном 1 («основное колебание»), при скачке, равном 2 («первый обертоп колебания»), и т. д. Если зафиксировать величину главного члена, т. е. квантового скачка, и варьировать величину  $\nu$ , то получится простая бесконечная последовательность частных полос или нулевых линий, тесно связанных между собой и внутри системы полос, лежащих по соседству друг с другом. Такую последовательность будем называть группой полос. Отдельные члены группы полос отличаются за счёт второго и третьего членов в формуле (1).

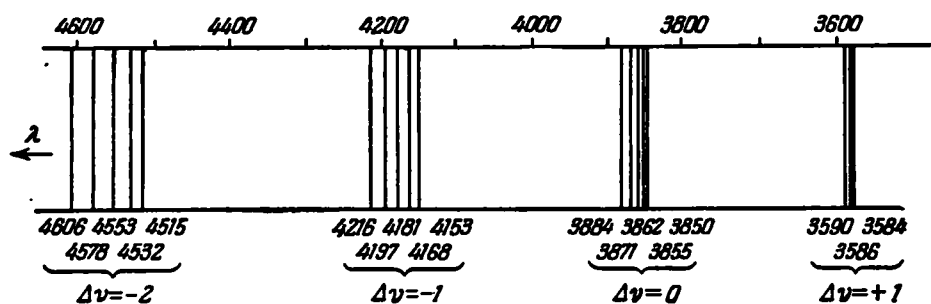


Рис. 142. Группы полос от  $\Delta\nu = -2$  до  $\Delta\nu = +1$  циановых полос. Соседние линии рисунка — кванты частичных полос, которые совместно образуют группы полос, помеченных снизу.

На рис. 142 представлена система циановых полос. Имеются четыре группы, соответствующие (слева направо) квантовым скачкам  $\nu' - \nu = \Delta\nu = -2, -1, 0, +1$ . Группа с  $\Delta\nu = 0$  при  $\lambda = 3884$  нам уже знакома (рис. 141). Она охватывает пять границ полос, для которых число  $\nu$  соответственно (слева направо) равно 0, 1, 2, 3, 4. Эти пять границ полос,

следовательно (благодаря  $\Delta v = 0$ ), соответствуют «квантовым скачкам»:

$$\# \quad 0 \rightarrow 0, \quad 1 \rightarrow 1, \quad 2 \rightarrow 2, \quad 3 \rightarrow 3, \quad 4 \rightarrow 4.$$

Нулевая линия  $\nu = \nu_n$  соответствует значению (см. рис. 140)

$$\nu_n = A = \nu_{\text{вох}} + \nu_{\text{эх}} + \frac{C}{4}$$

и получается, следовательно, если справа и слева прибавить в первой строке формулы (1) значение  $\nu_{\text{эх}} + C/4$ :

$$\nu_n = \nu_{\text{эх}} + \frac{C}{4} + \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \nu'_0 \left[1 - x' \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + \dots\right] - \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \nu_0 \left[1 - x \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots\right]. \quad (2)$$

По существу этой формулой мы вывели правило Десландра для границ полос, а именно квадратичную зависимость от  $\nu$  и  $\nu'$ . По поводу наименьования правила необходимо заметить, что это правило касается не положения кантов полосы, а соответствующих нулевых линий, истолкования значения которых для систематики полос сам Десландр избегал.

Таблица 63

|              | $\nu = 0$                        | 1                                | 2                                | 3                               |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $\nu' = 0$ { | (3884)<br>25 797,83<br>25 797,83 | (4216)<br>23 755,44<br>23 755,44 | (4606)<br>21 739,54<br>21 739,55 | —                               |
| 1 {          | (3590)<br>27 921,3<br>27 921,38  | (3872)<br>25 879,0<br>25 878,99  | (4197)<br>23 863,0<br>23 863,10  | (4578)<br>21 873,4<br>21 873,71 |
| 2 {          | —                                | (3586)<br>27 962,7<br>27 962,04  | (3862)<br>25 945,5<br>25 946,15  | (4181)<br>23 956,5<br>23 956,76 |

1-я строка — длины воли границ.  
2-я строка — длины воли эмпирической нулевой линии.  
3-я строка — длины воли вычисленной нулевой линии.

В табл. 63<sup>1)</sup> показано, с какой точностью получаются положения нулевых линий «циановых полос», вычисленные по формуле (2). Горизонтальные строки означают одинаковые начальные кванты  $\nu'$ , вертикальные ряды — одинаковые конечные кванты  $\nu$ . Следовательно, диагональный ряд соответствует квантовому скачку  $\nu \rightarrow \nu$  и представляет собой группу  $\Delta v = 0$  с рис. 142; ряды, параллельные диагональному, соответствуют: справа сверху группам  $\Delta v = -1, -2$ , снизу слева группе  $\Delta v = +1$ . Имеющиеся в нашем распоряжении пять постоянных формулы (2), т. е.  $\nu_{\text{эх}} + C/4$ ,  $\nu_0$ ,  $\nu'_0$ ,  $x$ ,  $x'$ , подобраны так, чтобы в первой строке, для которой эмпирические данные определяются наиболее точно, получилось бы полное согласие с измеренными положениями нулевых линий. В таком случае расхождения в остальных рядах очень незначительны. Значения  $\nu_n$  из табл. 63 дают одновременно значения коэффициента  $A$  для циановых полос. В табл. 64 дополнительно

Таблица 64

|            | $\nu = 0$  |        | 1          |        | 2          |        | 3          |        |
|------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|            | $2\bar{B}$ | $100C$ | $2\bar{B}$ | $100C$ | $2\bar{B}$ | $100C$ | $2\bar{B}$ | $100C$ |
| $\nu' = 0$ | 3,843      | 6,73   | 3,825      | 8,53   | 3,807      | 10,33  | —          | —      |
| 1          | 3,822      | 4,55   | 3,804      | 6,35   | 3,786      | 8,15   | 3,768      | 9,90   |
| 2          | —          | —      | 3,782      | 4,19   | 3,764      | 5,99   | 3,746      | 7,74   |

приведены значения  $\bar{B}$  и  $C$  для той же системы. Расположение в табл. 64 такое же, как и в табл. 63. Значения, входящие в одну группу, располагаются в ряды слева сверху вниз направо; так, например, группе  $\Delta\nu = 0$  соответствуют значения

$$2\bar{B} = 3,843; 3,804, 3,764;$$

$$100C = 6,73; 6,35; 5,99.$$

То, что было сказано о сравнительной величине  $\bar{B}:C$ , остаётся в силе для всех членов этой группы и всех остальных групп. Однако, кроме того, величина  $\bar{B}$  испытывает во всей системе гораздо менее сильные колебания, чем величина  $C$ . Это понятно. Величина  $C$  образуется разностью обратных значений моментов инерции для начального и конечного состояний молекулы (имеющей в этих состояниях разную форму); очевидно, что такая разность гораздо чувствительнее к изменениям моментов инерции, чем соответствующая сумма  $\bar{B}$ .

Чтобы составить общие правила для всей системы полосы, увяжем правило (2) для нулевых линий с правилами (2), (3), (4) § 3 для частных полос. При этом разобьём, согласно формуле (5) § 3, значение  $2\bar{B}$  на составляющие от начального и конечного термов; эти составляющие обозначим, соответственно, через  $B'$  и  $B$ ; кроме того, в выражениях для  $B'$  и  $B$  примем во внимание взаимодействие между колебанием и вращением; это учитывается через коэффициент  $\alpha$  [см. формулу (9) § 2]. Поскольку  $B'$  и  $B$  зависят от  $\nu'$  и  $\nu$ , лучше писать  $B(\nu')$  и  $B(\nu)$ . Тогда  $C = B(\nu') - B(\nu)$ . Объединяя члены с  $B(\nu)$  и  $B(\nu')$ , получаем:

$$\left. \begin{aligned} R & \left| \nu = A(\nu, \nu') - B(\nu)j(j+1) + B(\nu')(j+1)(j+2) + \dots \right. \\ P & \left| \nu = A(\nu, \nu') - B(\nu)j(j+1) + B(\nu')j(j-1) + \dots \right. \\ Q & \left| \nu = A(\nu, \nu') - B(\nu)j(j+1) + B(\nu')j(j+1) + \dots \right. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} B(\nu) &= \frac{h}{8\pi^2 I} - \alpha \left( \nu + \frac{1}{2} \right), & B(\nu') &= \frac{h}{8\pi^2 I'} - \alpha' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right), \\ A(\nu, \nu') &= \nu_{\text{эл}} + \frac{1}{4}C + \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \nu'_0 \left[ 1 - x' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] - \\ & \quad - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \nu_0 \left[ 1 - x \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Таким образом, выражения (3) содержат три квантовых числа  $j$ ,  $\nu$ ,  $\nu'$  и новые постоянные, которые могут быть подобранными подходящим образом:

$$\nu_{\text{эл}}, \nu_0, \nu'_0, x, x', J, J', \alpha, \alpha'.$$

Величину  $\nu_{\text{эл}}$  дополнительно можно разбить на разность её термов, т. е. на составляющие от начального и конечного состояний. Например, при помощи этих формул и постоянных в принципе можно выразить свыше 1000 линий в системе циановых полос; вообще же говоря, для достижения численного совпадения с данными измерений при высоких  $j$  надо принимать во внимание члены высших степеней по  $j$ , указанных в формуле (3) многоточием (прежде всего следует учитывать изменение момента инерции колебаний; см. стр. 493).

Мы вывели общую формулу (3) для всей системы полос. Однако это ещё не конец. Именно, одни и те же молекулы могут обладать несколькими системами полос, если они имеют несколько электронных частот. Эти системы могут быть отделены друг от друга и лежать в разных областях спектра, как, например, красные и фиолетовые циановые полосы. Можно предполагать, что различные значения  $\nu_{\text{эл}}$  показывают примерно то же упорядочение, что и различные электронные скачки в сериях линий атома, хотя теперь эти скачки относятся к гораздо более сложной электронной системе молекул. Систематизированные таким путём взаимосвязанные системы полос можно было бы назвать «серией систем». В следующем параграфе мы познакомимся с соответствующими примерами.

### § 5. МНОГОЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ

На стр. 72 мы уже упоминали, что полосатый спектр водорода является так называемым многолинейчатым спектром. Этим в характере полос подчёркивается только количество линий, а не порядок их расположения. Наиболее давно известны фульхершевские полосы<sup>1)</sup>, лежащие одна в красной области, а другая в зелёной, обе бедные линиями; открытые Крозе четыре полосы имеют примерно по 12 линий<sup>2)</sup> каждая. При этом растянутость последовательности линий частных полос настолько большая, что нельзя заметить их общую принадлежность. Мертон<sup>3)</sup> систематически изучил поведение линий при различных давлениях, изменении температуры, наличии примеси He и т. п. Мы покажем, что такой общий характер, без сомнения, обусловлен малостью момента инерции молекулы водорода и является предельным случаем в общей теории полосатых спектров. Согласно формуле (6) § 2 для расстояния между двумя соседними линиями полосы получается значение

$$\Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 J}. \quad (1)$$

У циановых полос было (см. табл. 64)  $2B = \Delta\nu = 3,8 \text{ см}^{-1}$  соответственно значению  $\Delta\lambda = 0,6 \text{ \AA}$ . Ультрафиолетовым полосам поглощения  $\text{H}_2$ , проанализированным Дике и Гопфильдом, соответствует расстояние между линиями  $\Delta\nu \approx 100 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, здесь расстояние между линиями более чем в 25 раз больше, чем у циановых полос. Согласно формуле (1) отсюда следует (более точные данные мы приведём позже), что момент

<sup>1)</sup> Фульхершевские полосы были расширены Герке и Лау [Gerhcke, Lau, Berliner Sitzungsber., стр. 453 (1922); стр. 242 (1923)]; сюда может быть отнесена ещё третья полоса в голубой области, состоящая из шести членов. Относительно систематики этих полос см. Dieke, Amsterdam Akad. 33, 390 (1924).

<sup>2)</sup> Обе фульхершевские серии были Киути (Kiuti, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 5, 9 (1922)) отнесены к  $P$ - и  $R$ -ветвям и дополнены  $Q$ -ветвью.

<sup>3)</sup> Merton, Roy. Soc. Trans., стр. 388 (1922). См. также одновременно опубликованную работу Кишига, Накашига, Japan. Journ. of Phys. 1, 85 (1922).

инерции молекулы водорода должен был бы быть в 25 раз меньше, чем у носителя циановых полос. Найденное так значение момента инерции молекулы водорода не является единственно возможным. Можно представить себе, что молекула  $H_2$  способна находиться в очень многих состояниях, т. е. может иметь различные моменты инерции<sup>1)</sup>. Данная выше оценка соответствует основному состоянию молекулы (полосы поглощения!).

Малостью значения  $J$  полностью объясняется, почему в каждой частной полосе так мало линий достаточно сильных, чтобы их можно было наблюдать.

Напомним теперь открытый Эукемом факт, что при понижении температуры (ниже  $200^\circ K$ ) вращение молекулы  $H_2$  всё более и более затухает и водород по своим тепловым свойствам приближается к одноатомному газу. Причина этого заключается (если говорить более обще) в множителе Больцмана (см. стр. 492). Подставим здесь для кинетической энергии её значения из формул (1)—(6) § 1. Тогда с точностью до весового множителя получим:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 k} \frac{J(J+1)}{JT} \quad (2)$$

Решающим здесь является произведение  $JT$ . Чем меньше это произведение, тем меньше вероятность осуществления определённого вращательного квантового состояния  $j$ . При очень низких температурах статистически будут подавлены все состояния  $j$  вплоть до наименьшего, а именно  $j=0$ ; это было предсказано теоретически Нернстом и продемонстрировано экспериментально Эукемом. Однако и при средних и высоких температурах у водорода благодаря малости его момента инерции произведение  $JT$  намного меньше, чем у других газов. Поэтому у водорода высшие значения  $j$  статистически подавлены также и при высоких температурах.

Численно установлено: если  $J$  у  $H_2$  в 25 раз меньше, чем у CN, то значение  $J(J+1)$  также должно быть в 25 раз меньше, чтобы у  $H_2$  ослабление за счёт множителя Больцмана происходило бы в тех же пределах, что и у CN. В то время как частные полосы циановых полос состоят почти из 100 линий, частные полосы многолинейчатого спектра  $H_2$  содержат только округлённо около 20 линий. Этим объясняется общий характер водородных полос: последовательность небольшого числа линий, отстоящих друг от друга на далёком расстоянии; нормально выраженные полосы. При таких обстоятельствах не может быть даже и речи о возможности сгущения линий в канты полосы. Если надвинуть друг на друга много таких коротких последовательностей линий, то получим образец многолинейчатого спектра: путаница линий без всякого чередования или каких-либо заметных закономерностей.

Из отдельных результатов были получены следующие. Лайман<sup>2)</sup> и Вернер<sup>3)</sup> установили в далёком ультрафиолете две системы полос с различными начальными и одинаковыми конечными состояниями электронной конфигурации. Это конечное состояние к тому же оказалось нормальным состоянием молекулы водорода. Его мы обозначим через  $1^1S$  (изложение систематической терминологии для полос нами отложено до § 7) в согласии с основным состоянием He (как и He, молекула  $H_2$  имеет две

<sup>1)</sup> Бердж и др. [Birge, Proc. Nat. Ac. Wash. 14, 12 (1928); Richardson. Das, Proc. Roy. Soc. A122, 688 (1929)] опубликовали численные значения для моментов инерции и других характеристических постоянных молекулы  $H_2$  в различных состояниях.

<sup>2)</sup> Lyman, Astrophys. Journ. 60, 1 (1924).

<sup>3)</sup> Werner, Proc. Roy. Soc. 113, 107 (1926).



электронные системы). Как и у He, имеются не только синглетные термы, но и триплетные термы, причём терм  $1^1S$  здесь также отсутствует; он не приводит к устойчивому молекулярному образованию. Начальное состояние лаймановских полос принадлежит к синглетной системе и может быть обозначено как терм  $2^1S$ ; вернеровские полосы отвечают терму  $2^1P$  в синглетной системе. Полосы в видимой области в обычном многолинейчатом спектре возникают лишь при комбинировании термов, соответствующих высокому энергетическому возбуждению, с термами  $2^1S$ ,  $2^1P$ , известными по ультрафиолетовым полосам. Наряду с этим имеются комбинации высоколежащих триплетных термов  $3^3P$ ,  $4^3P$ ,  $5^3P$  с нижним триплетным термом  $2^3S$ . Возникающие при этом электронные скачки подобны электронным скачкам при испускании бальмеровских линий в атоме и в связи с этим обозначаются теми же буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , ... [ср. со схемой уровней на рис. 143, заимствованной у Ричардсона<sup>1)</sup>]. Благодаря интенсивным исследованиям различных авторов (в ультрафиолетовой области — Витмер, Дике, Гопфильд; в видимой области — Мекке и Финкельбург, Ричардсон с многочисленными учениками, Вейцель, Фюхтбауер) большое число сильных линий удалось отнести к определённым электронным, колебательным и вращательным состояниям и тем самым распутать коротковолновую часть отдельных полос (ветви  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ ) в «хаосе» многолинейчатых спектров. Тем самым имеется возможность упомянутым вначале способом (с учётом поправочного члена в  $\alpha$ ; см. стр. 493) найти момент инерция, а отсюда определить расстояние  $2l$  между ядрами. Для основного состояния получается<sup>2)</sup>

$$J = 4,67 \cdot 10^{-41} \text{ г} \cdot \text{см}^2,$$

$$2l = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

для возбуждённых состояний для  $J$  и  $2l$  получаются ббльшие значения, что и следовало ожидать.

При истолковании опытов по электронным ударам и их применениям к молекуле  $H_2$  важно правильно представить себе, что происходит при изменении расстояния  $2l$  между ядрами H. Вообще говоря, абсолютно правильное объяснение можно дать только на основе волновой механики; это было главной

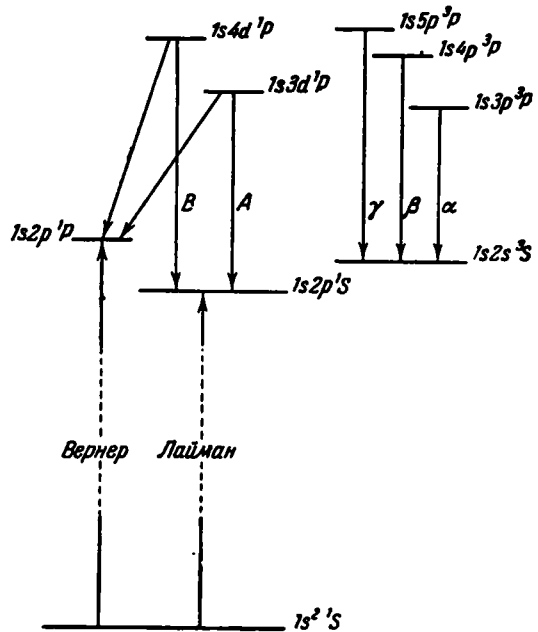


Рис. 143. Важнейшие термы спектра  $H_2$  (согласно Ричардсону). Символы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  указывают на обозначение бальмеровских линий. Интеркомбинации между триплетом и синглетом не известны (см. § 7,  $\Delta\Sigma = 0$ ). Основной терм лежит намного ниже остальных термов, так что его расстояние от остальных термов на рисунке нет возможности показать, выдерживая должный масштаб.

<sup>1)</sup> Richardson, Proc. Roy. Soc. 126, 487 (1930).

<sup>2)</sup> Horl, Zs. f. Phys. 44, 834 (1927); см. также Kembl, Guillemin, Proc. Nat. Ac. 14, 782 (1928).

составной частью содержания важной работы Гейтлера и Лондона<sup>1)</sup>, посвящённой строению молекулы  $H_2$ .

На рис. 144 нижняя кривая показывает изменение энергии состояния  $1^1S$  при изменении расстояния  $2l$  между ядрами. Наинизшая точка этой кри-

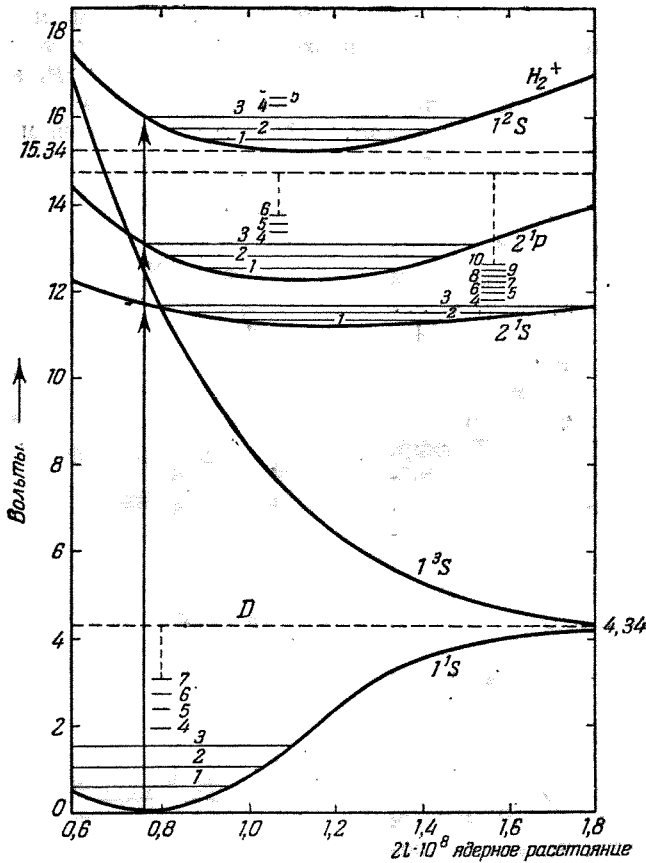


Рис. 144. Потенциальные кривые отдельных термов  $H_2$ . Нижняя кривая  $1^1S$  соответствует основному терму  $1s^2$ . Над нулевыми уровнями в «потенциальной ямке» показаны колебательные уровни. Такие же уровни вычерчены у всех стабильных термов. Прямая  $D$  — потенциальная диссоциации на два невозбуждённых атома  $H$ . Кривая  $1^3S$  снова соответствует конфигурации  $1s^2$  и приводит к взаимному отталкиванию атомов  $H$ . Кривые  $2^1S$  и  $2^1P$  соответствуют конфигурации  $1s2p$  (см. рис. 143). На самом верху показана кривая  $1^2S$ , соответствующая основному состоянию  $H_2^+$ .

вой соответствует устойчивому состоянию с  $2l = 0,75 \cdot 10^{-8}$  см (см. выше). Расположенные выше кривые соответствуют возбуждённым состояниям, например  $2^1S$ ,  $2^1P$ , ... Самая верхняя кривая представляет энергию основного состояния иона  $H_2$ . Можно заметить, что наинизшие точки у различных

<sup>1)</sup> Heitler, London, *Zs. f. Phys.* 44, 455 (1927); см. также Sugiura, *Zs. f. Phys.* 45, 484 (1927).

кривых расположены в разных местах по оси абсцисс. Отсюда следует, что если молекула  $H_2$  возбуждается за счёт электронного или фотонного (поглощение света) удара, то молекула окажется не в равновесном состоянии, а в более высокой точке на кривой энергии, откуда в наиболее низкую точку рассматриваемой кривой можно попасть только в результате колебаний расстояния  $2l$  между ядрами. Таким образом, одновременно возбуждаются одно из высших электронных состояний и колебательное состояние. На рис. 144 квантованные колебательные состояния показаны горизонтальными прямыми. Эти прямые указывают область изменения расстояния  $2l$  между ядрами. Такая область непосредственно «вырезается» соответствующей потенциальной кривой. Это связано с тем, что всегда в точке поворота колебания потенциальная энергия имеет одно и то же значение. На рис. 144 стрелки направления возбуждения указаны по вертикали строго вверх. Это связано с предположением, что столкновения тяжёлой системы ядра с лёгкими электронами или ещё более лёгкими фотонами заметно не изменяют расстояния между ядрами или их колебательного состояния. Это предположение было высказано Франком<sup>1)</sup> и обосновано Кондоном<sup>2)</sup>. Такая же ситуация, как и при возбуждении, имеет место при ионизации. Как наглядно видно из рис. 144, здесь также получается не равновесное состояние иона  $H_2^+$ , а более высокое колебательное состояние. Тем самым подтверждается замечание на стр. 330, что «в случае молекулы  $H_2$  или других молекул опыты с электронными ударами в общем случае не дают таких строгих и определённых результатов, как в случае атомов». Данное там значение ионизационного потенциала (15,34 э) на рис. 144 снова регистрируется; здесь же, на рис. 144, выясняется точный смысл этого значения. Аналогично из рис. 144 становится понятным смысл потенциала диссоциации  $D = 4,34$  э.

Поучительный промежуточный случай между многолинейчатым спектром водорода и обычными полосатыми спектрами представляет собой многолинейчатый спектр гелия. Он был открыт Гольдштейном<sup>3)</sup> и Кертисом<sup>4)</sup> и впервые промерен Фаулером<sup>5)</sup>. Отдельные характерные части спектра были изучены Кертисом<sup>6)</sup>, Вейцелем<sup>7)</sup> и др. В то время как у многолинейчатого спектра водорода полосатый характер спектра полностью утрачен, у спектра гелия этот характер всё ещё несомненен, но он не выражен так отчётливо, как, например, у циановых полос. Часть линий не имеет кантов, а другая часть имеет. Число линий максимально равно 11; расстояние между линиями вблизи нулевой линии по порядку величины равно  $\Delta\nu = 30$ . Отсюда по формуле (1) для момента инерции получается:

$$J = 1,8 \cdot 10^{-40},$$

т. е. примерно в четыре раза большая величина, чем у молекулы  $H_2$ . Таким численным значением обусловлено промежуточное положение этого спектра между многолинейчатым спектром водорода и собственно полосатыми спектрами.

Однако, что следует понимать под «моментом инерции» гелия? Это может только относиться к моменту инерции временно существующей

1) См. Frank, Jordan, *Anregung von Quantensprüngen durch Stöße*, Berlin, 1926, стр. 252.

2) Condon, *Phys. Rev.* 28, 1182 (1926).

3) Goldstein, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 15, 402 (1913).

4) Curtis, *Proc. Roy. Soc.* 89, 146 (1913).

5) Fowler, *Proc. Roy. Soc.* 91, 208 (1915).

6) Curtis, *Proc. Roy. Soc.* 101, 388 (1922); 103, 315 (1923).

7) Weizel, *Zs. f. Phys.* 56, 197, 727 (1929).

«молекулы гелия» (лишь одно мгновение). Для возможности возникновения такой молекулы, по крайней мере, один из атомов должен быть возбуждён. Действительно, волномеханическое рассмотрение совместно с обсуждением полосатого спектра показало, что один из атомов He находится в основном состоянии, а другой — в возбуждённом.

Энергетические условия для H и He противоположны. У H линейчатый спектр возникает легче (при низком напряжении), чем полосатый; у He, наоборот, для возникновения линейчатого спектра требуется более высокое напряжение, чем для возникновения обычной серии спектров. Это полностью совместимо с развитыми раньше представлениями, согласно которым предварительным условием возникновения «молекулы He<sub>2</sub>» является значительное «разрыхление» одного из атомов He.

По виду спектра кажется, что многолинейчатый спектр He разлагается на большое число отдельных элементов, групп и систем. Фаулеру удалось среди этого множества элементов выделить такие последовательности, которые удовлетворяют количественным сериальным формулам, типа ридберговской формулы, причём в этих формулах определённо содержится постоянная Ридберга  $R$ . Это указывает на «серии систем», о которых шла речь в конце предыдущего параграфа. Следовательно, это касается уровней энергии электронных конфигураций в молекуле He<sub>2</sub>; в общих формулах (3) и (4)<sub>k</sub> § 5 для систем это скрывалось в выражении члена  $\chi_{\text{вд}}$ .

## § 6. ПРЕЦЕССИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Делаемое нами до сих пор предположение о вращении молекулы вокруг закреплённой оси есть очень специализированное допущение, допустимое только в том случае, если ось вращения совпадает с главной осью распределения масс. В общем же случае движение молекулы не есть вращение, а подобно *движению волчка*. Как известно, различают симметричный и антисимметричный волчки в зависимости от того, является ли эллипсоид инерции распределённых масс эллипсоидом вращения или же трёхосным эллипсоидом. Двухатомные молекулы (H<sub>2</sub>, HCl и т. д.) представляют собой симметричные волчки, причём с очень специальным распределением масс: момент инерции  $K$  относительно линий, соединяющей ядра («гантельная ось», см. начало § 2), исчезающе мал по сравнению с моментом инерции  $J$  относительно перпендикулярных осей («экваториальные оси»), а именно  $K$  относится к  $J$  так же, как масса электронов к массе ядер. В противоположность этому трёх- и многоатомные молекулы (например, H<sub>2</sub>O) обыкновенно схематично представляются антисимметричным волчком (за исключением разве только молекулы CO<sub>2</sub>, у которой три атома расположены на одной прямой). В то время как движение симметричного волчка при отсутствии сил есть *регулярная прецессия*, в общем случае движение антисимметричного волчка обозначается как *движение Пуансо*; последнее движение не может быть выражено при помощи элементарных формул (для симметричного волчка это возможно), а представляется лишь эллиптическим интегралом. Только для «сферического волчка»<sup>1)</sup> в общем случае движение при отсутствии сил переходит в простое вращение.

Ниже мы рассмотрим симметричный волчок, для которого момент инерции  $K$  относительно гантельной оси, хотя и не исчезающе мал, но всё же мал по сравнению с моментом инерции  $J$  относительно экваториальных осей.

<sup>1)</sup> Этот случай может быть осуществим у CH<sub>4</sub> в нормальном состоянии (тетраэдрическая структура), чем объясняются упомянутые на стр. 496 отдельные особенности инфракрасного спектра.

Обозначим момент количества движения относительно гантельной оси через  $N$ , полный момент количества движения через  $M$ . Тогда компонентой относительно экваториальной плоскости момента количества движения будет  $\sqrt{|M|^2 - N^2}$ . Соответствующие составные части кинетической энергии следующие:

$$\frac{N^2}{2K}, \quad (1)$$

$$\frac{|M|^2 - N^2}{2J}. \quad (2)$$

На основе квантовой теории полагаем<sup>1)</sup>:

$$N = \frac{J_0 \hbar}{2\pi}, \quad (3)$$

$$|M|^2 = J(J+1) \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2, \quad (4)$$

где  $J_0$  и  $J$  — соответствующие квантовые числа.

Для возбуждения вращения вокруг гантельной оси и экваториальных осей требуются, соответственно, следующие количества энергии:

$$\frac{J_0^2 \hbar^2}{8\pi^2 K}, \quad (5)$$

$$\frac{[J(J+1) - J_0^2] \hbar^2}{8\pi^2 J}. \quad (6)$$

Из-за предположения о малости  $K/J$  величина (5) намного больше величины (6), если  $J_0$  и  $J$  имеют одинаковый порядок величины. Вместе с энергией очень большой будет также и угловая скорость относительно гантельной оси. Только при большом возбуждении при очень высоких температурах может установиться вращение вокруг гантельной оси, но и то лишь со сравнительно низкими значениями  $J_0$ ; при умеренных температурах вращение вокруг гантельной оси не происходит. В таком случае *молекула ведет себя не как волчок, а как простой ротатор относительно экваториальной оси*; таким ротатором мы безусловно вынуждены считать двухатомные молекулы (для которых  $K \rightarrow 0$ ).

Выводы здесь совершенно такие же, как и в предыдущем параграфе. Там было малое значение  $J$  в множителе Больцмана, что подавляло вращение молекулы водорода; здесь имеется малое значение  $K$ , которое или подавляет вращение вокруг гантельной оси или ограничивает его малыми значениями  $J_0$ . В обоих случаях существенны дискретная природа квантового числа и конечная высота первой квантовой ступени; при непрерывном распределении допустимых состояний выводы теряли бы свою силу.

Согласно формулам (5) и (6) полная кинетическая энергия симметрично вращающейся молекулы равна:

$$E_{\text{кин}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 J} + \frac{J_0^2 \hbar^2}{8\pi^2 K} \left( \frac{1}{K} - \frac{1}{J} \right); \quad (7)$$

при  $J=0$  это выражение, конечно, переходит в выражение для чистого вращения [формула (6) § 1]. Важное применение формула (7) имеет для спектров формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}$ , что было продемонстрировано прекрасными

<sup>1)</sup> Различие в толковании  $N$  и  $M$  подтверждается в волновой механике (см. стр. 293).

исследованиями Генри<sup>1)</sup>. Эту молекулу он представил в форме Y, как показано на рис. 145. Такое строение было выведено на основании изучения полосатых спектров. Собственно говоря, модель в такой форме есть «антисимметричный волчок». Главная ось проходит через ОС, вторая ось расположена перпендикулярно к плоскости чертежа, а третья ось лежит в плоскости чертежа параллельно воображаемой линии, соединяющей атомы Н.

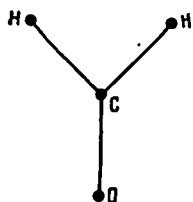


Рис. 145. Схема «Y-образной» молекулы  $H_2CO$ . Расстояния в ангстремах составляют:

$CO = 1,09;$   
 $CH = 1,3;$   
 $HH = 1,38.$

Однако массы обоих атомов водорода очень малы по сравнению с массами других двух атомов. Распределение масс изменится лишь незначительно, если атомы Н привести во вращение вокруг оси ОС и считать, что массы атомов Н распределены равномерно по кривой орбите. Таким путём из фиг. 145 получается простейшая модель симметричного волчка. Проведём теперь вычисления при помощи формулы (7). При этом момент инерции  $K$  относительно гантельной оси ОС, возникающий только благодаря обоим атомам Н, будет мал по сравнению с моментом инерции  $J$  относительно экваториальных осей, который в основном определяется атомами С и О. Итак,

$$K \ll J. \quad (8)$$

Из формулы (7) следует, что если  $j$  изменится скачком, то получится структура полосы обычных размеров; при порядках величин, таких, как, например, у полос CN, величина  $\Delta\nu$  будет обратно пропорциональна малому моменту инерции  $K$ . Таким образом, следует ожидать систему со сравнительно далеко раздвинутыми линиями количества, соответствующими квантовому числу  $j_0$  для собственного момента количества движения относительно гантельной оси. Эти линии перекрываются системой очень тесно расположенных линий, соответствующих квантовому числу  $j$  полного момента количества движения. Обе последовательности линий состоят не только из ветвей  $P$  и  $R$  ( $j_0 \rightarrow j_0 \pm 1$ ,  $j \rightarrow j \pm 1$ ), но и из ветви  $Q$  ( $j_0 \rightarrow j_0$ ,  $j \rightarrow j$ ), причём, согласно сказанному на стр. 497 (см. также дополнение 7), наличие последней ветви свидетельствует о гибкости модели (возбуждённые моменты инерции  $J'$  и  $K'$  на месте первоначальных  $J$  и  $K$ ).

Эта полная структура линий повторяется теперь раз десять в области от  $\lambda = 3500$  до  $\lambda = 2500 \text{ \AA}$  (соответственно различным возможным колебательным состояниям модели), причём каждая ветвь (т. е. ветви  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ ) снова ещё образует триплеты ( $P$ ,  $P'$ ,  $P''$  и т. д.; у далёких последовательностей линий эти триплеты очень тесны и неразрешимы). Генри особо подчеркнул существенное изменение в видимой структуре полос при возрастании колебаний (возрастании колебательного числа  $v$ ), которое выражается в расплывании линий полос и указывает на «преддиссоциацию». Однако мы не можем здесь вдаваться в подробности об этом, так же как и в подробности метода Франка определения энергии диссоциации из полосатых спектров.

Поскольку, согласно формулам (1) и (2), момент  $N$  как компонента момента  $M$  должен быть меньше, чем  $|M|$ , из формул (3) и (4) следует

$$j_0 \leq j.$$

<sup>1)</sup> Подробное изложение опытов см. Henri, Svend Aage Schou, *Zs. f. Phys.* **49**, 774 (1928).

Отсюда можно заключить, что у молекулы-волчка с  $J_0 > 0$  в полосе, пронумерованной при помощи  $j$ , отсутствует не только нулевая линия (как на рис. 140), но и смежные с ней линии по обе стороны. Впервые такое заключение сделал Ленц<sup>1)</sup>. Геурлингер в своей диссертации это установил для отдельных полос сложных носителей, а Рунге<sup>2)</sup> установил у известных полос  $O_2$  отсутствие многих линий полос по соседству с нулевым положением.

## § 7. МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ

В предыдущих параграфах настоящей главы мы изучили влияние вращения и колебаний ядер; значение же электронного термина подробно мы не анализировали. Можно предполагать, что этот терм, так же как и в атомах, будет иметь тонкую структуру, обусловленную взаимодействием орбитального и спинового моментов количества движения. Здесь мы исследуем такую структуру, причём ограничимся случаем *двухатомных* молекул.

### А. Систематика квантовых чисел и обозначения термов

Можно себе представить, что молекула образуется из двух первоначально слитых ядер; тогда поле, действующее на оптический электрон, схематически можно считать центрально симметричным полем (см. гл. VII, § 2). Допустим теперь, что ядра удаляются друг от друга, достигая равновесного положения. Очевидно, действующее поле будет аксиально симметричным, причём в качестве оси симметрии служит линия, соединяющая ядра. Результирующее поле можно себе представить как возникающее в результате наложения первоначального центрального поля (у соединённых ядер) и аксиально симметричного электрического поля. Чтобы правильно воспроизводить действительные свойства молекул, последнее поле обычно должно быть очень сильным<sup>3)</sup>. Электрическое поле действует на орбитальное движение электрона, т. е. на орбитальный момент количества движения  $l$ , который можно приписать электрону в центральном поле (при отсутствии налагающегося аксиального поля). Вследствие этого результирующий вектор  $L$  сложения всех векторов  $l$  ориентируется, сообразуясь с полем<sup>4)</sup>; в первом приближении проекция вектора  $L$  на ось поля, т. е. на линию, соединяющую ядра, сохраняется постоянной; эту проекцию обозначим через  $M_L$ . Она имеет следующие значения:  $M_L = -L, -(L-1), \dots, +L$ . Всё это аналогично свойствам атома в магнитном поле. Взаимодействие между  $L$  и полным спиновым моментом  $S$  мало по сравнению с рассмотренным выше взаимодействием ( $L$ , поле). Взаимодействие ( $LS$ ) приводит к расщеплениям порядка расстояний между линиями мультиплета в атомах; расщепления, обусловленные взаимодействием ( $L$ , поле), в общем случае гораздо больше по величине. Только в следующем приближении учитывается взаимодействие ( $LS$ ). Здесь  $S$  ориентируется, сообразуясь с магнитным полем, создаваемым  $L$ ; однако благодаря очень быстрой прецессии вектора  $L$  вокруг линии, соединяющей ядра, для  $S$  существенна только составляющая, параллельная этой линии, т. е.  $S$  ориентируется относительно оси молекулы и притом так, что проекции  $S$  на эту ось могут принимать

<sup>1)</sup> Lenz, Verh. d. Deutsch. Ges. 21, 632 (1919).

<sup>2)</sup> Runge, Physica 1, 254 (1921).

<sup>3)</sup> По оценке Хунда  $10^7 - 10^8$  в/см [Hund, Zs. f. Phys. 36, 661 (1926)].

<sup>4)</sup> Часто электрическое поле даже ещё не сильнее, чем взаимодействие между  $l$ , так что не имеет смысла говорить о сложении  $l$  в результирующий вектор  $L$ . Однако общая проекция всех  $l$  на линию, соединяющую ядра, остаётся и в этом случае всё же постоянной, равной  $M_L$ .

значения  $-S, -(S-1), \dots, +S$ . Полная проекция  $L$  и  $S$  на ось молекулы обозначим через  $M$ , причём  $M = M_L + M_S$ .

В общую энергию молекулы взаимодействие ( $L$ , поле) делает вклад в форме  $F(M_L)$ , взаимодействие ( $LS$ ) делает вклад  $AM_LM_S$ , как в сильном магнитном поле [см. формулу (14) § 10 гл. VIII]. Таким образом,

$$W = F(M_L) + AM_LM_S. \quad (1)$$

Функция  $F(M_L)$  симметрична относительно  $M_L$ ; имеет место равенство<sup>1)</sup>  $F(M_L) = F(-M_L)$ . Поэтому  $W$  не изменяется при изменении знаков сразу у  $M_L$  и  $M_S$ , т. е. когда  $M$  заменяется на  $-M$ .

Вместо квантового числа  $M_L$  введём обычно употребляемое здесь обозначение  $\Delta$ , причём должно быть  $\Delta = |M_L|$ . В первом приближении, при пренебрежении величиной  $A$ , величина  $W$  определяется только через  $\Delta$ . Термы с  $\Delta = 0$  называют  $\Sigma$ -термами, термы с  $\Delta = 1, 2, \dots$  называют соответственно  $\Pi$ -,  $\Delta$ -, ... термами. В следующем приближении, при учёте величины  $A$ , для систематки существенно становится также число  $M_S$ ; положим  $M_S = \pm \Sigma$ , причём число  $\Sigma$  должно быть положительным, когда  $M_L$  и  $M_S$  имеют одинаковые знаки; в противном случае  $\Sigma$  отрицательно. В частном случае  $\Delta = 0$  взаимодействие ( $LS$ ) исчезает и  $S$  не может служить для систематки; в таком случае квантовые числа  $\Sigma$  и  $M$  теряют свой смысл. Для пояснения в табл. 65 приведены квантовые числа для случая  $L=1, S=3/2$ . В последнем столбце указан символ термина с верхним индексом  $2S+1$ , дающим «мультиплетность», и с нижним индексом  $\Delta + \Sigma$ . При этом, очевидно, только сообразуясь с энергией для различных термов, употребляются различные термы. В предпоследнем столбце указано число  $\Omega = |\Delta + \Sigma|$ . Как и у атомов, у молекул имеет место «правило чередования»: чётное число электронов ( $S$  — целое) даёт нечётную мультиплетность, нечётное число электронов ( $S$  — полуцелое) приводит к чётной мультиплетности. В связи с этим у молекулы  $H_2$  имеются синглет и триплет, а у молекулы  $CN$  — дублет.

Расщепление «мультиплетного» термина получается из формулы (1), если фиксировать  $\Delta$  и заставить изменяться  $\Sigma$ . Прежде всего формулу (1) можно однозначно (в отношении знака) представить в форме

$$W = F(\Delta) + A\Delta\Sigma. \quad (1a)$$

Далее, так как при переходе от одного уровня к другому  $\Sigma$  изменяется на  $\pm 1$  (см. также табл. 65), то у термов молекул равны все расщепления между соседними уровнями [и притом имеют тот же порядок величины, что и у атомов, потому что в обоих случаях величина  $A$  возникает за счёт магнитного взаимодействия ( $LS$ )].

Итак, полная энергия молекулы складывается из следующих составных частей<sup>2)</sup>: наибольшую часть дают энергии электронов на их орбитах ( $n, l$ ). Затем следует энергия колебаний ядер, а затем — описанное выше тонкое расщепление мультиплетных термов.

<sup>1)</sup> Доказательство: поле аксиально симметрично, так что плоскости, проходящие через ось поля, являются плоскостями симметрии движения. Пусть одна плоскость проходит через ось поля и вектор  $L$ . Тогда отражение движения, соответствующего такому положению вектора  $L$ , что последний имеет проекцию  $+M_L$ , от этой плоскости приводит к движению, соответствующему вектору  $L$  с проекцией  $-M_L$ . Следовательно, энергия в обоих случаях одна и та же. Поэтому терм  $L$  расщепляется полем на  $L+1$  различных уровней энергии  $M_L$ , если отвлечься от члена  $AM_LM_S$  в формуле (1).

<sup>2)</sup> Мы опять даём такую нормальную последовательность по порядку величины; у некоторых молекул тонкое расщепление больше, чем колебательное. На такие единичные отступления мы не обращаем внимания.



Часть, обусловленная вращением, требует более детального рассмотрения. Соответствующий вектор момента количества движения, расположенный перпендикулярно к оси молекулы (мы его теперь будем обозначать через  $O$ ), складывается с моментом количества движения  $\Omega$  относительно оси молекулы в результирующий полный момент количества движения, который можно

Таблица 65

$$L = 1, S = \frac{3}{2}$$

| $M_L$ | $M_S$          | $M$            | $\Lambda$ | $\Sigma$       | $\Lambda + \Sigma$ | $\Omega$      | Символ           |
|-------|----------------|----------------|-----------|----------------|--------------------|---------------|------------------|
| +1    | $+\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$  | 1         | $\frac{3}{2}$  | $\frac{5}{2}$      | $\frac{5}{2}$ | ${}^4\Pi_{5/2}$  |
| -1    | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{5}{2}$ |           |                |                    |               |                  |
| +1    | $+\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$  | 1         | $\frac{1}{2}$  | $\frac{3}{2}$      | $\frac{3}{2}$ | ${}^4\Pi_{3/2}$  |
| -1    | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ |           |                |                    |               |                  |
| +1    | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$  | 1         | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$      | $\frac{1}{2}$ | ${}^4\Pi_{1/2}$  |
| -1    | $+\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ |           |                |                    |               |                  |
| +1    | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1         | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$     | $\frac{1}{2}$ | ${}^4\Pi_{-1/2}$ |
| -1    | $+\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$  |           |                |                    |               |                  |
| 0     | -              | -              | 0         | -              | -                  | -             | ${}^4\Sigma$     |

было бы обозначать при помощи его квантового числа  $J$ . Вектор  $J$  постоянен по величине и направлению и имеет значения  $\Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$ , которые или целые, или полуцелые в зависимости от того, целое или полуцелое число  $S$ , т. е. чётно или нечётно число электронов в молекуле. На основе квантовой механики для  $J$  имеет место равенство  $|J|^2 = J(J+1)$  (см. стр. 293). Рассмотренный здесь наиболее часто встречающийся случай связи векторов, следуя Хунду<sup>1)</sup> (который первый теоретически рассмотрел различные случаи связи), принято называть случаем  $a$ . Типичный вид полос в этом случае показан на рис. 146. Здесь представлена комбинация двух  ${}^2\Pi$ -термов. Каждому из этих термов принадлежит целый ряд колебательных уровней (квантовое число  $v$ ), а последние ещё образуют тонкое расщепление на два уровня в соответствии с характером<sup>2)</sup> терма  ${}^2\Pi$ . Наконец, дополнительно можно предполагать, что каждый из этих уровней разрешается на уровни, которые можно было бы пронумеровать<sup>3)</sup> при помощи числа  $J$ . Последняя структура не показана на рисунке. Внизу рисунка схематически показан линейный

<sup>1)</sup> Hund, Zs. f. Phys. 36, 657 (1926).

<sup>2)</sup> При помощи представления, аналогичного табл. 65, легко убедиться, что термы  ${}^2\Pi$  всегда состоят из двух уровней  ${}^2\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{1/2}$ , т. е.  $\Omega = 3/2$  и  $1/2$ .

<sup>3)</sup> Величина  $J$  молекулы соответствует  $J$  атома лишь постольку, поскольку она представляет полный момент количества движения. В остальном  $J$  атома замещается на  $\Omega$  молекулы.

спектр, возникающий в результате комбинации обоих  ${}^2\Pi$ -термов. Здесь также опущено то, что связано с подразбиением из-за  $J$ -переходов.

Если  $S=0$  и  $\Delta=0$  ( ${}^1\Sigma$ -терм), то  $J$  сводится к моменту количества движения ядерного вращения, который (§ 1 и дальше) мы обозначим через  $j$ . В таком случае полная энергия будет состоять только из частей, обусловленных электронным движением ( $n, l$ ), колебаниями и вращением. Мультиплетной структуры не существует, потому что терм  ${}^1\Sigma$  простой. Такая схема молекулы соответствует рассмотрению в предыдущем параграфе. Случай  $\Delta=0, S>0$  требует особого рассмотрения, от чего мы здесь откажемся.

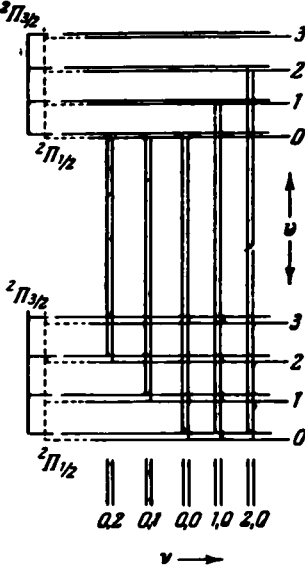


Рис. 146. Мультиплетная структура в полосатом спектре. Комбинация двух как-то отличающихся своей конфигурации  ${}^2\Pi$ -термов. Каждый из двух  ${}^2\Pi$ -термов подразбивается на колебательные уровни ( $v=0, 1, 2, \dots$ ), а каждый колебательный уровень — двойной соответственно  $Q=3/2, 1/2$ , в чём проявляется дублетная природа терма. Вследствие этого колебательные полосы (внизу) снова двойные. Соотношение с указанными выше переходами схематически показано одинаковым положением в шкале  $v$ . Подразбиение на вращательные уровни не принято во внимание; при таком подразбиении каждый из начерченных уровней разрешался бы ещё раз на несколько отдельных уровней ( $J > Q$ ).

Наконец,  $J$ -уровни могут ещё расщепляться на два уровня. Для формулы (1) мы установили, что энергии в случае  $+M$  и  $-M$  совпадают (при фиксированном  $\Sigma$ ). Вследствие этого каждое состояние с  $\Delta > 0, v, \Sigma, J$  (см. рис. 146) имеет статистический вес, равный 2. Благодаря вращению ядер каждое такое состояние в результате расщепления (вообще говоря, очень малого) даёт два уровня. Они образуют так называемый « $\Delta$ -дублет». Только терм  $\Delta=0$  не расщепляется, соответственно тому обстоятельству, что здесь состояния имеют лишь единственный вес: число  $M_L$  может быть равно нулю. Наряду со случаем  $a$  мыслимы и другие схемы связи, в зависимости от порядка величин энергий взаимодействия в молекуле. По этому поводу см. цитированную работу Хунда и специальную литературу.

## Б. Интенсивности линий полос

Из кинематики движений векторов можно сделать выводы относительно правил отбора в нашей модели молекулы. Для  $M_L$  и  $M_S$ , как и в случае сильного магнитного поля, имеют место условия:  $\Delta M_L=0, \pm 1, \Delta M_S=0$ . Для  $\Delta$  и  $\Sigma$  тогда записывают<sup>1)</sup>:  $\Delta \Delta=0, \pm 1, \Delta \Sigma=0$ . Правило отбора для  $L$  остается таким же, как и у атомов, причём в случае очень сильного внутримолекулярного поля тоже теряется физический смысл вектора  $l$  по аналогии с эффектом Штарка у атомов (см. гл. VI, § 1 и гл. VII, § 2). Для полного импульса, конечно, имеет место правило  $\Delta J=0, \pm 1$ . По аналогии с прежним переход  $J \rightarrow J$  образует ветвь  $Q$ , переход  $J \rightarrow J+1$  — ветвь  $P$  и переход  $J \rightarrow J-1$  образует ветвь  $R$ . Наконец, в случае молекул имеется правило, совер-

<sup>1)</sup> Легко убедиться, что обе формулировки эквивалентны друг другу. Для уточнения правил отбора заметим, что: 1) если  $\Delta=0$  для одного из двух комбинируемых состояний или для обоих, то  $\Sigma$  теряет свой смысл, остаётся в силе только  $\Delta \Delta=0, \pm 1$ ; 2)  $\Delta \Delta > 0$  встречается только при большом ( $LS$ )-расщеплении, т. е. для тяжёлых атомов в молекуле.

шенно аналогичное правилу Лапорта для атомных спектров: термы распадаются на два класса такого типа, что термы одного класса могут комбинировать только с термами другого класса. Упомянутый выше  $\Delta$ -дублет обладает тем свойством, что один из его уровней принадлежит к одному классу, а другой уровень — к другому классу. Поэтому в результате комбинаций двух  $\Delta$ -дублетов всегда возникают только две линии полосы.

Ограничение  $J \geq Q$  приводит к выпадению некоторых линий полос вокруг «нулевой линии», подобно такому же эффекту, изложенному в конце предыдущего параграфа (там было ограничение  $j \geq j_0$ ). Рассмотрим, например, комбинацию  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ . Здесь у обоих термов  $\Delta = 1$ ,  $\Sigma = 0$ ,  $Q = 1$ . Таким образом, у обоих термов число  $J$  может принимать значения 1, 2, 3, ...; значение  $J = 0$  отсутствует. Вследствие этого в ветвях  $P$  и  $R$  отсутствуют, соответственно, первые линии  $0 \rightarrow 1$  и  $1 \rightarrow 0$ . У комбинации  ${}^1\Delta \rightarrow {}^1\Pi$  в ветвях  $Q$  и  $R$  отсутствуют по одной первой линии, а в ветви  $P$  — две первые линии.

Для интенсивностей линий действительны правила сумм<sup>1)</sup>, подобные правилам сумм в случае атомов. Сумма интенсивностей всех линий, происходящих от одного фиксированного начального уровня, пропорциональна статистическому весу этого уровня; соответствующее имеет место для конечного уровня (если теперь его считать фиксированным). Интенсивность отдельных линий можно выразить при помощи формул, которые впервые вывели по принципу соответствия Хенль и Лондон<sup>2)</sup>. Мы их приведём без подробного обоснования. Пусть  $Q'$ ,  $J'$  — квантовые числа начального состояния;  $Q''$ ,  $J''$  — квантовые числа конечного состояния. В формулах для  $Q$  и  $J$  всегда подставляются большие из  $J'$  и  $J''$  и  $Q'$  и  $Q''$ . Формулы имеют вид

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad Q' = Q'', \quad J' = J'': \quad I &\sim \frac{(2J+1)Q^2}{J(J+1)}, \\ &J' = J'' \pm 1: \quad I \sim \frac{(J^2 - Q^2)}{J}; \\ 2) \quad Q' = Q'' \pm 1, \quad J' = J'': \quad I &\sim \frac{(2J+1)(J+Q)(J-Q+1)}{2J(J+1)}, \\ &J' = J'' \pm 1: \quad I \sim \frac{(J+Q)(J+Q-1)}{2J}, \\ &J' = J'' \mp 1: \quad I \sim \frac{(J-Q)(J-Q+1)}{2J}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Суммы интенсивностей каждый раз оказываются пропорциональны  $2\bar{J} + 1$ , где  $\bar{J}$  — квантовое число фиксированного уровня. В самом деле, статистический вес любого  $J$ -уровня задаётся  $2J + 1$  возможными ориентациями вектора  $J$  полного момента количества движения в магнитном поле, совершенно точно так же, как в случае атома<sup>3)</sup>. В терминах, введённых на стр. 460, первая строка в формуле (1) и вторая строка в формуле (2) означают «параллельные переходы», третья строка в формуле (2) — «антипараллельные переходы», а остальные строки в обеих формулах — «индифферентные переходы». Это находит выражение в величинах соответствующих

1) Впервые правила сумм к линиям полос были применены Фаулером [Fowler, Phil. Mag. 49, 1272 (1925)] и Дике [Dieke, Zs. f. Phys. 33, 161 (1925)].

2) Hönl, London, Zs. f. Phys. 33, 803 (1925).

3) При этом следует заметить, что в случае  $\Delta > 0$  каждый  $J$ -уровень (при отсутствии поля расщеплённый на два уровня,  $\Delta$ -дублет) имеет статистический вес  $2(2J + 1)$ .

интенсивностей. Далее, для интенсивностей линий полос играет существенную роль множитель Больцмана (см. гл. VIII, § 9). Следовательно, приведённые выше значения нужно ещё умножить на множитель

$$e^{-E/kT},$$

чтобы для интенсивности получить результаты, сравнимые с данными опытов. В качестве  $E$  во всех случаях следует подставлять энергию начального состояния, т. е. в случае испускания — энергию более высокого из двух комбинируемых уровней, а в случае поглощения — энергию более низкого уровня. Если рассматривать только зависимость полосы от вращения, считая электронный скачок и колебательное состояние фиксированными, то  $E$  будет задаваться формулой (6) § 1:

$$E = \text{const} + BJ(J+1). \quad (3)$$

Так, например, из формул (2) и (3) в случае испускания для полос  ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$  (нет момента количества движения относительно оси молекулы, так что можно положить  $\Omega = 0$ ) получаем <sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{array}{l} \text{ветвь } P, J \rightarrow J+1: I \sim (J+1)e^{-BJ(J+1)/kT}; \\ \text{ветвь } R, J \rightarrow J-1: I \sim Je^{-BJ(J+1)/kT}. \end{array} \right\} \quad (4)$$

Будем нумеровать линии от нулевой линии (см. рис. 138). Тогда линия в ветви  $R$  будет иметь  $J$  на единицу большей, чем линия того же номера в ветви  $P$ . В таком случае из формул (4) следует, что так соответствующие друг другу линии из обеих ветвей будут иметь одинаковую интенсивность, если больцмановский множитель не играет решающей роли. Это предполагалось ещё на стр. 492. Если же влияние этого множителя существенно, то линии ветви  $P$  в испускании будут более сильные, чем линии соответствующих номеров в ветви  $R$ . В поглощении соотношение будет обратным. Эти выводы были подтверждены экспериментально. Вопрос о распределении интенсивности в случае скачка в колебательном состоянии был обсуждён Кондоном <sup>2)</sup>.

Если в двухатомной молекуле оба ядра в точности одинаковы и нет ядерного спина, то в полосах будет отсутствовать каждая вторая линия. Это на основе волновой механики было показано Гейзенбергом <sup>3)</sup>. Эмпирически это было установлено в спектрах  $\text{He}_2$ ,  $(\text{C}_{12})_2$ ,  $(\text{O}_{16})_2$ ,  $(\text{S}_{32})_2$ . Следовательно, у атомов  $\text{He}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{O}_{16}$ ,  $\text{S}_{32}$  отсутствует ядерный спин. Если же ядерный спин отличен от нуля, то и линии показывают характерное чередование интенсивности: каждая вторая линия слабее нормальной. Из эмпирического поведения интенсивностей соседних линий можно сделать заключение о величине ядерного спина. Относительно метода определения ядерного момента мимоходом было сказано на стр. 484. У молекул же, состоящих из двух разных изотопов (например,  $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$  или  $\text{O}_{16}\text{O}_{18}$ ), как теоретически, так и экспериментально указывается отсутствие аномалий в распределении интенсивности. Относительно дальнейших подробностей о спектрах молекул из одинаковых атомов отсылаем читателя к литературе, цитированной нами на стр. 485.

<sup>1)</sup> Благодаря  $\Omega = 0$   $Q$ -ветвь исчезает.

<sup>2)</sup> Condon, Phys. Rev. 28, 1182 (1926).

<sup>3)</sup> Heisenberg, Zs. f. Phys. 41, 239 (1927).

### В. Эффект Зеемана у линий полос

Уже сам Зееман<sup>1)</sup> исследовал, но безуспешно, магнитное влияние на линии полос. Также без успеха были исследования Беккереля и Десландра<sup>2)</sup>. Только в последнее время удалось установить такой эффект у полос  $C_2$ ,  $CN$  и т. п. Вблизи от нулевой линии расщепление имеет почти такой же порядок величины, как и в нормальном зеемановском расщеплении. С удалением от нулевой линии расщепление уменьшается по величине. Многие полосы вообще магнитно нечувствительны; лишь в сильных полях они показывают квадратичный эффект; очень часто удаётся установить только диффузное расширение и т. п.

В случае связи  $\alpha$  эффект Зеемана теоретически легко предсказать аналогично атомному эффекту Зеемана<sup>3)</sup>.

### Г. Относительно электронной конфигурации молекулы

Вопрос об отнесении молекулярных термов к определённым электронным конфигурациям можно рассмотреть подобно тому, как это сделано в случае атомов. Будем считать взаимодействие между электронами малым. Тогда электроны в атоме можно характеризовать квантовыми числами  $n, l$ . В случае молекулы с ядрами на близких расстояниях физически допустимо ввести  $n$  и  $\lambda$  (абсолютная величина проекции вектора  $l$  на линию, соединяющую ядра;  $\lambda = 0, 1, 2, \dots, l$ ). Различают  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -, ... электроны соответственно  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ . Согласно изложенному на стр. 516 каждое состояние с  $\lambda = 0$  имеет единичный вес, т. е. не вырождено; наоборот, состояния с  $\lambda > 0$  вырождены и имеют вес, равный 2. За счёт электронного спина каждое состояние для каждого электрона ещё раз удваивается. Из требования принципа Паули, чтобы каждое состояние заполнялось только одним электроном, следует, что при фиксированных  $n, l$  имеются два  $\sigma$ -электрона, четыре  $\pi$ -электрона, четыре  $\delta$ -электрона и т. д. Распределение электронов тогда характеризуется, например, так:  $[1s\sigma^2, 2s\sigma^2, 2p\sigma^2, 2p\pi^4, 3s\sigma]$ . Символы  $1s, 2s, \dots$  указывают значения  $n, l$  электронов. Оболочки с  $\sigma^2, \pi^4, \delta^4$  и т. д. замкнуты; они дают  $\Delta = 0$  и исчезающе малое значение  $S$ . Приведённое только что распределение принадлежит молекуле с 11 электронами, из которых 10 входят в замкнутые оболочки. В общем же результирующий терм быстрее всего получить векторным сложением квантовых чисел, совершенно точно так же, как в случае атомов. Особо подходящим примером является терм  $^3\Sigma$ . Внутренние оболочки  $1s, 2s, 2p$  не вносят вклада в величины  $\Delta$  и  $S$ ;  $3s$ -электрон даёт  $S = 1/2$  и  $\lambda = \Delta = 0$ . Хунд разработал ещё один метод (копирующий боровскую теорию периодической системы атомов), который даёт возможность делать качественные выводы о схеме термов у молекул.

<sup>1)</sup> Zeeman, *Astrophys. Journ.* 5, 332 (1897); *Phil. Mag.* 43, 226 (1897).

<sup>2)</sup> Becquerel, Deslandres, *C. R.* 126, 997 (1898); 127, 18 (1898).

<sup>3)</sup> Согласно ван Флеку [Van Vleck, *Phys. Rev.* 28, 980 (1926)] и Денисону [Dennison, *Phys. Rev.* 28, 318 (1926)]. Экспериментальную проверку см. Kemble, Mulliken, Crawford, *Phys. Rev.* 30, 438 (1927).

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

### 1. РАССЕЯНИЕ СВЯЗАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

Если предположить, что электроны излучателя не свободные, а удерживаются у положения равновесия  $x=0$  при помощи возвращающей силы  $-fx$ , то вместо уравнения (5) § 5 гл. I получим (направление движения принято в направлении оси  $x$ ):

$$m\ddot{x} + fx = -eE_p. \quad (1)$$

Для интегрирования теперь необходимо  $E_p$  и  $x$  разложить в спектр. Пусть (непрерывный спектр):

$$E_p = \int E e^{i\omega t} d\omega,$$

$$x = \int \xi e^{i\omega t} d\omega.$$

Далее, пусть  $\sqrt{f/m} = \omega_0$  — собственная частота связи. Предположим, что эта частота лежит в ультрафиолетовой шумановской области. Тогда из уравнения (1) следует

$$\xi(\omega_0^2 - \omega^2) = -\frac{e}{m} E, \quad x = -\frac{e}{m} \int \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E e^{i\omega t} d\omega,$$

$$\dot{v} = \ddot{x} = \frac{e}{m} \int \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} E e^{i\omega t} d\omega. \quad (2)$$

Таким образом, в рентгеновской области ( $\omega \gg \omega_0$ ) имеем:

$$\dot{v} = -\frac{e}{m} \int E e^{i\omega t} d\omega = -\frac{e}{m} E_p,$$

что получается также из формулы (5) § 5 гл. I.

Чтобы получить формулу рассеяния для видимой области, которую можно было бы сравнивать с опытом, наиболее просто поступить следующим образом. Ограничимся рассмотрением монохроматического света частоты  $\omega = 2\pi c/\lambda$ . Тогда во всех случаях вне зависимости от величины частоты имеет место равенство

$$\dot{v} = -\omega^2 x = -\omega^2 \xi e^{i\omega t}. \quad (3)$$

Падающую в направлении  $OP$  (рис. 147) плоскую волну можно считать неполяризованной. Рассмотрим некоторое направление  $PQ$  из точки  $P$  пути рассеянного луча ( $P$ —точка, где находится рассеивающая частица,  $Q$ —точка наблюдения, длину  $PQ$  обозначим через  $r$ ). Разложим падающую волну на две компоненты:  $P1$  и  $P2$ ; первая перпендикулярна к плоскости  $OPQ$ ,

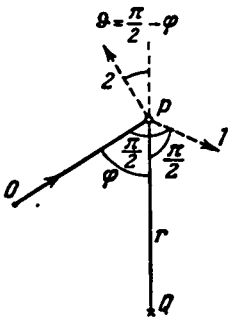


Рис. 147.

а вторая лежит в этой плоскости и перпендикулярна к линии  $OP$ . Компонента  $P1$  образует с  $r$  угол  $\theta = \pi/2$ , а компонента  $P2$  — угол  $\theta = \pi/2 + \varphi$ , где  $\varphi$  — угол  $OPQ$  между падающим и рассеянным лучами.

Подставим выражение (3) в формулу (2) § 5 гл. I и усредним по времени. Тогда получим:

$$|\overline{S}| = \frac{\omega^4}{4\pi c^3 r^2} \frac{\sin^2 \theta}{2} (e\xi)^2.$$

Для компоненты  $P1$  ( $\theta = \pi/2$ )  $\sin \theta = 1$ , для компоненты  $P2$  ( $\theta = \pi/2 + \varphi$ )  $\sin \theta = \cos \varphi$ . Поэтому в сумме для обеих компонент, и притом как результат действия одной рассеивающей частицы, получаем:

$$|\overline{S}| = \frac{\omega^4}{4\pi c^3 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} (e\xi)^2. \quad (4)$$

В оптике принимается, что электроны одной молекулы колеблются когерентно; поэтому складываются не потоки энергии  $|S|$ , а амплитуды  $\xi$ . Следовательно, в формуле (4) при переходе ко всей молекуле вместо  $(e\xi)^2$  стоит сумма по всем электронам отдельной молекулы  $(Se\xi)^2$  (здесь  $S$  означает символ суммирования по всем электронам отдельной молекулы). В противоположность этому электроны, принадлежащие различным молекулам, колеблются некогерентно, так что при суммировании по различным молекулам надо складывать не амплитуды, а энергии. Если ещё подставить  $\omega = 2\pi c/\lambda$ , то для потока энергии, рассеянного единичным объёмом, получим:

$$|\overline{S}_1| = \frac{4\pi^2 c}{\lambda^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \sum (Se\xi)^2. \quad (5)$$

Символ  $\Sigma$  означает суммирование по всем молекулам единичного объёма; величина  $\Sigma Se\xi$  есть электрический момент единичного объёма, а этот момент, согласно определению показателя преломления в достаточно тонком слое газа при прохождении через него электрической волны с амплитудой  $E$ , равен  $\frac{n^2 - 1}{4\pi} E$  (в толстом слое газа или в жидкости вместо  $n^2 - 1$  появляется  $3(n^2 - 1)$ ). Из равенства  $\sum Se\xi = \frac{n^2 - 1}{4\pi} E$  следует:

$$Se\xi = \frac{n^2 - 1}{4\pi L} E, \quad \sum (Se\xi)^2 = \frac{(n^2 - 1)^2}{16\pi^2 L_1} E^2;$$

здесь под  $L_1$  подразумевается число Лоренца, отнесённое к единице объёма (а не к 1 молу). Следовательно, из формулы (5) получаем:

$$|\overline{S}_1| = \frac{\pi c}{\lambda^4 r^2} E^2 \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \frac{(n^2 - 1)^2}{4L}.$$

Падающая энергия вычисляется по формуле (2) § 5 гл. I как средняя во времени и для обеих поляризаций:

$$|\overline{S}_0| = \frac{c}{4\pi} E^2.$$

Следовательно,

$$\frac{|\overline{S}_1|}{|\overline{S}_0|} = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \frac{(n^2 - 1)^2}{L_1}. \quad (6)$$

Формула (6) тождественна формуле Релея для интенсивности рассеянного небом света. Множитель  $1/\lambda^4$  объясняет преобладание коротких длин волн в рассеянном свете, т. е. голубой цвет неба, и преобладание длинных волн

в проходящем свете, т. е. красный цвет заходящего Солнца. Формулу можно использовать для определения числа Лошмидта. Наблюдения на пике Тенериффа дают <sup>1)</sup>

$$L_1 = 2,89 \cdot 10^{19};$$

Планк на основе теории излучения нашёл

$$L_1 = 2,76 \cdot 10^{19}.$$

Предыдущее рассмотрение в оптической области подходит для выяснения границ применимости формул (4)—(10) § 5 гл. I. По оптическим причинам мы вынуждены у электронов, принадлежащих одной и той же молекуле, складывать не их излучение (интенсивности), а их поля (амплитуды). Значение прежнего вычисления в рентгеновской области заключается в том, что оно даёт возможность определить полное число электронов в атоме; это возможно благодаря тому, что здесь складываются *интенсивности* этих  $Z$  электронов. В оптическом случае длина волны велика по сравнению с расстояниями между электронами внутри одной молекулы, в результате чего эти электроны колеблются когерентно. В рентгеновской области длины волн малы по сравнению с этими расстояниями, чтобы расчёт можно было выполнить путём суперпозиции интенсивностей, т. е. для случая полной некогерентности волн. Следовательно, наш способ расчёта пригоден только в случае *достаточно жёстких* рентгеновских лучей.

В случае более мягких лучей в окрестности первичных лучей будет конусообразная пограничная область, в которой происходит интерференция, т. е. происходит суперпозиция *амплитуд*. Этот вопрос теоретически и экспериментально исследовал Дебай <sup>2)</sup>.

В случае же достаточно жёстких лучей расчёты, приведённые на стр. 33—34, являются обязательными, в особенности касающиеся вычисления массового коэффициента поглощения через рассеяние  $s/\rho$ , вследствие чего значение 0,2 [формула (12) § 5 гл. I] должно быть справедливо для всех элементов. Однако странным образом оказалось, что даже у очень коротковолнового излучения, подобного  $\gamma$ -лучам, встречаются отклонения от классического значения 0,2.

Именно, Кольрауш <sup>3)</sup> обнаружил при помощи  $\gamma$ -лучей Ra, что полный коэффициент ослабления (истинный коэффициент поглощения плюс коэффициент рассеяния) имеет значение, меньшее чем 0,2. Но, с другой стороны, Рихтмейер <sup>4)</sup> не обнаружил каких-либо указаний об отклонении от классического значения 0,2 у жёстких рентгеновских лучей с длиной волны, примерно равной  $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ . Переход к меньшему значению происходит лишь при длинах волн порядка величины, сравнимой с длиной волны  $\Delta = 0,024 \text{ \AA}$ , когда обнаруживается эффект Комптона (см. стр. 47), а эффект Комптона свидетельствует о том, что стала существенной двойственная природа света: кванты света—волны света. Следовательно, этот вопрос количественно можно изучить только при помощи методов волновой механики (и притом с уточнениями Дирака) <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> См. Dember, Ann. d. Phys. 49, 609 (1916).

<sup>2)</sup> Debye, Ann. d. Phys. 43, 49 (1914).

<sup>3)</sup> Kohrausch, Wien. Ber. 126, 441, 683, 887 (1917).

<sup>4)</sup> Richtmyer, Phys. Rev. 18, 13 (1921).

<sup>5)</sup> Klein, Nishina, Zs. f. Phys. 52, 853 (1928); Nature 122, 398 (1928).



## 2. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ИНВАРИАНТНОСТИ УРАВНЕНИЙ ГАМИЛЬТОНА ОТНОСИТЕЛЬНО ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ЛЮБУЮ СИСТЕМУ КООРДИНАТ. КАСАТЕЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Из ньютоновских основных положений механики непосредственно выводятся уравнения Гамильтона

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad p_k = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_k} \quad (1)$$

при использовании прямоугольных координат  $q_k = x, y, z$  для отдельной материальной точки и при предположении, что потенциальная энергия зависит только от  $q_k$ . Однако, как мы отметили на стр. 73, что имеет место для *одной* материальной точки, то же справедливо и для *системы материальных точек*, между которыми действуют консервативные силы. Для каждой из точек системы имеет место уравнение (1), если под  $q_k$  понимать соответствующие прямоугольные координаты отдельных точек. Покажем теперь, что форма уравнений (1) сохраняется и в том случае, когда производят произвольное преобразование (не содержащее времени), вводя вместо прямоугольных координат координаты положения

$$Q_k = f_k(q_1, q_2, \dots). \quad (2)$$

Можно себе представить, что  $q_k$  определяются как функции  $Q_k$ ; путём дифференцирования этих функций по  $t$  выводятся  $\dot{q}_k$  в форме линейных функций от  $\dot{Q}_k$  с коэффициентами, зависящими от  $Q_k$ . Кинетическая энергия, записанная через прямоугольные координаты  $\dot{q}_k$ , есть однородная квадратичная функция от  $\dot{q}_k$ . В уравнениях (1) мы обозначили её через  $E_{\text{кин}}$ . Если здесь теперь вместо  $\dot{q}_k$  подставить их выражения через  $\dot{Q}_k$ , то получится однородная квадратичная по  $\dot{Q}_k$  форма с коэффициентами, зависящими от  $Q_k$ . Эту форму обозначим через  $\bar{E}_{\text{кин}}(\dot{Q}_k, Q_k)$ . По определению имеем:

$$\bar{E}_{\text{кин}}(\dot{Q}_k, Q_k) = E_{\text{кин}}(\dot{q}_k). \quad (3)$$

Из однородности следует

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k, \quad \bar{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial \bar{E}_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_k} \dot{Q}_k.$$

Подобно тому как в уравнениях (1) величина  $p_k$  была определена как частная производная от  $E_{\text{кин}}$ , так же теперь определим  $P_k$  (см. также гл. II, § 6):

$$P_k = \frac{\partial \bar{E}_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_k}. \quad (4)$$

Теперь имеем:

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k p_k \dot{q}_k, \quad \bar{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_k P_k \dot{Q}_k. \quad (5)$$

Из формулы (3) заключаем, что

$$\sum_k P_k \dot{Q}_k = \sum_k p_k \dot{q}_k. \quad (6)$$

Эта формула может служить вместо формулы (4) для определения  $P_k$ . Именно, если, дифференцируя формулу (2), представить  $\dot{q}_k$  в виде

линейных функций от  $\dot{Q}_k$ , подставить эти выражения для  $\dot{q}_k$  в формулу (6) и затем приравнять в последней формуле коэффициенты при одинаковых  $\dot{Q}_k$ , то в результате получится выражение для  $P_k$  в виде линейной функции от  $p_k$  с коэффициентами, зависящими от  $Q_k$ .

Можно обратно выразить  $p_k$  через  $P_k$ ; если полученное таким путём выражение для  $p_k$  и выражение для  $q_k$  по формуле (2) подставить в функцию Гамильтона  $H(p, q)$ , то получится выражение функции Гамильтона в координатах  $P, Q$ ; это выражение мы обозначим через  $\bar{H}(P, Q)$ . По определению имеем:

$$\bar{H}(P_k, Q_k) = H(p_k, q_k). \quad (7)$$

Таким образом, нам надо доказать, что уравнения Гамильтона попрежнему действительны и в новых определённых выше величинах  $P_k, Q_k, \bar{H}(P, Q)$ , т. е. имеют место уравнения

$$\frac{dQ_k}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k}, \quad \frac{dP_k}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k}. \quad (8)$$

Чтобы сделать доказательство по возможности наиболее общим, применим методы вариационного исчисления. Ниже для удобства читателей мы приводим наиболее существенное из вариационного исчисления, хотя при этом, конечно, не даём чего-либо нового.

Прежде всего представим дифференциальные уравнения (1) механики материальной точки в форме *принципа Даламбера* (см. гл. II, § 6):

$$\sum p_k \delta q_k \Big|_0^t = \int_0^t \delta L \, d\tau. \quad (9)$$

Однако, как было доказано на стр. 92, это уравнение действительно при любых координатах и импульсах, так что можно написать:

$$\sum P_k \delta Q_k \Big|_0^t = \int_0^t \delta \bar{L} \, d\tau, \quad \text{где } \bar{L} = \bar{L}(Q_k, \dot{Q}_k) = L(q_k, \dot{q}_k). \quad (10)$$

Отсюда получается *принцип Гамильтона* (как и на стр. 91). Обычно при его помощи выводят уравнения Лагранжа, причём в таком случае  $L$  представляют как функцию от  $Q$  и  $\dot{Q}$ . Мы же здесь этот принцип применим, чтобы уравнения Гамильтона преобразовать в произвольную общую систему координат  $Q_k, P_k$ . Из определений

$$L = E_{кин} - E_{пот}, \quad H = E_{кин} + E_{пот}$$

следует с учётом формулы (5)

$$\bar{L}(Q, \dot{Q}) = \sum P_k \dot{Q}_k - \bar{H}(P, Q). \quad (11)$$

Таким образом, принцип Гамильтона можно также записать в форме

$$\delta \int_0^t [\bar{H}(P, Q) - \sum P_k \dot{Q}_k] \, d\tau = 0, \quad (12)$$

причём  $Q_k, P_k$  можно считать теми величинами, по которым производится *варьирование*. Тогда из формулы (12) получается:

$$\sum_k \int_0^t \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k} - \dot{Q}_k \right) \delta P_k \, d\tau + \sum_k \int_0^t \frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k} \delta Q_k \, d\tau - \sum_k \int_0^t P_k \delta \dot{Q}_k \, d\tau = 0.$$

В последнем интеграле проинтегрируем по частям, учитывая, что на границах должно быть  $\delta Q_k = 0$ . Тогда предыдущее уравнение принимает вид

$$\sum_k \int \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k} - \dot{Q}_k \right) \delta P_k d\tau + \sum_k \int \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k} + \dot{P}_k \right) \delta Q_k d\tau = 0. \quad (13)$$

Теперь необходимо принять во внимание, что  $\delta P$  и  $\delta Q$  не являются независимыми вариациями, а связаны соотношением

$$P_k = \frac{\partial \bar{E}_{\text{кан}}}{\partial \dot{Q}_k} = \frac{\partial \bar{L}}{\partial \dot{Q}_k}. \quad (13a)$$

Поэтому в уравнении (13) множители  $\delta P_k$  и  $\delta Q_k$  нельзя по отдельности приравнять нулю. Однако можно показать, что, в силу соотношения (13a), множитель  $\delta P_k$  исчезает в уравнении (13). Именно, проварируем выражение (11) по одной величине  $P_k$ , считая остальные величины  $P_k$  и все  $Q_k$  фиксированными; тогда получаем:

$$\sum_i \frac{\partial \bar{L}}{\partial \dot{Q}_i} \frac{\partial \dot{Q}_i}{\partial P_k} \delta P_k = \dot{Q}_k \delta P_k + \sum_i P_i \frac{\partial \dot{Q}_i}{\partial P_k} \delta P_k - \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k} \delta P_k. \quad (14)$$

Здесь, в силу соотношения (13a), левая часть сокращается со средним членом правой части. Следовательно, в результате получается:

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k}. \quad (14a)$$

Далее, возвращаясь обратно к уравнению (13), в силу независимости  $\delta Q_k$  друг от друга, получаем:

$$\dot{P}_k = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k}. \quad (14b)$$

*Инвариантность уравнений Гамильтона относительно произвольных преобразований есть, таким образом, непосредственное следствие их вывода из (модифицированного) принципа Гамильтона.*

Если как следует вникнуть в предыдущее доказательство, то можно заметить, что мы делали довольно много предположений, чтобы получить желательный результат [уравнения (8)]. В формулах (6) и (7) мы предположили  $\sum P_k \dot{Q}_k = \sum p_k \dot{q}_k$  и  $\bar{H} = H$ . Однако для возможности написания принципа Гамильтона в форме (12) вместо этих предположений необходимо лишь потребовать выполнение условия

$$H - \sum p_k \dot{q}_k = \bar{H} - \sum P_k \dot{Q}_k - \dot{F}. \quad (15)$$

Здесь  $F$  означает произвольную функцию, например, от аргументов  $q$ ,  $Q$  и  $t$ ;  $\dot{F}$  есть полная производная по  $t$ . Действительно, при интегрировании по  $\tau$  в (12) дополнительный член, возникающий из-за присутствия  $\dot{F}$  в формуле (12), исчезает, так как он сводится к значению  $\delta F$  на границах, которое, так же как и значения  $\delta q$ ,  $\delta Q$ ,  $\delta t$  на границах, равно нулю. При нашем частном выборе преобразования (2), очевидно,  $F = 0$ . Однако при использовании условия (15) гораздо более обобщенное преобразование имеет следующую форму:

$$Q_k = f_k(q_i, p_i, t), \quad P_k = g_k(q_i, p_i, t), \quad F = F(q_i, Q_i, t). \quad (16)$$

Такая запись  $F$  должна подчеркнуть, что в качестве аргументов  $F$  мы рассматриваем переменные  $q$ ,  $Q$  и  $t$  (если бы вместо этих переменных были выбраны аргументы  $q$ ,  $p$ ,  $t$ , как это сделано в первом уравнении (16), то надо было бы  $p_i$  определить из первого уравнения (16) и результат подставить в  $F$ ). Выбор  $q$ ,  $Q$ ,  $t$  в качестве независимых переменных облегчает задание условий, связывающих преобразования (16) с фактом существования требования (15). Вообще говоря, такой выбор переменных возможен только в том случае, если между  $q$ ,  $Q$  и  $t$  не существует никаких аналитических зависимостей; такой выбор невозможен, если имеет место соотношение типа соотношений (2).

В формуле (15) представим выражение в виде суммы операций дифференцирования по отдельным независимым переменным. Обозначим через  $dt$  дифференциал от  $t$ ; символом  $\delta$  будем обозначать такие дифференцирования по  $q$  и  $Q$ , при которых  $t$  не варьируется. Соответственно положим

$$\dot{F} dt = \frac{\partial F}{\partial t} dt + \delta F$$

и запишем уравнение (15) в виде

$$\left(\bar{H} - H - \frac{\partial F}{\partial t}\right) dt + \sum p_k \delta q_k - \sum P_k \delta Q_k - \delta F = 0. \quad (17)$$

Теперь потребуем [исходя из специфики преобразований (16)], чтобы условие (17) выполнялось для всех виртуальных изменений  $\delta q$ ,  $\delta Q$ ,  $\delta t$ . В силу независимости переменных  $t$ ,  $q$ ,  $Q$  уравнение (17) можно разбить на две группы условий, которым должны удовлетворять преобразования (16):

$$\bar{H} = H + \frac{\partial F}{\partial t}, \quad (17a)$$

$$\sum p_k \delta q_k = \sum P_k \delta Q_k + \delta F. \quad (17b)$$

Если варьировать только величины  $q_k$  и  $Q_k$ , то условие (17b) прямо показывает, что имеют место уравнения

$$p_k = \frac{\partial F}{\partial q_k}, \quad P_k = -\frac{\partial F}{\partial Q_k}. \quad (17b')$$

В частном случае, когда  $F$  выбирается в виде не зависящей от  $t$  функции, условия (17a) сводятся к прежним условиям (7); однако условия (17b) и в этом случае остаются более общими, чем условия (6), так как в условиях (17b) фигурирует член  $\delta F$ .

Очевидно, уравнения (16) уже не представляют собой «преобразования точки», поскольку эти уравнения соединяют между собой не координаты точки или положения  $q$ ,  $Q$ , а эти координаты с координатами импульса  $p$ ,  $P$ . Во всяком случае, поскольку при таком обобщённом преобразовании теряется чисто механическое толкование импульсной координаты, лучше пару переменных  $p$ ,  $q$ , с одной стороны, и пару переменных  $P$ ,  $Q$  — с другой, называть *каноническими переменными*. Координата  $P$  *канонически сопряжена* с координатой  $Q$  *точно так же, как* координата  $p$  с координатой  $q$ . Общее преобразование канонических переменных, ограниченное только существованием условия (17), называется *каноническим преобразованием*. В конце этого дополнения мы разберём, насколько равнозначно с этим названием название *касательное преобразование*. В общем случае, а именно, когда функция  $F$  зависит от  $t$ , канонические преобразования связывают не одни величины  $q$ ,  $p$  с  $Q$ ,  $P$ , но величины  $q$ ,  $p$ ,  $H$  с  $Q$ ,  $P$ ,  $\bar{H}$ .

Обстоятельства иногда вынуждают положить в основу в качестве независимых переменных не  $q, Q, t$ , а  $q, P, t$  (например, в исключенном выше случае, когда между  $q, Q, t$  существует аналитическая зависимость). Условие (15) легко так переписать, чтобы оно отражало такое изменение ролей переменных. Для этого лишь необходимо в правой части прибавить и вычесть величину  $\sum Q_k \dot{P}_k$  и вместо  $F$  рассматривать «модифицированную» функцию

$$F^* = F + \sum P_k Q_k. \quad (18)$$

Тогда условие (15) преобразуется к следующему виду:

$$H - \sum p_k \dot{q}_k = \bar{H} + \sum Q_k \dot{P}_k - \dot{F}^*. \quad (19)$$

Если попрежнему принимать  $t, q, P$  независимыми переменными, то по аналогии с формулами (17а) и (17б) из условия (19) получим:

$$\bar{H} = H + \frac{\partial F^*}{\partial t}, \quad (19a)$$

$$\sum p_k \delta q_k + \sum Q_k \delta P_k = \delta F^*. \quad (19б)$$

Таким образом, из этих канонических переменных  $q, P$  можно получить «канонически сопряжённые» величины  $p, Q$  по формулам, аналогичным формулам (17в):

$$p_k = \frac{\partial F^*}{\partial q_k}, \quad Q_k = \frac{\partial F^*}{\partial P_k}. \quad (19в)$$

Обозначение «модифицированная функция»  $F^*$  должно напоминать об обычном в динамике и термодинамике способе замены независимых переменных; в своей абстрактной форме этот способ приводит к методу Лежандра и называется *преобразованием Лежандра*.

Нам ещё остаётся только обосновать термины «касательное преобразование».

Рассмотрим «поверхность»  $s = s(q_1, q_2, \dots, q_f)$  в  $f+1$ -мерном пространстве;  $q_1, \dots, q_f$  означают прямоугольные координаты точки на «плоскости», а  $s$  — координата, перпендикулярная к этой плоскости. Тогда величины

$$p_k = \frac{\partial s}{\partial q_k}$$

определяют положение касательной плоскости на поверхности  $s$ ; эти величины можно, следовательно, назвать «координатами плоскости». Между координатами точки и плоскости имеется «условие совместного положения»:

$$ds = \sum_1^f p_k dq_k. \quad (20)$$

Введём при помощи уравнений (16) новые координаты  $Q_k, P_k$ , причём в целях геометрической наглядности примем, что функции  $f$  и  $g$  не зависят от  $t$ . Выражая при помощи уравнений (16) величину  $q_k$  через  $Q_k$  и  $P_k$ , образуем  $S(q) = S(P, Q)$  и потребуем, чтобы и новое геометрическое образование  $S$  было бы поверхностью, т. е. чтобы задаваемые через  $P$  плоскости были бы касательными к точкам, определяемым через  $Q$ . Тогда как следствие формулы (20) должно быть

$$dS = \sum P_k dQ_k. \quad (20a)$$

т. е. если  $\rho$  есть произвольная функция от  $q, p, s$  или  $Q, P, S$ , то имеет место равенство

$$dS - \sum P_k dQ_k = \rho(ds - \sum p_k dq_k). \quad (21)$$

Это есть условие того, что преобразование (16) в *геометрическом смысле* можно назвать *касательным преобразованием*.

Несмотря на то, что условие (21) выглядит несколько по-иному, чем условие (17) [в условии (17) отсутствует множитель  $\rho$  и в то же время в это условие входит член с  $dt$ , которого нет в условии (21)], эти два условия *математически равнозначны*. Различия можно формально устранить: можно общее каноническое преобразование задачи с  $f$  степенями свободы рассматривать как касательное преобразование в пространстве  $f+1$  измерений; точно так же можно общее касательное преобразование в пространстве  $f$  измерений представить как каноническое преобразование задачи с  $f+1$  степенями свободы.

### 3. ОТНОСИТЕЛЬНО СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КИНЕТИЧЕСКОЙ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИЯМИ В КУЛОНОВСКОМ ПОЛЕ

В конце своей первой работы Бор высказал следующее положение<sup>1)</sup>: «В каждой системе из покоящихся ядер и электронов, движущихся по круговым орбитам со скоростями, малыми по сравнению со скоростью света  $c$ , кинетическая энергия с точностью до знака равна половине потенциальной энергии».

Мы покажем, что это положение имеет более широкое применение. Оно действительно не только для круговых орбит, но и для любой формы движения, только в последнем случае (когда изменяются кинетическая и потенциальная энергии) в формулировке положения вместо собственно кинетической и потенциальной энергий следует говорить о их средних по времени значениях. С небольшими видоизменениями это положение сохраняется и в том случае, если вместо кулоновского поля действует произвольное центральное поле<sup>2)</sup>. Нет также необходимости обязательно считать ядра покоящимися (для последующего неоднократно будет удобнее учитывать движение ядер).

В основу положим прямоугольные координаты  $x, y, z$ , которые пронумеруем подряд у всех электронов и ядер и обозначим через  $q_1, q_2, \dots, q_f$ ; пусть  $p_1, p_2, \dots, p_f$  — соответствующие им импульсы. Согласно формуле (5) дополнения 2 кинетическую энергию системы ядер и электронов можно представить в следующей форме:

$$E_{кин} = \frac{1}{2} \sum_k p_k \dot{q}_k. \quad (1)$$

Пусть потенциальная энергия есть однородная функция координат  $q_k$  степени  $n+1$ . Таковым, например, будет случай, когда между материальными точками системы действует сила, пропорциональная  $r^n$ , т. е. когда между  $i$ -й и  $j$ -й материальными точками (всё равно, будь то электрон или ядро) действует сила величиной  $C_{ij} r_{ij}^n$ , направленная по линии, соединяющей эти точки (причём степень  $n$  одинакова для всех пар точек, а  $C_{ij}$  меняется

<sup>1)</sup> Bohr, Phil. Mag. 26, 24 (1913).

<sup>2)</sup> Ниже мы следуем Бургеру (диссертация, Гаарлем), обобщая его простое доказательство в случае кулоновских сил на случай любых центральных сил. Это обобщение встречается уже у Якоби (см. его «Лекции по динамике»).

у каждой пары). Отсюда следует [см. формулу (3) § 3 гл. II]

$$E_{\text{пот}} = \frac{1}{n+1} \sum_k \frac{\partial E_{\text{пот}}}{\partial q_k} q_k = -\frac{1}{n+1} \sum_k \dot{p}_k q_k. \quad (2)$$

Далее, образуем

$$\frac{d}{dt} \sum p_k q_k = \sum p_k \dot{q}_k + \sum \dot{p}_k q_k \quad (3)$$

и перейдем к средним по времени величинам, что будет обозначаться чертой сверху. Если движение периодическое или, более общо, хотя бы устойчивое (в том смысле, что не происходит систематического неограниченного во времени удаления расположения материальных точек от первоначальной конфигурации), то в формуле (3) величина, стоящая слева, при усреднении по времени обращается в нуль. Таким образом, имеет место равенство

$$\overline{\sum p_k \dot{q}_k} = -\overline{\sum \dot{p}_k q_k}. \quad (4)$$

Согласно формулам (1) и (2) это означает:

$$\overline{E_{\text{кин}}} = \frac{n+1}{2} \overline{E_{\text{пот}}}. \quad (5)$$

Наконец, положим  $n = -2$  (кулоновское поле). Тогда получим боровское утверждение в расширенной форме:

$$\overline{E_{\text{кин}}} = -\frac{1}{2} \overline{E_{\text{пот}}}. \quad (6)$$

В релятивистской механике это правило не сохраняется, потому что там недействительна формула (1).

#### 4. ОЦЕНКА ОТДЕЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛОВ ПО КОМПЛЕКСНОМУ КОНТУРУ

Методы интегрирования в комплексной области имеют то хорошо известное преимущество, что интегрирование производится по замкнутому пути без всяких искусственных ухищрений. Как мы отметили на стр. 99, в задачах квантовой теории очень часто приходится прибегать к такому интегрированию.

а) Рассмотрение радиальных квантовых условий естественным образом сводится к рассмотрению интеграла (см. стр. 104 и 228).

$$J = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr. \quad (1)$$

Постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  в релятивистском и нерелятивистском

случаях имеют разные значения. Для обозначений на рис. 148 примем, что точки разветвления подинтегрального выражения (эти точки, как и на стр. 104, будем называть перигелием и афелием и будем обозначать через  $\Gamma_{\text{мин}}$  и  $\Gamma_{\text{макс}}$ ) имеют вещественные положительные значения. Путь интегрирования первоначально идет от  $\Gamma_{\text{мин}}$  к  $\Gamma_{\text{макс}}$  и обратно снова к  $\Gamma_{\text{мин}}$  (см. стр. 104). Этот путь, как показывает рис. 148, можно растянуть в замкнутый обход в комплексной плоскости  $r$ . Это допустимо, так как вблизи от первоначально вещественного пути, вне всякого сомнения, не содержится сингулярностей. Можно себе представить, что плоскость  $r$  надрезана между  $\Gamma_{\text{мин}}$  и  $\Gamma_{\text{макс}}$  и

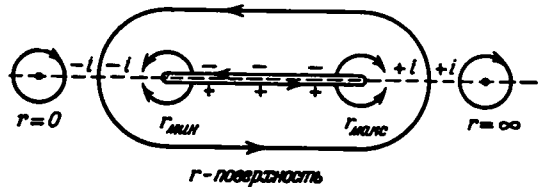


Рис. 148.

представляет собой верхний лист двухлистной поверхности Римана. Благодаря положительному характеру фазового интеграла при положительном  $dr$  (нижний край надреза) знак корня квадратного можно принять *положительным*, а при отрицательном  $dr$  (верхний край надреза) — *отрицательным*, как это показано на рис. 148. Отсюда сразу же следует, что корень квадратный на вещественной оси плоскости  $r$ , но вне разреза, будет мнимым, причём он будет *положительно мнимым* при  $r > r_{\text{макс}}$  и *отрицательно мнимым* при  $0 < r < r_{\text{мин}}$ , что также отмечено на рис. 148. Это обнаруживается, если сделать полуобход вокруг точки разветвления  $r = r_{\text{макс}}$  или  $r = r_{\text{мин}}$ , начиная обход от положительного или отрицательного края надреза.

Продолжим такое расширение пути интегрирования и охватим им полюсы<sup>1)</sup> подинтегрального выражения. Эти полюсы находятся в местах

$$r = 0, \quad r = \infty.$$

В месте  $r = 0$  интеграл  $J$  представляется в виде

$$\sqrt{C} \int \frac{dr}{r} \left( 1 + \frac{B}{C} r + \dots \right).$$

Как показывает рис. 148, интегрирование следует проводить по направлению часовой стрелки. Первый член ряда тогда даст значение  $-2\pi i$ , следующий же член при интегрировании, наоборот, обращается в нуль. Таким образом, в качестве вклада в величину интеграла от полюса  $r = 0$  в целом получается:

$$-2\pi i \sqrt{C}. \quad (2)$$

На рис. 148 бесконечность показана схематически на конечном расстоянии. Положим:

$$s = \frac{1}{r}, \quad dr = -\frac{ds}{s^2}.$$

Тогда из формулы (1) получаем:

$$J = - \int \sqrt{A + 2Bs + Cs^2} \frac{ds}{s^2},$$

$$J = -\sqrt{A} \int \left( 1 + \frac{B}{A} s + \dots \right) \frac{ds}{s^2}.$$

Вычет для этого интеграла в точке  $s = 0$  по существу определяется только членом с  $s^{-1}$ . Этот член имеет коэффициент, равный

$$-\frac{B}{\sqrt{A}}.$$

Следовательно, вклад от бесконечно удалённого полюса (см. направление обхода на рис. 148) равен

$$+2\pi i \frac{B}{\sqrt{A}}. \quad (2a)$$

Сумма (2) и (2a) даёт значение  $J$ :

$$J = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right). \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Чтобы изучить поведение функции в бесконечности, необходимо, как известно, бесконечно удалённую точку «приблизить»; в тексте это сделано путём преобразования  $s = 1/r$ .



Дополнительно сделаем замечание относительно знака  $\sqrt{C}$ . Корень  $\sqrt{C}$  в формуле (2) определяется как превалирующая часть в выражении

$$\sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}$$

для  $r = 0$ . Как уже отмечено на рис. 148, это выражение отрицательно мнимо вблизи нулевой точки на вещественной оси плоскости  $r$ . Поэтому также и  $\sqrt{C}$  в формуле (3) следует считать *отрицательно* мнимым. Соответственно можно заключить, что  $\sqrt{A}$  имеет положительно мнимое значение.

б) Добавим под знаком корня у интеграла  $J$  поправочной член  $Dr$ . Получающийся таким путём интеграл обозначим через  $K$ , т. е.

$$K = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + Dr} dr. \quad (4)$$

Положения точек разветвления при введении поправочного члена существенно не изменяются. Поэтому попрежнему можно использовать рис. 148 с принятыми там определениями знаков и путей обхода при интегрировании.

Для выполнения интегрирования разложим выражение корня в степенной ряд по поправочному члену. Для этого необходимо так деформировать путь интегрирования, чтобы разложение в ряд было бы допустимо на всём протяжении этого пути. При достаточно малом  $D$  это всегда выполняется. Могущее здесь встретиться новое включается в том, что деформация пути интегрирования из-за присутствия поправочного члена может увести деформированный путь в сторону от точек разветвления. Тогда при выполнении интегрирования почленно может оказаться, что только в одном члене путь интегрирования будет таким, как показано на рис. 148, так как только в одном члене встретятся линия надреза  $r_{\text{мин}} \rightarrow r_{\text{макс}}$  и полюсы  $r = 0$  и  $r = \infty$ .

В качестве первого члена разложения получается прежний интеграл  $J$ . Интеграл второго члена обозначим через  $K_1$ , так что

$$K = J + \frac{D}{2} K_1, \quad (5)$$

причём

$$K_1 = \oint \frac{r dr}{\sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}} = \oint \frac{r^2 dr}{\sqrt{C + 2Br + Ar^2}}. \quad (6)$$

Здесь существенно только положение  $r = \infty$ , так как теперь при  $r = 0$  подинтегральное выражение обладает регулярными свойствами. Введём новую переменную интегрирования  $s = 1/r$ . Тогда

$$K_1 = - \oint \frac{ds}{s^3 \sqrt{A}} \left( 1 + 2\frac{B}{A} s + \frac{C}{A} s^2 \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Разлагая в ряд по степеням  $s$  и выписывая явно вплоть до члена с  $s^2$ , имеем:

$$K_1 = - \oint \frac{ds}{s^3 \sqrt{A}} \left[ 1 - \frac{B}{A} s + \left( \frac{3}{2} \frac{B^2}{A^2} - \frac{C}{2A} \right) s^2 + \dots \right].$$

Выполняя интегрирование по контуру вокруг точки  $s = 0$ , получим:

$$K_1 = \frac{2\pi i}{\sqrt{A}} \left( \frac{3}{2} \frac{B^2}{A^2} - \frac{C}{2A} \right). \quad (7)$$

Принимая во внимание формулы (3) и (7), вместо формулы (5) получаем:

$$K = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{3/2}} \left( \frac{3B^2}{A} - C \right) \right\}. \quad (8)$$

Эту формулу применяют в теории эффекта Штарка.

в) Необходимо также рассмотреть второй член разложения интеграла (4) по степеням  $D$  (это требуется в квадратичном эффекте Штарка). Этот второй член имеет вид

$$-\frac{D^2}{8} L, \quad L = \oint \frac{r^2 dr}{\left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{3/2}}. \quad (9)$$

Как и в случае б), нулевая точка не делает вклада в интеграл. Поэтому преобразуем путь к бесконечной точке и в результате получим:

$$L = -\frac{1}{A^{3/2}} \int \frac{ds}{s^4} \left( 1 + 2 \frac{B}{A} s + \frac{C}{A} s^2 \right)^{-\frac{3}{2}}. \quad (10)$$

Раскрывая бином, легко определить коэффициент при  $s^2$  в числителе (при этом учитываются только вторая и третья степени в явном разложении бинома):

$$\frac{15}{2} \frac{BC}{A^3} - \frac{35}{2} \frac{B^3}{A^3} = \frac{5}{2} \frac{B}{A^3} \left( 3C - 7 \frac{B^2}{A} \right).$$

Поэтому при помощи вычета в точке  $s=0$  (множитель  $-2\pi i$ ) для  $L$  получается:

$$L = 2\pi i \frac{5}{2} \frac{B}{A^{3/2}} \left( 3C - 7 \frac{B^2}{A} \right), \quad (11)$$

так что в качестве вклада в интеграл (4) от члена, квадратичного по  $D$ , имеем:

$$-2\pi i \frac{5}{16} \frac{BD^2}{A^{3/2}} \left( 3C - 7 \frac{B^2}{A} \right). \quad (12)$$

Таким образом, поправленная на этот член формула (8) имеет вид

$$K = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{3/2}} \left( \frac{3B^2}{A} - C \right) - \frac{5}{16} \frac{D^2 B}{A^{3/2}} \left( 7 \frac{B^2}{A} - 3C \right) \right\}. \quad (13)$$

г) Рассмотрим теперь интеграл

$$J_1 = \oint \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3}} dr, \quad (14)$$

играющий роль в теории водородоподобных спектров. Снова разложим его по степеням поправочного члена. Сохраняя в разложении члены первой степени по  $D_1$ , имеем:

$$\sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3}} = \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} + \left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{D_1}{2r^3};$$

с учётом ранее выполненных интегрирований тогда получаем:

$$J_1 = J + \frac{D_1}{2} J_2, \quad J_2 = \oint \left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{dr}{r^3}. \quad (15)$$

Интеграл  $J_2$  в точке  $r = \infty$  обладает регулярными свойствами. Именно, как и выше, положим  $s = 1/r$ ; тогда

$$J_2 = - \int \frac{s ds}{\sqrt{A + 2Bs + Cs^2}}.$$

В точке  $r = 0$  имеем:

$$J_2 = \int \frac{dr}{r^2} (C + 2Br + Ar^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^2} \left(1 - \frac{B}{C}r + \dots\right) = + 2\pi i \frac{B}{C\sqrt{C}}. \quad (15a)$$

Тем самым из формулы (15) с учётом формулы (3) получаем:

$$J_1 = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{BD_1}{2C\sqrt{C}} \right). \quad (16)$$

д) Добавим в интеграле  $J_1$  второй поправочный член, содержащий малый множитель  $D_2$ , порядок величины которого пусть совпадает с  $D_1^2$ ; рассмотрим

$$J_3 = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^4}} dr. \quad (17)$$

Здесь снова годятся знаки и пути обходов, указанные на рис. 148.

Разложим теперь в степенной ряд подинтегральное выражение, но вычеркнем все члены, содержащие  $D_1$  в степенях выше второй и  $D_2$  в степенях выше первой. В результате получим:

$$\begin{aligned} \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^4}} &= \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} + \\ &+ \frac{1}{2} \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^4} \right) - \frac{1}{8} \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{D_1^2}{r^6}. \end{aligned}$$

Отсюда имеем:

$$J_3 = J + \frac{D_1}{2} J_2 + \frac{D_2}{2} J_4 - \frac{D_1^2}{8} J_6, \quad (18)$$

$$J_4 = \oint \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{dr}{r^4}, \quad (19)$$

$$J_6 = \oint \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{dr}{r^6}. \quad (20)$$

При вычислениях интегралов  $J_4$  и  $J_6$  опять существенно только положение  $r = 0$ , так как теперь в положении  $r = \infty$  соответствующие подинтегральные выражения обладают регулярными свойствами. В результате получаем:

$$J_4 = \frac{\pi i}{\sqrt{C}} \left( \frac{A}{C} - 3 \frac{B^2}{C^2} \right);$$

$$J_6 = \frac{3\pi i}{C\sqrt{C}} \left( \frac{A}{C} - 5 \frac{B^2}{C^2} \right).$$

При помощи этих выражений и с учётом выражений (3) и (15a) для  $J$  и  $J_2$  формулу (18) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} J_3 = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B}{C\sqrt{C}} \left( D_1 - \frac{3}{2} \frac{D_2 B}{C} + \frac{15}{8} \frac{D_1^2 B}{C^2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \frac{A}{C\sqrt{C}} \left( D_2 - \frac{3}{4} \frac{D_1^2}{C} \right) \right\}. \quad (21) \end{aligned}$$

## 5. ДАЛЬНЕЙШИЕ ПОДРОБНОСТИ, КАСАЮЩИЕСЯ МЕХАНИКИ ГАМИЛЬТОНА, УГЛОВЫХ КООРДИНАТ, ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ, СИЛ, НЕ ИМЕЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛА

а) *Угловые координаты.* Чтобы уточнить использованное на стр. 107 понятие вырождения, введём, следуя Шварцшильду, *угловые координаты*, применяемые в астрономии.

Чтобы правильно дать общее определение угловых координат, проверим, нельзя ли движение многократно периодической системы описать при помощи чисто «циклических координат». Циклической координатой называется такая координата, которая не входит в выражение энергии, так что соответствующий этой координате импульс является константой движения. В силу этого «циклические координаты» являются также «координатами при отсутствии сил», чем особо подчёркивается их пригодность для описания орбитального движения. Простейшим примером такой координаты является угол поворота  $\varphi$  вокруг оси, относительно которой момент сил равен нулю. К этому примеру подходит обозначение «угловых координат», хотя это собственно не угол (неравномерно увеличивающийся во времени), а площадь, описываемая радиус-вектором (*равномерно увеличивающаяся во времени* согласно закону сохранения площадей); в задачах, имеющих ось симметрии, она играет роль угловых координат. Действительно, аналитически угловая координата определяется линейным изменением во времени. Остающийся при этом в нашем распоряжении произвольный постоянный множитель выбирается так, чтобы угловая координата была бы безразмерной переменной и имела бы *период, равный единице*, т. е. координаты положения  $q_k$  должны снова принимать свои первоначальные значения, когда угловая координата увеличивается на единицу или на любое целое число.

Покажем теперь, что мы придём к угловым координатам с такими свойствами, *если будем рассматривать наши фазовые интегралы  $J_k$  как импульсные координаты*<sup>1)</sup> *и отыщем соответствующие им канонически сопряжённые координаты положения.* При доказательстве будем опираться на схему канонических преобразований.

Для многократно периодической системы  $J_k$  являются исключительно функциями постоянных  $\alpha_k$  и  $W$  (см. стр. 99; интегралы  $J_k$  не зависят от других постоянных, входящих в уравнение для орбиты и обозначенных нами через  $\beta_k$ ). Следовательно,  $\alpha_k$  можно выразить через  $J$  и результаты подставить в формулу (21) § 6 гл. II. Тогда эта формула примет вид

$$S = S(q_1, \dots, q_r, J_1, \dots, J_r), \quad (1)$$

откуда

$$\delta S = \sum \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \sum \frac{\partial S}{\partial J_k} \delta J_k. \quad (2)$$

Подставляя здесь, согласно формуле (18) § 6 гл. II, вместо  $\frac{\partial S}{\partial q_k}$  значение  $p_k$  и вводя

$$w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}, \quad (3)$$

что первоначально будем считать лишь сокращённым обозначением для  $\frac{\partial S}{\partial J_k}$ , получим вместо формулы (2):

$$\delta S = \sum p_k \delta q_k + \sum w_k \delta J_k. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> По аналогии с «угловыми переменными»  $w_k$  величины  $J_k$  называют «переменными действия» (Шварцшильд).

Из формулы (4) можно сделать заключение, что для перехода от  $p, q$  к переменным  $J, \omega$  выполняется критерий канонических преобразований и притом в форме (19б) дополнения 2, если только  $\omega$  определены по формулам (3). Новые переменные  $J, \omega$  есть те переменные, которые мы раньше обозначали через  $P, Q$ ; наша функция действия  $S$  там встречалась в виде  $F^*$ , причём там рассматривался частный случай, когда  $F^*$  не зависит от времени, благодаря чему формула (19а) дополнения 2 принимала форму  $\bar{H} = H$ . Кроме того, оказывается, что наша теперешняя формула (3) идентична прежней формуле (19в) дополнения 2. Согласно дополнению 2 для новых переменных  $\omega, J$  действительны уравнения Гамильтона. Теперь функция Гамильтона  $H = W$ , а также и все остальные постоянные интегрирования  $\alpha_k$  будут функциями только от  $J$ , т. е. не зависят от  $\omega$  и при окончании обхода остаются постоянными. Тем самым имеем:

$$\frac{dJ_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \omega_k} = 0, \quad \frac{d\omega_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_k} = \text{const.} \quad (5)$$

Первое уравнение не выражает ничего нового, лишь утверждает постоянство  $J_k$ , что равносильно возможности их вычисления из  $\alpha_k$ . Однако второе уравнение говорит о том, что  $\omega_k$ , действительно, равномерно увеличивается во времени, что мы требовали при определении угловых координат. Если постоянную, стоящую справа в формуле (5), обозначить через  $\nu_k$ , то получим:

$$\omega_k = \nu_k t + \delta_k, \quad \nu_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}. \quad (6)$$

Обозначение  $\nu_k$  должно указывать на то, что величины  $\nu_k$  для циклических координат  $\omega_k$  играют роль постоянных частот соответственно тому обстоятельству, что  $\omega_k$  должны быть безразмерными переменными.

Покажем теперь, что каждая угловая координата  $\omega_k$  обязательно увеличивается на единицу, когда координата  $q_k$  один раз в пределах границ своей свободы (см. стр. 98) изменения примет все возможные для неё значения и вернётся к исходному значению. Положим, что координата  $q_k$  совершает полный обход внутри допустимой для неё области значений, а значения остальных  $q_i$  приняты фиксированными. Тогда функция действия  $S$  изменяется на её модуль периодичности  $J_k$  [см. формулу (22) § 6 гл. II], т. е.

$$S_2 - S_1 = J_k. \quad (7)$$

Здесь индексами 1 и 2 обозначены начальная и конечная точка замкнутого обхода, т. е. положения, задаваемые одинаковыми значениями  $q$ . Представим  $S$  в виде функции от  $q$  и  $J$ , как в формуле (1). Тогда можно взять частную производную по  $J_k$  от выражения (7) при фиксированных значениях остальных  $J_i$  и всех  $q$ . В силу формулы (3) в результате получим:

$$\omega_{k_2} - \omega_{k_1} = 1, \quad \omega_i - \omega_i = 0, \quad i \neq k. \quad (8)$$

Итак, в результате обхода, при котором координата  $q_k$ , изменяясь, возвращается к своему начальному значению, а остальные координаты  $q_i$  остаются неизменными, соответствующая угловая координата  $\omega_k$  возрастает на единицу, а значение остальных угловых координат сохраняется неизменным. Координаты  $q$  являются периодическими функциями угловых координат с периодом, равным единице, как то выше и требовалось. Подобное же свойство периодичности проявляет «модифицированная функция действия»  $S^*$ , определяемая из функции  $S$  следующим образом:

$$S^* = S - \sum \omega_k J_k. \quad (9)$$

Допустим, что  $\omega_k$  возрастает на единицу [как это требуется по формуле (8)], а остальные  $\omega_i$  возвращаются к своим исходным значениям. Тогда сумма  $\sum \omega_k J_k$  изменяется на единицу. Следовательно, из формулы (9) вытекает, что происходящее при таком изменении  $\omega$  изменение  $S^*$  равно соответствующему изменению  $S$ , уменьшенному на величину  $J_k$ . Так как изменение  $S$ , согласно формуле (7), равно  $J_k$ , то тем самым изменение  $S^*$  равно нулю. *Функция действия  $S$  как функция от  $\omega$  обладает аддитивным модулем периодичности  $J_k$ ; модифицированная же функция действия  $S^*$  является чисто периодической функцией от  $\omega$  с периодом, равным единице.*

Из периодичности  $q$  непосредственно следует, что  $q$  как функцию  $\omega$  можно разложить в  $f$ -кратный бесконечный ряд Фурье следующей формы (здесь  $j$  обозначает мнимую единицу):

$$q_i = \left( \sum \right) C_{s_1, s_2, \dots, s_f}^i e^{2\pi j (s_1 \omega_1 + s_2 \omega_2 + \dots + s_f \omega_f)}; \quad (10)$$

$C^i$  — постоянные коэффициенты; они, следовательно, зависят только от постоянных интегрирования  $J_k$  или, говоря на языке квантовой теории, от целых квантовых чисел  $n_k$ . Время входит только в выражение для  $\omega_k$  и притом линейно. Суммы распространены по  $s_1, s_2, \dots, s_f$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Согласно сказанному выше соответствующее выражение имеет место, конечно, и для  $S^*$ . Подставим выражение (6) для  $\omega$  в формулу (10). Тогда получим:

$$q_i = \left( \sum \right) D_{s_1, s_2, \dots, s_f}^i e^{2\pi j (s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots + s_f \nu_f)} t, \quad (11)$$

причём

$$D_{s_1, s_2, \dots, s_f}^i = C_{s_1, s_2, \dots, s_f}^i e^{2\pi j (s_1 \delta_1 + s_2 \delta_2 + \dots + s_f \delta_f)}. \quad (12)$$

В противоположность угловым координатам  $y$  координат  $q$  зависимость от времени *не имеет какой-либо периодичности*; эти координаты имеют скорее *условно периодический характер*. В общем случае текущая точка строго никогда не возвращается в начальное положение; аналогично отдельные координаты  $q_k$  также не показывают строгой периодичности в своей зависимости от времени. Правда, кажется, что отдельным множителям

$$e^{2\pi j s_k \nu_k t}$$

можно приписать период  $\tau_k = 1/\nu_k$ ; однако наложение  $f$  различных таких множителей и иррациональность  $\nu_k$  во всём возникающем состоянии стирают всякую периодичность. Наш пример на стр. 98 относительно фигур Лиссажу был осуществим потому, что там каждая координата рассматривается по отдельности, и для них имеет место полная периодичность (можно себе представить, что бесконечный ряд Фурье сводится к отдельным членам для каждой координаты). Однако характер движения в целом там также полностью непериодический, как то показывает рис. 25; *противное было бы разве только в случае, если бы все частоты Лиссажу были одинаковы или соизмеримы.*

Теперь мы в состоянии строго сформулировать шварцшильдовское определение вырожденной системы. Общий случай невырожденности получается тогда, когда в уравнении (6), определяющем угловые координаты, все входящие туда частоты  $\nu_k$  несоизмеримы. *Случай же вырождения имеет место, если имеется одно или несколько соотношений формы*

$$s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots = 0 \quad (13)$$

*с целочисленными коэффициентами.* Очевидно, соотношение в форме (13) включает в себя и частный случай, когда два  $\nu$  равны друг другу. Если

имеется  $r$  таких соотношений, то орбита в  $f$ -мерном пространстве  $q_1, \dots, q_f$  заполняет не  $f$ -кратный континуум (как в общем случае), а лишь  $(f-r)$ -кратный. В этом случае можно говорить о  $r$ -кратном вырождении. Полное вырождение существует у полностью периодической орбиты. В таком случае имеются  $f-1$  соотношений формы (13) или же все  $\nu_k$  равны друг другу (эллипс Кеплера без учёта теории относительности).

б) *Теория возмущений.* Представим себе что-то вроде основной астрономической задачи вычисления воамущения: пусть задана невозмущённая кеплеровская орбита, подобная орбитам планет, движущихся только под воздействием одного Солнца. Пусть заданы элементы орбиты  $\alpha_k, \beta_k$  (см. гл. II, § 6). Дополнительный возмущающий потенциал  $\Phi$  возникает, скажем, из-за притяжения Юпитером. Метод заключается в том, что в каждый момент времени орбита описывается как кеплеровская орбита, но с *изменёнными* элементами  $\alpha_k, \beta_k$ ; орбита описывается в виде так называемого касательного кеплеровского эллипса, который очень и очень близко описывает истинное движение.

Детали метода заключаются в следующем. При помощи канонических элементов  $\alpha_k, \beta_k, W$  вычисляют невозмущённое движение, затем эти переменные вводят в возмущённую задачу. Между этими переменными и координатами  $p, q$ , при помощи которых можно описать как возмущённое, так и невозмущённое движение, существует соотношение [формула (37) § 6 гл. II]:

$$\delta S = \sum p_k \delta q_k + \beta_1 \delta W + \sum_2^f \beta_k \delta \alpha_k, \quad (14)$$

где  $S$  — функция действия невозмущённого движения. Таким образом,  $\alpha_k, \beta_k, W$  являются каноническими переменными не только в невозмущённой задаче, но и в возмущённой задаче, и вследствие этого они удовлетворяют уравнениям Гамильтона. Функцию Гамильтона возмущённой задачи запишем в виде

$$H = H_0 + \Phi = W + \Phi; \quad (15)$$

здесь  $H_0$  — функция Гамильтона невозмущённой задачи, т. е. равно  $W$  для касательной орбиты;  $\Phi$  задаётся как функция от  $p, q$ <sup>1)</sup>; при помощи уравнений (43) и (18) § 6 гл. II  $\Phi$  можно преобразовать в функцию от наших координат  $\beta_k, \alpha_k$  и  $W$ .

По образцу формулы (41б) § 6 гл. II образуем уравнения Гамильтона, учитывая при этом выражение (15) для  $H$ . Тогда прежде всего получим:

$$\frac{\partial H_0}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial H_0}{\partial \beta_k} = 0,$$

а затем

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta_k}, \quad \frac{d\beta_k}{dt} = \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_k}, \quad k = 2, \dots, f. \quad (16)$$

*Эти уравнения показывают, как изменяются элементы орбиты при учёте возмущающей функции.*

С другой стороны, по образцу формулы (41а) § 6 гл. II получаем:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta_1}, \quad \frac{d\beta_1}{dt} = 1 + \frac{\partial \Phi}{\partial W}. \quad (17)$$

Второе из этих уравнений показывает, как *изменяется под влиянием возмущения первоначальное уравнение* (42) § 6 гл. II; если  $\Phi$  явно не зависит

<sup>1)</sup> В общем случае  $\Phi$  есть также явная функция от  $t$ ; в нашей задаче мы можем это не учитывать.

от времени, то второе уравнение [совместно с уравнениями (16) и другим уравнением (17)] содержит в себе само собой разумеющееся утверждение  $H = \text{const}$ .

Дадим ещё пояснения относительно численного значения  $H$  в формуле (15). Величина  $H$  постоянна во времени, поэтому мы не изменим её численного значения, если правую часть формулы (15) усредним по времени. Тогда из  $\Phi$  получим  $\bar{\Phi}$ , т. е. *среднее по времени значение*  $\Phi$ . Если считать  $\Phi$  малой величиной и пренебрегать величинами второго порядка малости, то во всех задачах будет приниматься во внимание только это среднее значение  $\bar{\Phi}$ . Обратимся теперь к численному значению  $H_0 = W$ . Это значение тоже изменяется во времени, причём его изменение даётся первым уравнением (17). Представим  $H_0$  как функцию  $J_k, \omega_k$ , причём  $H_0$  не зависит от  $\omega_k$ . При этом величина  $J_k$  (как элемент невозмущённого движения) при *возмущённом* движении сама изменяется во времени. Её изменение даётся первым уравнением (16), если там подставить  $J_k$  вместо  $\alpha_k$  и  $\omega_k$  вместо  $\beta_k$ . При возмущённом движении постоянным будет не интеграл  $J_k$  невозмущённого движения, а другой фазовый интеграл (обозначим его через  $J'_k$ ), соответствующий возмущённому движению; интеграл  $J'_k$  отличается от  $J_k$  на малую периодическую составную часть<sup>1)</sup>.

Однако при усреднении по времени величины  $H_0$  это различие исчезает, так как  $H_0$  можно разложить в ряд Фурье и пренебречь членами высших порядков. Будем теперь считать, что возмущение *адиабатично*, что достигается достаточно медленным включением возмущающего поля  $\Phi$ . Тогда  $J'_k$  будет иметь то же численное значение, что и  $J_k$  для невозмущённого движения; оба интеграла будут равны  $n_k h$  (см. дополнение 10, посвящённое адиабатической инвариантности). Таким образом, в течение адиабатического преобразования среднее по времени значение  $H_0$  постоянно и может быть положено равным  $W$  для невозмущённого движения. Итак, наши результаты можно окончательно сформулировать следующим образом: *численное значение функции Гамильтона  $H$ , т. е. энергии возмущённого движения при адиабатическом переходе, равно значению энергии  $W$  невозмущённого движения, увеличенного на величину среднего значения возмущающей функции  $\Phi$ .*

в) *Силы, не имеющие потенциала.* Гамильтоновскую теорию нетрудно распространить на случай явной зависимости от времени выражения потенциальной энергии (например, возмущение орбиты планеты проходящим через неё Юпитером) или (что фактически приводит к тому же самому) граничных условиях. Тогда  $t$  следует включить в число независимых переменных, а в уравнениях в частных производных Гамильтона — Якоби (20) § 6 гл. II величину  $W$  заменить на  $-\frac{\partial S}{\partial t}$ .

Большие трудности представляет случай, когда сила *не имеет потенциала*. Тогда не существует общего метода использования теории Гамильтона — Якоби. Отдельные общие указания, которые могут быть сделаны, состоят в следующем. Уравнения движения приводятся к форме, пригодной для вариационной задачи; для варьирования интеграла функция действия  $S$  принимает на себя ту роль, которую обычно играет функция Лагранжа  $L$  (см. стр. 91).

Эти указания, действительно, приводят к цели в интересующем нас случае, а именно в случае, когда действующая сила имеет *магнитное про-*

<sup>1)</sup> См. Born, Pauli, Zs. f. Phys. 10, 137 (1922).



исхождение и, следовательно, представляется в форме  $\frac{e}{c} [\mathcal{V}H]$ . Шварцшильд <sup>1)</sup> показал, что движение электрона в любом электромагнитном поле представляется вариационным принципом

$$\delta \int_0^t \left\{ E_{\text{кин}} - E_{\text{пот}} + \frac{e}{c} (\mathcal{V}A) \right\} dt = 0. \quad (18)$$

Здесь  $A$  — вектор-потенциал поля в месте положения электрона; скалярный потенциал включён в потенциальную энергию (он даёт вклад в потенциальную энергию, равный  $e\varphi$ ). В формуле (18) варьируются положение и скорость электрона; электромагнитное поле рассматривается как заданное и не варьируется. Можно заметить, что входящее в формулу (18) выражение  $-e\varphi + \frac{e}{c} (\mathcal{V}A)$  является релятивистским инвариантом, а именно это выражение есть четырёхмерное скалярное произведение четырёхмерного потенциала  $(A_x, A_y, A_z, i\varphi)$  поля на четырёхмерный электронный ток  $\frac{e}{c} (v_x, v_y, v_z, ic)$ .

Как мы выше условились, будем обозначать величину, стоящую под знаком интеграла в (18), через  $L$  и преобразуем интеграл при помощи уравнений энергии:

$$\int_0^t L dt = S - Wt, \quad S = \int_0^t \left\{ 2E_{\text{кин}} + \frac{e}{c} (\mathcal{V}A) \right\} dt. \quad (19)$$

Сохраняя прежнее определение  $p_k = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_k}$  и принимая во внимание уравнение для  $E_{\text{кин}}$  на стр. 93, вместо формулы (19) можно написать:

$$S = \int_{q_0}^q \sum (p_k + \frac{e}{c} A_k) dq_k. \quad (20)$$

Здесь  $A_k$  — компоненты вектор-потенциала, которые соответствуют координатам  $q_k$  (не обязательно прямоугольным);  $A_k$  определяется условием

$$(\mathcal{V}A) = \sum A_k \dot{q}_k. \quad (21)$$

Квантовые условия получаются как условия периодичности модуля  $S$ . В силу формулы (20) эти условия имеют вид

$$J_k = \oint (p_k + \frac{e}{c} A_k) dq_k = n_k h, \quad (22)$$

причём интегрирование распространяется по области допустимого изменения координаты  $q_k$ . Такая форма квантовых условий была выведена Вильсоном <sup>2)</sup> и Ричардсоном <sup>3)</sup>.

Однако следует подчеркнуть, что введённая здесь переменная  $p_k$  не является импульсной координатой, канонически сопряжённой координате  $q_k$ . Такую сопряжённую координату обозначим для отличия через  $\bar{p}_k$ ; эта координата определяется при помощи формулы

$$\bar{p}_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}.$$

<sup>1)</sup> Schwarzschild, Göttinger Nachr., Jahrg. (1903).

<sup>2)</sup> Wilson, Proc. Roy. Soc. 102, 478 (1922).

<sup>3)</sup> Richardson, Phil. Mag. 46, 911 (1923).

Принимая во внимание значение  $L$  и учитывая формулу (12), получаем:

$$\bar{p}_k = p_k + \frac{e}{c} A_k; \quad J_k = \oint \bar{p}_k dq_k = n_k h. \quad (23)$$

Таким образом, использование канонической координаты  $\bar{p}$  оставляет фазовый интеграл в нами уже выведенной форме. В этом смысле данная нами на стр. 78 формулировка квантовых условий имеет место также и для систем, у которых силы не имеют потенциала. Конечно, при выборе координат следует учитывать требование условной периодичности.

В частности, если магнитное поле однородно, как в случае эффекта Зеемана, т. е.  $|\mathbf{H}| = H_z = H$ , то, в силу равенства  $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ , можно написать:

$$A_x = -\frac{1}{2} yH, \quad A_y = \frac{1}{2} xH, \quad A_z = 0.$$

Используя полярные координаты в «покоящейся системе»  $r, \vartheta, \chi$  (обозначения те же, что и на стр. 288), имеем:

$$(\nabla \mathbf{A}) = \frac{H}{2} (x\dot{y} - y\dot{x}) = \frac{H}{2} r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\chi}.$$

Тогда из формулы (21) следует

$$A_r = A_\vartheta = 0, \quad A_\chi = \frac{H}{2} r^2 \sin^2 \vartheta.$$

Далее, очевидно,

$$p_\chi = \mu r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\chi}.$$

Тогда, учитывая, что дальше будем рассматривать отрицательный электрон (т. е. подставляя  $-e$  вместо  $e$ ), из формулы (23) получим:

$$\bar{p}_\chi = \mu r^2 \sin^2 \vartheta \left( \dot{\chi} - \frac{e}{\mu} \frac{H}{2c} \right). \quad (24)$$

Здесь

$$\frac{e}{\mu} \frac{H}{2c} = 0$$

есть ларморова прецессия; в формуле (24) величина в скобках означает угловую скорость, измеренную во вращающейся системе отсчёта; на стр. 288 эту угловую скорость мы обозначили через  $\dot{\psi}$ . Аналогично наша каноническая переменная  $\bar{p}_\chi$  тождественна импульсу  $p_\psi$ , введённому по формуле (16) § 4 гл. VI. Геометрическое истолкование канонической переменной  $\bar{p}_\chi = p_\psi$  просто: это момент импульса во вращающейся системе отсчёта. Когда мы раньше говорили, что квантовые условия для  $r, \vartheta, \psi$  устанавливаются во вращающейся системе, то это непосредственно означало введение канонической переменной  $\bar{p}_\chi$  по формуле (23). Раньше наши выводы мы обосновывали при помощи адиабатической гипотезы. Теперь же мы прямо заключаем, что они являются общими основными положениями теории Гамильтона. Сразу же видно, что наши теперешние рассуждения имеют то преимущество над прежними, что они обладают аналитической общностью.

Следовало бы отметить, что в первом квантовомеханическом рассмотрении эффекта Зеемана прямо исходили из этой обобщённой аналитической схемы. Так было и в работе Дебая<sup>1)</sup>, где прямо устанавливались уравнения в частных производных для  $S$  и затем они интегрировались, и в одновре-

<sup>1)</sup> См. стр. 290.

менно выполненной работе автора настоящей книги, в которой в числе прочего подчёркивалось аналитическое и геометрическое истолкование канонически сопряжённого импульса. Упомянем также работу Лауэ<sup>1)</sup>, в которой проведено общее (также и для теории относительности) обсуждение включения вектор-потенциала в уравнения движения электрона.

## 6. ТЕОРИЯ ГАМИЛЬТОНА В РЕЛЯТИВИСТСКОЙ МЕХАНИКЕ

В теории относительности компоненты импульса имеют вид [см. формулу (1) § 1 гл. V]

$$m\dot{x} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{x}, \quad m\dot{y} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{y}, \quad m\dot{z} = \frac{m_0}{\sqrt{1+\beta^2}} \dot{z}. \quad (1)$$

В обычной механике компоненты импульса выражаются как производные от энергии по соответствующим компонентам скорости. В теории относительности это уже не так. Однако можно сразу же убедиться, что компоненты импульса являются производными по  $x$ ,  $y$ ,  $z$  от следующей величины:

$$F = -m_0c^2 \sqrt{1-\beta^2} + \text{const}, \quad (2)$$

причём целесообразно постоянную выбрать равной  $m_0c^2$ , т. е.

$$\text{const} = m_0c^2. \quad (2a)$$

Следуя Гельмгольцу, величину  $F$  можно назвать «кинетическим потенциалом». Пусть в общем случае имеется несколько материальных точек; введём обозначения:  $p_1, p_2, \dots, p_k, \dots$  для компонент импульсов,  $q_1, q_2, \dots, q_k, \dots$  для соответствующих прямоугольных координат и  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_k, \dots$  для координат скоростей. Тогда интересующее нас соотношение между  $F$  и компонентами импульсов можно представить следующим образом:

$$\delta F = \sum p_k \delta \dot{q}_k. \quad (3)$$

С другой стороны, согласно формуле (2) § 1 гл. V релятивистское выражение для кинетической энергии в частном случае одной материальной точки имеет следующий вид:

$$E_{\text{кин}} = m_0c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right). \quad (4)$$

Формула (1), записанная через переменные  $p$  и  $q$ , имеет вид

$$p = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{q}. \quad (4a)$$

Следовательно,

$$\sum p \dot{q} = \frac{m_0c^2\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (5)$$

Отсюда сразу подтверждается соотношение

$$\sum p \dot{q} - E_{\text{кин}} = F \quad (6)$$

[см. формулы (2) и (2a)]. В классической механике сумма  $\sum p \dot{q}$  равна удвоенной кинетической энергии  $E_{\text{кин}}$  [см. формулу (5) дополнения 2]. Однако в релятивистской механике это равенство, как известно, не выполняется,

<sup>1)</sup> L a u e, Handb. d. Radiologie 6 (1924), Leipzig.

потому что если в классическом случае величина  $F$  тождественна величине  $E_{кин}$ , то в релятивистском случае эти две величины должны быть различны.

Рассмотрим теперь заново математические формулы (приведённые на стр. 91 и следующих), которые ведут к теории Гамильтона. В теории относительности принцип Даламбера сохраняется в форме (1) § 6 гл. II, а также сохраняется и примыкающая к нему формула (3) § 6 гл. II, если в этих формулах  $E_{кин}$  заменить на  $F$ . Вследствие этого остаётся в силе также формула (4), только в ней под «лагранжевой функцией» следует понимать

$$L = F - E_{пот}, \quad (7)$$

причём целесообразно в величину  $E_{пот}$  включать энергию покоя  $m_0c^2$ . Так, например, в задаче Кеплера

$$E_{пот} = -\frac{Ze^2}{r} + m_0c^2. \quad (7a)$$

Это является единственным изменением во всех последующих формулах по сравнению с формулами, выведенными в § 6 гл. II. Теперь из формул (6) и (7) следует

$$L = \sum p\dot{q} - E, \quad (7b)$$

где  $E = E_{кин} + E_{пот}$  — полная энергия (включая энергию покоя). Функция действия  $S$  определяется при помощи этой функции  $L$  согласно формуле (13) § 6 гл. II:

$$\int_0^t L d\tau = S - Et, \quad S = \int_0^t \sum p\dot{q} d\tau. \quad (8)$$

Далее, не только для прямоугольных, но также для любых координат  $p_k, q_k$  имеет место соотношение

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}. \quad (9)$$

Подставим теперь в левую часть формулы закона сохранения энергии

$$E_{кин} + E_{пот} = E \quad (10)$$

функцию  $H$ , выраженную через  $p_k$  и  $q_k$  («функция Гамильтона»). Тогда получим уравнения в частных производных релятивистской механики, формально совпадающие с уравнениями (20) § 6 гл. II:

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}; q_k\right) = E. \quad (11)$$

В связи с этим все последующие выводы, в частности, касающиеся разделения переменных, ничем не отличаются от нерелятивистского случая.

Можно заметить, что нам удалось так «гладко» перенести формулы классической механики в релятивистскую механику только потому, что мы принцип Даламбера вначале записали в рациональной форме (1) § 6 гл. II, в которой изменения импульса  $\dot{p}_k$  не фигурируют как произведение массы на ускорение:  $m_k \ddot{q}_k$ . В последней форме записывается инертность, и поэтому эта форма не поддаётся релятивистскому обобщению. Далее, можно заметить, что с учётом значения  $H$  формулу (7b) можно записать в виде

$$L = \sum p\dot{q} - H. \quad (12)$$

Это соотношение уже выводилось [формула (11) дополнения 2] на основе классической механики. Это соотношение не связано тем, чтобы  $H$  была

постоянной движения и квадратичной функцией от  $p$ . Оно может служить определением функции Гамильтона  $H$  и для последующего установления канонических уравнений, если задача первоначально формулировалась в вариационной форме, т. е. первоначально была известна функция  $L$ . Наоборот, если первоначально задача задана при помощи канонических соотношений, это соотношение может быть использовано для нахождения  $L$  и сведения задачи к вариационной формулировке.

Представим уравнение  $H(p, q) = E$  ещё в иной форме, которая нам потребуется в т. II. Согласно формуле (4а) имеет место

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{m_0^2}{1 - \beta^2} \sum \dot{q}^2 = \frac{m_0^2 c^2}{1 - \beta^2}$$

и, следовательно,

$$\sqrt{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m_0^2 c^2} + 1} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Согласно (4) и (7а) отсюда получаем для водородного электрона

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = m_0 c^2 \sqrt{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m_0^2 c^2} + 1} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Это есть запись полной энергии как функции от  $p, q$ , т. е. как функции Гамильтона  $H(p, q)$  задачи. Численно она равна постоянной энергии  $E$ , т. е.

$$c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2} = E + \frac{Ze^2}{r}.$$

Освободимся в этом равенстве от знака корня. Тогда получим:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2 = \frac{1}{c^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2. \quad (13)$$

Формула (6) § 1 гл. V идентична этой формуле. Подставим здесь вместо кулоновского потенциала просто скалярный потенциал  $\varphi$  электромагнитного поля. Тогда формула (13) примет вид (в случае положительного электрона с зарядом  $+e$ ; для отрицательного электрона  $+e$  надо заменить на  $-e$ ):

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2 = \frac{1}{c^2} (E - e\varphi)^2. \quad (13a)$$

Наша цель заключается в том, чтобы так обобщить формулу (13а), чтобы она охватывала случай произвольного внешнего электромагнитного поля с потенциалами  $A, \varphi$ . Проще всего это достигается при помощи преобразований Лоренца. Именно, в любой другой лоренцовской системе координат формула (13а) принимает вид

$$\left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left( p_y - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left( p_z - \frac{e}{c} A_z \right)^2 - \frac{(E - e\varphi)^2}{c^2} = -m_0^2 c^2. \quad (14)$$

При этом теперь  $A, \varphi$  означают потенциалы электромагнитного поля, как они кажутся наблюдателю из новой системы координат, движущейся относительно прежней системы координат. Очевидно, при помощи произвольного выбора системы координат можно описать по формуле (14) любое электромагнитное поле. Следовательно, формула (14) есть искомая формула для энергии в произвольном внешнем поле.

Мы можем попутно ещё раз вернуться к вопросу о движении перигелия Меркурия (см. стр. 227). Используем выражение (14) § 1 гл. V для  $\Delta\varphi$ .

(теперь, конечно,  $\varphi$  означает азимут в плоскости орбиты) и возьмём величину  $\gamma$  из формул (13а) и (13б) § 1 гл. V. Тогда с достаточным приближением имеем:

$$\frac{1}{\gamma} = 1 + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4}{p^2 c^2}, \quad \Delta\varphi = 2\pi \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = \frac{\pi Z^2 e^4}{p^2 c^2}, \quad p = \frac{n_\varphi \hbar}{2\pi}.$$

Учитывая, что вместо закона Кулона действителен закон Ньютона, заменим  $Ze^2$  на  $mM$  ( $m$  — масса планеты,  $M$  — масса Солнца). Далее, выразим постоянную импульса планеты  $p$  через геометрическую постоянную — площадь:

$$p = 2mf, \quad f = \frac{\pi ab}{\tau} = \frac{\pi a^2 \sqrt{1 - \epsilon^2}}{\tau};$$

здесь  $\tau$  — время оборота планеты;  $\pi ab$  — площадь, описываемая за время  $\tau$ ;  $\epsilon$  — численный эксцентриситет. Тогда

$$\Delta\varphi = \frac{\pi m^2 M^2}{p^2 c^2} = \frac{M^2 \tau^2}{4\pi a^4 (1 - \epsilon^2) c^2}. \quad (15)$$

Наконец, выразим массу Солнца по формуле (18) § 7 гл. II (третий закон Кеплера); тогда получим:

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi^3 a^2}{\tau^2 (1 - \epsilon^2) c^2}. \quad (16)$$

Если здесь для  $a$ ,  $\tau$  и  $\epsilon$  подставить данные для Меркурия, то получится указанное на стр. 227 значение  $\Delta\varphi = 7''$  в столетие. Общая теория относительности приводит к почти такой же формуле, как формула (16), только вместо численного множителя 4 имеется множитель 24. Вычисленное по релятивистской формуле значение оказывается в полном согласии с данными наблюдений Ньюкомба, а именно получается значение  $\Delta\varphi = 43''$ , в 6 раз большее указанного выше (это значение упоминалось на стр. 227).

## 7. ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ БОРА

В гл. VI, § 1 на примере бальмеровской серии мы уже объяснили значение принципа соответствия. Мы обобщим здесь формулы на случай многократно периодических систем.

а) Рассмотрим орбиту многократно или условно периодической системы, имеющей  $f$  частот  $\nu_k$  [см. формулу (11) дополнения 5], или соответствующих периодов колебаний  $\tau_k = 1/\nu_k$ . Величина  $\tau_k$  есть период соответствующей угловой координаты  $\omega_k$ . Согласно формуле (6) дополнения 5 имеем:

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}; \quad (1)$$

энергия  $W$  условно периодической системы считается функцией от фазовых интегралов  $J_1, J_2, \dots, J_f$ .

Согласно классическим представлениям в системе, состоящей из движущихся зарядов, происходят излучения с теми же периодами, что и периоды движений зарядов; другими словами, *механические частоты  $\nu_k$  являются в то же время оптическими частотами*; наряду с частотами  $\nu_k$  появляются колебания с частотами, кратными  $\nu_k$  (обертоны), и линейные комбинации кратных частот (комбинационные, или составные, частоты):

$$\nu = s_k \nu_k \text{ и } \nu = \sum s_k \nu_k; \quad (2)$$

под  $s$  понимается любое целое число, «порядковое число» соответствующего колебательного процесса. Таким образом, в силу формулы (1), для обертонов и составных частот получаем:

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{\partial W}{\partial J_k} s_k, \quad (2a)$$

$$\nu_{\text{кв}} = \sum \frac{\partial W}{\partial J_k} s_k. \quad (26)$$

Иное получается согласно квантовомеханическим представлениям. В стационарных состояниях система не излучает. Излучение происходит лишь при переходе с одной орбиты на другую. Формула Бора имеет вид

$$\nu = \frac{\Delta W}{h}, \quad (3)$$

где  $\Delta W$  — разность энергий для начальной и конечной орбит. Предположим сначала, что при переходе изменяется только квантовое число  $n_k$  на  $\Delta n_k$ . Так как  $J_k = n_k h$  и, следовательно,  $\Delta J_k = \Delta n_k h$ , то вместо формулы (3) можно написать:

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{\Delta W}{\Delta J_k} \Delta n_k. \quad (4a)$$

При  $\Delta n_k = 1$  получается аналог формулы (1), при  $\Delta n_k = s_k$  — аналог формулы (2a). *Квантовый скачок на единицу можно сопоставить основному колебанию, а более высокие квантовые скачки — обертонам классического излучения.* Однако и составным колебаниям (26) можно найти квантовомеханические аналоги. Для этого нужно только принять во внимание квантовые переходы, при которых скачком изменяются сразу несколько квантовых чисел. Разложим полное изменение энергии  $\Delta W$  на каскад частных изменений  $\Delta W_1, \Delta W_2, \dots, \Delta W_r$ , соответствующих квантовым скачкам  $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_r$ . При частном изменении энергии  $\Delta W_1$  изменяется только  $n_1$  на  $\Delta n_1$ , а все остальные квантовые числа  $n_2, \dots, n_r$  сохраняют начальные значения. При изменении  $\Delta W_2$  число  $n_1$  имеет своё конечное значение, числа  $n_2, \dots, n_r$  — свои начальные значения, а изменяется только число  $n_2$  на  $\Delta n_2$  и т. д. Таким образом, вместо формулы (3) можно написать:

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{\Delta W_1}{h} + \frac{\Delta W_2}{h} + \dots + \frac{\Delta W_r}{h}$$

или по образцу формулы (4a)

$$\nu_{\text{кв}} = \sum \frac{\Delta W}{\Delta J_k} \Delta n_k. \quad (46)$$

Следовательно, величины  $\Delta W_k / \Delta J_k$ , действительно, являются частными производными, каждая из которых в отдельности определяется изменением одного фазового интеграла  $J_k$  при постоянстве остальных фазовых интегралов, среди которых одна часть имеет свои начальные значения, а другая часть — конечные значения. Итак, формула (46) при  $\Delta n_k = s$  есть точный аналог формулы (26).

*Общий случай квантового скачка соответствует наиболее общему составному колебанию классического излучения.* При этом характерна замена отношений конечных разностей на частные производные; это уже отмечалось на стр. 260. Формулы (2a), (26) и (4a), (46) являются, соответственно, обобщениями формул (5) и (4) § 1 гл. VI.

б) Существуют, однако, условия, при которых оба представления (классическое и квантовое) и системы формул не только находятся в соответствии друг с другом, но и совпадают. Эти условия имеют вид

$$\Delta n_k \ll n_k, \quad (5)$$

т. е. скачок в значении каждого квантового числа должен быть мал по сравнению с самим квантовым числом. Тогда асимптотически имеет место равенство

$$\frac{\Delta W}{\Delta J_k} \approx \frac{\partial W}{\partial J_k}, \quad (6)$$

т. е. разница между отношением конечных разностей и частной производной мала по сравнению с абсолютными значениями этих величин, так что вычисленная по квантовой теории [формулы (4а) и (4б)] частота асимптотически переходит в частоту, вычисленную по классическим формулам (2а) и (2б).

Для большей наглядности прибегнем к примеру ротатора. Здесь имеет место

$$W = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\Theta} = \frac{J^2}{8\pi^2\Theta},$$

где  $p$  — импульс и  $\Theta$  — момент инерции;  $J = 2\pi p$  — фазовый интеграл для ротатора, его полагают равным  $m\hbar$ . При скачке  $m$  на  $\Delta m$  и соответственно скачке  $J$  на  $\Delta J$  имеем:

$$\Delta(J^2) = 2J\Delta J + (\Delta J)^2,$$

так что

$$\frac{\Delta W}{\Delta J} = \frac{J}{4\pi^2\Theta} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta J}{J}\right) = \frac{J}{4\pi^2\Theta} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m}\right).$$

Однако это отношение конечных разностей произвольно мало (в процентном отношении) отличается от частной производной

$$\frac{\partial W}{\partial J} = \frac{J}{4\pi^2\Theta}$$

тогда и только тогда, когда выполняется условие (5).

Другим примером является рассмотренная в гл. VI, § 1 серия Бальмера. На этом примере можно наглядно убедиться, как, сообразуясь с классическими представлениями, можно делать заключения о интенсивностях и поляризации квантового спектра. Здесь мы это изложим при выводе общих условий.

в) Предварительно покажем, как по классической теории находится излучение одного отдельного частного колебания, что приводит ко времени обращения по атомной орбите. Можно исходить из формулы (1) § 5 гл. I, в которую входит произведение заряда на ускорение рассмотренного там электрона. Если это произведение просуммировать по всем электронам атома (включая и возможное движение ядра), то получим вектор

$$\mathbf{Q} = \sum \pm e\dot{\mathbf{v}}$$

с прямоугольными компонентами  $Q_x, Q_y, Q_z$ . Этот вектор является определяющим для излучения. Вместо этого вектора удобнее рассматривать вектор  $P$ :

$$P = \sum \pm e\mathbf{r}, \quad (7)$$

вектор переменного электрического момента атома, из которого вектор  $\mathbf{Q}$  получается двукратным дифференцированием по  $t$ . Компоненты вектора  $P$  равны

$$P_x = \sum \pm ex, \quad P_y = \sum \pm ey, \quad P_z = \sum \pm ez. \quad (7a)$$



Теперь можно весь колебательный процесс в целом, происходящий в атомной системе (а следовательно, и вектор  $P$ , который воспроизводит этот процесс), разложить на отдельные частные колебания, так как последние, согласно принципу соответствия, имеют самостоятельный физический смысл, а именно эти колебания обуславливают появление отдельных спектральных линий.

Следовательно, прообразом спектрального разложения света является аналитическое разложение вектора  $P$  (или  $\Omega$ ) на его периодические компоненты. Одно такое разложение мы уже произвели раньше; оно было непосредственно выведено из угловых координат. Формулой (10) дополнения 5 было установлено Фурье-представление для каждой разделяющейся переменной  $q_i$ . Отсюда можно перейти к соответствующему представлению для любой прямоугольной координаты распределённых по атомной системе зарядов, так как каждая координата есть определённая функция от  $q_1, \dots, q_r$ . Подставим такое выражение в формулу (7а); тогда придём к следующей общей форме записи:

$$P_x = (\sum) D_{s_1, s_2, \dots, s_r} e^{2\pi i (s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots + s_r \nu_r) t}. \quad (8)$$

Суммирование здесь  $f$ -кратное и распространено от  $-\infty$  до  $+\infty$ . *Отдельные спектральные линии, задаваемые квантовыми скачками  $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_r$ , соответствуют тем отдельным членам этого ряда, для которых  $s_k = \Delta n_k$ .* Коэффициенты  $D$  в общем случае комплексны [см. формулу (11) дополнения 5]. Именно, эти коэффициенты и являются объектом нашего исследования. Перейдём путём двукратного дифференцирования от вектора  $P$  к вектору  $\Omega$ . При таком переходе коэффициент  $D$  в рассматриваемом члене умножится на вещественный множитель

$$-4\pi^2 (s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots + s_r \nu_r)^2.$$

Таким образом, комплексный коэффициент  $D$ , умноженный на этот множитель, даёт меру для классически вычисляемых амплитуды и фазы соответствующего частного колебания; согласно принципу соответствия это произведение даёт также меру для истинных квантовомеханических *амплитуды и фазы у соответствующей спектральной линии*. Если амплитуду и фазу определять по отдельности для направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , то сразу же получим сведения о *поляризации излучения*.

г) В качестве простейшего примера рассмотрим фигуры Лиссажу. Благодаря особой простоте квазупругой связи бесконечные разложения Фурье каждой компоненты вектора  $P$  здесь сводятся к отдельным частотам (см. стр. 536 и 95—97):

$$P_x = D_1 e^{2\pi i \nu_1 t}; \quad P_y = D_2 e^{2\pi i \nu_2 t}; \quad P_z = D_3 e^{2\pi i \nu_3 t}, \quad (9)$$

причём во всех трёх случаях можно приписать ещё комплексно сопряжённый член. Таким образом, из сравнения с общим представлением (8) следует, что у  $P_x$  из всех значений  $s_1$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  встречаются только  $|s_1| = 1$ , в то время как  $s_2 = s_3 = 0$ ; аналогичное имеет место у  $P_y$  и  $P_z$ . Отсюда можно заключить, что, согласно принципу соответствия, квантовые скачки  $\Delta n_1, \Delta n_2, \Delta n_3$  не могут комбинировать между собой; когда происходит скачок в значении  $n_1$ , значения  $n_2$  и  $n_3$  остаются неизменными и аналогично для изменений  $n_2$  и  $n_3$ ; кроме того, значение  $n_1$  (и точно так же  $n_2$  и  $n_3$ ) изменятся скачком только на единицу. Испускаемый при скачке  $n_1$  свет линейно поляризован в направлении  $x$ ; при скачке  $n_2$  свет поляризован в направлении  $y$ , при скачке  $n_3$  — в направлении  $z$  (отсутствие вырождения, т. е. предполагается неодинаковость различия частот  $\nu_1, \nu_2$  и  $\nu_3$ ). В связи

с этим весь спектр анизотропного пространственного осциллятора с квазиупругими связями состоит лишь из трёх одиночных линий с линейными поляризациями в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$ . В этом случае имеется ещё дополнительная особенность: определённые по квантовой теории значения  $\nu$  совпадают с классическими значениями  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  (в силу квантования энергии осциллятора  $W = \sum n_i h \nu_i$ ). Следовательно, в рассматриваемом случае принцип соответствия сводится к совпадению не только больших частот, но и малых. Таким образом, здесь не имеется произвола в применении принципа соответствия (см. стр. 261), так как для всех трёх координат имеем одинаковые по форме выражения для начальной и конечной орбит.

Под понятие фигур Лиссажу, конечно, подходит траектория, описываемая планковским линейным гармоническим осциллятором. Если в природе действительно существует такая простая колебательная система, то её спектр должен был бы состоять из одной-единственной линии с частотой, равной частоте классического излучения, и должны были бы проявляться только квантовые скачки на  $\pm 1$ . Для линейного ангармонического осциллятора (например, при наличии дополнительного квадратичного члена в выражении возвращающей силы) появляются также обертоны. В таком случае формула имеет следующий вид ( $\nu_1$  — основная частота осциллятора; направление колебаний принято за ось  $x$ ):

$$P_\omega = \sum_{-\infty}^{+\infty} D_s e^{2\pi i s \nu_1 t}. \quad (9a)$$

Таким образом, согласно принципу соответствия у ангармонического осциллятора имеются любые скачки  $\Delta n = \pm s$ . Это учтено при исследовании полосатых спектров в гл. IX, §§ 2 и 4.

д) Рассмотрим теперь случай, когда одна из разделяющихся переменных является циклической. Обозначим эту переменную через  $\varphi$ , а остальные — через  $q_2, q_3, \dots, q_f$ . Из определения циклической переменной (независимость выражения энергии от  $\varphi$ , постоянство соответствующего импульса  $p = \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{J_\varphi}{2\pi}$ ) следует выражение для  $S$ :

$$S = \frac{1}{2\pi} J_\varphi \varphi + s(q_2, \dots, q_f, J), \quad (10)$$

где  $s$  не зависит от  $\varphi$ , а зависит только от  $q_2, \dots, q_f$  и фазовых интегралов  $J$  (в общем случае, включая и  $J_\varphi$ ). Согласно определению угловой координаты, данному в дополнении 5 [формула (3)], дифференцированием равенства (10) по  $J_k$  при  $k=2, 3, \dots, f$  получаем:

$$\omega_k = f_k(q_2, \dots, q_f, J),$$

где  $f_k = \frac{\partial s}{\partial J_k}$ . Отсюда путём обращения получаем (при  $k > 1$ ):

$$q_k = F_k(\omega_2, \dots, \omega_f, J). \quad (11)$$

Наоборот, при  $k=1$  дифференцированием выражения (10) по  $J_\varphi$  получаем:

$$\omega_\varphi = \frac{\varphi}{2\pi} + \psi(q_2, \dots, q_f, J),$$

где  $\psi = \frac{\partial s}{\partial J_\varphi}$ . С учётом формулы (11) можно также написать:

$$\varphi = 2\pi \omega_\varphi + \Psi(\omega_2, \dots, \omega_f, J). \quad (11a)$$

Циклическая координата всегда появляется в случае *свободного* атома. Здесь в качестве координат материальных точек системы можно ввести координаты по отношению к инвариантной плоскости, проходящей через центр тяжести

системы,  $r_\alpha$ ,  $z_\alpha$ ,  $\varphi_\alpha$  ( $z_\alpha$  — расстояние от  $\alpha$ -й материальной точки до инвариантной плоскости,  $\varphi_\alpha$  — азимутальный угол в этой плоскости и т. д.). Затем можно одно из  $\varphi_\alpha$  (скажем,  $\varphi_1 = \varphi$ ) считать циклической координатой и ввести относительные азимуты  $\varphi_\alpha - \varphi$ . Будем рассматривать для каждой материальной точки сочетание  $x_\alpha + iy_\alpha$ ; тогда получим:

$$x_\alpha + iy_\alpha = e^{i\varphi} r_\alpha e^{i(\varphi_\alpha - \varphi)} = e^{i\varphi f(q_1, \dots, q_f)}.$$

Следовательно,

$$P_x + iP_y = \sum \pm e(x_\alpha + iy_\alpha) = e^{i\varphi} f_1(q_1, \dots, q_f),$$

$$P_z = \sum \pm ez = f_2(q_1, \dots, q_f).$$

Учтём ещё формулы (11) и (11a); положим  $\omega_\varphi = \nu t + \delta$ ,  $\omega_k = \nu_k t + \delta_k$  и разложим  $f_1$  и  $f_2$  в ряды Фурье. Тогда получим:

$$P_x + iP_y = e^{2\pi i \nu t} \left( \sum \right)^{-1} D_{s_1, \dots, s_f} e^{2\pi i (s_1 \nu_1 + \dots + s_f \nu_f) t}, \quad (12)$$

$$P_z = \left( \sum \right)^{-1} E_{s_1, \dots, s_f} e^{2\pi i (s_1 \nu_1 + \dots + s_f \nu_f) t}. \quad (13)$$

Здесь следует прежде всего заметить, что у циклического азимута соответствующая переменная суммирования (обозначим её через  $s_1$ ) в формуле (12) имеет значение  $s_1 = +1$  [а также  $s_1 = -1$ , если перейти к вещественному выражению формулы (12), для чего надо прибавить комплексно сопряжённый член], а в формуле (13), наоборот,  $s_1 = 0$ . Отсюда, согласно принципу соответствия, следует: если обозначим квантовое число, соответствующее циклической координате, через  $j$ , то значения  $j$  при квантовых скачках могут изменяться только на  $\pm 1$  и 0. Квантовые скачки  $\pm 1$  соответствуют циркулярно поляризованным колебаниям параллельно инвариантной плоскости; квантовый скачок 0 соответствует линейно поляризованному колебанию перпендикулярно к инвариантной плоскости.

Здесь не было речи о собственном вращении электронов. Если это учитывать, то под  $J$  следует понимать (как в гл. VIII) квантовое число; соответствующее векторной сумме орбитальных моментов  $l$  и спинов  $s$ , т. е.  $J$  следует рассматривать как полный момент количества движения атома. Для такого  $J$  (так называемого *внутреннего квантового числа*) также законны выведенные выше правила для интенсивности и поляризации, поскольку эти правила обосновываются только существованием циклического угла. Действительно, в случае, например, связи Рэсселла — Саундерса с точки зрения векторной модели имеется равномерная прецессия полного орбитального момента  $L$  вокруг оси  $J$  (см. гл. VI, § 5 и гл. VIII, § 5). Пусть одна система координат  $\xi, \eta, \zeta$  ориентирована так, что ось  $\zeta$  совпадает с вектором  $L$ , а во второй системе координат ось  $z$  совпадает с направлением вектора  $J$ . Если на мгновение отвлечься от прецессии, то ось  $\eta$  можно связать с осью  $y$ . Пусть угол между  $z$  и  $\zeta$  равен  $\theta$ . Тогда

$$\left. \begin{aligned} x &= \xi \cos \theta - \zeta \sin \theta, \\ y &= \eta, \\ z &= \xi \sin \theta + \zeta \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

Равномерная прецессия (с циклической частотой  $\omega_y$ ) изменяет эти формулы так, что вместо  $(x + iy)$  появляется  $(x + iy) e^{i\omega_y t}$ , а  $z$  остаётся неизменной. Таким образом, можно видеть, что в выражение для  $y + iy$  частота  $\omega_y$  входит со множителями  $\pm 1$ ; в выражение же для  $z$  эта частота не входит совсем, что, как и раньше, указывает на скачки  $\Delta J = \pm 1, 0$ .

Подобным путём можно получить *правила отбора* для  $l$  (см. гл. VI, § 1), если всё изложенное относить не ко всему атому, а к внешнему электрону (валентному электрону). В предположении, что действие атомного остова на валентный электрон можно описать как центральное поле, орбита будет плоской, а азимут обхода в этой плоскости будет циклической переменной. Для азимутального квантового числа, соответствующего моменту количества движения этого циклического обхода, из формулы (12), аналогично формуле (9) § 1 гл. VI, получаются правила отбора  $\Delta l = \pm 1$ ; переход  $\Delta l = 0$  для плоской орбиты исключён. В случае пространственной (не плоской) орбиты разрешён переход  $\Delta l = 0$ <sup>1)</sup>. Не плоская орбита означает присутствие внешнего поля. Здесь мы не будем вдаваться в подробности относительно обоснования гейзенберговских правил отбора для «двойного скачка» (см. стр. 387).

*Правила отбора* для  $L$  и  $S$  получаются следующим образом. Предположим опять, что (приближённо) имеем дело с нормальной связью. Тогда  $J$  получается векторным сложением  $L$  и  $S$ . Если взаимодействие ( $LS$ ) очень мало, что имеет место в предельном случае чисто нормальной связи, то соответствующие  $S$  спиновые частоты будут существенным образом входить в величину электрического момента, т. е. в таком случае имеет место равенство  $\Delta S = 0$ . При чисто *рессеял-саундеровской* связи отсутствуют линии, обусловленные интеркомбинациями. Для результирующего  $L$  всех орбит теперь законно такое рассмотрение, как и осуществлённое в формулах (12) и (13), потому что  $L$  просто равно фигурирующему там  $J$ . Имеем  $\Delta L = 0, \pm 1$ ; случаю  $\Delta L = 0$  соответствуют линейно поляризованные вдоль вектора  $L$  колебания; случаю  $\Delta L = \pm 1$  — колебания, поляризованные по кругу.

Для вычисления *интенсивностей*<sup>2)</sup> этих переходов выпишем в явном виде соответствующие электрические моменты  $P_x, P_y, P_z$  (при этом снова будем предполагать о наличии нормальной связи). Соответственно формулам (13а) получим:

$$\left. \begin{aligned} P_x + iP_y &= (P_\xi \cos \vartheta + iP_\eta - P_\zeta \sin \vartheta) e^{i\omega J t}; \\ P_z &= P_\xi \sin \vartheta + P_\zeta \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Моменты  $P_\xi, P_\eta, P_\zeta$ , подобно тому как в формулах (12) и (13), можно представить в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} P_\xi + iP_\eta &= e^{i\omega L t} \sum a_x e^{i \Sigma s_x \omega_x t} = e^{i\omega L t} (\Sigma + iH), \\ P_\zeta &= \sum b_x e^{i \Sigma s_x \omega_x t} = Z, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

где  $\Sigma, H, Z$  являются легко понятными сокращениями записи. Подставляя значения  $P_\xi, P_\eta, P_\zeta$ , определяемые по формулам (15) в формулы (14), получим:

$$\left. \begin{aligned} P_x + iP_y &= (\Sigma + iH) \frac{(\cos \vartheta + 1)}{2} e^{i\omega L t} + \\ &+ (\Sigma - iH) \frac{(\cos \vartheta - 1)}{2} e^{-i\omega L t} - Z \sin \vartheta e^{i\omega J t}; \\ P_z &= (\Sigma + iH) \frac{\sin \vartheta}{2} e^{i\omega L t} + (\Sigma - iH) \frac{\sin \vartheta}{2} e^{-i\omega L t} + Z \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

<sup>1)</sup> Здесь  $l$  отнесено к орбитальному моменту, как то требуют спинная модель электрона и волновая механика. Это  $l$  играет точно ту же роль, что и  $n_\varphi$  в гл. II, только  $l$  на единицу меньше  $n_\varphi$  [см. формулу (21) § 7 гл. II]. В новом представлении орбиты с  $n_\varphi = 1$  имеют  $l = 0$  и различные орбитальные моменты.

<sup>2)</sup> См. Sommerfeld, Heisenberg, Zs. f. Phys. 11, 131 (1922).

Нас интересуют скачки в значениях  $L$  и  $J$ . Скачок в значениях других квантовых чисел фиксирован раз и навсегда, он представляется определённым положением чисел  $s_x$  в рядах (15). Из них составляются соответствующие частоты Фурье  $\sum s_x \omega_x$ , которые для сокращённости будем обозначать через  $\omega$ .

Рассмотрим прежде всего случай  $\Delta L = 0$ . Тогда в формулах (16) надо учитывать только те члены, которые не содержат  $\omega_L$ . Следовательно,

$$P_x + iP_y = \dots - Z \sin \vartheta e^{i\omega J t}, \quad P_z = \dots Z \cos \vartheta. \quad (16a)$$

Нужно различать три случая:

$$1) \Delta J = 0; \quad 2) \Delta J = +1; \quad 3) \Delta J = -1.$$

Случаю 1), согласно формуле (16a), соответствует член в разложении Фурье  $Z \cos \vartheta$ , т. е., согласно формуле (15), член  $b \cos \vartheta (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ . Действительно, в выражении для  $P_z$  частота  $\omega + 0 \cdot \omega_L + 0 \cdot \omega_J$ , согласно второй формуле (15), встречается дважды: с положительным и с отрицательными знаками. Кроме того, благодаря вещественности величины  $Z$  имеет место  $b = b^*$  (звёздочка означает комплексно сопряжённую величину).

Случаю 2) соответствует, согласно первой формуле (16a), член разложения Фурье  $-Z \sin \vartheta$ , т. е., согласно формуле (15), член  $-b \sin \vartheta e^{i(\omega + \omega_J)t}$  (частота  $\omega + \omega_J$  в выражении для  $P_x + iP_y$  встречается только один раз).

Случаю 3), согласно формулам (16) и (15), соответствует член  $-b \sin \vartheta e^{i(\omega - \omega_J)t}$ .

Из этих коэффициентов Фурье теперь нужно определить интенсивность, наблюдаемую по любому направлению. Для этого введём новую тройку осей  $u, v, w$  и ориентируем ось  $w$  по направлению наблюдения. Тогда для наблюдаемой интенсивности существенны лишь колебания в направлениях  $u$  и  $v$  (см. стр. 29). Разложим колебания по направлениям  $x$  и  $y$  на их компоненты по направлениям  $u$  и  $v$ . Соответствующие компоненты электрического вектора обозначим через  $P_{xu}, P_{xv}, P_{yu}, P_{yv}$ . Тогда интенсивность даётся выражением  $(P_{xu} + P_{yu})^2 + (P_{xv} + P_{yv})^2$ . Далее, эту интенсивность надо усреднить по всем положениям тройки осей  $x, y, z$  относительно осей  $u, v, w$ . Вводя угол Эйлера, окончательно получаем (черта сверху означает усреднение):

$$\overline{(P_{xu} + P_{yu})^2 + (P_{xv} + P_{yv})^2} = \frac{2}{3} (P_x^2 + P_y^2) = \frac{2}{3} |P_x \pm iP_y|^2. \quad (17a)$$

Аналогично, колебание по оси  $z$  делает следующий вклад в величину интенсивности:

$$\overline{P_{zu}^2 + P_{zv}^2} = \frac{2}{3} P_z^2. \quad (17b)$$

Таким образом, в случае 1), согласно формуле (17b), получается интенсивность

$$I = \frac{2}{3} b^2 \cos^2 \vartheta \cdot 4 \cos^2 \omega t.$$

Само собой разумеется, это выражение надо ещё усреднить по времени. Итак, окончательно получается:

$$\Delta L = 0 \begin{cases} 1) \Delta J = 0, & I = \frac{4}{3} b^2 \cos^2 \vartheta; \\ \text{аналогично для остальных случаев по формуле (17a):} \\ 2) \Delta J = +1, & I = \frac{2}{3} b^2 \sin^2 \vartheta; \\ 3) \Delta J = -1, & I = \frac{2}{3} b^2 \sin^2 \vartheta. \end{cases} \quad (18)$$

В гл. VIII, § 9 применялись такие же формулы для схемы II. В случаях же  $\Delta L = +1$  и  $\Delta L = -1$ , которые соответствуют схеме I (см. стр. 460), имеем:

$$\Delta L = +1 \left\{ \begin{array}{l} 1) \Delta J = 0, \text{ коэффициент Фурье из } P_x: \frac{\sin \theta}{2} (ae^{i(\omega_L + \omega)t} + a^* e^{-i(\omega_L + \omega)t}), \\ 2) \Delta J = +1 \quad \gg \quad \gg \quad \gg P_x + iP_y: \frac{\cos \theta + 1}{2} ae^{i(\omega_L + \omega_J + \omega)t}, \\ 3) \Delta J = -1 \quad \gg \quad \gg \quad \gg P_x - iP_y: \frac{\cos \theta - 1}{2} ae^{i(\omega_L - \omega_J + \omega)t}. \end{array} \right.$$

Согласно формулам (17а) и (17б), далее, получаем (для  $P_x$  снова необходимо провести усреднение по времени):

$$\Delta L = +1 \left\{ \begin{array}{l} 1) \Delta J = 0, \quad I = \frac{4}{3} |a|^2 \frac{\sin^2 \theta}{4}, \\ 2) \Delta J = +1, \quad I = \frac{2}{3} |a|^2 \frac{(\cos \theta + 1)^2}{4}, \\ 3) \Delta J = -1, \quad I = \frac{2}{3} |a|^2 \frac{(\cos \theta - 1)^2}{4}. \end{array} \right. \quad (19)$$

$$\Delta L = -1 \left\{ \begin{array}{l} 1) \Delta J = 0, \quad I = \frac{4}{3} |a|^2 \frac{\sin^2 \theta}{4}, \\ 2) \Delta J = +1, \quad I = \frac{2}{3} |a|^2 \frac{(\cos \theta - 1)^2}{4}, \\ 3) \Delta J = -1, \quad I = \frac{2}{3} |a|^2 \frac{(\cos \theta + 1)^2}{4}. \end{array} \right. \quad (20)$$

е) *Правила отбора для магнитного квантового числа  $M$*  (вместо  $m$  мы пишем на основании общей систематики  $M$ ) теперь также можно обосновать гораздо строже, чем это было сделано на стр. 265. Кроме осей  $x, y, z$ , связанных с атомом, используем жёстко закреплённые в пространстве оси  $\xi', \eta', \zeta'$ , причём по оси  $\zeta'$  направлено магнитное поле, а оси  $\xi'$  и  $\eta'$  перпендикулярны к полю. Пусть  $\Theta$  — угол между осями  $\zeta'$  и  $z$ , т. е. между направлением поля и направлением, нормальным инвариантной плоскости атома, которое одновременно является осью момента количества движения  $J\hbar/2\pi$ .

Без нарушения общности можно положить, что при  $t=0$  оси  $y$  и  $\eta'$  совпадали и эта общая ось («узловая линия») перпендикулярна как к оси  $\zeta'$ , так и к оси  $z$ . Для этого момента времени формулы преобразования от  $\xi', \eta', \zeta'$  к  $x, y, z$  имеют следующий вид:

$$\xi' = x \cos \Theta - z \sin \Theta, \quad \eta' = y, \quad \zeta' = x \sin \Theta + z \cos \Theta. \quad (21)$$

Пусть в момент  $t=0$  атом как целое начинает вращаться вокруг оси  $\zeta'$  со скоростью прецессии  $\omega$  (например, нормальный эффект Зеемана с лармовской прецессией). Это сводится к тому, что  $\xi' + i\eta'$  умножается на  $e^{i\omega t}$ , в то время как  $\zeta'$  за счёт прецессии не изменяется. Таким образом, вместо (21) при любом  $t$  имеем:

$$\xi' + i\eta' = e^{i\omega t} (x \cos \Theta + iy - z \sin \Theta), \quad \zeta' = x \sin \Theta + z \cos \Theta. \quad (22)$$

Согласно формуле (7а) точно такого же вида будут формулы преобразований электрического момента:

$$\left. \begin{aligned} P_{\xi'} + iP_{\eta'} &= e^{i\theta} (P_x \cos \theta + iP_y - P_z \sin \theta), \\ P_{\zeta'} &= P_x \sin \theta + P_z \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Согласно формуле (14) ряды Фурье для  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  можно представить в следующей форме:

$$P_x + iP_y = e^{i\omega J t} \sum_p A_p e^{i\omega_p t}, \quad P_z = \sum_p B_p e^{i\omega_p t}, \quad (24a)$$

или

$$\left. \begin{aligned} P_x &= \frac{1}{2} \left[ e^{i\omega J t} \sum_p A_p e^{i\omega_p t} + e^{-i\omega J t} \sum_p A_p^* e^{-i\omega_p t} \right], \\ iP_y &= \frac{1}{2} \left[ e^{i\omega J t} \sum_p A_p e^{i\omega_p t} - e^{-i\omega J t} \sum_p A_p^* e^{-i\omega_p t} \right], \\ P_z &= \sum_p B_p e^{i\omega_p t}. \end{aligned} \right\} \quad (24b)$$

Частота  $\omega$  сопоставляется квантовому числу  $M$ . Поэтому из формул (23) можно сделать следующие выводы. Для квантового скачка  $\Delta M$  возможны только значения  $\pm 1$  и 0. Квантовым скачком  $\Delta M = \pm 1$  соответствуют циркулярно поляризованные колебания перпендикулярно к направлению магнитного поля ( $\sigma$ -компоненты); квантовому скачку  $\Delta M = 0$  соответствуют линейно поляризованные колебания параллельно направлению магнитного поля ( $\pi$ -компоненты). Это есть правила отбора, сформулированные нами на стр. 265 и 419.

Для эффекта Зеемана так же легко получить формулы для интенсивностей, соответствующие формулам (18), (19) и (20). Сразу же можно заметить, что формулы (14) и (15) совершенно аналогичны формулам (23) и (24а). Для последующего важно отметить, что в этих формулах имеется попарное соответствие между  $x$  и  $\xi'$ ,  $\xi$  и  $x$  и т. д.,  $\omega_J$  и  $\omega$  (причем мы могли бы вместо  $\omega$  также писать  $\omega_M$ ),  $\omega_L$  и  $\omega_J$ ,  $a$  и  $A$ ,  $b$  и  $B$ ,  $\vartheta$  и  $\theta$ . На месте  $\omega$  стоит одна из частот  $\omega_p$ , которую для сокращенности обозначим через  $\Omega$ . Вследствие этого можно сразу воспользоваться выражениями для коэффициентов Фурье из п. д), если произвести указанную замену, а на место  $L$  и  $J$  подставить квантовые числа  $J$  и  $M$ . Пусть направление наблюдения перпендикулярно к полю. Тогда наша координатная система  $u, v, w$  расположена так, что ось  $w$  перпендикулярна к оси  $\zeta'$ . Интенсивности  $(P_{\xi'u} + P_{\eta'u})^2 + (P_{\xi'v} + P_{\eta'v})^2$  и  $P_{\zeta'u}^2 + P_{\zeta'v}^2$  снова надо усреднить по всем положениям тройки осей  $\xi', \eta', \zeta'$  относительно тройки осей  $u, v, w$ , причем теперь ось  $\zeta'$  есть закреплённое в пространстве направление поля, т. е. остаётся неизменной, и постоянно перпендикулярна к оси  $w$ . В результате усреднения получаем:

$$\overline{(P_{\xi'u} + P_{\eta'u})^2 + (P_{\xi'v} + P_{\eta'v})^2} = \frac{1}{2} |P_{\xi'} \pm iP_{\eta'}|^2,$$

$$\overline{(P_{\zeta'u}^2 + P_{\zeta'v}^2)} = P_{\zeta'}^2.$$

Таким образом, для (наблюдаемых) интенсивностей получается:

$$\Delta J = 0 \begin{cases} 1) \Delta M = 0, & I = 2B^2 \cos^2 \Theta, \\ 2) \Delta M = +1, & I = \frac{1}{2} B^2 \sin^2 \Theta, \\ 3) \Delta M = -1, & I = \frac{1}{2} B^2 \sin^2 \Theta; \end{cases} \quad (25)$$

$$\Delta J = +1 \begin{cases} 1) \Delta M = 0, & I = 2|A|^2 \frac{\sin^2 \Theta}{4}, \\ 2) \Delta M = +1, & I = \frac{1}{2}|A|^2 \frac{(\cos \Theta + 1)^2}{4}, \\ 3) \Delta M = -1, & I = \frac{1}{2}|A|^2 \frac{(\cos \Theta - 1)^2}{4}; \end{cases} \quad (26)$$

$$\Delta J = -1 \begin{cases} 1) \Delta M = 0, & I = 2|A|^2 \frac{\sin^2 \Theta}{4}, \\ 2) \Delta M = +1, & I = \frac{1}{2}|A|^2 \frac{(\cos \Theta - 1)^2}{4}, \\ 3) \Delta M = -1, & I = \frac{1}{2}|A|^2 \frac{(\cos \Theta + 1)^2}{4}. \end{cases} \quad (27)$$

На стр. 420 был введён *дополнительный запрет*: для  $M$  запрещён переход  $0 \rightarrow 0$ , если  $\Delta J = 0$ . Этот запрет легко обосновать. Здесь имеем  $I \sim \cos^2 \Theta$ , а  $\cos \Theta \sim M$ , так как  $M$  есть проекция вектора  $J$  на направление поля, а  $\Theta$  — угол между этим направлением и вектором  $J$ . Следовательно, в нашем случае в начальном и конечном состояниях величина  $\cos \Theta$  равна нулю. Согласно первой строке формул (25) отсюда можно заключить, что  $I = 0$ . Тем самым найдено объяснение рассматриваемого дополнительного запрета <sup>1)</sup>.

Очевидно, правила отбора и правила для поляризации не зависят от того, будем ли мы в основу класть модель со спином или же без спина, так как в обеих моделях вектор  $J$  испытывает прецессию вокруг направления поля, а только на этом факте и покоятся наши выводы. Всё же при этом следует заметить, что квантовое число  $M$  в модели со спином должно сопоставляться квантовому числу  $J$  в той же модели. Другими словами, если спин электронов взаимно скомпенсирован ( $S = 0$ ,  $L = J$ ), то  $M$  означает «проекцию» вектора  $L$  на направление поля, а не проекцию  $n_\varphi$ , как можно было бы думать на основании орбитальных представлений. Наше изложение нормального эффекта Зеемана в гл. VI, § 4 было проведено всё ещё с точки зрения старых орбитальных представлений; однако уже в следующих параграфах при изложении аномального эффекта Зеемана мы придерживались современных представлений.

Правила отбора и правила для поляризации  $M$  уточняются в эффекте Пашена — Бака. На стр. 431 была дана следующая уточнённая форма правил:  $\Delta M_L = \pm 1, 0$ ,  $\Delta M_S = 0$ ; скачки  $\Delta M_L = \pm 1$  соответствуют циркулярной поляризации перпендикулярно к направлению магнитного поля  $H$ , скачок  $\Delta M_L = 0$  соответствует линейной поляризации параллельно направлению магнитного поля  $H$ . Этому можно дать строгое обоснование (как в гл. VI, § 5). Векторы  $L$  и  $S$  разобщены, так что  $S$  не оказывает влияния на прецессию вектора  $L$  вокруг направления магнитного поля  $H$ . Поэтому в разло-

<sup>1)</sup> Конечно, это же можно вывести из формулы (11) § 9 гл. VIII; там наблюдаемая интенсивность обозначена через  $A$ , а не через  $I$ , как здесь.



жение Фурье орбитального движения не входят частоты  $\omega_{M_S}$ , соответствующие прецессии вектора  $S$  вокруг направления магнитного поля  $H$ , а входят только частоты  $\omega_{M_L}$ . Как следствие этого имеет место равенство  $\Delta M_S = 0$ . Из кинематического характера прецессии  $\omega_{M_L}$  [которая точно соответствует прецессии  $\omega = \omega_M$ , фигурирующей в формулах (22) и (23)] следуют приведённые выше правила для  $M_L$  (вывод аналогичен данному раньше для  $M$ ).

В заключение заметим, что при помощи модели легко определить, когда бывают исключения из правил отбора. Так, при заметном взаимодействии ( $LS$ ), наряду со скачками  $\Delta L = 0, \pm 1$ , появятся и большие скачки. Правило  $\Delta L = 0, \pm 1$  основывается на предположении существования циклического угла поворота вокруг оси  $L$ , т. е. на предположении наличия равномерной прецессии вокруг оси  $L$  (см. аналогичные расчёты на стр. 437). Когда движение вокруг оси  $L$  подвергается возмущению, прецессия становится неравномерной и появляются высшие частоты  $\omega_L$ . Аналогично при возрастании взаимодействия ( $LS$ ), а тем самым и расщепления термов, наряду со скачком  $\Delta S = 0$ , появляются скачки  $\Delta S = \pm 1$ .

В спектрах бывают скачки вплоть до  $|\Delta L| = 3, |\Delta S| = 2$ . Однако, конечно, в таких случаях, которые обнаруживаются только при больших расщеплениях, соподчинение значений  $L$  и  $S$  становится физически сомнительным.

Значения  $l$  подчиняются общему правилу отбора:  $\sum_i \Delta l_i = \text{нечётное число}$

(см. стр. 387); согласно гейзенберговскому правилу «двойного скачка» [см. формулу (5) на стр. 387] в спектрах встречаются почти все случаи.

При отсутствии поля в правиле отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$  нет исключений, на что указывает как теория, так и эксперимент. Соответствующий частоте  $\omega_J$  угол поворота вокруг  $J$  будет циклическим, потому что в случае свободного атома всегда имеет место правило площадей для вращения вокруг  $J$ . По аналогичной причине правило отбора для  $M$  в магнитном поле может быть нарушено.

ж) Перейдём теперь к *полосатым спектрам*, причём в первую очередь будем касаться его колебательной составной части. Следует при этом заметить, что мы коснёмся на основании принципа соответствия излучения электрических зарядов и вопроса о том, как явно (в зависимости от времени) выражается момент  $P$  этих зарядов. Таким образом, применительно к полосатым спектрам мы имеем дело с *осциллятором с переменным электрическим моментом*. Такому осциллятору соответствует полярный диполь вроде молекулы  $H^+Cl^-$  или более сложное образование вроде молекулы  $H^+H^+O^{--}$ . Однако для описания неполярных молекул вроде  $O_2, N_2, H_2, Cl_2$  такой осциллятор не годится. Эти неполярные молекулы не обладают электрическим моментом при колебании друг относительно друга их одинаково заряженных составных частей. Поэтому классическое рассмотрение указывает на отсутствие излучения; следовательно, и при квантовомеханическом рассмотрении не должно получиться, чтобы эти молекулы могли излучать. В противоположность этому полярные молекулы, состоящие из разных атомов, обладают переменным электрическим моментом, потому что у этих моментов «центр тяжести» распределения масс в общем случае не совпадает с «центром тяжести» распределения зарядов.

Однако и у неполярных образований вроде молекул  $O_2, N_2$  и т. п. может возникнуть электрический момент, если одна из составных частей молекулы в результате возмущения электронных орбит будет электрически возбуждена. Тогда в создании спектра будут участвовать колебания (а также

вращения) молекулы, но обязательно в сочетании с электронными переходами, благодаря которым и появился электрический момент.

Дадим теперь математическую формулировку одновременного действия колебаний и вращения. Пусть ось  $z$  есть ось вращения; угловую скорость вращения обозначим через  $\omega$ . Пусть, далее, колебания (в общем случае ангармонические) происходят в плоскости  $x, y$ ; частоту колебаний обозначим через  $\nu_0$  [как в формуле (9a)]. Путём умножения выражения (9a) на  $e^{i\omega t}$  получим:

$$P_x + iP_y = e^{i\omega t} \sum_{-\infty}^{+\infty} D_s e^{2\pi i s \nu_0 t}; \quad P_z = 0. \quad (28)$$

Этим колебаниям сопоставим квантовое число  $\nu$ , а вращению — квантовое число  $j$ . Тогда из формулы (28) вытекает, что квантовые скачки  $\Delta\nu = \pm s$  произвольны и всегда связаны с квантовыми скачками  $\Delta j = \pm 1$ . В этом заключаются правила отбора для вращательных и колебательных квантов полосатых спектров. Поскольку в выражении (28) не имеется члена, не содержащего множитель  $e^{i\omega t}$ , то скачок  $\Delta j = 0$  запрещён. При сделанных здесь допущениях нулевая ветвь не появляется. Эти допущения соответствуют инфракрасным спектрам, например инфракрасным спектрам HCl.

Наоборот, заключение о наличии нулевой ветви можно сделать из следующих условий.

1. Колебания происходят не перпендикулярно к оси вращения. В таком случае для  $P_z$  (ось  $z$  снова принята за ось вращения) получается значение, отличное от нуля, что указывает на возможность переходов с  $\Delta j = 0$ . Такой случай встречается у инфракрасных полос многоатомных молекул, например  $\text{CH}_4$ .

2. К колебаниям и вращению добавляется электронное движение. Это обуславливает отличие от нуля компоненты  $P_z$  даже в том случае, когда колебания перпендикулярны к оси вращения. Этому случаю соответствуют полосы в видимой области спектра. Этот случай встречается уже у  $\text{H}_2$  и  $\text{He}_2$ .

3. Вместо простого вращения имеет место более общее прецессионное движение (см. гл. IX, § 6). Выберем ось  $z$  в направлении полного момента количества движения этого прецессионного движения. Тогда проекции электрического момента  $P$  на ось  $z$  и на плоскость  $x, y$  будут соответственно равны  $|P| \cos \vartheta$  и  $|P| \sin \vartheta$  ( $\vartheta$  — угол между осью прецессии и «гантельной осью волчка», который считается симметричным или приближённо симметричным). Тогда вместо формулы (28) получим:

$$P_x + iP_y = e^{i\omega t} |P| \sin \vartheta, \quad P_z = |P| \cos \vartheta; \quad (29)$$

здесь  $\omega$  означает прецессионную скорость волчка. Вторая формула указывает на наличие нулевой ветви. Примером такого рода являются полосы формальдегида (см. стр. 511).

Изложенное можно считать достаточным, чтобы проиллюстрировать богатые возможности принципа соответствия.

## 8. СОХРАНЕНИЕ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ПРИ ИЗЛУЧЕНИИ<sup>1)</sup>

В механике имеются три элементарных закона сохранения: закон сохранения энергии, закон сохранения количества движения (закон сохранения центра тяжести) и закон сохранения момента количества движения (закон

<sup>1)</sup> Rubinowicz, Phys. Zs. 19, 441, 465 (1918); Бор также отметил эти положения в изданной в то же время первой части его «Квантовой теории спектральных линий».

площадей). Применим эти законы к системе атом плюс эфир (т. е. окружающее поле излучения). Сохранение энергии требует выполнения соотношения

$$h\nu = W_1 - W_2. \quad (1)$$

Слева стоит испущенная энергия, приобретаемая полем; справа — энергия, теряемая атомом.

Сохранение импульса (количества движения) автоматически будет выполняться, если только поле излучения описывать как центрально симметричные сферические волны, т. е. если описывать поле по классической теории. В таком случае излучение в любом направлении компенсируется прямо противоположным излучением, так что результирующий импульс излучения равен нулю. С другой стороны, для стационарных состояний атома (как начальных, так и конечных) имеет место закон сохранения центра тяжести. Например, для атома водорода это проявляется в одновременном движении ядра. В системе отсчёта, связанной с центром тяжести, полный импульс атома равен нулю, и он не испытывает каких-либо изменений. Сохранение импульса, следовательно, приводит к равенству  $0 = 0$ .

По-другому обстоит дело для *момента количества движения*. Этот момент мы обозначим через  $p$  как в случае учёта только движения электронов, так и в случае учёта одновременного движения ядра; в последнем случае под  $p$  будем понимать полный орбитальный момент электронов плюс ядра относительно центра тяжести. Величина этого  $p$  в единицах  $\hbar/2\pi$  равна целому числу ( $L$ ). Кроме того, мы будем учитывать спин электронов. Тогда полный момент количества движения будет равен  $J\hbar/2\pi$ , где  $J$  — или полуцелое или целое число (см. гл. VIII, § 2), в зависимости от того, чётно или нечётно число электронов.

Таким образом, *любое возрастание квантового числа  $J$  означает изменение полного момента количества движения на величину*

$$\frac{\Delta J \hbar}{2\pi}. \quad (2)$$

*Эта часть величины момента количества движения не пропадает, а переносится от атома в излучение, когда атом в процессе испускания оказывается связанным с окружающим полем.* К этому следует добавить, что величина  $\Delta J$  в формуле (2) является алгебраической разностью значений квантового числа  $J$  только в том случае, когда момент количества движения до и после перехода имеет одинаковое направление; в противном случае  $\Delta J$  определяется как геометрическая разность.

Что, однако, надо понимать под моментом количества движения излучения? Прежде всего определим импульс для любого отдельного направления излучения. Этот импульс, отнесённый к единице объёма, равен делённой на  $c$  плотности энергии излучения (см. стр. 46). Плотность энергии, вычисленная в так называемых рациональных единицах, равна

$$W = \frac{1}{2} |E|^2 + \frac{1}{2} |H|^2.$$

В поле излучения  $|E| = |H|$ ,  $E \perp H$ , кроме того,  $E$  и  $H$  перпендикулярны к направлению распространения излучения. Следовательно, вместо приведённого выражения для  $W$  можно также написать:

$$W = E^2 = H^2 = EH.$$

Импульс  $G$ , отнесённый к единице объёма, таким образом, равен

$$G = \frac{W}{c} = \frac{EH}{c}.$$

Вектор импульса ориентирован по направлению распространения энергии, т. е. по направлению излучения. Это можно учесть в выражении, если написать:

$$G = \frac{[EH]}{c} = \frac{S}{c^2}, \quad (3)$$

где  $S = c \cdot [EH]$  — вектор потока энергии.

Момент количества движения излучения, отнесённый к единице объёма излучения, снова определяется как векторное произведение импульса  $G$  на его плечо относительно центра сферической волны:

$$M = [rG], \quad (4)$$

где  $r$  — радиус-вектор от центра до рассматриваемого единичного объёма. От момента количества движения, отнесённого к единице объёма, можно перейти к моменту количества движения излучения сферической волны по всем направлениям. Для этого напишем:

$$N = \int dt \int d\omega M; \quad (5)$$

первый интеграл берётся по промежутку времени испускания, а второй интеграл распространён по сферической поверхности радиуса  $r$ .

Вообще говоря, на первый взгляд кажется, что момент количества движения  $M$  для отдельного направления, а следовательно, и общий момент количества движения должны быть равны нулю. Раз, как мы указывали, вектор  $G$  имеет направление излучения и поскольку этим направлением должно быть радиальное направление, то плечо вектора  $G$  относительно центра сферы должно быть равно нулю и, следовательно, момент  $M$  должен обратиться в нуль. Однако следует заметить, что определения направления импульса и излучения являются только асимптотическими и не строго выполняются при конечном радиусе  $r$ . Поэтому в интеграле (5) при конечном  $r$  величина вектора  $M$  отлична от нуля. Хотя при возрастании  $r$  величина  $M$  уменьшается и стремится к нулю, но одновременно возрастает область интегрирования (она возрастает как квадрат радиуса сферы). Отсюда можно понять, что эти два эффекта могут взаимно компенсировать друг друга, в результате чего и на бесконечном удалении от центра, так же как и на конечном, величина момента  $N$  конечна и отлична от нуля. Таким образом, *теряемый атомом момент количества движения воспринимается сферической волной и в ней сохраняется.*

Развитые здесь выводы уже указывают, что для выполнимости приведённого определения момента количества движения по необходимости требуется существование более тонких граничных процессов. К этому вопросу мы вернёмся в конце настоящего дополнения. Здесь же прямо используем результаты. Испущенный момент количества движения  $N$  определяется через испущенную энергию  $W$  и частоту  $\nu$  при помощи следующих формул:

$$\left. \begin{aligned} N_x &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2bc \sin(\gamma - \beta)}{a^2 + b^2 + c^2}, & N_y &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ca \sin(\alpha - \gamma)}{a^2 + b^2 + c^2}, \\ N_z &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ab \sin(\beta - \alpha)}{a^2 + b^2 + c^2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Здесь  $x, y, z$  — три взаимно перпендикулярные оси, начало координат взято в месте положения атома, ориентация осей первоначально произвольна. Более общее соответствующее сферическим волнам решение уравнений Максвелла мы получим, если предположим, что вдоль этих трёх осей колеблются три электрона с одинаковыми частотами  $\nu$ , но с любыми различными амплитудами и фазами; это означает появление множителей

$$[ae^{i\alpha}, be^{i\beta}, ce^{i\gamma}]. \quad (7)$$

Согласно представлению классической электронной теории при этом вокруг возбуждается сферическое поле колебаний одной частоты.

Если процесс испускания происходит в присутствии внешнего поля (например, эффект Штарка), то тройку осей  $x, y, z$  ориентируют с учётом направления поля. Если же имеет место испускание атома при отсутствии внешнего поля, то оси  $x, y, z$  располагают так, чтобы одна из трёх амплитуд колебаний в формуле (7) была равна нулю (для определённости, скажем, третья амплитуда). Говоря на классическом языке, две другие амплитуды тогда определяют «эллипс колебаний» с главными осями  $a$  и  $b$  и разностью фаз  $\beta - \alpha$ , которую в последующем будем обозначать через  $\gamma$ . В таком случае благодаря  $c = 0$  формулы (6) сводятся к следующему виду:

$$N = N_z = \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}, \quad N_x = N_y = 0. \quad (8)$$

Таким образом, момент количества движения, а вместе с ним и сферическая волна получают преимущественную ось и выделенную плоскость — плоскость эллипса колебаний. Не противоречит ли это понятию сферической волны? Под сферической волной обычно представляют себе процесс распространения излучения из источника света во все стороны, симметрично по всем направлениям. Такое представление соответствует грубым оптическим опытам. Согласно уравнениям Максвелла (а также предшествующим им представлениям) сферическая волна обладает преимущественной осью как для распределения интенсивности, так и поляризации. Только фаза излучения распределена сферически; лишь волновые поверхности равных фаз образуют при сферической волне систему концентрических поверхностей. Наоборот, поверхность равной интенсивности не есть сферическая поверхность. Так, например, рассмотрим простейший мыслимый случай прямолинейно колеблющегося электрона, который, согласно классической волновой теории, излучает сферическую волну. В силу обязательно присущего излучению свойств поперечности колебаний в направлении колебаний электрона интенсивность излучения равна нулю; интенсивность излучения максимальна в направлении, перпендикулярном к направлению колебаний (см. интересную кривую на рис. 11, которая воспроизводит этот случай). Ясно, что поверхности равной интенсивности не будут сферическими поверхностями; кроме того, направления колебаний электрона и есть *преимущественная ось в распределении интенсивности*. Аналогичное имеет место для нашего эллипса с главными осями  $a$  и  $b$ . Здесь преимущественной осью в распределении интенсивности и поляризации является ось, перпендикулярная к главным осям  $a$  и  $b$ .

С этой точки зрения различают следующие случаи поляризации.

*Свет поляризован линейно*, когда момент количества движения  $N$  обращается в нуль. Согласно формуле (8) это происходит, если или  $a$  или  $b$ , или  $\sin \gamma$  равны нулю. Эллипс колебаний тогда вырождается в прямую линию, которая имеет направление либо оси  $b$  (если  $a = 0$ ), либо оси  $a$  (если  $b = 0$ ), либо одной из диагоналей прямоугольника  $ab$  (если  $\sin \gamma = 0$ ). Эта прямая является *симметричной осью* сферической волны. Из её положения можно

определить по правилам волновой теории для любого радиуса сферической волны электрическую силу и наблюдаемую плоскость поляризации.

*Свет поляризован по кругу*, когда момент количества движения  $N$  достигает своей максимальной величины, возможной для фиксированного значения интенсивности света (т. е. для фиксированной величины  $a^2 + b^2$ ). Этот максимум достигается, когда  $a = b$  и  $\sin \gamma = \pm 1$  (фазовый угол равен  $\gamma = \pm \pi/2$ ); при этом в формуле (8) множитель, зависящий от  $a$ ,  $b$  и  $\sin \gamma$ , становится равным  $\pm 1$ . Эллипс колебаний переходит в окружность колебаний. По оси момента количества движения свет будет поляризованным по кругу и притом вправо или влево в зависимости от того, равно ли  $\gamma$  значению  $+\pi/2$  или же значению  $-\pi/2$ . По всем остальным направлениям свет поляризован эллиптически, а по одному частному направлению (именно, перпендикулярно к оси момента количества движения) — линейно.

В общем случае при  $N$ , имеющем значение между нулём и своим максимальным значением, *свет поляризован эллиптически* и лишь по отдельным частным направлениям поляризация вырождается в линейную.

Далее, положим, что момент количества движения (8) излучения равен изменению (2) момента количества движения атома, когда последний испытывает рассматриваемый переход. Таким образом, получаем [подставляя в формулу (8)  $\hbar \nu$  вместо  $W$  и сокращая с обеих сторон равенства  $\hbar/2\pi$ ]:

$$\Delta J = \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}. \quad (9)$$

Эта формула выполняется как по величине, так и по направлению. Если сначала предположить [см. замечание в связи с формулой (2)], что  $\Delta J$  есть алгебраическая разность моментов количества движения в начальном и конечном состояниях, то величина  $\Delta J$  будет строго целочисленной.

Однако правая часть формулы (9) по абсолютной величине больше или меньше единицы. Действительно, в силу неравенства  $(a - b)^2 > 0$ , имеем:

$$a^2 + b^2 > 2ab, \quad (10)$$

а тем более

$$a^2 + b^2 > 2ab \sin \gamma. \quad (10a)$$

Вместо этого неравенства равенство

$$a^2 + b^2 = \pm 2ab \sin \gamma \quad (10б)$$

получается только в том случае, если  $a = b$  и  $\sin \gamma = \pm 1$ , т. е.  $\gamma = \pm \pi/2$ . В этом особом случае правая часть формулы (9) равна  $\pm 1$ . Следовательно, и левая часть формулы (9) по абсолютной величине не больше единицы.

Однако имеются только три целых числа, абсолютные значения которых меньше или равны единице, а именно:

$$\Delta J = +1, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta J = -1.$$

В случаях  $\Delta J = \pm 1$  действительна формула (10б); соответствующие значения  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  полностью определены и сразу даются формулой (10б). В случае  $\Delta J = 0$ , согласно формуле (9), числитель правой части должен быть равен нулю. Отсюда для  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  следует, что либо  $a = 0$ , либо  $b = 0$ , либо  $\sin \gamma = 0$  (т. е.  $\gamma = 0$  или  $\gamma = \pi$ ).

Таким образом, *имеются следующие три возможности:*

$$\Delta J = \begin{cases} +1, & a = b \text{ и } \gamma = +\frac{\pi}{2}; \\ 0, & a = 0 \text{ и } b = 0 \text{ или } \gamma = 0, \pi; \\ -1, & a = b \text{ и } \gamma = -\frac{\pi}{2}. \end{cases} \quad (11)$$

В первом случае получается *поляризованный по кругу* налево свет, в третьем — *поляризованный по кругу* направо свет, во втором — *линейно поляризованный свет*.

Тем самым, при помощи исключительно строгих выводов мы пришли, исходя из закона сохранения момента количества движения, к *правилам отбора* и *правилам поляризации*, которые, согласно математической теории, обязательно должны выполняться.

*Правила отбора* имеют следующую формулировку: *при изменении конфигурации атома квантовое число  $J$  момента количества движения может измениться скачком самое большее на единицу. Правило поляризации гласит: свет поляризован по кругу при изменении квантового числа  $J$  на  $\pm 1$  и линейно поляризован при отсутствии изменения числа  $J$ . Общность эллиптической поляризации подчёркивается законами сохранения.*

В предыдущем изложении мы предполагали, что при изменении конфигурации атома момент количества движения последнего сохраняет неизменной свою ось, так что  $\Delta J$  вычисляется из  $J_1$  и  $J_2$  путём алгебраического вычитания. Теперь мы покажем, что и при отказе от такого предположения наши выводы сохраняют свою силу.

Пусть  $\Theta$  — угол между осями моментов количества движения до и после перехода и пусть  $J_1$  и  $J_2$  — соответствующие значения квантового числа. Тогда  $\Delta J$  будет геометрической разностью векторов  $J_1$  и  $J_2$ , т. е.

$$\Delta J = \sqrt{J_1^2 + J_2^2 - 2J_1J_2 \cos \Theta}, \quad (12)$$

причём, согласно правилам элементарной геометрии,

$$\Delta J \geq |J_1 - J_2|. \quad (13)$$

Знак равенства здесь имеет место только тогда, когда треугольник вырождается в двойную прямую, т. е.  $\Theta = 0$ , а это и есть рассмотренный выше случай совпадения осей моментов количества движения до и после перехода.

Согласно формулам (9) и (10) теперь также имеем:

$$\Delta J \leq 1, \quad (14)$$

а согласно формуле (13), тем более, имеем:

$$|J_1 - J_2| \leq 1. \quad (15)$$

Но разность  $J_1 - J_2$  есть целое число. Согласно неравенству (15) это целое число снова может принимать следующие значения:

$$J_1 - J_2 = +1, \quad J_1 - J_2 = 0, \quad J_1 - J_2 = -1.$$

Таким образом, и при теперешних наших предположениях *правила отбора* сохраняются без всяких изменений: *при изменении конфигурации атома момент количества движения последнего может измениться самое большее на единицу.*

В первом и третьем случаях в силу одновременного учёта неравенств (13) и (14), т. е. двойного неравенства

$$|J_1 - J_2| \leq \Delta J \leq 1,$$

получается, что  $\Delta J$  также равно единице. Поэтому в этом случае  $\Theta = 0$  [как отмечалось сразу же после формулы (13)]. Таким образом, снова получаются те же условия рассмотрения, что и выше, так что *правило поляризации* остаётся неизменным: *свет поляризован по кругу*, оси моментов количества движения до и после перехода по необходимости имеют одинаковые направления.

Наоборот, во втором случае ( $J_1 - J_2 = 0$ ) к прежнему результату ( $\Delta J = 0$ ) можно прийти только при специальном предположении; здесь возможен и другой результат.

Сделаем теперь дополнительно ряд замечаний относительно *излучения при наличии силового поля*.

Предположим, что силовое поле есть электрическое поле. Это поле в масштабах атомных размеров можно рассматривать как однородное. Очевидно, механический момент (обусловленный наличием внешней силы) относительно оси, ориентированной вдоль направления силового поля, равен нулю. Согласно механике механический момент определяет изменение момента количества движения; последний определяется как геометрическая сумма моментов количества движения всех материальных составных частей атома. Следовательно, его компонента по направлению силового поля постоянна, в то время как его компоненты в плоскости, перпендикулярной к направлению силового поля, подвержены изменению. Поэтому закон сохранения площадей имеет место только в своей частной форме (как закон сохранения скорости изменения площади) только для самого направления силового поля. Только для этого направления в присутствии поля мы можем задавать условие сохранения момента количества движения для системы атом плюс излучение.

Именно эта компонента момента количества движения (а не весь момент количества движения) по своей величине кратна значению  $\hbar/2\pi$ . Значение этой кратности называют экваториальным квантовым числом и обозначают символом  $M$  (чтобы отличать от прежнего квантового числа  $J$ ). Примем направление силового поля за ось  $z$ , перпендикулярную к этой оси плоскость (плоскость  $x, y$ ) назовём экваториальной плоскостью. Пусть  $N_z$  — компонента момента количества движения испущенной сферической волны по направлению силового поля. Выражения амплитуды и постоянной фазы даются формулой (6). Подставим туда  $W = h\nu$ . Тогда получим:

$$N_z = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{2ab \sin(\beta - \alpha)}{a^2 + b^2 + c^2}. \quad (16)$$

Эта величина должна быть равна величине изменения соответствующей компоненты момента количества движения атома, т. е. должна бы быть равна значению  $\Delta M \hbar/2\pi$ . Отсюда получаем:

$$\Delta M = \frac{2ab \sin(\beta - \alpha)}{a^2 + b^2 + c^2}. \quad (17)$$

Последующие выводы совершенно аналогичны прежним.

Правая часть формулы (17) по абсолютной величине по необходимости  $\leq 1$ ; как и в формуле (10),

$$a^2 + b^2 > 2ab$$



и, тем более,

$$a^2 + b^2 + c^2 > 2ab \sin(\beta - \alpha).$$

Равенство значениям  $\pm 1$  для правой части формулы (17) выполнимо лишь тогда, когда одновременно имеют место следующие равенства:

$$a = b, \quad c = 0, \quad \sin(\beta - \alpha) = \pm 1.$$

В связи с этим также и величина левой части формулы (17) по необходимости должна лежать в пределах  $\pm 1$ . Так как разность двух целых чисел само есть целое число, то для неё возможны только три следующих значения:

$$\Delta M = +1, 0, -1.$$

Для  $\Delta M = \pm 1$  имеем:

$$a = b, \quad c = 0, \quad \sin(\beta - \alpha) = \pm 1.$$

*Получается (право и соответственно лево) поляризованная по кругу сферическая волна. Её плоскость колебаний есть экваториальная плоскость (перпендикулярная к направлению силового поля), её выделенная ось совпадает с направлением силового поля. Компонента колебаний по направлению оси силового поля, измеряемая амплитудой  $c$ , равна нулю. Эллипс колебаний сводится к кругу, лежащему в плоскости, перпендикулярной к направлению силового поля.*

При  $\Delta M = 0$ , согласно формуле (17), получается либо  $a = 0$ , либо  $b = 0$ , либо  $\sin(\beta - \alpha) = 0$ . Но так как все оси, лежащие в плоскости, перпендикулярной к направлению силового поля, равноправны, то не может быть одновременно  $a = 0$  и  $b \neq 0$ , так как в таком случае имелось бы преимущество у оси  $y$  по сравнению с осью  $x$ . С другой стороны, если бы  $\sin(\beta - \alpha) = 0$ , то имелось бы прямолинейное колебание в направлении результирующей векторов обеих амплитуд  $a$  и  $b$  и это направление оказалось бы выделенным по сравнению с прочими направлениями в экваториальной плоскости. Требуемая равноправность всех направлений в экваториальной плоскости будет, однако, удовлетворена, если предположить  $a = b = 0$ . Таким образом, остаётся отличной от нуля только амплитуда  $c$  колебаний, которая, в самом деле, выделяется направлением силового поля. В таком случае *возникающая сферическая волна поляризована линейно, причём направление силового поля служит осью симметрии линейной поляризации.*

Итак, в случае существования внешнего поля *правила отбора* и *правила поляризации* сохраняются с тем лишь отличием, что на эти правила накладывает свой отпечаток существование заданного преимущественного направления по направлению поля. *Правила отбора* касаются теперь исключительно экваториального квантового числа  $M$ , которое так соответствует компоненте момента количества движения по направлению силового поля, как прежде квантовое число  $J$  соответствовало всему моменту количества движения.

В заключение приведём обещанный выше математический вывод формулы (6).

Решение уравнений Максвелла, соответствующее монохроматической сферической волне, исходящей из точки  $r = 0$  (простой диполь), имеет вид

(здесь использованы результаты и обозначения Герца):

$$\left. \begin{aligned} E &= \text{rot rot } \Pi = \text{grad div } \Pi - \Delta \Pi, \\ H &= \frac{1}{c} \text{rot } \Pi, \\ \Pi &= P \frac{e^{ikr}}{r}, \\ P &= p e^{-i\omega t}, \\ p &= \begin{cases} p_x = a e^{i\alpha}, \\ p_y = b e^{i\beta}, \\ p_z = c e^{i\gamma}. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Вектор  $\Pi$  называется вектором Герца; вектор  $P$  можно назвать вектором поляризации в точке начала сферической волны;  $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число, умноженное на  $2\pi$ ;  $\omega = 2\pi/\tau$  — частота, умноженная на  $2\pi$ . Решение содержит шесть постоянных интегрирования:  $a, \alpha, b, \beta, c, \gamma$ , которых совместно с периодом колебаний  $\tau = 2\pi/\omega$  как раз достаточно для общего выражения сферического характера процесса испускания. Вектор  $\Pi$  удовлетворяет волновому уравнению

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\Pi} = \Delta \Pi. \quad (19)$$

Для последующего вычисления поля придется широко использовать известные формулы векторного анализа. Мы будем прямо ссылаться на эти формулы, не объясняя каждую из них в отдельности. Вычисление момента количества движения было выполнено Абрагамом<sup>1)</sup>. Однако наше квантовомеханическое рассмотрение требует некоторых отступлений от его вывода.

Из формул (18) прежде всего следует

$$\begin{aligned} \text{div } \Pi &= (Pr) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad \text{rot } \Pi = -[Pr] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right), \\ \text{grad div } \Pi &= P \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) + (Pr) \frac{r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) \right]. \end{aligned}$$

Следовательно, с учётом формулы (19) формулы (18) приводят к следующим выражениям:

$$\left. \begin{aligned} E &= P \left( k^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{e^{ikr}}{r} + (Pr) \frac{r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r}, \\ (rE) &= (rP) \left( k^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{e^{ikr}}{r}, \\ H &= ik [Pr] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} e \frac{ikr}{r}, \quad (rH) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Выполняя дифференцирование и пренебрегая высшими степенями  $1/r$ , получаем:

$$\left. \begin{aligned} E &= k^2 \left\{ P - \frac{r}{r^2} (Pr) \right\} \frac{e^{ikr}}{r}, \quad H = -k^2 [Pr] \frac{e^{ikr}}{r^2}, \\ (rE) &= -2ik (rP) \frac{e^{ikr}}{r^2}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

<sup>1)</sup> Абрагам, Phys. Zs. 15, 914 (1914).

Момент количества движения единицы объема на расстоянии  $r$  от центра, согласно формулам (3) и (4), равен [относительно множителя  $4\pi$  в знаменателе см. пояснения к формуле (2) § 5 гл. I]

$$M = \frac{1}{4\pi c} [r [EH]] = \frac{1}{4\pi c} (E(rH) - H(rE))$$

или, принимая во внимание равенство  $(rH) = 0$  [см. формулу (20)],

$$M = -\frac{1}{4\pi c} H(rE). \quad (22)$$

Умножим величину  $M$  на элемент объема, выраженный в полярных координатах, т. е. на

$$r^2 dr d\Omega,$$

где  $d\Omega$  — телесный угол из центра. Положим затем  $dr = cdt$  и проинтегрируем по  $d\Omega$ . Тогда получим момент количества движения в шаровом слое радиуса  $r$  и толщины  $dr$  или, иначе выражаясь, момент количества движения, проносимый через сферу радиуса  $r$  за время  $dt = dr/c$ . Обозначим этот момент количества движения через  $dN$ . Таким образом,

$$dN = - \int \frac{d\Omega}{4\pi} r^2 H(rE) dt. \quad (23)$$

Момент количества движения, проносимый через эту сферу за все время  $T$  испускания, на стр. 558 мы обозначили через  $N$ :

$$N = \int_0^T dN. \quad (24)$$

Для выполнения интегрирования в формуле (23) необходимо перейти от нашего комплексного представления к вещественным величинам. Положим

$$D = \text{Re}(Pe^{ikt}), \quad D' = \text{Re}(-iPe^{ikt}); \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} D_x &= a \cos(kr - \omega t + \alpha), & D'_x &= a \sin(kr - \omega t + \alpha), \\ D_y &= b \cos(kr - \omega t + \beta), & D'_y &= b \sin(kr - \omega t + \beta), \\ D_z &= c \cos(kr - \omega t + \gamma), & D'_z &= c \sin(kr - \omega t + \gamma). \end{aligned} \right\} \quad (25a)$$

Согласно формулам (23) и (21) имеем:

$$dN = 2k^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left( \frac{r}{r}, D' \right) \left[ D, \frac{r}{r} \right] dt,$$

$$dN_x = 2k^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left( \frac{x}{r} D_x + \frac{y}{r} D'_y + \frac{z}{r} D'_z \right) \left( D_y \frac{z}{r} - D_z \frac{y}{r} \right) dt.$$

Далее, имеем:

$$\left. \begin{aligned} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{x^2}{r^2} &= \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{y^2}{r^2} = \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{z^2}{r^2} = \frac{1}{3}, \\ \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{xy}{r^2} &= \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{yz}{r^2} = \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{zx}{r^2} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Вследствие этого получаем:

$$dN_x = \frac{2}{3} k^3 (D_y D'_z - D_z D'_y) dt = \frac{2}{3} k^3 [DD']_x dt. \quad (27)$$

Но, согласно формуле (25а), имеем:

$$\left. \begin{aligned} [DD']_x &= bc \sin(\gamma - \beta), \\ [DD']_y &= ca \sin(\alpha - \gamma), \\ [DD']_z &= ab \sin(\beta - \alpha). \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Таким образом, момент количества движения, проносимый через сферу радиуса  $r$  за всё время испускания, согласно формулам (24), (27) и (28), имеет следующие компоненты:

$$\left. \begin{aligned} N_x &= \frac{2}{3} k^3 T bc \sin(\gamma - \beta), \\ N_y &= \frac{2}{3} k^3 T ca \sin(\alpha - \gamma), \\ N_z &= \frac{2}{3} k^3 T ab \sin(\beta - \alpha). \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Для сравнения вычислим также всю испускаемую энергию. За время  $dt$  в телесный угол  $d\Omega$  испускается энергия

$$dW = S_r r^2 d\Omega dt = \frac{1}{4\pi c} [EH]_r r^2 d\Omega dt. \quad (30)$$

Из этой формулы с учётом формул (21) и (25) получаем для энергии, испускаемой по всем направлениям за время  $dt$ :

$$dW = -k^3 \omega \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left\{ \left( \frac{r}{r} D \right)^2 - D^2 \right\}.$$

В силу формулы (26) отсюда получаем:

$$dW = \frac{2}{3} k^3 \omega D^2 = \frac{2}{3} k^3 \omega (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2). \quad (31)$$

Теперь осталось ещё выполнить интегрирование по  $t$ . В силу формулы (25а), если  $T \gg \tau$ , получим:

$$\int_0^T D_x^2 dt = \frac{T}{2} a^2, \quad \int_0^T D_y^2 dt = \frac{T}{2} b^2, \quad \int_0^T D_z^2 dt = \frac{T}{2} c^2. \quad (32)$$

Тем самым вычислена в целом испущенная энергия; согласно формулам (31) и (32) она равна

$$W = \frac{1}{3} k^3 \omega T (a^2 + b^2 + c^2). \quad (33)$$

Если при помощи этой формулы исключить из формул (29) величину  $T$  и, кроме того, заменить  $\omega$  на  $2\pi\nu$ , то получим:

$$\left. \begin{aligned} N_x &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2bc \sin(\gamma - \beta)}{a^2 + b^2 + c^2}, \\ N_y &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ca \sin(\alpha - \gamma)}{a^2 + b^2 + c^2}, \\ N_z &= \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ab \sin(\beta - \alpha)}{a^2 + b^2 + c^2}. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

## 9. ЭФФЕКТ ШТАРКА ВТОРОГО ПОРЯДКА

Чтобы вычислить эффект Штарка второго порядка, необходимо при разложении выражений (24) § 2 гл. VI учитывать дополнительно член, содержащий  $D^2$ .

Применяя формулу (13) дополнения 4, получаем:

$$-2\pi l \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{3/2}} \left( 3 \frac{B^2}{A} - C \right) - \frac{5}{16} \frac{D^2 B}{A^{5/2}} \left( 7 \frac{B^2}{A} - 3C \right) \right\} = 2\pi h,$$

или, разрешая относительно  $B$ ,

$$B = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) - \frac{D}{4A} \left( 3 \frac{B^2}{A} - C \right) - \frac{5}{16} \frac{D^2 B}{A^3} \left( 7 \frac{B^2}{A} - 3C \right). \quad (1)$$

Величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  имеют то же значение, что и в формулах (24а) и (24б) § 2 гл. VI. Величина  $D$  пропорциональна  $F$ . Поэтому в последний член (квадратичный по  $F$ ) можно подставить его первое приближение по формуле (26а) § 2 гл. VI. Тогда в качестве основной величины этого члена получим:

$$\frac{B}{\sqrt{A}} \left( 7 \frac{B^2}{A} - 3C \right) = \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) \left( 4C - 14 \sqrt{C} \frac{nhl}{\pi} - 7 \frac{n^2 h^2}{\pi^2} \right). \quad (2)$$

Предпоследний член в формуле (1) имеет первый порядок по  $F$ . Поэтому здесь мы должны использовать второе приближение, которое получается из формулы (27) § 2 гл. VI для  $B^2/A$ . Легко вычислить (пренебрегая  $D^2$ ):

$$\begin{aligned} \frac{3B^2}{A} - C &= 2C - \frac{6nhl}{\pi} \sqrt{C} - \frac{3n^2 h^2}{\pi^2} + \\ &+ \frac{3}{2} \frac{D}{A^{3/2}} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) \left( \frac{3n^2 h^2}{\pi^2} + \frac{6nhl}{\pi} \sqrt{C} - 2C \right). \quad (3) \end{aligned}$$

Выражения (2) и (3) подставим в формулу (1) и сгруппируем члены по степеням  $D$ :

$$\begin{aligned} B &= \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) - \frac{D}{4A} \left( 2C - \frac{6nhl}{\pi} \sqrt{C} - \frac{3n^2 h^2}{\pi^2} \right) - \\ &- \frac{3}{8} \frac{D^2}{A^{3/2}} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) \left( \frac{3n^2 h^2}{\pi^2} + \frac{6nhl}{\pi} \sqrt{C} - 2C \right) - \\ &- \frac{5}{16} \frac{D^2}{A^{3/2}} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) \left( 4C - \frac{14nhl}{\pi} \sqrt{C} - \frac{7n^2 h^2}{\pi^2} \right); \end{aligned}$$

последние два члена можно представить объединенно следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{D^2}{A^{3/2}} \left( \sqrt{C} - \frac{nhl}{\pi} \right) \left( \frac{17}{16} \frac{n^2 h^2}{\pi^2} + \frac{17}{8} \frac{nhl}{\pi} \sqrt{C} - \frac{C}{2} \right) = \\ = \frac{D^2}{2A^{3/2}} \left( -C \sqrt{C} + \frac{21}{4} C \frac{nhl}{\pi} + \frac{51}{8} \sqrt{C} \frac{n^2 h^2}{\pi^2} - \frac{17}{8} \frac{n^2 h^2}{\pi^2} \right). \end{aligned}$$

Эту формулу для  $B$  нужно выписать дважды: один раз для  $n = n_z$ ,  $B = B_1$ ,  $D = D_1$ , другой раз для  $n = n_y$ ,  $B = B_2$ ,  $D = D_2$  (величины  $A$  и  $C$  в обоих случаях имеют одни и те же значения). Затем следует образовать полусумму

полученных выражений. При этом отсюда исключается параметр разделения переменных  $\beta$  и в результате получается:

$$\begin{aligned} \mu e^2 Z = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{(n_\xi + n_\eta) h l}{2\pi} \right) + \frac{\mu e F}{4A} \left( \frac{3(n_\eta - n_\xi) h l}{\pi} \sqrt{C} + \frac{3(n_\eta^2 - n_\xi^2) h^2}{2\pi^2} \right) + \\ + \frac{(\mu e F)^2}{2A^{3/2}} \left( -C \sqrt{C} + \frac{21}{4} C (n_\xi + n_\eta) \frac{h l}{2\pi} + \right. \\ \left. + \frac{51}{8} \sqrt{C} (n_\xi^2 + n_\eta^2) \frac{h^2}{2\pi^2} - \frac{17}{8} (n_\xi^2 + n_\eta^2) \frac{h^3 l}{2\pi^3} \right). \end{aligned}$$

Здесь положим (см. стр. 273)

$$\sqrt{C} = -\frac{n_\psi h l}{2\pi}, \quad n = n_\xi + n_\eta + n_\psi.$$

Тогда, перенося множитель  $\sqrt{A}$  влево, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\mu e^2 Z}{\sqrt{A}} = -\frac{n h l}{2\pi} + \frac{3}{2} \frac{\mu e F}{A^{3/2}} (n_\eta - n_\xi) n \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 + \\ + \frac{(\mu e F)^2}{2A^3} \left\{ n_\psi^2 + \frac{21}{4} n_\psi^2 (n_\xi + n_\eta) + \frac{51}{4} n_\psi (n_\xi^2 + n_\eta^2) + \frac{17}{2} (n_\xi^2 + n_\eta^2) \right\} \left( \frac{h l}{2\pi} \right)^3. \quad (4) \end{aligned}$$

Член в фигурных скобках можно перегруппировать ( $n = n_\xi + n_\eta + n_\psi$ ):

$$\left\{ \right\} = n \left( n_\psi^2 + \frac{17}{4} n_\psi (n_\xi + n_\eta) + \frac{17}{2} (n_\xi^2 + n_\eta^2 - n_\xi n_\eta) \right).$$

Следовательно, в правой части формулы (4) можно выделить множитель  $-\frac{n h l}{2\pi}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\mu e^2 Z}{\sqrt{A}} = -\frac{n h l}{2\pi} \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{\mu e F}{A^{3/2}} (n_\eta - n_\xi) \frac{h l}{2\pi} - \right. \\ \left. - \frac{(\mu e F)^2}{2A^3} \left( n_\psi^2 + \frac{17}{4} n_\psi (n_\xi + n_\eta) + \frac{17}{2} (n_\xi^2 + n_\eta^2 - n_\xi n_\eta) \right) \left( \frac{h l}{2\pi} \right)^2 \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

Наконец, в последнем члене в правой части подставим  $A$  в первом приближении [формула (29) § 2 гл. VI], а в предпоследнем члене — во втором приближении. Тогда результат будет иметь вид

$$\frac{\mu e^2 Z}{\sqrt{A}} = -\frac{n h l}{2\pi} \left\{ 1 - \frac{3 h^4 F}{32 \pi^4 \mu^2 e^5 Z^3} n^3 (n_\eta - n_\xi) + \left( \frac{h^4 F}{32 \pi^4 \mu^2 e^5 Z^3} \right)^2 n^6 N \right\}, \quad (6)$$

где для сокращённости введены обозначения

$$N = 27 (n_\eta - n_\xi)^2 - 2 n_\psi^2 - \frac{17}{2} n_\psi (n_\xi + n_\eta) - 17 (n_\xi^2 + n_\eta^2 - n_\xi n_\eta). \quad (7)$$

Возводя равенство (6) в квадрат, получаем:

$$\begin{aligned} A = -\frac{4 \pi^2 \mu^2 e^4 Z^2}{n^2 h^2} \left\{ 1 + \frac{3}{16} \frac{h^4 F}{\pi^4 \mu^2 e^5 Z^3} n^3 (n_\eta - n_\xi) + \right. \\ \left. + \left( \frac{h^4 F}{32 \pi^4 \mu^2 e^5 Z^3} \right)^2 n^6 [-2N + 27 (n_\eta - n_\xi)^2] \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Перейдём здесь, как и в формуле (30) § 2 гл. VI, к представлению терма  $W/h$ , что получается делением на  $-\mu h$ . Тогда первые два члена

в формуле (6) будут такими же, как и в формуле (30) § 2 гл. VI; третий же член, дающий квадратичный эффект Штарка, имеет вид

$$\frac{\hbar^5 F^2 n^4 Q}{8 (2\pi e)^6 \mu^3 Z^4}. \quad (9)$$

Введённый здесь множитель равен

$$\begin{aligned} Q &= 27 (n_\eta - n_\epsilon)^2 - 2N = \\ &= -27 (n_\eta - n_\epsilon)^2 + 4n_\psi^2 + 17 n_\psi (n_\epsilon + n_\eta) + 34 (n_\epsilon^2 + n_\eta^2 - n_\epsilon n_\eta) = \\ &= \frac{1}{2} \{ 17n^2 - 3(n_\eta - n_\epsilon)^2 - 9n_\psi^2 \}. \end{aligned} \quad (10)$$

Как было отмечено на стр. 283, результат волномеханического вычисления несколько отличен, а именно вместо формулы (10) получается (относительно связи  $m$  и  $n_\psi$  см. стр. 274):

$$Q = \frac{1}{2} \{ 17n^2 - 3(n_\eta - n_\epsilon)^2 - 9m^2 + 19 \}. \quad (11)$$

## 10. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ ФАЗОВОГО ИНТЕГРАЛА<sup>1)</sup>

Изучая адиабатическое изменение состояния, следует рассмотреть некоторый параметр  $a$ , входящий в уравнения движения системы (длина маятника, положения материальной точки, внешней силы и т. п.). Этот параметр изменяется во времени, но, согласно условию (1) § 6 гл. VI, *бесконечно медленно* (обратно). Для любого значения  $a$  уравнения движения должны сохранять форму

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad (1)$$

где  $H$  — такая же функция от  $p$ ,  $q$  и  $a$ , как и при фиксированном  $a$ . Под этим подразумевается, что условие (2) § 6 гл. VI *не относится прямо к координатам системы*. К условию (3) § 6 гл. VI (*не систематическое изменение  $a$* ) мы вернёмся ниже.

Если проинтегрировать уравнения (1) при помощи функции  $S$  для постоянного  $a$ , то функция  $S$  будет как функция от  $a$  зависеть от времени  $t$ , поскольку  $a$  изменяется во времени. При помощи функции  $S$  можно выразить фазовый интеграл  $J$  и угловую переменную  $\omega$ , подобно тому, как они выражаются при фиксированном  $a$ :

$$J_k = \oint p_k dq_k = \oint \frac{\partial S}{\partial q_k} dq_k, \quad \omega_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}. \quad (2)$$

*Вопрос заключается в следующем: будет ли величина  $J$  через посредство  $a$  также функцией от  $t$ .* Если адиабатическая гипотеза верна во всех своих утверждениях, в том числе и в утверждении, что квантовое условие  $J_k = n_k \hbar$  должно быть адиабатическим инвариантом, то величина  $J$  не должна была бы зависеть от  $t$ .

На этот вопрос можно ответить, если вывести канонические уравнения для  $J$  и  $\omega$  (как на стр. 534); только теперь будет уже не частный случай, когда  $F^* = S$  не зависит от  $t$ . Поэтому для преобразованной функции Гамильтона  $\bar{H}$  уже больше несправедливо равенство

$$\bar{H} = H,$$

<sup>1)</sup> Первое доказательство принадлежит Бургеру [Burgers, Ann. d. Phys. 52, 195 (1917)]. Мы здесь используем другой более простой метод доказательства, также указанный Бургером.

а, согласно формуле (17а) дополнения 2, имеет место равенство

$$\bar{H} = H + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (3)$$

Соотношение между  $F$  и  $F^*$  даётся формулой (18) дополнения 2 (где теперь  $P_k = J_k$ ,  $Q_k = \omega_k$ ):

$$F = F^* - \sum J_k \omega_k,$$

или, так как  $F^* = S$  [см. формулу (9) дополнения 5],

$$F = S - \sum J_k \omega_k = S^*. \quad (4)$$

Таким образом, вместо формулы (5) дополнения 5 теперь, в силу формул (3) и (4), получаем:

$$\frac{dJ_k}{dt} = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial \omega_k} = - \frac{\partial H}{\partial \omega_k} - \frac{\partial}{\partial \omega_k} \frac{\partial S^*}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь член  $\frac{\partial H}{\partial \omega_k}$  обращается в нуль, потому что  $H$ , рассматриваемая как функция от  $J_1, \dots, J_k, \omega_1, \dots, \omega_k$ , не зависит от  $\omega$ . Далее, примем во внимание, что  $S^*$ , а также  $S$  зависят от  $t$  через посредство  $a$ , так что можно положить

$$\frac{\partial S^*}{\partial t} = \frac{\partial S^*}{\partial a} \dot{a} = \Phi \dot{a}, \quad (6)$$

где для сокращённости введено обозначение

$$\Phi = \frac{\partial S^*}{\partial a}. \quad (7)$$

Из формул (5) и (6) следует

$$\frac{dJ_k}{dt} = - \dot{a} \frac{\partial \Phi}{\partial \omega_k}, \quad J_k \Big|_0^T = - \int_0^T \dot{a} \frac{\partial \Phi}{\partial \omega_k} dt. \quad (8)$$

Примем ещё во внимание, что, согласно условию (3) § 6 гл. VI, величина  $a$  подвержена *не систематическому* изменению<sup>1)</sup>, т. е. её изменения не соотносятся с фазой периодического движения системы. Например, этому соответствовало бы, если положить  $\dot{a}$  постоянной величиной и вместо формулы (8) написать:

$$J_k \Big|_0^T = - \dot{a} \int_0^T \frac{\partial \Phi}{\partial \omega_k} dt. \quad (9)$$

Подобно  $S^*$  (см. стр. 535) величина  $\Phi$  есть периодическая функция от  $\omega$ . Следовательно,  $\Phi$  можно представить в виде ряда Фурье по  $\omega$ . Поэтому  $\frac{\partial \Phi}{\partial \omega}$  есть ряд Фурье, не содержащий постоянного члена. Так как величина  $\omega_k = \nu_k t + \delta_k$  [см. формулу (6) дополнения 5] есть линейная функция от  $t$ , то в правой части формулы (9) можно интегрирование по  $t$  провести в ряду Фурье почленно, причём получится значение, остающееся конечным при любом возрастании  $T$ .

<sup>1)</sup> См. по этому поводу Кнесер, Math. Ann. 91, 156 (1924), где это условие представлено по возможности в более общей форме.



То обстоятельство, что частоты  $\nu_k$  ещё сами зависят от  $a$ , а следовательно, и от  $t$ , в сделанное выше включение не вносят существенных поправок; это обуславливает лишь то, что значение интеграла от терма изменяется на величину порядка  $\dot{a}T$ . Но величина  $\dot{a}T$  означает полное изменение параметра  $a$  за время  $T$  и как таковая конечна. Таким образом, в правой части формулы (9) стоит умноженная на  $\dot{a}$  величина, которая остаётся конечной и при  $T \rightarrow \infty$ . В пределе, когда  $\dot{a} = 0$  и  $T = \infty$ , правая часть формулы (9) равна нулю, так что величина  $J$  постоянна.

Сделанное заключение оказывается неверным, если система в процессе адиабатического изменения проходит через вырожденное состояние. В таком случае, в силу соотношения  $\sum s_k \nu_k = 0$  [см. формулу (13) дополнения 5], в ряде Фурье окажется постоянный член и при интегрировании по  $t$  появится величина порядка  $T$ . Итак, в общем случае, адиабатическая инвариантность величин  $J$  имеет место только для невырожденных систем.

## 11. ОТНОСИТЕЛЬНО СПЕКТРОВ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ. ЗАМЕЧАНИЯ ОБ АТОМНОМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ПОЛЕ ПРИ НЕПРОНИКАЮЩИХ ОРБИТАХ

В гл. VII, §§ 2 и 4 дополнительное поле, связывающее электронную конфигурацию в атоме, мы схематически представляли как *чисто центральное поле, не изменяющееся во времени*; потенциальная энергия для внешнего электрона на непроникающей орбите давалась выражением

$$V = -\frac{e^2}{r} \left[ C_1 \left( \frac{a}{r} \right) + C_2 \left( \frac{a}{r} \right)^2 + \dots \right]. \quad (1)$$

Отрицательный знак у выражения (1) согласуется с замечаниями на стр. 339, согласно которым  $V < 0$ . Постоянные атомного поля  $C_1, C_2, \dots$  здесь выписаны как простые числа и связаны с постоянными  $c_1, c_2, \dots$ , введёнными на стр. 318, следующим образом:

$$c_1 = C_1 a, \quad c_2 = C_2 a^2, \quad c_3 = C_3 a^3, \quad \dots$$

где  $a$  означает сравнительный масштаб, в качестве которого мы выберем радиус первой боровской орбиты:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (2)$$

Выражение (1) означает особый случай сферической симметрии общего разложения по шаровым функциям потенциала притяжения находящейся снаружи массы.

Подставим в радиальное квантовое условие (2) § 4 гл. VII выражение (1) для  $V$  и значение  $p = n_\varphi h/2$ ; тогда получим:

$$J_r = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^4} \dots} dr = n_r h, \quad (3)$$

где для сокращения введены обозначения:

$$\left. \begin{aligned} A &= 2mW, \quad B = mZe^2, \quad C = \frac{-n_\varphi^2 h^2}{4\pi^2} + 2mC_1 e^2 a, \\ D_1 &= 2mC_2 e^2 a^2, \quad D_2 = 2mC_3 e^2 a^3, \quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Интегрирование производится в комплексной  $r$ -плоскости вокруг вещественных точек  $r_{\text{мин}}$  и  $r_{\text{макс}}$  разветвления подинтегрального выражения.

Из формулы (3) по формуле (15) § 4 гл. VII определяется «квантовый дефект»  $\Delta$ .

В первом приближении ( $C_1 = C_2 = \dots = 0$ )  $\Delta = 0$ . В таком случае терм имеет бальмеровскую форму.

Во втором приближении ( $C_1 \neq 0, C_2 = C_3 = \dots = 0, D_1 = D_2 = \dots = 0$ ) формула (3) сохраняет ту же форму, что и в первом приближении, но с изменённым смыслом величины  $C$ ; именно, согласно формуле (4), теперь  $C$  равно

$$\begin{aligned} \sqrt{C} &= -in_\varphi \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{1 - \frac{8\pi^2 m e^2 C_1 a}{\hbar^2 n_\varphi^2}} = \\ &= -in_\varphi \frac{\hbar}{2\pi} \left( 1 - \frac{C_1}{n_\varphi^2} - \frac{1}{2} \frac{C_1^2}{n_\varphi^4} - \frac{1}{2} \frac{C_1^3}{n_\varphi^6} - \dots \right). \end{aligned} \quad (5)$$

При последних преобразованиях величина  $a$  выражается формулой (2). От разложения потенциальной функции по  $C_1$  в этом приближении мы удерживаем только первый член с  $C_1$ ; в следующем приближении удерживаются члены с  $C_1$  и  $C_1^2$  и т. д., причём считаем, что  $C_1^2, C_1^3, \dots$  имеют тот же порядок величин, что и коэффициенты  $C_2, C_3, \dots$  в формуле (1).

Использованные формулы (3) в нашем втором приближении приводят к формуле (3) дополнения 4:

$$J_r = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right).$$

Обратимся теперь к квантовому дефекту в формуле (5) § 4 гл. VII. Образует разность двух интегралов  $J_r$ , приведённой выше формы, причём один из этих двух интегралов соответствует водородоподобному случаю (все постоянные  $C_i$  и  $D_i$  равны нулю),  $B$  и  $\sqrt{A}$  имеют те же самые значения и только  $\sqrt{C}$  имеет другое значение. Тогда в силу формулы (5) получим:

$$\Delta = \frac{C_1}{n_\varphi}, \quad (6)$$

т. е. не зависит от  $n_\varphi$ . Соответствующий терм имеет ридберговскую форму.

К подобной же форме термина мы придём, если кроме члена с  $C_1$  удержим ещё член с  $C_2$ , т. е. если положим  $D_1 \neq 0, D_2 = D_3 = \dots = 0$ . Согласно формуле (16) дополнения 4 в этом случае интеграл (3) будет равен

$$J_r = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B D_1}{C \sqrt{C}} \right). \quad (7)$$

В квантовом дефекте снова исчезает величина  $B/\sqrt{A}$  и, в силу формул (5), (4) и (2), получается:

$$\Delta = \frac{C_1}{n_\varphi} + \frac{C_1^2}{2n_\varphi^3} + \frac{(2\pi)^4 B D_1}{2n_\varphi^5 \hbar^4};$$

подставляя сюда значение  $D_1$ , имеем:

$$\Delta = \frac{C_1}{n_\varphi} + \frac{C_1^2}{2n_\varphi^3} + \frac{C_2}{n_\varphi^3} Z. \quad (8)$$

Таким образом, как мы уже утверждали, соответствующий терм будет ридберговской формы, так как выражение (8) не зависит от  $n_\varphi$ .

В третьем приближении удерживаются члены с  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , так что теперь  $D_1 \neq 0$  и  $D_2 = 0$ . Интегрирование даёт, согласно формуле (21) дополнения 4,

$$J_r = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B}{C} \frac{B}{\sqrt{C}} \left( D_1 - \frac{3}{2} D_2 \frac{B}{C} + \frac{15}{8} D_1^2 \frac{B}{C^2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \frac{A}{C} \frac{A}{\sqrt{C}} \left( D_2 - \frac{3}{4} \frac{D_1^2}{C} \right) \right\}.$$

Образую разность, указанную в формуле (5) § 4 гл. VII, для квантового дефекта  $\Delta$  получим:

$$\Delta = \dots + \frac{2\pi i A}{4C \sqrt{C} h} \left( D_2 - \frac{3}{4} \frac{D_1^2}{C} \right).$$

Члены, отмеченные многоточием, зависят только от  $n_\varphi$  и в дальнейшем будут обозначаться одним символом —  $q$ . Подставляя сюда выражения (4), (5) и (2), мы формулу для  $\Delta$  преобразуем к следующему виду:

$$\Delta = -q + \frac{W}{2Rn_\varphi^3 h} \left( C_3 + \frac{3}{2} \frac{C_2^2}{n_\varphi^2} \right). \quad (9)$$

Здесь последний член зависит не только от  $n_\varphi$ , но и от  $n_r$ , так как —  $W/h$  есть величина терма. Множитель, на который здесь умножается величина —  $W/h$ , от  $n_r$  не зависит; этот множитель обозначают через  $x$ :

$$x = \frac{1}{2Rn_\varphi^3} \left( C_3 + \frac{3}{2} \frac{C_2^2}{n_\varphi^2} \right). \quad (10)$$

В этом приближении мы приходим к ритцевской форме терма [см. формулу (4в) § 2 гл. VII].

## 12. РАСЩЕПЛЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТНЫХ ТЕРМОВ

1) Формулу (3) § 10 гл. VIII можно вывести следующим образом. Взаимодействие ( $ls$ ) включает такие  $l_i$ ,  $s_i$ , которые относятся к одному и тому же электрону, и такие  $l_i$ ,  $s_i$ , которые относятся к различным электронам ( $l$ ,  $k$  — индексы электронов). Рассмотрим прежде всего взаимодействие ( $l_i s_i$ ).

Возникающее в результате орбитального движения электрона поле  $H$  (см. стр. 291) можно себе представить как поле, возникающее в результате вращения ядра вокруг покоящегося электрона. Тогда вращение ядра действует как ток  $J$ , причём сила тока равна  $Z_{\text{я}} e v$ , где  $Z_{\text{я}}$  — действующий на электрон заряд ядра, а  $v$  — орбитальная скорость ядра. Согласно закону Био и Саварра этот ток возбуждает в месте нахождения электрона магнитное поле (измеренное в электрической системе единиц)

$$H = \frac{1}{cr^3} [Jr] = \frac{Z_{\text{я}} e}{cr^3} [rv]. \quad (1)$$

Здесь  $r$  — радиус-вектор (от ядра к электрону). С другой стороны, азимутальное квантовое условие (т. е. закон площадей) даёт

$$-m_0 [rv] = l \frac{h}{2\pi}, \quad (2)$$

где  $m_0$  — масса покоя электрона; знак минус с левой стороны формулы (2) необходим потому, что наше  $\varphi$  отнесено к движущемуся ядру, в то время как формула (2) мыслится для движущегося электрона, скорость которого, следовательно, нужно положить равной  $-\varphi$ . Справа в формуле (2) вместо  $n_\varphi$  написано  $l$ ; это сделано, чтобы привести всё в соответствие с представлениями векторной модели. Из формул (1) и (2) следует

$$H = \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{m_0 c r^3} \frac{h}{2\pi} l. \quad (3)$$

В этом поле находится электрон со своим собственным моментом количества движения (спином), равным  $s \frac{h}{2\pi}$ . Его магнитный момент имеет величину боровского магнетона  $\mu = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = \frac{e}{m_0 c} \frac{h}{2\pi} s$  (так как  $s = 1/2$ ); первый множитель  $e/m_0 c$  соответствует «магнитной аномалии» спина [см. также формулу (3) § 5 гл. VI]. Момент  $\mu$  имеет прямо противоположную ориентацию по сравнению с ориентацией момента  $s$ , так как возникновение  $\mu$  обусловлено вращением отрицательного заряда электрона. Таким образом, мы приходим к выражению полной энергии взаимодействия ( $Is$ ) одного отдельного электрона (черта сверху означает усреднение по времени):

$$W(l, s) = (H\mu) = - \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{m_0 c^2} \frac{h^2}{4\pi^2} \left( \overline{\frac{1}{r^3}} \right) \cdot |l| |s| \cos(l, -s). \quad (4)$$

Среднее по времени значение величины  $1/r^3$  мы найдем из результатов волновой механики<sup>1)</sup>. Если взять за основу водородоподобную «орбиту»

1) Вычисление на основе используемой старой квантовой теории может быть проведено следующим образом. Энергия (4) есть только малая часть полной энергии электрона на его орбите, так что ( $Is$ )-взаимодействие можно рассматривать как малое возмущение и для его вычисления использовать результаты дополнения 5, согласно которому в первом приближении энергия возмущения равна среднему по времени значению функции возмущения, усредненной по невозмущенной орбите. Наше  $(\overline{1/r^3})$  означает, таким образом, среднее по невозмущенной орбите, которую мы считаем водородоподобной ( $\tau$  — период обращения электрона по невозмущенной орбите):

$$\left( \overline{\frac{1}{r^3}} \right) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{r^3} dt. \quad (a)$$

Здесь можно, по правилу постоянства площадей  $m_0 r^2 \frac{d\varphi}{dt} = n_\varphi \frac{h}{2\pi}$ ,  $dt$  заменить на  $d\varphi$  и в результате получится:

$$\left( \overline{\frac{1}{r^3}} \right) = \frac{1}{\tau} \int_0^{2\pi} \frac{m_0}{r} \frac{2\pi}{h n_\varphi} d\varphi. \quad (б)$$

Величину  $1/r$  при помощи уравнения орбиты [см. формулу (12) § 1 гл. V] можно представить в виде  $1/r = C + A \cos \varphi$  (здесь  $\gamma = 1$  достаточно нерелятивистского расчёта); тогда интеграл (б) сразу преобразуется к виду

$$\left( \overline{\frac{1}{r^3}} \right) = \frac{m_0}{\tau} \frac{2\pi}{h n_\varphi} \cdot 2\pi C. \quad (в)$$

После подстановки значений  $C$  и  $\tau$  из (106) § 1 гл. V ( $c \rightarrow \infty$ ) и (17) § 7 гл. II ( $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$  — радиус первой водородной орбиты) это даёт

$$\left( \overline{\frac{1}{r^3}} \right) = \frac{Z_{\text{эфф}}^3}{a_0^3 n^3} = \frac{1}{b^3} \quad (г)$$

( $b$  — малая полуось эллипса; см. (16в) § 7 гл. II). Это выражение существенно отличается от приведённого в тексте, получаемого на основе волновой механики.

с зарядом  $Z_{\sigma\phi\phi}$ , то будем иметь:

$$\left(\frac{1}{r^3}\right) = \frac{Z_{\sigma\phi\phi}^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}. \quad (5)$$

Тогда из формулы (4) следует

$$W(l, s) = 2 \frac{R\alpha^2 hc Z_{\sigma\phi\phi}^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} |l||s| \cos(l, s), \quad (6)$$

где  $R$  — постоянная Ридберга, равная  $2\pi m_0 e^4 / ch^3$ ,  $\alpha = 2\pi e^2 / hc$  — постоянная тонкой структуры. К этому, однако, надо ещё сделать одну существенную поправку, на что впервые обратил внимание Томас<sup>1)</sup>. Именно, строгое релятивистское рассмотрение проблемы приводит к дополнительному члену в величине энергии взаимодействия; этот член составляет половину величины (6) и имеет обратный знак. Упрощённый вывод этой поправки мы дадим в п. 7. настоящего дополнения. В целом же окончательный результат получается, если ещё ввести одинаковые индексы  $l$ , подчёркивая тем самым, что все величины относятся к  $l$ -му электрону:

$$W(l_i, s_i) = \frac{R\alpha^2 hc Z_{\sigma\phi\phi, i}^4}{n_i^3 l_i \left(l_i + \frac{1}{2}\right) (l_i + 1)} |l_i||s_i| \cos(l_i, s_i) = a_i |l_i||s_i| \cos(l_i, s_i), \quad (7)$$

где для сокращения<sup>2)</sup> положено

$$a_i = \frac{R\alpha^2 hc Z_{\sigma\phi\phi, i}^4}{n_i^3 l_i \left(l_i + \frac{1}{2}\right) (l_i + 1)}. \quad (8)$$

Второе из упомянутых выше взаимодействий, т. е. взаимодействие  $(l_i s_k)$ , теперь уже легко получить. Речь идёт о вычислении магнитного поля, создаваемого в месте нахождения  $k$ -го электрона в результате орбитального движения  $l$ -го электрона. Тогда в формуле (1) вместо  $Z_{\sigma\phi\phi} e$  будет просто стоять  $e$ ; впрочем, порядок величины (1) во всяком случае остаётся без изменений. Остаются без изменений и последующие формулы вплоть до формулы (8). Таким образом, в случае взаимодействия  $(l_i s_k)$  для энергии взаимодействия получается выражение, которое в качестве множителя содержит не  $Z_{\sigma\phi\phi}^4$ , а  $Z_{\sigma\phi\phi}^3$ ; это выражение, впрочем, имеет тот же порядок величины, что и выражение (7). Поэтому при достаточно больших  $Z$  член  $(l_i s_k)$  в первом приближении можно вычеркнуть.

Таким образом, мы сохраняем только член формы (7) и для полной энергии взаимодействия  $(ls)$  прямо получаем формулу (4) § 10 гл. VIII, причём  $a_i$  определяется формулой (3) § 10 гл. VIII.

2) При чисто ресселл-саундеровской связи выражение (14) § 10 гл. VIII даёт для эффекта Пашена — Бака вклад в величину энергии такой же, как и энергия взаимодействия  $(ls)$ . Согласно изложенному в гл. VIII, § 7 (см. формулу (5) § 7 гл. VIII) имеется ещё вклад  $(2M_S + M_L) hc \Delta \chi_{\text{ворм}}$  от

1) Thomas, Nature 107, 514 (1926).

2) В случае проникающих во внутренние оболочки орбит, согласно Ланде (Landé, Zs. f. Phys. 25, 46 (1924)), вместо  $Z_{\sigma\phi\phi}^4$  надо подставить  $Z_1^2 Z_2^2$ , где  $Z_1$  и  $Z_2$  — средние эффективные заряды ядра на внутреннем и внешнем обрезах орбиты, соответственно.

взаимодействия между  $S$  и полем  $H$  и  $L$  и полем  $H$ . В целом, таким образом, имеем:

$$(2M_S + M_L)hc \Delta\nu_{\text{норм}} + M_L M_S A. \quad (9)$$

Согласно определению первое слагаемое преобладает при сильном поле, а второе — при слабом. Первое слагаемое, согласно изложенному на стр. 431—432, приводит к нормальному лоренцовскому триплету; второе слагаемое представляет тонкое расщепление уровней энергии в эффекте Пашена—Бака, вызываемое взаимодействием ( $ls$ ). В случае дублета ( $S = 1/2$ ) из формулы (9) легко снова получаются результаты, изложенные на стр. 432—433, которые там были выведены как следствие теории Фохта. При этом следует<sup>1)</sup> учитывать правила отбора, приведённые на стр. 431, и принимать во внимание, что расщепление термина (9) отсчитывается от центра тяжести термина ( $LS$ ) (см. стр. 473), а не от середины, как это предусматривалось в формуле Фохта.

В случае сильного поля формулой (9), очевидно, определяются все возможные комбинации. Тонкое расщепление во всех случаях имеет тот же порядок величины, что и расщепление термина при отсутствии внешнего поля [благодаря наличию множителя  $A$  во втором члене формулы (9)]. Тем самым под качественные рассуждения, изложенные на стр. 433, подводится количественный базис.

Ради полноты изложения, наряду с формулой (9), приведём соответствующую формулу в случае слабого поля [согласно формуле (7) § 10 гл. VIII и изложенному в § 6 гл. VIII]:

$$\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \cdot A + Mghc \Delta\nu_{\text{норм}}; \quad (10)$$

порядок членов в выражении снова соответствует их порядкам величин.

3) *Правило постоянства относительно произвольного поля.* Пусть магнитное поле настолько сильное, что нарушены все связи между  $l_i$  и  $s_i$ . Тогда из сферического треугольника, вырезаемого векторами  $l_i$ ,  $s_i$  и  $H$  из шара единичного радиуса (см. стр. 472—473 и 477):

$$\overline{\cos(l_i, s_i)} = \frac{m_{l_i}}{|l_i|} \frac{m_{s_i}}{|s_i|}. \quad (11)$$

Из формулы (4) § 10 гл. VIII получается:

$$\Gamma_{\text{очень сильное}} = \sum_i \gamma_i; \quad \gamma_i = a_i m_{l_i} m_{s_i}. \quad (12)$$

Чтобы получить «постоянные» суммы, очевидно, необходимо просуммировать по квантовым числам, которые при переходе от одного поля к другому теряют свой смысл, а именно следует просуммировать по  $L$  и  $S$ ; квантовое число  $M$  сохраняет свой смысл и определяется следующей формулой:

$$M = \sum_i (m_{s_i} + m_{l_i}) \quad (13)$$

(сумма по всем электронам и по всем конфигурациям). Правило постоянства<sup>2)</sup> гласит: для заданной электронной конфигурации сумма по всем значениям  $\Gamma$ , соответствующим фиксированному значению  $M$ , не зависит от

<sup>1)</sup> Для  $\Delta\nu_0$  (полного расщепления в  $cm^{-1}$ ) находят для  $^2P$  из формулы (7) § 10 гл. VIII  $hc \Delta\nu_0 = \frac{3}{2} A$ .

<sup>2)</sup> Goudsmit, Phys. Rev. 31, 946 (1928). Аналогичное правило имеет место также для величины  $g$  [см. Pauli, Zs. f. Phys. 31, 765 (1925)].

силы поля. Согласно предположению эта  $\Gamma$ -сумма имеет одинаковое значение при всех типах связи.

Таблица 66

|                 | $M'$                     | $M' - 1$                 | $M' - 2$                 | ..... | $-(M' - 2)$              | $-(M' - 1)$              | $-M'$                    |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $J_1^{(1)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     | ..... | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(1)}$     |
| $J_1^{(2)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     | ..... | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     | $\Gamma_{J_1}^{(2)}$     |
| $\vdots$        |                          |                          |                          |       |                          |                          |                          |
| $J_1^{(\nu_1)}$ | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ | ..... | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ | $\Gamma_{J_1}^{(\nu_1)}$ |
| $J_2^{(1)}$     |                          | $\Gamma_{J_2}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_2}^{(1)}$     | ..... | $\Gamma_{J_2}^{(1)}$     | $\Gamma_{J_2}^{(1)}$     |                          |
| $\vdots$        |                          |                          |                          |       |                          |                          |                          |
| $J_2^{(\nu_2)}$ |                          | $\Gamma_{J_2}^{(\nu_2)}$ | $\Gamma_{J_2}^{(\nu_2)}$ | ..... | $\Gamma_{J_2}^{(\nu_2)}$ | $\Gamma_{J_2}^{(\nu_2)}$ |                          |
| $J_3^{(1)}$     |                          |                          | $\Gamma_{J_3}^{(1)}$     | ..... | $\Gamma_{J_3}^{(1)}$     |                          |                          |
| $\vdots$        |                          |                          |                          |       |                          |                          |                          |
| $\Sigma \Gamma$ | $c_1$                    | $c_2$                    | $c_3$                    | ..... | $c_3$                    | $c_2$                    | $c_1$                    |

4) Последнее замечание непосредственно приводит к правилу  $\Gamma$ -сумм. В слабом поле для заданной конфигурации имеется ряд значений  $J$ , некоторые из которых в общем случае могут встречаться по несколько раз. Пусть  $J_{\text{макс}} = J_1$  встречается  $\nu_1$  раз,  $J_k = J_{\text{макс}} - k + 1$  встречается  $\nu_k$  раз; все значения  $J$  совместно можно представить следующим образом:  $J_1^{(1)}, \dots, J_1^{(\nu_1)}, J_2^{(1)}, \dots, J_2^{(\nu_2)}, \dots, J_{\text{мин}}^{(1)}$ . В табл. 66 величины  $\Gamma_{\text{отв}}$ , соответствующие отдельным значениям  $J$ , расположены в зависимости от их соответствия значениям  $M^1$  (через  $M'$  обозначено наибольшее из всех встречающихся значений  $M$ ). Взятые вдоль одного вертикального ряда  $\Gamma$ -суммы обозначены через  $c_k$ . Их можно вычислить, согласно правилу постоянства, по формуле (12) и притом независимо от типа связи. Из табл. 66 вытекают следующие равенства:

$$\sum_{\rho=1}^{\nu_1} \Gamma_{J_1}^{(\rho)} = c_1; \quad \sum_{\rho=1}^{\nu_1} \Gamma_{J_1}^{(\rho)} + \sum_{\rho=1}^{\nu_2} \Gamma_{J_2}^{(\rho)} = c_2; \quad \sum_{\rho=1}^{\nu_1} \Gamma_{J_1}^{(\rho)} + \sum_{\rho=1}^{\nu_2} \Gamma_{J_2}^{(\rho)} + \sum_{\rho=1}^{\nu_3} \Gamma_{J_3}^{(\rho)} = c_3, \dots \quad (14)$$

или

$$\sum_{\rho=1}^{\nu_1} \Gamma_{J_1}^{(\rho)} = c_1 = c_{J_1}, \quad \sum_{\rho=1}^{\nu_2} \Gamma_{J_2}^{(\rho)} = c_2 - c_1 = c_{J_2}, \quad \sum_{\rho=1}^{\nu_3} \Gamma_{J_3}^{(\rho)} = c_3 - c_2 = c_{J_3},$$

и вообще

$$\sum_{\rho=1}^{\nu_k} \Gamma_{J_k}^{(\rho)} = c_k - c_{k-1} = c_{J_k}. \quad (15)$$

Очевидно, величины  $c_{J_k}$  подобно величинам  $c_k$  не зависят от типа связи. Таким образом, из формулы (15) вытекает правило  $\Gamma$ -сумм, сформулированное на стр. 478. Это правило гласит: в слабых полях (а также при отсутствии

1) В слабом поле при любом типе связи  $\Gamma$  одно и то же для всех значений  $M$ .

поля) сумма по всем величинам  $\Gamma$ , соответствующим заданной конфигурации (т. е. соответствующим одному и тому же значению  $J$ ), не зависит от типа связи.

б) В случае одного электрона из формул (4), (3), (7) и (8) получается (здесь, очевидно,  $l_1 = l$  идентично  $L$ , а  $s_1$  идентично  $S$ ):

$$\Gamma = \frac{R\alpha^2 \cdot hc Z_{\text{эфф}}^4}{n^2 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (16)$$

При этом  $j_{1,2} = l \pm 1/2$ ,  $s = 1/2$ . Для величины расщепления терма отсюда получается [поскольку при  $j = l + 1/2$  числитель второго множителя в выражении (16) становится равным значению  $l$ , а при  $j = l - 1/2$  — значению  $-l-1$ ]:

$$\Delta\nu = \frac{\Gamma_{j_1} - \Gamma_{j_2}}{hc} = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^2 l (l+1)}. \quad (17)$$

В гл. V тонкая структура водородного терма была выведена на основе релятивистских формул и при помощи «старого» квантового числа  $n_p$ . Здесь же мы будем придерживаться совершенно другой точки зрения. Если бы мы захотели здесь выписать энергию атома H, то мы бы поступили следующим образом. Во-первых, выписали бы энергию движения в центральном поле без учёта спина и релятивистских уточнений; это выражение приводит к бальмеровской формуле для терма. Во-вторых, мы ввели бы релятивистскую поправку для модели с волномеханическим квантовым числом  $l$ ; это даёт добавок к энергии, который зависит от  $l$ , а не от  $j$ . Следовательно, для двух  $j$ -уровней с одинаковыми значениями  $l$  эта поправка будет одинаковой. В качестве третьего члена подставляется энергия, обусловленная взаимодействием ( $ls$ ), т. е. источником которой является существование спина. Это даёт дополнительную энергию по формуле (16), а, согласно формуле (17), отсюда приходят к состоянию, отвечающему регулярному дублету. При помощи методов волновой механики легко убедиться, что последние две составляющие величины энергии непосредственно так сочетаются, что получается правильная тонкая структура спектра водорода. Во втором томе это будет обстоятельно пояснено аналитически и графически. Таким образом, согласно развитым выше представлениям, регулярный дублет можно было бы также назвать «спиновым дублетом», хотя дальнейшее развитие волновой теории (теория Дирака) показала, что в конечном счете сам электронный спин имеет релятивистское происхождение. При этом формула тонкой структуры старой квантовой теории полностью сохраняется; только изменяется трактовка квантовых чисел и уточняется понятие спина. Тем самым установлена связь с прежним рассмотрением.

Далее, из табл. 60 можно сделать важное заключение: расщепления терма, вызванные эквивалентными электронами, выражаются по формуле (17) для регулярного дублета. В самом деле, согласно табл. 60, полное расщепление можно выразить через величину  $a$  расщепления, вызванного электроном, т. е. при помощи формулы (17) для дублета, так как [см. формулу (8)]

$$hc \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^2 l (l+1)} = (l + 1/2) a. \quad (18)$$

Формулу для дублета можно применять также и к двум неэквивалентным электронам, точнее, во всех тех случаях, когда один из электронов есть  $s$ -электрон. Из формул (12) § 10 гл. VIII и (7) § 10 гл. VIII, а также из



приведённых выше формул (18) и (17) легко установить, что полное расщепление триплетных термов, могущих возникнуть из этой конфигурации, просто равно расщеплению (17) дублетного термина, вызванному вторым электроном (т. е. не  $s$ -электроном). Если квантовые числа  $n$  и  $l$  те же самые, а  $Z_{\text{эфф}}$  — «заряд ядра» по отношению к его орбите, то имеет место равенство <sup>1)</sup>

полное расщепление триплетного термина =

$$= \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^3 l(l+1)}.$$

Это есть теоретическая основа упомянутого на стр. 363 эмпирически установленного факта, что формула для дублета годится также для триплета, если речь идёт о полном расщеплении последнего.

6) Правило дополнительности для  $\Gamma$ -величин было сформулировано на стр. 478 так, как оно вытекает из табл. 60 при нормальной связи. Формулировку правила в общем случае приводим здесь без доказательства: в случае слабого поля в одной и той же конфигурации сумма всех значений  $\Gamma$ , соответствующих одинаковому  $J$  для  $z$  электронов, присутствующих в  $(n, l)$ -оболочке, равна с обратным знаком сумме всех значений  $\Gamma$  для  $z$  электронов, отсутствующих в такой же оболочке; это имеет место при любом типе связи.

Частный случай:  $z=1$ . Тогда при данных  $n$  и  $l$  имеется только два значения  $J$ , а именно:  $J=l \pm 1/2$ , причём каждое из этих значений встречается только один раз. Таким образом, значение  $\Gamma_J$  для присутствующего электрона равно значению  $-\Gamma_J$  для отсутствующего электрона независимо от типа связи. Последний случай реализуется у рентгеновских термов. Для присутствующего электрона получаются регулярные термы (см. стр. 473,  $a > 0$ ); следовательно, рентгеновские термы — все обращённые. Далее, можно видеть, что для рентгеновских термов должна быть справедлива такая же формула (17) для дублета, как и в электронной задаче. Именно в этом смысле в гл. V применялась формула для дублета.

7) Для вывода множителя Томаса прежде всего заметим, что действующая на электрон со стороны ядра сила равна

$$- Z_{\text{эфф}} e^2 \frac{r}{r^3} = \frac{d}{dt} m\mathbf{v} = m\dot{\mathbf{v}} + m\dot{\mathbf{v}},$$

где  $\mathbf{v}$  и  $\dot{\mathbf{v}}$  означают скорость и ускорение электрона при его движении вокруг ядра. Если принять во внимание, что  $[\mathbf{v}\dot{\mathbf{v}}] = 0$  и что при теперешнем значении  $\mathbf{v}$  знак стал обратным, то вместо формулы (1) можно написать:

$$H = \frac{m}{ec} [\mathbf{v}\dot{\mathbf{v}}]. \quad (19)$$

Это магнитное поле действует на магнитный момент  $\mu$  электрона и вызывает прецессию последнего со скоростью

$$\omega = \frac{e}{mc} H. \quad (20)$$

Для доказательства напомним об аналогичном рассмотрении эффекта Барнета на стр. 454. Величины  $H$  и  $\omega$  «эквивалентны». Входящий в формулу (14) § 8 гл. VIII множитель  $s$  отличается от нашего множителя в формуле (20) лишь

<sup>1)</sup> Так как первый электрон имеет  $l=0$ , то, конечно, величина  $L$  триплетного термина равна значению  $l$  у второго электрона.

тем, что теперь  $e$  считается измеренным в электростатических единицах и что магнитная аномалия уже принята во внимание, так как для  $\mu$  используется истинная величина, данная в п. 1) настоящего дополнения.

Сочетание формул (19) и (20) даёт

$$\omega = \frac{1}{c^2} [\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}}]. \quad (21)$$

Теперь нужно подробнее описать систему отсчёта, в которой измеряется  $\omega$ . Ясно, величина  $\omega$  относится к «разрешённой» системе, жёстко связанной с электроном, т. е. имеющей его мгновенную скорость. При этом под «разрешённой» понимается: «допустимой в смысле релятивистской механики», так как определение величины  $\omega$  выходит за пределы степени точности классической механики [см. множитель  $c^2$  в знаменателе выражения (21)].

Итак, в момент времени  $t$  электрон имеет скорость  $\mathfrak{v}$  относительно ядра, а в момент времени  $t + dt$  — скорость  $\mathfrak{v} + \dot{\mathfrak{v}} dt$ . Соответствующие системы отсчёта отличны друг от друга, а также от системы отсчёта, жёстко связанной с ядром («покоящаяся» система отсчёта). Таким образом, мы различаем системы

$$E_1, E_2, K$$

с относительными скоростями: скорость системы  $E_1$  относительно системы  $K$  равна  $\mathfrak{v}$ , скорость системы  $E_2$  относительно системы  $E_1$  равна  $\dot{\mathfrak{v}} dt$ .

Обыкновенное преобразование Лоренца (параллельный перенос) мы назовём переходом без поворота. Будем считать, что переходы  $K \rightarrow E_1$  и  $E_1 \rightarrow E_2$  происходят без поворота. Мы утверждаем, что в данном случае переход  $K \rightarrow E_2$  не будет переходом без поворота. Доказательство можно дать аналитически, составляя преобразования Лоренца <sup>1)</sup>. Однако мы дадим более короткое геометрическое доказательство <sup>2)</sup>.

Предварительно для этого напомним теорему Эйнштейна о сложении двух одинаково направленных скоростей  $v_1$  и  $v_2$ . Как известно, эта теорема теперь принимает простейшую форму, если ввести два мнимых угла  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = i \frac{v_1}{c}, \quad \operatorname{tg} \varphi_2 = i \frac{v_2}{c}, \quad (22)$$

и определить результирующую скорость  $v_3$  по формулам

$$\operatorname{tg} \varphi_3 = i \frac{v_3}{c}, \quad \varphi_3 = \varphi_1 + \varphi_2. \quad (23)$$

Таким путём теорема сложения Эйнштейна доказывается как теорема сложения тангенсов в элементарной тригонометрии на плоскости, вообще говоря, распространённой на случай мнимых углов.

Рассмотрим теперь сложение двух взаимно перпендикулярных скоростей  $v_1$  и  $v_2$ . В этом случае необходимо прибегнуть к формулам сферической тригонометрии <sup>3)</sup>, снова распространённым на мнимые углы. Это пояснено на

<sup>1)</sup> Это показано в неопубликованном докладе Ланжевена (Цюрих, 1916).

<sup>2)</sup> Доложено на конгрессе по ядерной физике (Рим, 1931).

<sup>3)</sup> См. Sommerfeld, Phys. Zs. 10, 826 (1909). Сферическая тригонометрия с мнимыми дугами означает геометрию на сфере радиуса  $i$ , или, что то же самое, плоскую тригонометрию Лобачевского (отрицательная кривизна). Следует себе представить, что плоскость, касательная к сфере (т. е. плоскость Лобачевского), перпендикулярна как к оси  $z$ , так и к мнимой временной оси  $ict$ .

рис. 149. Углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  определяются так же, как в формуле (22). Угол  $\varphi_1$  будем откладывать по большому кругу (например, по экватору сферы единичного радиуса) от точки  $K$ ; тогда угол  $\varphi_2$  будет откладываться из конечной точки  $E_1$  угла  $\varphi_1$  по большому кругу, перпендикулярному к первому. Возникающий сферический треугольник  $KE_1E_2$  в качестве гипотенузы имеет сторону  $\varphi_3$ , которая у нас определяет результирующую скорость  $v_3$  при помощи первого соотношения формулы (23). Вместо же второго соотношения теперь имеется правило косинусов сферической тригонометрии:

$$\cos \varphi_3 = \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2. \quad (24)$$

Можно составить и выражения синусов для углов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  нашего прямоугольного треугольника:

$$\sin \alpha_1 = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_3}, \quad \sin \alpha_2 = \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_3}. \quad (25)$$

Эти синусы вещественны (как отношения двух чисто мнимых величин) и меньше единицы. Следовательно, углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  вещественные. Так как угол  $\varphi_3$  представляет (по величине и направлению) результирующую скорость  $v_3$ , а углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — сочетаемые скорости  $v_1$  и  $v_2$ , то  $\alpha_1$  даёт угол между  $v_3$  и  $v_2$  в  $E_2$ , а  $\alpha_2$  — угла между  $v_3$  и  $v_1$  в  $K$ .

Продолжим теперь рассмотрение переходов без поворотов  $K \rightarrow E_1$  и  $E_1 \rightarrow E_2$ . Введём по две взаимно перпендикулярные оси в каждой рассматриваемой системе отсчёта; обозначим их через  $x, y$  в  $K$ ;  $x_1, y_1$  в  $E_1$  и  $x_2, y_2$  в  $E_2$ , причём  $x$  будем считать направленной по  $v_1$ , так что  $y_1$  будет направлена по  $v_2$ . При переходе без поворота  $K \rightarrow E_1$  ось  $x$  указывает направление экватора, а при переходе без поворота  $E_1 \rightarrow E_2$  ось  $y$  указывает перпендикулярный к экватору большой круг. Однако если мы захотим совершить переход без поворота  $K \rightarrow E_2$ , то нам придётся идти вдоль большого круга  $KE_2$ , в направлении результирующей скорости  $v_3$  под сохраняющимся углом  $\alpha_2$ . Но тогда мы придём в  $E_2$  с *другим положением осей системы отсчёта*; эти новые оси мы обозначим через  $x_3, y_3$ .

Угол между осями  $x_2$  и  $x_3$  обозначим через  $\vartheta$ . Как видно из рис. 150, имеет место соотношение

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - \alpha_1 - \alpha_2,$$

$$\sin \vartheta = \cos(\alpha_1 + \alpha_2).$$

С учётом формулы (25) получаем:

$$\sin \vartheta = \frac{\sqrt{\sin^2 \varphi_3 - \sin^2 \varphi_1} \sqrt{\sin^2 \varphi_3 - \sin^2 \varphi_2} - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2}{\sin^2 \varphi_3}. \quad (26)$$

Но, согласно (24), имеем:

$$\begin{aligned} \sqrt{\sin^2 \varphi_3 - \sin^2 \varphi_1} &= \sqrt{1 - \cos^2 \varphi_1 \cos^2 \varphi_2 - \sin^2 \varphi_1} = \\ &= \sqrt{\cos^2 \varphi_1 (1 - \cos^2 \varphi_2)} = \cos \varphi_1 \sin \varphi_2, \end{aligned}$$

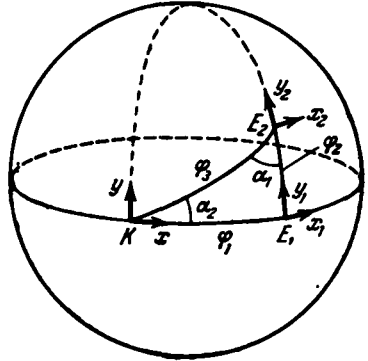


Рис. 149.

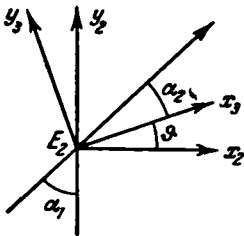


Рис. 150.

а также

$$\sqrt{\sin^2 \varphi_3 - \sin^2 \varphi_2} = \cos \varphi_3 \sin \varphi_1.$$

Поэтому

$$\sin \theta = \frac{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - 1)}{\sin^2 \varphi_3}.$$

Преобразуем знаменатель по формуле (24). Тогда можно также написать:

$$\sin \theta = - \frac{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2}{1 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2}.$$

В силу формулы (22) отсюда имеем:

$$\sin \theta = \frac{v_1 v_2}{c^2} \frac{1}{1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} \sqrt{1 - \frac{v_2^2}{c^2}}}. \quad (27)$$

Ограничимся членами, квадратичными по  $c$  [формула (21) также дана с этой степенью точности]. Тогда вместо формулы (27) получим:

$$\sin \theta = \frac{1}{2} \frac{v_1 v_2}{c^2}. \quad (28)$$

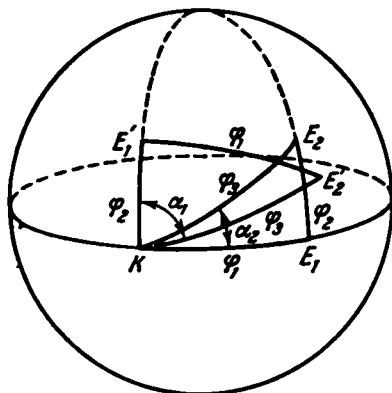


Рис. 151.

Прежде чем применить эти результаты к нашей электронной проблеме, упомянем об одном выводе в цитированной выше (последней) работе. В этой работе отмечено следующее. С точки зрения теории относительности последовательные различно направленные скорости нельзя обменивать местами; результат прибавления к скорости  $v_1$  скорости  $v_2$  не совпадает с результатом прибавления к скорости  $v_2$  скорости  $v_1$  (рис. 151). Если мы сначала отложим угол  $\varphi_1$ , а затем уже угол  $\varphi_2$ , мы получим, как и раньше, точку  $E_2$ ; если же мы сначала отложим угол  $\varphi_2$ , а затем угол  $\varphi_1$ , то получим дугу  $KE_1'$  на большом круге, перпендикулярном к экватору и проходящем через точку  $K$ , и дугу  $E_1'E_2'$  на большом круге, перпендикулярном к только что упомянутой дуге  $KE_1'$  в точке  $E_1'$ . Точки  $E_2'$  и  $E_2$  не совпадают друг с другом, т. е. скорости  $v_1$  и  $v_2$  не перестановочны между собой. Результирующая скорость  $v_3$  в этих двух случаях имеет одинаковую абсолютную величину [так как в обоих случаях  $v_3$  даётся формулой (24), симметричной относительно  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ], но разные направления. О равенстве абсолютных величин  $v_3$  в обоих случаях можно заключить также из конгруэнтности треугольников  $KE_1E_2$  и  $KE_1'E_2'$ . Одновременно таким же путём можно добиться, что угол между этими двумя результирующими скоростями равен (если не учитывать знака) введённому нами выше углу  $\theta$  (см. рис. 151), т. е. равен углу  $\alpha_1 + \alpha_2 - (\pi/2)$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  сохраняют данное им выше определение.

Этот угол есть не что иное, как сферический эксцесс треугольника  $KE_1E_2$  (или треугольника  $KE_1'E_2'$ ), чем подчёркивается толкование по теории выпуклых поверхностей. Действительно, сферический эксцесс нашего прямоугольного треугольника определяется по формуле

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\pi}{2} - \pi = -\theta.$$

В нашем случае (геометрия Лобачевского) этот эксцесс отрицательный.

Возвращаясь к исследованию электронной проблемы, заметим прежде всего, что сложение двух одинаково направленных скоростей не является перестановочной операцией, а есть переход без поворота. Поэтому у нас отпадает затруднение в определении компоненты дополнительной скорости  $\dot{\boldsymbol{v}} dt$ , имеющей одинаковое направление с  $\boldsymbol{v}$ . Таким образом, в формуле (28) мы полагаем  $\boldsymbol{v}_2$  равной компоненте  $\dot{\boldsymbol{v}} dt$ , перпендикулярной к  $\boldsymbol{v}$ ; а  $\boldsymbol{v}_1$  пусть равно  $\boldsymbol{v}$ , но это означает, что

$$\boldsymbol{v}_1 \boldsymbol{v}_2 = |[\boldsymbol{v} \dot{\boldsymbol{v}}]| dt. \quad (29)$$

Поскольку угол  $\theta$ , а также величина  $\boldsymbol{v}_2 = \dot{\boldsymbol{v}} dt$  бесконечно малые, в формуле (28) вместо  $\sin \theta$  подставим  $d\theta$ . Тогда, учитывая формулу (29), получим:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{2} \frac{|[\boldsymbol{v} \dot{\boldsymbol{v}}]|}{c^2} = \frac{1}{2} |\boldsymbol{\omega}|. \quad (30)$$

Здесь  $\boldsymbol{\omega}$  то же, что и определённое по формуле (21). Предположим теперь, что электрон вращается вокруг оси  $z$  (см. рис. 150), ось  $z$  совпадает с направлением магнитного поля  $H$ ; эта ось перпендикулярна к плоскости чертежа или прецессирует с угловой скоростью  $\omega$  в системе отсчёта  $x_2, y_2$ ; в системе же отсчёта  $x_3, y_3$ , т. е. в системе отсчёта, связанной с ядром  $K$ , электрон вращается или прецессирует лишь с угловой скоростью, равной  $\omega/2$ , потому что эта система отсчёта сама вращается относительно первой системы отсчёта с угловой скоростью  $\frac{d\theta}{dt} = \frac{\omega}{2}$ . Тем самым мы вывели самым простым путём множитель Томаса. Как показывает наш вывод, первая половина формулы (30) не связана с электронным спином, а есть непосредственное следствие релятивистской кинематики. Только вторая половина формулы (30), вводя угловую скорость  $\omega$  прецессии электрона, связывает формулу со спиновой аномалией электрона.

Эквивалентность  $\omega$  и  $H$  (см. выше) обуславливает то, что в выражении энергии взаимодействия появляется тот же самый множитель  $1/2$  [см. формулу (4)]. Поэтому множитель 2 в формуле (6) сокращается, и формула (6) заменяется формулой (7). Тем самым доведены до конца и проведены все вычисления настоящего дополнения.

### 13. КВАНТОВАНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА ПРИ НАЛИЧИИ ОДНОВРЕМЕННОГО ВРАЩЕНИЯ <sup>1)</sup>

Для определённости будем считать, что рассматриваем молекулу HCl. Два иона могут иметь заряды  $+e, -e$  и массы  $m_1, m_2$ . Их центр тяжести остаётся в покое и служит началом полярной системы координат; координатами положения масс  $m_1$  и  $m_2$  будут  $r_1, \varphi_1$  и  $r_2, \varphi_2$  соответственно. Согласно правилу для центра тяжести можно ввести новые координаты для системы двух масс при помощи соотношений

$$\begin{aligned} m_1 r_1 &= m_2 r_2 = \mu r, \\ \varphi_0 &= \varphi_2 + \pi = \varphi; \end{aligned}$$

здесь  $\mu$  означает приведённую массу двух ионов, а  $r$  — их взаимное расстояние:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad r = r_1 + r_2.$$

<sup>1)</sup> По Кратцеру [Kratzer, Zs. f. Phys. 3, 289 (1920)].

Кинетическую энергию легко выразить при помощи координат  $r, \varphi$ :

$$E_{\text{кин}} = \frac{m_1}{2} (\dot{r}_1^2 + r_1^2 \dot{\varphi}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{r}_2^2 + r_2^2 \dot{\varphi}_2^2) = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2). \quad (1)$$

Потенциальная энергия электростатического происхождения и зависит только от  $r = r_1 + r_2$ :

$$E_{\text{пот}} = -\frac{e^2}{r} \left( 1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \frac{c_3}{r^3} + \dots \right). \quad (2)$$

Коэффициенты  $c_i$  включают в себя влияние на ионы окружающей электронной среды и рассматриваются как произвольные величины, которые, однако, должны подчиняться условию равновесия:

$$\frac{d}{dr} E_{\text{пот}} = 0 \quad \text{для} \quad r = r_0. \quad (3)$$

Здесь  $r_0$  — нормальное расстояние между ионами в молекуле, покоящейся в пространстве, причём у этой молекулы электростатические притяжение и отталкивание между ядрами и электронами находятся в равновесии. Положим

$$\rho = \frac{r}{r_0}; \quad \xi = \rho - 1. \quad (4)$$

Тогда вместо формулы (2) можно написать ( $a, \alpha, b, c, \dots$  — постоянные, которыми мы можем распоряжаться по нашему произволу):

$$E_{\text{пот}} = -a \left( \alpha + \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2\rho^2} + b\xi^3 + c\xi^4 + \dots \right). \quad (5)$$

Это выражение уже удовлетворяет условию (3) и так же общо, как и выражение (2). По сравнению с выражением (5) выражение (2) имеет то преимущество, что «поправочные члены», содержащие постоянные  $b, c, \dots$ , при незначительных отклонениях от положения равновесия будут малыми, так что в приводимом ниже квантовании строго принимать во внимание можно один «главный член», предшествующий этим поправочным членам. В формуле (5) расположение по  $\xi$  начинается с члена с  $\xi^3$ , а не с  $\xi^2$  или  $\xi$ . Перейдём отсюда к выражению взаимной силы, действующей между ионами:

$$\begin{aligned} K &= -\frac{d}{dr} E_{\text{пот}} = -\frac{1}{r_0} \frac{d}{d\rho} E_{\text{пот}} = \\ &= -\frac{a}{r_0} \left( \frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{\rho^3} - 3b\xi^2 - 4c\xi^3 + \dots \right) \end{aligned}$$

или, в силу формулы (4),

$$K = -\frac{a}{r_0} \left( \frac{\xi}{\rho^3} - 3b\xi^2 - 4c\xi^3 + \dots \right), \quad (6)$$

где можно произвести замену  $\rho^3 = (1 + \xi)^3$  в знаменателе. Так как здесь встречаются все степени  $\xi$  и притом с произвольными постоянными коэффициентами, то наше выражение (5) соответствует наиболее общему случаю ангармонического осциллятора.

Из первого члена ряда (6) можно получить величину частоты колебания бесконечно малой амплитуды:

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{a}{r_0^2 \mu}}. \quad (7)$$

По определению момент инерции молекулы в состоянии равновесия равен

$$J = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)_0 = \mu r_0^2. \quad (8)$$

Следовательно, формулу (7) можно также написать в виде

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{a}{J}}, \quad a = 4\pi^2\nu_0^2 J. \quad (9)$$

В силу формул (4) и (8) формула (1) преобразуется к следующему виду:

$$E_{\text{кин}} = \frac{J}{2}(\dot{\rho}^2 + \rho^2\dot{\varphi}^2). \quad (10)$$

Отсюда следует

$$p_\rho = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{\rho}} = J\dot{\rho}, \quad p_\varphi = p = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{\varphi}} = J\rho^2\dot{\varphi}.$$

Здесь  $p$  — постоянная, равная  $m\hbar/2\pi$  согласно *азимутальному квантовому условию* (в старой форме; см. стр. 487). Уравнение для энергии имеет вид

$$\frac{1}{2J} \left( \rho^2 + \frac{p^2}{\rho^2} \right) + E_{\text{пот}} = W. \quad (11)$$

Отсюда следует

$$p_\rho = \sqrt{2JW - 2JE_{\text{пот}} - \frac{p^2}{\rho^2}}.$$

Тогда *радиально квантовое условие* приобретает следующий вид:

$$\oint p_\rho d\rho = \oint \sqrt{2J(W + a\alpha) + \frac{2Ja}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}(\alpha J + p^2) + \dots} d\rho = n\hbar. \quad (12)$$

Это выражение сводится к общей формуле [см. формулы (1) и (3) дополнения 4]:

$$\oint \sqrt{A + 2\frac{B}{\rho} + \frac{C}{\rho^2}} d\rho = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right),$$

причём, если выражение (12) разделить на  $\sqrt{aJ}$ , величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$  будут иметь следующие значения:

$$A = 2\left(\alpha + \frac{W}{a}\right), \quad B = 1, \quad C = -\left(1 + \frac{p^2}{aJ}\right) = -\left(1 - \frac{m^2\hbar^2}{4\pi^2 aJ}\right). \quad (13)$$

Таким образом, условие (12) сводится к следующему:

$$\frac{n\hbar}{\sqrt{aJ}} = -2\pi \left( \sqrt{1 + \frac{m^2\hbar^2}{4\pi^2 aJ}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right) + Z, \quad (14)$$

здесь член  $Z$  содержит дополнительные члены формулы (12), отмеченные там многоточием; появление этих членов обусловлено наличием в выражении потенциальной энергии (5) членов, содержащих постоянные  $b$ ,  $c$ , ... Введём обозначение  $u$  для термина  $1/\sqrt{A}$ , который, согласно формуле (13), содержит энергию  $W$  и поэтому является интересующей нас неизвестной.

Можно получить следующие значения  $y_1$ ,  $y_2$ , ... в последовательном приближении решения задачи:

$$y_1 = 1,$$

$$y_2 = 1 + \pi i,$$

$$y_3 = 1 + \pi i + u^2 \left\{ \frac{m^2}{2} - n^2 \left( \frac{15}{2} b + \frac{3}{2} c + \frac{15}{4} b^2 \right) \right\},$$

$$y_4 = 1 + \pi i + u^2 \left\{ \frac{m^2}{2} - n^2 \left( \frac{15}{2} b + \frac{3}{2} c + \frac{15}{4} b^2 \right) \right\} - 3u^2 n m^2 b.$$

При этом здесь символом  $u$  обозначено выражение  $h/2\pi\sqrt{aJ}$ , которое можно также положить равным  $\Delta v/v_0$ , где  $v_0$  определяется формулой (9), а  $\Delta v = h/4\pi^2 J$  — расстояние между соседними линиями полосы [см. формулу (6) § 2 гл. IX]. Следовательно, во всех случаях  $u$  есть малая величина, по которой можно произвести разложение в ряд. Это уже делалось в предшествующих формулах. Последнее приближение  $y_4$  кажется непоследовательным, поскольку принимается во внимание член с  $u^6$ , а раньше при составлении различных выражений ограничивались только членами с  $u^2$ . Здесь дело заключается в следующем. Хотя  $u$  — малая величина, для полностью развитых полос  $m$  принимает заданное большое значение, так что произведением  $u^6 m^2$  пренебречь нельзя. Нетрудно показать, что и при учёте высших степеней член с  $u^8$  будет единственным, содержащим множитель  $nm^2$ .

Чтобы найти выражение энергии  $W$ , образуем

$$-\frac{1}{2}y_4^{-2} = \frac{1}{2}A = \alpha + \frac{W}{a} = -\frac{1}{2} + nu + u^2 \left\{ \frac{m^2}{2} - n^2 \left( \frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}c + \frac{15}{4}b^2 \right) \right\} - \frac{3}{2}u^2 nm^2 (1 + 2b) + \dots \quad (15)$$

Согласно формуле (9) имеем:

$$au = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{J}} = hv_0, \quad au^2 = hv_0 u = h\Delta v = \frac{h^2}{4\pi^2 J}.$$

Тем самым из формулы (15), получаем, отвлекаясь от постоянных, т. е. не зависящих от  $n$  и  $m$ , величин:

$$W = nhv_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2 - hv_0 u n^2 \left( \frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}c + \frac{15}{4}b^2 \right) - \frac{3}{2} hv_0 u^2 nm^2 (1 + 2b) + \dots \quad (16)$$

Положим здесь  $m=0$ . Тогда получим *колебательную энергию*, которая в формуле (8) § 2 гл. IX была обозначена через  $W_{0v}$ . Именно:

$$W_{0v} = nhv_0 (1 - xp + \dots). \quad (17)$$

Введённое раньше сокращённое обозначение  $x$  теперь имеет следующее значение:

$$x = \left( \frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}c + \frac{15}{4}b^2 \right) u. \quad (18)$$

Второй член в правой части формулы (16) представляет *чистое вращение*; он имеет форму термина Деслайдра. Наконец, последний член представляет *взаимодействие между вращением и колебанием*. Напишем его в виде  $-t^2 n \alpha h$ , так что для  $\alpha$  получаем:

$$\alpha = \frac{3}{2} v_0 u^2 (1 + 2b + \dots). \quad (19)$$

Волномеханическая формула (9) § 2 гл. IX отличается от выражения (16) полной энергии тем, что  $v + 1/2$  стоит на месте  $n$  и  $j + 1/2$  — на месте  $m$ ;  $v$  и  $j$  являются истинными (волномеханическими) квантовыми числами, область значений которых охватывает все положительные числа.

Волномеханическое определение  $\alpha$  и  $x$  то же самое, что и даваемое формулами (18) и (19). Доказательство будет дано во втором томе.



## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ааронс 453  
 Абрагам 26, 564  
 адиабатическая гипотеза Эрешфе-  
 Аста 299, 300  
 — инвариантность фазового инте-  
 грала 569  
 Азимутальное квантовое число 103,  
 137, 138, 228, 338  
 Аймс 491, 494  
 Аллен 207  
 α-лучи 23  
 —, свойства 28, 63  
 Ангармонический осциллятор 498  
 — —, квантовое условие 583  
 Андрале 171  
 Антипараллельные переходы 480,  
 517  
 Антисимметричный волчок 510  
 Астон 128  
 Астова график 152  
 — метод исследования изотопов  
 128  
 — правило 156  
 Атом водорода 62, 142  
 — —, спектр 70, 85  
 — —, адиптические орбиты 102  
 — —, — —, время обращения 105  
 — гелия ионизованный 63  
 — как планетарная система 62  
 — оголенный 359  
 Вабкок 129  
 Вак 322, 425, 484  
 Вальмер 66  
 Вальмера серия 79  
 — формула 87  
 Баркер 496  
 Баркля 28, 34, 177, 178  
 — опыт  
 Барнет 454  
 Беклин 177  
 Берг 185  
 Бергмама серия 310, 311, 321  
 Бердж 129, 377  
 β-лучи, свойства 28  
 Бете 451  
 Бирден 177  
 Блэккетт 149  
 Бозе 452  
 Бойс 90  
 Бор 87, 206, 304, 328, 358  
 — принцип соответствия 281, 544,  
 548  
 —, теория серии Вальмера 79  
 Бора формула 545  
 — — для испускания 44  
 — — — поглощения 44  
 Боте 157  
 — опыт 149, 150  
 Боуэн 192, 358, 362, 379, 381  
 Браве 163  
 Брентано 205  
 Бриясмал 494  
 Брунс 101  
 Брэгг 208  
 Брэгга ионизационный метод 172  
 — формула 168  
 Брэкета серия 70  
 Бьерум 485, 491

Вайнер 173, 202, 205  
 Валента 379  
 Валентность по водороду 120  
 — — кислороду 120  
 Вальтер 159, 207  
 Вальтон 157  
 Ван-ден-Броек 61  
 Ван Флек 448, 450  
 Варниция конечной точки 94  
 Вебер 117  
 Вебстер 202, 203  
 Вейсс 118, 119  
 Вейцель 507, 509  
 Вектор Герца 564  
 — поляризации 564  
 — Умова — Пойнтинга 29, 558  
 Венельта прибор 210  
 — трубка 17, 37  
 Вентцель 218, 220, 250  
 Вентцеля метод 342  
 Вернер 506  
 Вес состояния 457  
 — —, связь с относительной ин-  
 тенсивностью 457  
 Вильсон 78, 539  
 Вильсона метод 23  
 Вин 21, 378  
 Вина метод канальных лучей 378  
 Винд 156  
 Вижера опыты 169  
 Вирл 282  
 Виртуальные перемещения 91  
 Витмер 507  
 Внешнее вкраирующее число  
 345, 346  
 Внешняя прецессия 293  
 Внутреннее квантовое число 113,  
 367, 549  
 Внутренняя прецессия 291  
 Водорода серии 85  
 — спектр 70  
 Возбужденные электромагнитных  
 колебаний 28  
 Вращательно-колебательный  
 спектр 490  
 Вращательный спектр 489  
 Вращение намагничением 455  
 Время жизни 56  
 — — радиоактивных элементов 57  
 Вторичные катодные лучи 41  
 Вуд 501  
 Вырожденная система 107, 536  
 Газ 84, 454  
 Гамма-тона метод 102  
 — механика 90  
 — принцип 91, 524  
 — теория 101, 540  
 — форма уравнения движения 78  
 — функция 73, 270, 524  
 Гамма-тона — Якоби уравнение 228  
 — — в частных производных  
 90, 95  
 γ-лучи 36  
 —, линейчатый спектр 36  
 Ган и Штрассман, деление ядра  
 урана 157  
 Гантельная ось 488, 510  
 Гармонический осциллятор 498

Гаудсмит 475, 476, 478, 484  
 — и Уленбек, гипотеза 291, 292  
 — — —, спин электрона 117  
 Гаусс 305  
 Гебауер 282  
 Геел 436  
 Гейгер 59  
 Гейгера — Нуттола правило 57  
 Гейзенберг 37, 518  
 —, правило 387  
 —, строение ядра 150  
 Гейтлер 508  
 Гендерсон 64  
 Герри 512  
 Герке 325  
 Герлах 444  
 Герц 19, 37, 217, 250, 326, 333  
 Герца вектор 564  
 Гетероморфный терм 353, 364  
 Геттнер 494  
 Гетше 322, 368  
 Геурлингер 497, 499, 500, 513  
 Гипотеза адиабатическая Эрешфе-  
 ста 299, 300  
 — Гаудсмита и Уленбека 291, 292  
 — Проута 28, 123  
 Главная серия 309, 311  
 Главное квантовое число 104, 137  
 Гой 163  
 Гольдштейн 20, 379, 509  
 Говфильд 380, 377, 505, 507  
 Гортон 331  
 Граница возбуждения рентгенов-  
 ских лучей 202  
 График Астова 152  
 Гротриан 352, 353, 443, 500  
 Группа полос 502  
 Гуля 172  
 Гумпрейс 476  
 Гухер 326, 334  
 Даламбера принцип 91, 524  
 Дарвин 60, 231  
 Датта 322  
 Движение Пуансо 510  
 Двойной скачок 387, 550  
 Длухатомные молекулы 513  
 — —, интенсивности линий полос  
 516  
 — —, обозначения термов 514  
 — —, полная энергия 514  
 — —, правило отбора 516  
 — —, сумм для интенсивностей  
 линий полос 517  
 — —, систематика квантовых чи-  
 сел 513  
 — —, эффект Зеемана у линий по-  
 лос 519  
 Дебай 522, 540  
 Девис 328, 334  
 Действия функция 93, 542  
 Демпстера метод канальных лучей  
 129  
 Десландер 485  
 Дефект квантовый 339, 340, 344, 572  
 — массы 151  
 Джентнер 157  
 Дикок 129  
 Джимсон 480

- Джонстон 129  
 Дике 330, 505, 507  
 Диффракционная решетка 159, 160  
 — —, постоянная 160  
 — —, разрешающая способность 60  
 Доан 176  
 Дополнительный запрет 420, 554  
 Доплера эффект 45  
 — —, формула 47  
 Дорголо 457, 470  
 Дорн, вторичные катодные лучи 28  
 Друйвестейн 220  
 Дублет 375  
 — Зеемана 283  
 — иррегулярный 361, 362  
 — объединенный 198  
 — релятивистский 217, 243, 249, 362, 363  
 — рентгеновский 191 и сл.  
 — спиновый 578  
 — экранирования 217  
 Дублетные системы 355  
 Дуговой спектр 320  
 Дюан 207, 249, 460
- Единица Вейсса 444, 446  
 Единицы спектроскопические 34, 69, 254
- Железа спектр 412
- Задача Кеплера 224  
 Задлер 34  
 Закон Кюри 452, 453  
 — — и Вейсса 453  
 Законы Кеплера 81, 82, 85, 105  
 — радиоактивного распада 53 и сл.  
 — сохранения 46, 556  
 Занстра 381  
 Запрет дополнительный 420, 554  
 Заряд ядра 60  
 Зеллигер 325  
 Зееман 415  
 Зеемана дублет 288  
 — триплет 283  
 — эффект 106, 283  
 — — аномальный 285, 290  
 — — —, комбинационный принцип 415  
 — — — мультиплетов 414  
 — —, интенсивность линий 553  
 — —, теория Лоренца 284  
 Зигбан 176, 191, 459  
 Знаменатель Рунге 415
- Излучение квадрупольное 323  
 — при наличии силового поля 562  
 — — —, правила отбора 563  
 — рентгеновое характеристическое 177, 178  
 — собственное 31  
 — торозное 31, 32  
 — флуоресцентное 31  
 — характеристическое 31  
 — черное 38  
 Изменение массы со скоростью 224, 256  
 Изотоп 127  
 Изотопы водорода 129, 130  
 Инвариантность адиабатическая фазового интеграла 569  
 — уравнений Гамильтона 523, 525  
 Индифферентные переходы 460, 517  
 Интенсивность зеемановских компонент 467  
 — — —, правило сумм 467, 469  
 — излучения собственного колебания 471  
 — рентгеновских линий 459  
 — спектральных линий 456  
 — — —, правило сумм 458  
 Инфракрасные полосы 499  
 — — поглощения 491, 496
- Ион водорода 63  
 Ионизационный потенциал 325, 329  
 Ионизованный атом гелия 63  
 Иос 327, 450
- Иррегулярный дублет 361, 362  
 Искровой спектр 320, 355
- Кабрера 447  
 Кайзер 376  
 Кампо 364  
 Каналовые лучи 20  
 Канонические переменные 526  
 Каноническое преобразование 526  
 Кант полосы 486  
 Капельная модель строения ядра 153, 154  
 Капца 287  
 Кармо 338  
 Касательное преобразование 527, 526  
 Катодные лучи 17  
 Кауфман 24  
 Квадрупольное излучение 323  
 Квант действия Планка 39  
 Квантовое число орбиты 81  
 — — —, тонкой структуры 481  
 — — —, правила отбора 481  
 Квантовый дефект 339, 340, 344, 572  
 — скачок 545  
 Кембл 494  
 Кеплера задача 224  
 — законы 81, 82, 85, 105  
 Керра эффект 283  
 Кертин 509  
 Кинетический потенциал 541  
 Кварк 203  
 Клаузиус 130  
 Клейн 337  
 Книппинг 164, 331  
 Коккрофт 157  
 Кольрауш 522  
 Комбинационное рассеяние 50  
 Комбинационный принцип 69, 70  
 Комптон 90, 176  
 Комптона эффект 45, 47, 51, 522  
 Кондон 509, 518  
 Конфигурация благородных газов 135  
 Координаты параболические 110  
 — полярные 110  
 — угловые 534  
 — цилиндрические 534  
 — эллиптические 110  
 Конферман 480  
 Корню 415  
 Космические лучи 37  
 Коссель 136, 141, 180, 183, 209, 445  
 Костер 147, 184, 206, 214, 218  
 Кох 159  
 Коэффициент поглощения рентгеновских лучей 34, 207  
 — рассеяния в случае  $(//)$ -связи 423  
 Крамерс 276  
 Кратность подгруппы оболочек 139  
 Кратцер 485, 492, 494  
 Критерий вырождения 107  
 — интенсивности 499  
 — эквивалентности возмущений 499  
 Крозе 505  
 Куленкамф 327  
 Кюри закон 452, 453  
 — и Вейсса закон 453
- Лагранжа функция 91, 542  
 Ладенбург 141, 328, 450  
 Лайман 90, 332, 506  
 Лаймана серия 70  
 Ланге эффект 276  
 Ланде 377  
 — множитель 294, 416, 417  
 — правило интервалов 474  
 Ланжевена теория парамагнетизма 444  
 Ланксосом 283  
 Лапорт 387, 448  
 Лапорта правило 517  
 Лармор 285  
 Лармора преломления 540  
 — теорема 286, 286, 454
- Лаув 164  
 — метод 165  
 Левин 494  
 Лежандра преобразование 527  
 Ленард 19, 37, 322, 326  
 Ленарда окошко 19  
 Ленд 485, 501, 513  
 Линейчатый спектр 65, 486  
 Линия испускания 316  
 — поглощения 316  
 — северного сияния 383  
 Лиссажу фигуры 98, 536, 547, 548  
 Лондон 506, 517  
 Лоренсер 379  
 Лоренц 161, 299  
 Лоренца триплет 285, 297  
 Ло-Сурао 266  
 Лумис 494  
 Льюис 141
- Магнетон 118, 442  
 — Бора 119, 293, 480  
 Магнитная восприимчивость 450  
 Магнитное квантовое число 112, 137, 138  
 Майер Л. 120, 131, 133  
 Майер С. 447  
 Майкельсон 234  
 Майн-Смит 414  
 Мак-Ленан 325, 384  
 Максвелл 454  
 Марсен 59  
 Марк 282  
 Масса электрона 25  
 — —, зависимость от скорости 25, 28  
 Маттауха правило 156  
 Меггер 323  
 Мейгерс 336  
 Мезоны 37  
 Мекке 485, 496, 507  
 Мелер 323, 336  
 Менделеев 120, 123, 131  
 Мерилл 383  
 Мертон 505  
 Метастабильное состояние 332, 383  
 Метод Вентцеля 342  
 — Вильсона 28  
 — вращающегося кристалла 170  
 — вращения намагниченным 455  
 — Гамильтона 102  
 — диффракции измерения длин волн 158  
 — изучения спектральных полос 129  
 — интегрирования в комплексной области 99, 104, 699  
 — ионизационный Брэгга 172  
 — исследования изотопов Астона 128  
 — каналовых лучей Вина 378  
 — — — Демпстера 129  
 — кристаллических порошков Дебая и Шерера 172  
 — Лаув 165  
 — левия Зеемана 171  
 — Милликена определения элементарного заряда 21  
 — намагничения вращением 454, 455  
 — термодиффузии 130  
 — чисто оптического возбуждения 337  
 — электронных ударов 325  
 Методы возбуждения  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -излучений 180  
 — измерения длин волн рентгеновских лучей 165, 175  
 Механика Гамильтона 90  
 Милликен 192, 358, 362, 379, 485  
 Многолинейчатый спектр гелия 509  
 Множитель Ланде 294, 416, 417  
 — Томаса 579, 583  
 — ушаковичный 152  
 Модифицированная функция действия 535  
 Модуль периодической функции действия 96

- Молибден 176, 183  
 — правило 859  
 Молекулы двухатомные 513  
 — —, интенсивность линий полос 516  
 — —, обозначения термов 514  
 — —, полная энергия 514  
 — —, правило отбора 516  
 — —, — сумм для интенсивностей 517  
 — —, систематика квантовых чисел 513  
 — —, эффект Зеемана 519  
 Момент инерции гелия 509  
 — количества движения излучения 557  
 — — — —, закон сохранения 558  
 Мультиплеты 372  
 —, аномальный эффект Зеемана 414  
 — — — —, комбинационный принцип 415  
 — с чисто резонанса-саундерсовской связью 416, 417  
 —, число магнетонов 449  
  
 Намагниченность вращением 454, 455  
 Небулярный 381  
 Невырожденная система 107  
 Нейтрон 149  
 Неона спектр 412, 413, 424  
 Непроницающие орбиты 340 и сл.  
 Нервист 506  
 Нормальная связь 409  
 Нормальный порядок термов 409  
 Нулевой уровень 473  
 Ньюманов 120  
 Ньютона оптика 101  
  
 Обменные силы 156  
 Обращенный терм 414  
 Оголенный атом 359  
 Опыт Баркла 30  
 — Боте 149, 150  
 — Винера 169  
 — Франка и Герца 325  
 — Фюхтбауера 337  
 — Штерва—Герлаха 115 и сл., 442  
 Орбиты непроницающие 340 и сл.  
 — — — —, проникающие 342 и сл., 348  
 — — — —, частично проникающие 343  
 Орбиты гелия 314  
 Осцилятор гармонический 74  
 — линейный 74  
 —, энергии 76  
  
 Параболические квантовые числа 272  
 — координаты 110  
 Параллельные переходы 460, 517  
 Паратермы гелия 314  
 Паттерсона 249, 460  
 Паули 444, 460  
 — правило 433  
 — дырок 392, 393  
 — принцип 139, 386  
 Пашен 71, 89, 235, 239, 258, 322, 352, 375, 377, 413, 415, 490  
 Пашена—Бака эффект 298, 415, 427, 482  
 — — — —, правила отбора 431  
 — — — —, — для поляризации 431  
 — — — —, частный 427  
 — обозначения для термов 413, 470  
 — серия 70  
 Пейре 208  
 Переходы антипараллельные 460, 517  
 — индифферентные 460, 517  
 — параллельные 460, 517  
 Период полураспада 56  
 Периодическая система элементов 120  
 Периодический модуль функции действия 96  
 Периодичность условная 96  
 Периферийные и центральные свойства атомов 181 и сл.  
  
 Пикеринг 71  
 Пикеринга серия 71  
 Планетарные туманности 381  
 Плаки 38, 78  
 Плеска 127  
 Побочная серия 310, 311, 322  
 Подгруппы оболочек 138  
 Полосатый спектр 72, 486, 506, 555  
 — —, ветвь 486  
 — —, голова полосы 85  
 — —, группа полос 486  
 — —, правила отбора для вращательных и колебательных квантов 556  
 — —, система полос 486  
 Полосы инфракрасные 499  
 — — поглощения 491, 496  
 — фуджершевские 505  
 — цимановые 500  
 Поль 159  
 Поляризация зеемановских компонент 290  
 — рентгеновских лучей 28  
 — света 559  
 — — линейная 559  
 — — круговая 560  
 — — эллиптическая 560  
 Полярные координаты 110  
 Поправка релятивистская 231  
 Постоянная радиоактивного распада 55  
 — Ридберга 67, 87  
 — тонкой структуры 81, 228, 254  
 — экранирования 189  
 Построение элементов в периодической системе 141  
 Потенциал ионизационный 325, 326  
 — кинетический 541  
 — резонансный 329  
 — ирреверсивный 331  
 Правила отбора 239, 240, 263, 294, 297, 321, 367, 386, 431, 561  
 — — для магнитного квантового числа 285, 294, 419, 552  
 — поляризации 294, 297, 419, 431, 561  
 Правило Астона 156  
 — Гейгера—Нуттола 57  
 — Гейзенберга 387  
 —  $g$ -сумм 478, 577  
 — Десландра для границ полос: 503  
 — для границ серий 312  
 — — квантов полос 504  
 — дырок 393, 479  
 — интенсивностей 218, 240, 241, 313, 368, 404, 465  
 — интервалов Ланде 474, 475, 481  
 — Лапорта 517  
 — Маттауха 156  
 — Молибдена 359  
 — Паули 433  
 — положенный термов Хунда 391, 392  
 — постоянства 477  
 — —  $g$ -сумм Паули 437, 440  
 — — относительно произвольного поля 576  
 — — разностей частот 312, 368  
 — релятивистских дублетов 363  
 — свинца 378  
 — Стокса 178  
 — сумм для  $g$  417, 424, 437  
 — Титмуса—Бодина 89  
 — вкраивающих дублетов 361  
 — Престона 294, 415  
 Преобразование каноническое 516  
 — касательное 527, 528  
 — Лежандра 527  
 Прессия внешняя 293  
 — внутренняя 291  
 — Лармора 540  
 — регулярная 510  
 Принцип Гамильтона 91, 524  
 — Даламбера 91, 524  
 Принцип комбинационный 69, 71, 183, 189, 314, 323  
  
 Принцип соответствия Бора 259, 261, 469, 544, 548  
 — Ферма 101  
 Природа электричества 26  
 Проникающие орбиты 342 и сл., 348  
 Пространственная дифракционная решетка 161 и сл.  
 Пространственное квантование кеплеровских орбит 111  
 — — — —, эмпирическое доказательство 115  
 Проута гипотеза 26, 123  
 Процесс испускания рентгеновских лучей 181  
 Прямые термы 387, 402  
 Пфулда серия 70  
  
 Радиальное квантовое условие 339, 586  
 — — число 229  
 Радиоактивность 51, 124  
 Радиоактивные превращения, второе правило 126  
 — — — —, первое правило 124  
 — семейства 51  
 Радиус первого борковского круга 81  
 Раман 50  
 Рандла 491  
 Распределение интенсивности между линиями мультиплетов 404  
 — термов по Паули в слабом и сильном магнитных полях 433, 439  
 Рассеяние комбинационное 50  
 — связанным электроном 520  
 Расщепление мультиплетных термов 573  
 — — — — в случае нормальной связи 473  
 — — — — — одного внешнего электрона 291  
 — — — — — произвольного числа внешних электронов 296, 472  
 — — — —, дублет 233  
 — — — —, квинтет 233  
 — — — —, триплет 233  
 Рау 326, 331  
 Рауш фон Траубенберг 266, 282  
 Регулярная прецессия 510  
 Регулярный дублет 202, 578  
 Резерфорд 59, 60, 149, 171  
 Резонансная линия 329  
 Резонансная потенция 329  
 Релятивистская поправка 231  
 — формула для волоролоподобной серии 229  
 Релятивистский дублет 243, 249, 352, 363  
 Рентгеновские линии, интенсивность 459  
 — лучи 27, 158  
 — —, край поглощения 204  
 — —,  $K$ -серия 183, 185 и сл.  
 — —,  $L$ -серия 190  
 — —, линейчатый спектр 32, 158  
 — —, Стокса правило 203  
 Рентгеновский спектр 133, 134  
 — —, азимутальное квантовое число 217  
 — —, внутреннее квантовое число 217  
 — —, главное квантовое число 217  
 — —, правила отбора 218, 219  
 — —, релятивистский дублет 243  
 Ридберг 141, 365, 400  
 Ридберга постоянная 87, 87  
 Ритца комбинационный принцип 69, 70, 183, 189, 314, 323  
 Рихтмайер 207, 220, 522  
 Ричардсон 454, 507, 539  
 Рождественский 322, 456  
 Росселанд 337  
 Ротатор 76, 546  
 —, квантование момента количества движения 77, 80

- Ротатор, кинетическая энергия 76  
 Рубенс 490  
 Рубиновцы 323, 382, 384  
 Рунге 375, 377, 415, 500, 513  
 — визначатель 415  
 — правило 415  
 Руссела 125, 384  
 Руссела и Саундерса связь 385, 410, 469, 472
- Саксит 455  
 Сателлит 366, 368  
 —, интенсивность 459  
 Саундерс 379, 384  
 Саха 380, 451  
 Сверхтонкая структура 479  
 — редкоземельных элементов 479  
 Свиные 201, 209  
 Связь (//) 410  
 — нормальная 409  
 Серия водорода 85  
 Серия 309  
 — Бальмера 79  
 — Бергмана 310, 311, 321  
 — Брукета 70  
 — главная 309, 311  
 — Лаймана 70  
 — Пашена 70  
 — Пикеринга 71  
 — побочная 310, 311, 322  
 — Пуфунда 70  
 — Фаулера 89, 237  
 Сдвиг, не имеющие потенциала 538  
 — обменные 156  
 Симметричный волчок 510  
 Сигнальный спектр 328  
 Сигналы 375  
 Система вырожденная 107, 536  
 — невырожденная 107  
 — носок 502  
 Системы дублетные 365  
 — триплетные 365  
 Скачок двойной 387, 550  
 — квантовый 545  
 — стоксов 202  
 Смакель 51, 216  
 Соли, правила радиоактивных пре-  
 вращений 125  
 Соотношение между кинетической  
 и потенциальной энергиями в  
 кулоновском поле 528  
 — — энергия и массой 45  
 Состояние метастабильное 332, 383  
 Спектр белый рентгеновский 33,  
 158  
 — водорода, главная серия 70  
 — —, побочная серия 70  
 — —, серия Брукета 70  
 — —, — Лаймана 70  
 — —, — Пикеринга 71  
 — —, — Пуфунда 70  
 — вращательный 489  
 — вращательного-колебательный 490  
 — —, связь с вращательным  
 спектром 491  
 — группы редких земель 397  
 — дуговой 320  
 — железа 397, 400, 402  
 — —, основные термины 398  
 — ионизованного гелия 237  
 — искровой 71, 320, 350  
 — линейчатый 85, 486  
 — многолинейчатый гелия 509  
 — неониз 412, 413, 424  
 — волосатый 72, 488, 505, 555  
 — —, ветвь 486  
 — —, голова полосы 65  
 — —, группа полос 486  
 — —, правила отбора для враща-  
 тельных и колебательных ква-  
 нтов 556  
 — —, система полос 486  
 — процесса 32  
 — рентгеновский 133, 184  
 — сигнальный 325  
 — Солнца 380  
 Спектрограф вакуумный Мозли 171
- Спектроскопические единицы 34,  
 89, 254  
 Спектры благородных металлов 399  
 — дюрочные 395  
 Спин электрона 117, 137, 291  
 — ядерный 518  
 Спиновое квантовое число 189,  
 372  
 — — — пара 481  
 Спиновый дублет 573  
 Сплошной спектр водорода 72  
 Стеттер 149  
 Стокс правило 178  
 Стоксов скачок 202  
 Столкновения второго рода 338  
 — первого рода 338  
 Стонер 140, 141, 414, 451  
 Структура электронных оболочек  
 атома 137  
 Сферическая волна 559  
 Сферический экссесс 582  
 Сферия 490
- Также 185  
 Теорема Лармора 286, 286, 454  
 — сложения скоростей Эйнштейна  
 560  
 — Эйлера 98  
 — Якоби 101  
 Теория возмущений 537  
 — Гамильтона 101, 540  
 — периодической системы 186  
 — Фохта 428  
 Терм 309, 347  
 — гетероморфный 353, 384  
 — Десландра 486, 487  
 — —, его связь с термом Баль-  
 мера 486  
 — переменный 68  
 — постоянный 68, 310  
 Термы обращенные 414  
 — прямые 387, 402  
 — рентгеновские 211, 214, 345  
 — серии 318  
 — щелочных элементов 347 и сл.  
 Тиле 499  
 Титуса-Бодша правило 83  
 Томен 28  
 Томас 494, 575  
 Томаса множитель 579, 583  
 Томсон 63  
 Томсона определение элементар-  
 ного заряда электрона 21  
 — формула 34  
 Тонкая структура линий 231  
 Торес 172, 191  
 Торновое излучение 33, 156  
 Триплет Зеемана 288  
 — Лоренца 285, 297  
 — составной 365  
 Триплетные системы 365  
 Триплеты 375
- Угловые координаты 534  
 Упаковочный множитель 152  
 Уравнение Гамильтона-Якоби 228  
 — — — в частных производных  
 90, 95  
 Уровень нулевой 473  
 Условие азимутального квантова-  
 ния 103  
 — радиального квантования 104,  
 228, 339, 585  
 — совместного положения 527  
 Условия квантовые системы 78, 540
- Фаза системы 74  
 Фазовая ячейка 74  
 Фазовое пространство 74, 79  
 Фазовый интеграл 76, 79  
 — —, адиабатическая инвариант-  
 ность 569  
 Фаулер 71, 322, 358, 379, 509  
 Фаулера серия 89, 237  
 Фаэнс, правила радиоактивных пре-  
 вращений 125  
 Федоров 163  
 Ферма принцип 101
- Ферми 157, 455  
 Финкельбург 72  
 Формула Бальмера 67, 34  
 — Бора 545  
 — Брэгга 168  
 — Томсона 34  
 — Эйнштейна 40, 41,  
 — энергии связи на одну частицу  
 154  
 Фортрат 497  
 Фотовфлект 37, 63  
 —, формула Эйнштейна 40, 41, 43,  
 — ядерный 157  
 Фохта теория 428  
 Фрэнк 331, 336, 509  
 — и Герц, метод электронных уда-  
 ров 325  
 — — —, опыт 326  
 Фраунгофер 68  
 Феррикс 466  
 Фридрих 164  
 Фрик 208  
 Функция Гамильтона 73, 270, 524  
 — действия 98, 542  
 — Лагранжа 91, 542  
 Фульшервские полосы 505  
 Фут 323, 336  
 Фюхтбауер 387, 507  
 Фюхтбауера опыт 337
- Хага 158  
 Хаммер 63  
 Хансен 234  
 Характеристическое рентгеновское  
 излучение 177, 178  
 Характер связи в рентгеновских  
 спектрах 413  
 Хевеш 147, 184  
 Хенгшмит 127  
 Хельв 517  
 Хойт 203  
 Хунд 388, 401, 446, 447, 515, 519  
 Хунда правило положений термов  
 391, 392  
 Хустон 89, 258, 475
- Цасек 459  
 Циановые полосы 500  
 Циклические координаты 534
- Частично проникающие орбиты 343  
 Чедвик 60, 150  
 Черелование четных и нечетных  
 термов 375, 377  
 Черное излучение 35  
 Числа параболические квантовые  
 272  
 Число внешнее экранирующее 345,  
 346  
 — квантовое азимутальное 103, 137,  
 138, 228, 338  
 — — внутреннее 113, 367, 549  
 — — главное 104, 137  
 — — магнитное 112, 137, 136  
 — — орбиты 81  
 — — радиальное 229  
 — — спиновое 139, 372  
 — — тонкой структуры 481  
 — — —, правила отбора 481  
 — — магнетонов для групп паллади-  
 я и платины 452  
 — — — группы железа 448  
 — — — мультиплетов 449  
 — — экранирующее 261, 347
- Шварцшильда 79, 107, 265, 485, 539  
 Шенстон 400  
 Шердер 453  
 Шефер 494  
 Широкий 496  
 Широтное квантовое число 112  
 Шрум 384  
 Шарк 265  
 Шарка эффект 106, 235, 266, 267,  
 307  
 — — второго порядка 567  
 — —, главное квантовое число 274  
 Штеинштрем 207



*Зоммерфельд Арнольд*

**СТРОЕНИЕ АТОМА И СПЕКТРЫ**

Редакторы: *Ю. М. Бутусов* и *М. В. Копытани*

Техн. редактор *Н. А. Тумаркина*

Корректор *А. С. Бакулова*.

---

Сдано в набор 5/VI 1966 г. Подписано к печати 29/IX 1966 г. Бумага 70x108/16. Физ. печ. л. 37,0. Условн. печ. л. 60,69. Уч.-изд. л. 47,62. Тираж 10,000 экз. Т-06800. Цена книги 25 р. 80 к. Зак. 1262.

---

Государственное издательство  
техничко-теоретической литературы  
Москва, В-71, Б. Калужская, 15

---

Министерство культуры СССР.  
Главное управление  
полиграфической промышленности.  
4-я тш. им. Евг. Соколовой.  
Ленинград, Измайловский пр., 29.