

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ФОРМУЛЫ И ИХ ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ.

Г. С. Ландсберг.

В настоящее время можно считать хорошо известным, что основные затруднения, встающие на пути построения модели атома, суть затруднения, связанные с возможностью применения классических законов механики и электродинамики, т.-е. законов, выведенных для случая сравнительно медленных движений и колебаний к случаю тех чрезвычайно быстрых периодических процессов, которые разыгрываются внутри атома. И действительно, безупречное применение этих классических законов привело, как известно, к закону распределения энергии в спектре абсолютно-черного тела, безусловно отличному от законов, даваемых опытом. Г. А. Лорентц в следующих выражениях формулирует бессилие классической теории: „При создании теории теплового излучения нельзя вполне доверяться уравнениям классической механики и электродинамики. Эти уравнения не в силах объяснить, почему угасшая печь не испускает, например, желтых лучей, в то время как она испускает излучение бóльшей длины волны“.

Выход из затруднений, указанный М. Планком, состоит в допущении, что не всякое состояние системы, согласное с законами механики и электродинамики, возможно. Возможные состояния должны, сверх того, удовлетворять предписаниям гипотезы квантов. Ограничения, налагаемые теорией квантов, могут быть формулированы так или иначе, в зависимости от характера проблемы, с которой мы имеем дело. Исторически первая формулировка, позволившая Планку разрешить указанное противоречие между опытом и теорией черного излучения, состояла в утверждении, что лучистая энергия обладает до известной степени атомистической структурой. Это значит, что распределение энергии между различными системами, например, между атомными резонаторами и излучением, не может происходить произвольными порциями, как это имело бы место при неограниченной делимости энергии; при распределении на долю каждой системы приходится всегда некоторое целое число отдельных элементарных порций или квантов энергии, которые и

играют роль атомов энергии. Характерным для такой структуры является то обстоятельство, что величина кванта определяется частотой рассматриваемого сорта лучей и равна $h\nu$, где ν частота, а h универсальная для всех сортов лучей постоянная, связанная с именем М. Планка.

Таким образом среди всех возможных состояний системы реальное значение будут иметь лишь те состояния, которые удовлетворяют указанному ограничению: при переходе из одного состояния в другое запас энергии системы меняется не произвольно, а на величину, представляющую обязательно один или несколько целых квантов. Эти дискретные состояния, к которым оказывается способна система, могут быть установлены путем добавления к обычным законам механики и электродинамики дополнительного квантового требования, форма которого для периодических и подобных им процессов довольно проста. Рассмотрим для примера систему с одной степенью свободы, т.-е. систему, состояние которой определяется одной единственной координатой q . Если, например, наша система представляет точку, обращающуюся по кругу, то такой координатой мог бы быть угол φ радиуса-вектора, направленного к точке, с каким-нибудь заданным направлением. Для точки, совершающей гармонические колебания вдоль прямой (линейный осциллятор), координатой могло бы служить расстояние точки от положения равновесия (элонгация) и т. д. Известно, что из разнообразных форм, которые можно придать уравнению движения нашей системы, наибольшей общностью и простотой отличается каноническая форма уравнений Гамильтона. В этой форме в качестве величины, при помощи которой можно охарактеризовать движение системы, выбирают не скорость изменения координаты q (т.-е. $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$), а связанную с этой скоростью величину p , именуемую „импульсом“ и определяемую условием:

$$p = \frac{\partial \dot{L}}{\partial \dot{q}}$$

где L — так называемая Лагранжева функция движения. Для большинства простых механических задач эта Лагранжева функция представляет собою разность кинетической и потенциальной энергии системы, т.-е.

$$L = T - U.$$

Следовательно,

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}},$$

ибо U зависит лишь от q и не зависит от \dot{q} . При указанном выборе параметров (q — координата, определяющая состояние системы; p — ω -

ответствующий импульс, характеризующий изменение состояния, т.-е. рассматриваемый процесс) уравнению движения можно придать следующую „каноническую“ форму:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q},$$

где H — Гамильтонова функция, равная для случаев, о которых шла речь выше, сумме кинетической и потенциальной энергии, т.-е.

$$H = T + U.$$

Решая данную систему уравнений, определим q и p в функции времени, т.-е. решим проблему о движении нашей точки. Однако квантовое условие гласит, что не все значения H возможны. В соответствии с этим, не всякая комбинация q и p , удовлетворяющая уравнениям движения, соответствует реальному состоянию системы. Квантовое условие налагает новое ограничение на p и q , которое должно быть присоединено к уравнениям движения. Это ограничение как показали Планк и Зоммерфельд, может быть выражено в следующей форме:

$$\oint p \cdot dq = n \cdot h,$$

где интеграция распространяется на всю область изменения переменного q , n — целое число (1, 2, 3...) и h — постоянная Планка. Таким образом квантовое условие принимает для рассматриваемого типа периодических движений простую математическую форму.

В теории атома имеет большое значение простой случай периодического движения с одной степенью свободы, состоящий в равномерном обращении электрона с зарядом $-e$ вокруг неподвижного ядра с зарядом $+E$. Для этого случая координата q есть угол φ ; кинетическая энергия

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

Линейная скорость $v = r \cdot \frac{d\varphi}{dt} = r \cdot \dot{\varphi}$, ибо $\dot{\varphi}$ — угловая скорость движения. Следовательно,

$$T = \frac{m_0 r^2 \cdot \dot{\varphi}^2}{2}; \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m_0 r^2 \dot{\varphi}$$

или

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

и, следовательно,

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

Потенциальная энергия

$$U = -\frac{eE}{r}.$$

Полная энергия или Гамильтонова функция

$$H = T + U = \frac{p^2}{2m_0 r^2} - \frac{eE}{r}.$$

Уравнения движения:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m_0 r^2}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0.$$

Второе из них дает:

$$p = \text{const},$$

т.-е. p не зависит от времени.

Квантовое требование гласит:

$$\oint p \cdot d\varphi = n \cdot h,$$

где интеграл взят на всю область изменений φ .

Так как p не зависит от времени, а следовательно, и от φ , то его можно вынести за знак интеграла. Полная область изменения переменной φ от 0 до 2π ; таким образом интеграция должна производиться в указанных пределах. Получим:

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

или

$$p \cdot 2\pi = n \cdot h,$$

т.-е.

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

Так как

$$p = m_0 r^2 \dot{\varphi} = m_0 r \cdot \dot{\varphi} \cdot r = m_0 v r,$$

то найденное квантовое ограничение для случая обращения точки по кругу дает:

$$m_0 v r = \frac{nh}{2\pi}$$

соотношение, встречающееся в элементарной теории атома. Квантовое требование позволяет, следовательно, и для этого случая из всех мыслимых механически и электродинамически движений электрона около ядра выделить дискретные, реально существующие движения, ибо для r , а следовательно, и для v возможны лишь те значения, которые соответствуют в предыдущей формуле целым значением n .

Эти отдельные состояния атомной системы будут характеризоваться определенными значениями энергии W_1, W_2, W_3 и т. д. Как известно, первый постулат теории атома Бора и утверждает как раз существование таких дискретных стационарных состояний, характеризующихся определенными значениями энергии. Так как ближайшее стационарное состояние есть состояние, энергия которого отличается от энергии первого на конечную величину, то переход из одного состояния в другое возможен лишь при испускании конечной порции энергии. Излучение бесконечно малой доли энергии, которое согласно классической электродинамике должно непрерывно сопровождать неравномерное движение электрона, не может, очевидно, иметь места, ибо оно заставило бы систему пройти последовательно через ряд состояний, невозможных с точки зрения теории квантов. Поэтому первый постулат Бора содержит в себе отказ от классического излучения. Оно заменяется квантовым излучением, происходящим время от времени, и притом конечными порциями, выражающими различие энергии в начальном и конечном стационарных состояниях.¹⁾ Частота же этого излучения определяется вторым постулатом Бора (условие для частоты), который утверждает, что испускаемая энергия представляет собою каждый раз один квант энергии, т.-е. является монохроматическим лучом частоты ν такой, что

$$h \cdot \nu_{m,n} = W_m - W_n \quad \text{или} \quad \nu_{m,n} = \frac{W_m}{h} - \frac{W_n}{h} \quad (1)$$

В связи с наличием отдельных стационарных состояний, которым соответствуют различные значения энергии, мы будем иметь ряд возможных переходов системы и, следовательно, ряд отдельных монохроматических линий; они представляют собою спектр нашей системы, и формула, написанная выше, представляет, таким образом, спектральную формулу, полученную теоретическим путем. Мы видим, что она характеризуется наличием разности двух членов, т.-е. как раз той особенностью, которая является отличительной чертой всех эмпирических спектральных формул, начиная со знаменитой формулы Бальмера.

¹⁾ Мы не упоминаем той модификации теории атома, которую выдвинул Бор и его сотрудники в последнее время. См. Bohr, Kramers and Slater. Phil. Mag., 47, p. 185, 1924, Z. S. für Phys., 24, p. 69, 1924, а также реферат автора „Успехи Физ. Наук“, IV, вып. 4-5, стр. 333.

Вводя для W_m и W_n их выражения для того простого и поддающегося элементарному расчету случая, когда система состоит из положительно заряженного ядра и одного электрона, обращающегося около него, Бор, как известно, сумел придать своей спектральной формуле такой вид, что она оказалась в полнейшем численном совпадении с формулами, передающими спектр водорода (серия Пашена, Балмера и Лимана) и спектр ионизированного гелия (серия Пиккеринга ¹⁾). Рассуждения Бора вложили, следовательно, в эмпирические спектральные формулы точный физический смысл: каждый из двух членов (термов) спектральной формулы означает запас энергии, характеризующий одно из двух состояний атомной системы (начальное или конечное), переход между которыми и сопровождается актом излучения или поглощения соответственной длины волны.

Однако простое периодическое движение может выполняться лишь в системе, состоящей всего навсего из двух тел (ядро и электрон), взаимодействующих точно по закону Кулона (или Ньютона). Всякое изменение в такой системе станет источником возмущающих действий, и при наличии возмущающей силы движение перестанет быть простым периодическим движением по Кеплерову эллипсу (или кругу). Всякое искажение центральной силы, действующей по закону $f = \frac{k}{r^2}$, приведет к появлению возмущенного движения, которое не будет уже простым периодическим, а представится совокупностью по крайней мере двух периодических движений, каждое со своим периодом, при чем эти периоды будут между собою несоизмеримы. В противном случае через промежуток времени, содержащий целое число периодов 1-го и 2-го рода, наша система пришла бы в первоначальное состояние, цикл изменений начал бы повторяться, т. е. движение выродилось бы в периодическое, и указанный промежуток времени был бы его периодом.

Такое сложное движение, представляющее суперпозицию двух самостоятельных периодических движений, будет, например, иметь место, если центральная Кулонова сила ядра исказится действием свиты электронов, которая кружится между ядром и наружным электроном. Экранирующий эффект внутренних электронов действует на эллиптическую орбиту таким образом, что она начинает более или менее быстро вращаться в своей плоскости, так что направление большой оси будет занимать все новые и новые положения (вращение перигелия). Вид орбиты будет подобен изображенному на рис. 1, при чем орбита не замкнется, если периоды несоизмеримы. Такое движение есть пример условно-периодического движения. В случае соизмеримости периодов оно вырождается в периодическое.

¹⁾ Ср. Эпштейн. Успехи физических наук. Т. II, вып. I, 1920 г.

Такой же самый эффект дает и та малая возмущающая сила, которая происходит вследствие изменения массы электрона со скоростью, — обстоятельство, использованное Зоммерфельдом ¹⁾ для объяснения тонкой структуры спектра водорода.

Описанный случай соответствует суперпозиции двух периодических движений: одно — движение электрона по эллиптической орбите (если бы не было возмущения); второе — вращение самой орбиты.

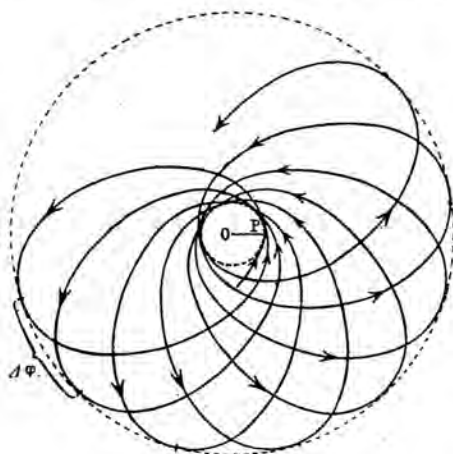


Рис. 1.

Каждое такое движение характеризуется своим периодом, в продолжение которого заканчивается цикл полных изменений той координаты, которая характеризует движение. Так, радиус-вектор пробегает все соответствующие ему значения за время τ_1 , представляющее период обращения по эллипсу; за время же τ_2 — (период обращения перигелия) — меняется на 2π угол, характеризующий положение большой оси эллипса (линия абсид). В соответствии с двумя периодическими движениями, из которых состоит процесс, надо

будет к общим механическим и электродинамическим условиям прибавить два квантовые условия такого же типа, как и выше, т. е.

$$\oint p_1 dq_1 = nh$$

$$\oint p_2 dq_2 = kh,$$

где q_1 и q_2 — две координаты, определяющие два простые периодические движения; p_1 и p_2 — соответствующие импульсы, а n и k — два квантовые (целые) числа. Каждое возможное состояние системы характеризуется, следовательно, парой квантовых чисел n и k , и энергия этого состояния есть функция двух чисел

$$W_1 = W(n_1, k_1); \quad W_2 = W(n_2, k_2).$$

В соответствии с этим спектральная формула Бора примет вид:

$$\nu = \frac{W(n_1, k_1)}{h} - \frac{W(n_2, k_2)}{h}. \quad (2)$$

Из двух квантовых чисел первое, n , характеризует с кинетической стороны, как мы видели, периодическое движение электрона на орбите; оно называется полным квантовым числом; его величина

¹⁾ См. цитированную выше статью Эпштейна.

имеет первенствующее значение для определения энергии: при заданном n энергия сравнительно мало меняется при переходе от одного значения k к другому.

Число k обычно называют азимутальным квантовым числом; оно определяет кинетически периодическое вращение орбиты в ее плоскости (вращение перигелия); величина его имеет, вообще говоря, лишь второстепенное значение для определения энергии системы: оно вносит лишь поправку к спектральному терму, который главным образом определяется значением главного азимутального числа n .

Если сопоставить эти полученные из теоретических соображений результаты с эмпирическими данными спектральной символики, то сразу бросается в глаза внутреннее сходство формулы (2) со спектральной формулой Ридберга, описывающей закономерности в спектрах более сложных, чем спектр водорода.

Известно, что спектр водорода — наиболее простой из всех спектров — состоит из отдельных линий, расположенных так, что расстояние между ними постепенно убывает при переходе от красного конца к фиолетовому — линии накапливаются к фиолетовой границе спектра. Бальмер впервые указал на то, что частоты, соответствующие всем этим линиям, могут быть охвачены одной простой формулой; другими словами, все эти линии представляют некоторое связанное целое, получившее от Бальмера название серии. Формула Бальмера имеет вид:

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

Здесь N есть волновое число, т.е. число, указывающее, сколько волн укладывается на протяжении одного сантиметра. Таким образом $N = \frac{1}{\lambda}$, если λ — длина волны. Это число просто связано с тем, которое обычно называют частотой излучения (ν) и которое показывает число волн, высылаемое источником за одну секунду. Если скорость света обозначить через C , то

$$C = \nu \cdot \lambda$$

или

$$\nu = \frac{C}{\lambda}.$$

Отсюда ясно, что $\nu = C \cdot N$, и, следовательно, формула Бальмера позволит легко вычислить обычные частоты спектральных линий.

R есть константа, равная 109 678. Давая m целые значения, начиная с 3 (3, 4, 5...), получаем волновые числа, а следовательно, и частоты всех линий, составляющих спектральную серию Бальмера.

Впоследствии было обнаружено, что водород обладает еще двумя сериями, расположенными главным образом в инфра-красной и ультра-

фиолетовых частях спектра. Эти серии выражаются вполне аналогичными формулами:

$$N = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2, 3, 4 \dots \text{серия Лимана};$$

$$N = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6 \dots \text{серия Пашена},$$

при чем R имеет прежнее значение.

Очевидно, все три водородные серии могут быть охвачены формулой вида

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

Первый член есть постоянный для каждой серии член, а второй — переменный. Выбрав n , равным 1, 2 или 3 и давая m всевозможные целые значения, получаем любую из трех серий водорода.

Ридберг показал, что более сложные спектры, например, спектры щелочных или щелочно-земельных металлов, можно расчленить на несколько самостоятельных серий, из которых каждая имеет сходство с описанной выше водородной серией. Подобно этой последней, серии, установленные Ридбергом, могут быть представлены формулами, составленными из разности двух термов: постоянного для всей серии и переменного, т.-е. меняющегося при переходе от одной линии серии к другой линии той же серии. Но, в отличие от водородной формулы каждый терм есть функция двух переменных, целого числа m и некоторого параметра a , характерного для каждого атома. Для каждого атома можно насчитать несколько термов с определенными значениями параметров. В зависимости от того, будет ли целое число, входящее в выражение терма, постоянным или переменным, — терм играет роль постоянного или переменного члена сериальной формулы. Комбинации различных термов дают всевозможные серии данного элемента. Строение каждого терма также вполне аналогично термам водородной серии: они имеют вид

$$\frac{R}{(m + a)^2}$$

где R — опять та же постоянная, что и выше, именуемая обычно постоянной Ридберга ¹⁾.

Согласно Пашену, мы будем в дальнейшем употреблять сокращенное символическое обозначение, по условию:

$$\frac{R}{(m + a)^2} = m, a.$$

¹⁾ Строго говоря, значение постоянной Ридберга слегка меняется при переходе от одного элемента к другому. Теория Бора впервые выяснила физический смысл этого изменения (ср. П. Эпштейн. Успехи физ. наук. Т. II, вып. I, 1920).

Естественно возникает вопрос, каким образом всю сложную совокупность линий, составляющих, например, спектр кальция, разгруппировать в отдельные целочисленные серии. Действительно, это — задача, требующая весьма большого комбинаторского искусства и остроумия. Недаром Пашен говорит, что безнадежно пытаться найти серии, рассматривая таблицы спектров, „если только не быть Ридбергом“. Но, конечно, есть ряд физических признаков, облегчающих эту работу. Так как линии, составляющие одну серию, имеют какие-то общие корни, то естественно между ними должно быть некоторое сходство. Действительно, некоторые спектральные линии бывают резко очерченными, другие размыты с той или иной стороны, а иногда и с обеих сторон. Многие линии встречаются лишь в виде групп — дублетов, триплетов и т. д. (вообще — мультиплетов), при чем расстояния между членами группы или сохраняются неизменными по всему спектру, или изменяются закономерным образом. Наконец, те характерные изменения, которым подвергаются спектральные линии в электрическом или магнитном поле (расщепление в эффекте Штарка или Зеемана), оказываются различными для разных серий и сходными для линий одной и той же серии. Все эти внешние признаки внутреннего родства чрезвычайно полезны при ориентировке линий в серии. В последнее время экспериментаторы, руководимые теорией атомов, научились осуществлять иногда условия, позволяющие вызывать постепенно одну линию данной серии за другой (Рау, Фюхтбауер, Вуд), или устанавливать, какая линия должна считаться основной линией серии (Франк, Гротриан), что, конечно, сразу разрешает задачу разыскания серий. Наконец, самые последние теоретические и экспериментальные изыскания, касающиеся характера распределения интенсивности между линиями сложных мультиплетов, дали в наши руки в некоторых случаях способы установления сериальных соотношений не наугад, а вполне рациональным путем (Зоммерфельд, Орнштейн, Бургер, Дорґело, Лапорт).

Так или иначе установлены для довольно большого числа элементов — хотя далеко не для всех — эти сериальные зависимости и, следовательно, параметры, входящие в состав термов.

Так, например, переменный терм так называемой главной серии (Prinzipal Serie) щелочных металлов может быть записан в виде:

$$\text{Главная серия } P.S. m, p,$$

где m символирует целое число, принимающее последовательно значения 2, 3, 4... а p есть значение параметра α , повторяющееся во всех переменных членах, соответствующих различным линиям главной серии.

Совершенно так же для серии, состоящей из размытых линий и получившей название диффузной или первой побочной серии (I Neben Serie), переменный терм имеет вид:

Первая побочная серия	I N.S	m, d
Для второй побочной серии	II N.S	m, s
Для серии Бергмана	B.S	m, b и т. д.

Строение постоянных термов имеет вид:

Для	P. S.	$1, s$
"	I N. S.	$2, p$
"	II N. S.	$2, p$
"	B. S.	$3, d$ и т. д.

Полные символы серий суть:

P. S.	$1, s - m, p$, где $m = 2, 3, 4 . . .$
I N. S.	$2, p - m, d$, " $m = 3, 4, 5 . . .$
II N. S.	$2, p - m, s$, " $m = 3, 4, 5 . . .$
B. S.	$3, d - m, b$, " $m = 4, 5, 6 . . .$ и т. д.

Таким образом волновое число (а следовательно и частота) любой линии главной серии, например, может быть вычислено по формуле

$$N = R \left(\frac{1}{(1+s)^2} - \frac{1}{(m+p)^2} \right), \text{ где } m = 2, 3, 4 . . . ,$$

если для R подставить его численное значение, приведенное выше, а для s и p взять значения, характерные для изучаемого элемента. Сопоставляя эту формулу с формулой (2), мы видим, что из двух квантовых чисел этой последней главное квантовое число играет роль целого числа, фигурирующего в постоянном или переменных термах формулы Ридберга, а азимутальное квантовое число определяет собою параметры, комбинация которых позволяет выделить главную, 1-ю побочную, 2-ю побочную и т. д. серии элементов. Мы приходим таким образом к мысли, что каждому такому параметру соответствует то или иное значение азимутального квантового числа. Оказывается, символика Бора и символика Ридберга дают совпадающие результаты, если мы установим, что

параметру s	соответствует	$k = 1$
" p	"	$k = 2$
" d	"	$k = 3$
" b	"	$k = 4$ и т. д.

Однако наличием нескольких серий в составе спектра сложных элементов сложность этих спектров еще не исчерпывается. Некоторые из этих серий состоят, как уже упоминалось, не из простых линий, а из групп: дублетов, триплетов и т. д. Другими словами, в формуле Ридберга каждый терм может иметь не одно, а несколько близких между собою значений, так что формула определит несколько мало отличающихся по частоте линий, составляющих, следовательно, группу

с разными значениями параметра, напр. p_1, p_2, p_3 . В смысле формулы (2) это означало, бы что для нашего атома возможно при данных n и k несколько различных состояний со слегка отличающимися значениями энергии.

Это наводит на мысль, что условия движения в таких атомах сложнее и что кроме описанных двух типов периодических движений возможны еще новые, соответствующие новым степеням свободы и, следовательно, новым квантовым числам. Действительно, ведь атом представляет собою сложную систему из ядра и нескольких внутренних групп, вращающихся около него электронов, расположенных, конечно, не в одной плоскости; вокруг всей этой системы ходит внешний (оптический) электрон по орбитам, которые, как мы видели, испытывают вследствие возмущающих сил вращение перигелия. Но сложная группировка внутренних электронов, движущихся вокруг ядра, обуславливает собою еще один вид возмущения. Если мы проведем линию, совпадающую с вектором момента вращения той совокупности волчков, которую представляет наш атом, то этот вектор, вообще говоря, не будет перпендикулярен к плоскости орбиты внешнего электрона. Благодаря этому обстоятельству открывается возможность еще одного возмущенного движения, именно прецессионного движения, при котором нормаль к плоскости орбиты электрона будет описывать конус около неизменного направления вектора момента вращения (рис. 2). Это новое движение будет совершаться со своим периодом, опять-таки несоизмеримым с первыми двумя (в противном случае наступает вырождение, т.-е. два каких-нибудь движения образуют одно простое периодическое движение). Этому периодическому движению квантовые условия также предпишут некоторые ограничения в виде фазового интеграла ¹⁾

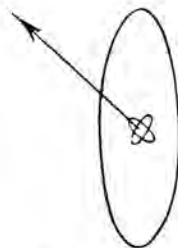


Рис. 2.

$$\oint p_3 dq_3 = jh \quad (j=1, 2, 3, \dots),$$

где q_3 и p_3 — координата и импульс, [определяющие этот третий род движения (третью степень свободы), а j — соответствующее квантовое число, обычно именуемое внутренним квантовым числом. Таким образом это внутреннее квантовое число с кинематической стороны характеризует третье доступное нашему атому периодическое движение: прецессионное вращение плоскости орбиты.

Конечно, изменение этого числа j (при неизменных n и k) изменяет несколько энергию системы, так что теперь ее придется выразить в виде:

$$W = W(n, k, j) \text{ и т. д.,}$$

¹⁾ Интеграл распространяется на всю область q_3 .

а следовательно, и спектральная формула примет вид:

$$\nu = \frac{W(n, k, j) - W(n', k', j')}{h}.$$

Меняя n', k', j' , получим все линии соответствующей серии. Так как изменение j очень мало меняет значение энергии, то при заданных n и k разным j будут соответствовать близкие значения энергии, т.-е. линии, испускаемые при переходе системы в состояние (n', k', j'_1) , мало будут отличаться по частоте от линии, получающейся, если конечное состояние системы есть (n', k', j'_2) . Мы получаем группы: дублеты, триплеты и т. д. в зависимости от того, сколько комбинаций возможно при данном n и k .

Итак, главные квантовые числа (n и n') определяют в существенных чертах положение соответствующей линии, азимутальные квантовые числа (k и k') характеризуют принадлежность ее к той или иной серии (главной, побочной и т. д.), а внутренние квантовые числа (j, j') определяют, состоит ли данная серия из простых линий, дублетов, триплетов и т. д. Таково значение квантовых чисел с точки зрения определения спектра атома. Кинематически же, как мы видели, они характеризуют соответственно периодическое движение оптического электрона по орбите (n), вращение орбиты в ее плоскости (вращение перигелия (k)) и вращение плоскости орбиты около оси момента (прецессионное вращение орбиты (j)). Отчетливое знание кинематического смысла этих квантовых чисел чрезвычайно важно для понимания тех ограничений, которые налагаются на возможные комбинации этих чисел третьим постулатом теории атома, выдвинутым также Бором и известным под именем принципа соответствия.

Первый и второй постулаты Бора, основанные на теории квантов, освобождают нас от необходимости подчиняться законам классической электродинамики, давая, таким образом, возможность сохранить нуклеарную теорию атома Резерфорда.

Однако это освобождение есть в то же время и крупное лишение, ибо мы одновременно теряем и весь тот мощный и разработанный аппарат, при помощи которого электродинамика XIX в. достигла весьма высокой степени совершенства. Да сверх того, успехи классической теории ясно показывают, что ее законы не неверны, а лишь не вполне применимы к тем чрезвычайно быстрым движениям зарядов, которые характеризуют атом. Однако несомненно, что по мере перехода от состояний, где движения совершаются с большой оптической частотой, к состояниям, где излучаемая энергия имела бы малую частоту, соответствующую, например, частоте радиосигналов, мы все больше и больше приближаемся к области, где классическая электродинамика царствует по праву: различие между результатами новой, квантовой и старой, обычной теориями становится все менее и менее ощути-

мым и в пределе сходит на-нет. При достаточно медленных круговых движениях электрона, т.-е. движениях, соответствующих большим значениям квантовых чисел, частота, излучаемая им по классической теории, совпадает с частотой, определяемой вторым постулатом Бора: отдельные стационарные состояния оказываются столь мало отличными одно от другого, что собственно о „дискретности“ говорить не приходится; мы имеем ряд состояний столь близких между собою, что переход из одного в другое совершается непрерывно, а не конечными скачками, как следует из первого постулата Бора: конечные разности заменяются бесконечно малыми изменениями, дифференциалами, и законы принимают свою обычную дифференциальную форму, характерную для классической теории. Из этого обстоятельства Бор сделал смелое заключение, что и в области, где между обеими теориями нет совпадения, должно все же иметь место известное соответствие, аналогия, позволяющая по тем выводам, которые подсказывает классическая теория делать заключение, как должны протекать процессы, управляемые квантовыми законами. Квантовая теория, не имеющая еще собственного разработанного аппарата, получает возможность заимствовать опору у своей старшей соперницы, которая, таким образом, превращается в верную союзницу. Этот умелый дипломатический ход Бора получил название „принципа соответствия“ и должен рассматриваться как третий постулат, назначение которого определять поведение реального квантового атома по аналогии с поведением воображаемого классического атома, от которого он отличается особенностями, сформулированными в первом и втором постулатах Бора.

Каким же образом устанавливается соответствие между классическими и квантовыми процессами, которое требует третий постулат Бора?

Применяя к изучаемым процессам ту и другую теорию, Бор показал, что для таких состояний атомной системы, которые характеризуются большими значениями квантовых чисел, частота, вычисленная по второму постулату, совпадает с частотой, определяемой по классической электродинамике. По этой последней частота излучения, сопровождающего равномерное обращение электрона по кругу, соответствует частоте этого обращения, т.-е. излучение должно представляться простым монохроматическим. В случае, если движение электрона происходит по эллипсу или по еще более сложной кривой, на сцену выступает теорема Фурье. Она дает нам возможность представить это сложное периодическое движение, как наложение (суперпозицию) ряда простых равномерных круговых обращений, с соответственно подобранными амплитудами и с частотами, представляющими основную (равную частоте периодического движения) и ряд гармонических, т.-е. целых кратных основной. Таким образом сложное излучение можно рассматривать, как составленное из ряда

монохроматических излучений с частотами, представляющими гармонический ряд. Исследования Бора показали, что частоты излучения по второму постулату, т.-е. частоты, соответствующие различным квантовым переходам, совпадают с определенными выше классическими частотами для случая больших квантовых чисел. Коэффициенты в упомянутом ряде определяют собою амплитуды, а следовательно, и энергию отдельных монохроматических линий, т.-е. их интенсивность. С точки зрения квантовой теории интенсивность линии определяется тем, велика или мала вероятность перехода, который является причиной появления данной линии. Поэтому указанные коэффициенты должны считаться мерой вероятности соответствующих квантовых перескоков. Принцип соответствия, или третий постулат Бора, состоит в утверждении, что и для случая малых квантовых чисел каждой частоте, вычисляемой классически, т.-е. путем разложения реального движения в совокупность простых обращений, соответствует определенная квантовая частота. Это соответствие устанавливается следующим требованием: классической частоте S -го гармонического обертона соответствует частота, получаемая при переходе с орбиты с квантовым числом n' на орбиту с квантовым числом n'' , так что $n' - n'' = S$. Другими словами — вероятность перехода $n' \rightarrow n''$ измеряется амплитудой, соответствующей S -му обертому разложения Фурье, т.-е. коэффициентом соответствующего члена тригонометрического ряда. Если характер реального движения таков, что в соответствующем разложении коэффициент при S -ом обертона равен нулю, то это означает, что нулю равна вероятность перехода, соответствующего изменению квантового числа на S , т.-е. переход

$$n' - n'' = S$$

не имеет места. С этой точки зрения принцип соответствия является ограничительным принципом, указывающим, какие из мыслимых с квантовой точки зрения переходов в действительности не имеют места¹⁾.

Применим изложенные соображения к тем отдельным типам периодических движений, на которые можно разбить движение электрона и которые связаны с нашими квантовыми числами n , k , j .

Движение, определяемое числом n , есть движение по эллиптической орбите, которое должно рассматриваться, вообще говоря, как могущее быть сложенным из бесконечного числа простых гармонических обращений. Соответствующее излучение классически представится рядом Фурье со всеми возможными частотами. Таким

¹⁾ В вышеприведенных строках крайне схематически изложена сущность принципа соответствия. Мы совсем не касаемся вопроса о значении принципа соответствия для вопросов интенсивности, поляризации света и т. д. Подробнее см. статью Ю. Круткова, Успехи физических наук, т. II, вып. 2, а также книжку B u c h w a l d Korrespondenzprinzip, Vieweg, 1923.

образом каждому обертоны соответствует больший или меньший коэффициент, а по принципу соответствия это означает, что имеется большая или меньшая вероятность для любого перехода

$$n' - n'' = S,$$

каково бы ни было S . Итак, главное квантовое число может меняться на любое значение: каждый из таких переходов имеет ту или иную вероятность, а следовательно, возможен.

Иначе обстоит дело с азимутальным квантовым числом k . Оно, как мы видели, определяет собой вращение перигелия. Это последнее представляет собою равномерное круговое движение. Разлагая его в ряд Фурье, мы получим, что все члены ряда, представляющие обертоны, отсутствуют, их коэффициенты равны нулю, а следовательно, соответственные квантовые переходы невозможны. Из всех переходов, соответствующих изменению квантового числа k , оказываются возможными лишь переходы типа

$$k' - k'' = \pm 1$$

(два знака соответствуют возможности равномерного вращения перигелия по стрелке часов и против стрелки часов). Таким образом принцип соответствия приводит к заключению, что в обычных условиях возможны лишь такие переходы, при которых азимутальное квантовое число меняется на ± 1 . Остальные переходы не имеют места. Принцип соответствия выступает как принцип отбора. Отсюда, между прочим, ясно, что наличие внешних сил может сыграть роль новой возмущающей причины, под действием которой равномерный характер вращения перигелия исказится; движение станет более сложным, в его разложении в ряд Фурье появятся новые члены, т.е. откроется возможность переходов

$$k' - k'' = S,$$

где S уже имеет иные значения, кроме ± 1 ; ограничения, налагаемые на изменение азимутального квантового числа, отпадают: принцип отбора перестает действовать (нарушается) при наличии внешних сил (например, электрического или магнитного поля). Аналогичные рассуждения приводят для числа j к выводу, что оно, вообще говоря, может изменяться либо на 0, либо на ± 1 , т.е. также подвержено действию принципа отбора.

Сопоставим коротко изложенные результаты. Величина энергии каждого атомного состояния определяется тремя атомными числами (n, k, j) , при чем главную роль играет значение числа n , меньшую — число k и наименее значительно — j . Разность энергии в двух состояниях определяет частоту монохроматической линии, испускаемой при переходе из первого состояния во второе. Все возможные переходы

ограничены тем требованием, что при них число k может либо увеличиваться, либо уменьшаться на единицу, что j изменяется согласно правилу $\Delta j = 0, \pm 1$ и число n может меняться, как угодно.

Таким образом ясно, что, определив энергию системы, как функцию трех переменных $W(n, k, j)$, и изобразив на чертеже все возможные значения W , мы сможем указать по нашему чертежу, какие переходы из одного состояния в другое возможны и какие, следовательно, линии могут испускаться нашей системой. Составленная таким образом схема была бы весьма наглядной графической схемой спектра данного атома. Так как каждое стационарное состояние и его энергия определяется тремя квантовыми числами, то было бы удобно изображать их в трехмерной системе координат. При подходящем выборе координатной системы с каждой точкой, соответствующей стационарному состоянию, можно было бы связать какую-нибудь графически удобно изображаемую

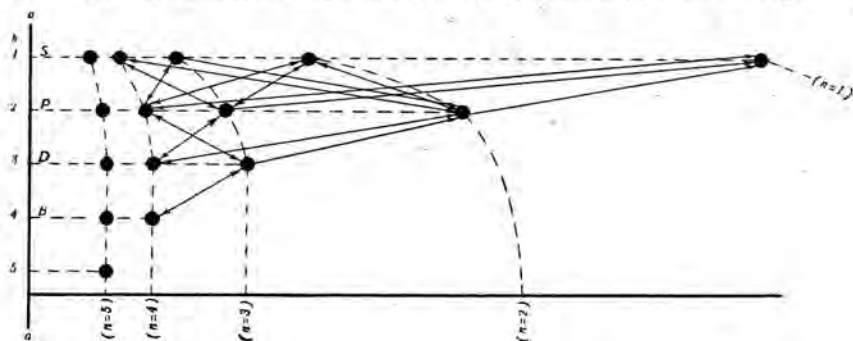


Рис. 3.

величину, служащую мерой энергии этого состояния. Возможные с точки зрения принципа соответствия переходы из одной точки в другую должны быть обозначены на графике при помощи наглядного правила, а определяемая графически же разность энергий двух состояний давала бы в соответственном масштабе частоту испускаемой или поглощаемой линии. Таким образом наш график изображал бы весь спектр атома, при чем отдельные линии были бы ориентированы в соответственные серии в зависимости от значения числа k . К сожалению, изображения в трехмерном пространстве имеют весьма малую графическую наглядность и трудны для осуществления. В нашем случае дело облегчается тем, что энергия стационарного состояния существенно определяется двумя квантовыми числами n и k , а третье, внутреннее квантовое число лишь в малой степени изменяет значение энергии. Поэтому наша схема может быть сведена к двумерной и с удобством построена.

На прилагаемом чертеже дана схема графического изображения, предложенная Бором. По горизонтальной оси отложены значения n , по вертикальной k . Каждой паре целых значений n и k соответствует

некоторое стационарное состояние. Величина энергии в нем измеряется длиной перпендикуляра, опущенного из соответственной точки на вертикальную ось. При этих условиях масштаб для величины k не играет никакой роли, ибо физический смысл имеют лишь горизонтальные расстояния на нашем графике. Масштаб же n должен быть выбран в соответствии с указанным требованием. Легко видеть, что при этом шкала значений n не может быть равномерной шкалой, а выбирается со специальным назначением дать указанный смысл горизонтальным отрезкам. Поэтому линии постоянного k могут быть системой горизонтальных прямых (расположенных на равном или неравном расстоянии друг от друга), а линии постоянного n представляют

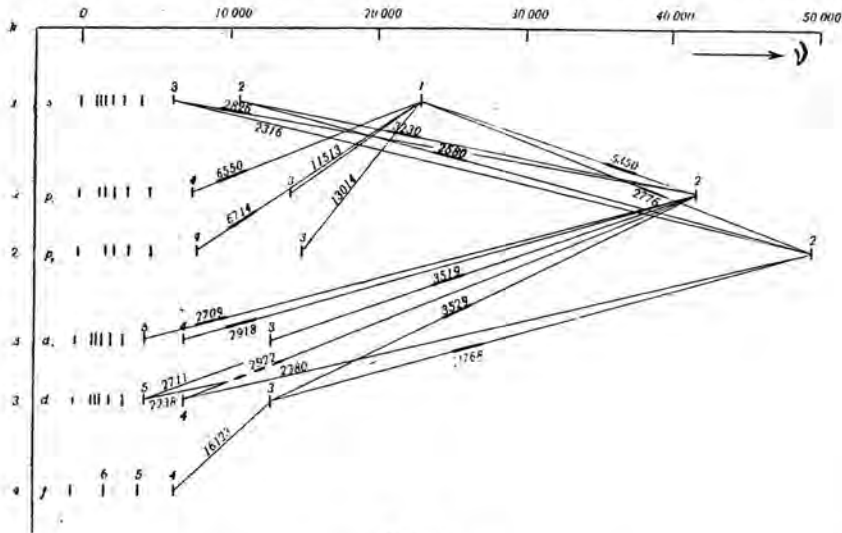


Рис. 4.

семейство более или менее сложных кривых. Обращая внимание на то, что все отмеченные точки какого-нибудь горизонтального ряда соответствуют одному и тому же k и переменным n , мы видим, что эти точки представляют переменные термы одной из серий Ридберга. Так, линия $k=1$ дает совокупность термов типа m, s , т.-е. переменные термы II побочной серии (II N. S. см. стр. 380). Точно так же линия $k=2$ определяет термы вида m, p , т.-е. переменные термы главной серии (P. S) и т. д. Для получения всех членов главной серии, например, т.-е. членов вида $1s - mp$, надо обозначить переходы из всех точек второй строки, начиная с точки $n=2, k=2$, на точку первой строки, определяемую данными: $n=1, k=1$. Эти переходы обозначены на чертеже стрелками. Длины горизонтальных расстояний между соответственными точками, т.-е. длины горизонтальных проекций этих стрелок, представляют в подходящем масштабе частоты испускаемых линий. Так как энергия, соответствующая любому положению электрона

в атоме, есть отрицательная величина (она измеряется той энергией, которую надо добавить к атому, чтобы его энергия обратилась в нуль, т.-е. чтобы электрон удалился в бесконечность, не приобретя скорости), то стационарным состояниям соответствует тем меньшая энергия, чем более далекой точкой от вертикальной оси они изображаются. Поэтому переходы справа налево будут соответствовать увеличению энергии системы, т.-е. поглощению света, а переходы слева направо — уменьшению энергии системы, т.-е. испусканию. Требование принципа соответствия, согласно которому изменение k должно быть или $+1$, или -1 , выражается на нашем графике условием, что переходы возможны лишь между двумя соседними и горизонтальными строками.

Как мы уже говорили, вертикальное передвижение какой-либо строки не вносит в наши схемы никаких искажений. Этим обстоятельством можно воспользоваться, чтобы в нашем двухмерном графике отразить то влияние на структуру спектральных линий, которое оказывает третье квантовое число j . Мы видели, что уровни энергии для всех состояний, характеризующихся одними и теми же n и k и разными j , мало отличаются друг от друга. Поэтому, изображая каждую строку k в виде нескольких строк, расположенных одна над другой и соответствующих различным значениям j , мы должны будем нанести состояния, соответствующие различным j (при одинаковом n и k) в виде точек, расположенных по горизонтальному расстоянию весьма близко друг к другу. Желая соблюсти правильный масштаб, мы должны придать чертежу соответствующие размеры, ибо иначе точки j_1, j_2, j_3 станут неразличимы. Предыдущий чертеж изображает, собственно говоря, спектр натрия, у которого все орбиты (за исключением группы S , т.-е. $k=1$) двойные. Но при примененном масштабе горизонтальный сдвиг отдельных точек был бы неразличим. Пользование таким усложненным графиком, пример которого дает рис. 4, совершается вполне аналогично описанному выше. Принцип соответствия, как и раньше, разрешает соединять стрелками лишь такие точки, для которых $\Delta k = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$.

Изложенный способ изображения спектров представляет значительные преимущества наглядности и находит широкое применение в ряде работ по теории атома.