

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ¹⁾

Генри Маргенау и Виллиам В. Уотсон

Содержание

1. Причины, вызывающие расширение и смещение спектральных линий
- А. Затухание излучения. В. Эффект Доплера. С. Резонанс между одинаковыми атомами. D. Расширение, вызываемое силами ван-дер-ваальсовского типа. Е. Расширение посторонними факторами, несущими постоянные поля.
2. Экспериментальные методы определения распределения интенсивности.
3. Общий метод вычисления распределения интенсивности при зависящем от времени возмущении.
4. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие.
5. Резонансное взаимодействие.
6. Истинное распределение как статистическое распределение; скоростное расширение.
7. Теория столкновений и ее экспериментальное подтверждение.
8. Статистические теории.
9. Асимметрия и смещение.
10. Смещение высоких сериальных членов щелочных металлов.

§ 1. ПРИЧИНЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ РАСШИРЕНИЕ И СМЕЩЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В настоящей статье мы будем рассматривать распределение интенсивности в расширенных спектральных линиях. Это распределение будет обозначаться символом $I(\nu)$. Точный смысл $I(\nu)$ можно определить таким образом: $I(\nu)d\nu$ пропорционально интенсивности в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, потерянной световой волной, с равномерным спектральным распределением при прохождении через бесконечно тонкий слой поглощающих атомов. Если не указано иной нормировки, предполагается, что коэффициент пропорциональности выбирают так, что $\int_0^{\infty} I(\nu)d\nu = 1$.

$I(\nu)$ является, таким образом, идеализированной величиной, которая не дается непосредственно экспериментом. Она не совпа-

¹⁾ Rev. Mod. Phys., 8, 22, 1936, перевод М. А. Корца.

дает, например, с интенсивностью поглощения, измеренной вблизи частоты ν , если только поглощение не происходит в очень тонком слое атомов. Однако мы увидим в § 2, как $I(\nu)$ может быть получено из экспериментальных данных.

$I(\nu)$ пропорционально интенсивности излучения вблизи частоты ν тонким слоем атомов при аналогичных условиях. Под аналогичными условиями понимается не только то, что число и расположение атомов должны быть неизменными, но также и то, что относительное число возбужденных и невозбужденных атомов должно соответствовать состоянию равновесия с излучением в случае абсорбции. Так как это условие редко выполняется в действительных экспериментах с излучением, то результаты, которые будут здесь представлены, не следует необдуманно применять к распределению интенсивности в линиях испускания.

Рассматриваемые здесь теории исходят из предположения о том, что число атомов, находящихся в возбужденном состоянии, настолько мало, что взаимодействием между возбужденными атомами можно пренебречь. Это не всегда выполняется, когда для возбуждения излучения применяются электрические методы, и положение часто еще больше осложняется вследствие постоянных электрических полей, налагающихся на поля, окружающие движущиеся атомы.

Таким образом вопрос о применимости рассуждений настоящей статьи к испусканию должен окончательно решаться отдельно в каждом частном случае. Критерии применимости к испусканию таковы:

1. Число возбужденных атомов должно быть мало по сравнению с числом невозбужденных.

2. Возбуждающий агент должен действовать одинаково в диапазоне энергии, большем, чем ширина линии. Так например, если возбуждение вызывается освещением, то свет должен иметь постоянную интенсивность по всей ширине линии флуоресценции.

3. Если имеются внешние поля, то они должны быть учтены.

Теоретически можно, если угодно, понимать $I(\nu)$ как интенсивность, получающуюся после прохождения волны сквозь отдельный абсорбирующий атом. Но поскольку дело касается отдельного атома, интенсивность поглощения при частоте ν пропорциональна интенсивности излучения возбужденного атома при частоте ν' ¹⁾. Поэтому при теоретическом описании явлений, происходящих с одним атомом, можно стать на точку зрения поглощения либо испускания, и мы будем пользоваться этой свободой там, где это окажется выгодным.

Все частоты, о которых идет речь в этой статье, являются истинными (не угловыми), измеряемыми в сек.⁻¹

В дальнейшем будет часто встречаться термин „полуширина“

¹⁾ Это следует из универсального соотношения между эйнштейновскими коэффициентами A и B .

распределения. Так как применение этого термина неоднозначно, мы определим смысл того, что мы подразумеваем в этой статье под полушириной $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$. $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ — это та область частот, в которой $I(\nu)$ больше половины максимальной интенсивности $I(\nu_0)$. Таким образом, если $I(\nu)$ симметрично относительно своего максимума $I(\nu_0)$, то

$$I\left(\nu_0 \pm \frac{1}{2}\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\right) = \frac{1}{2} I(\nu_0).$$

Этот смысл обычно придают $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ экспериментаторы, работающие в рассматриваемой области.

Классификация различных причин, влияющих на ширину и смещение спектральных линий, очень затруднена и не может быть выполнена вполне однозначно. Отдельные агенты в некоторой степени взаимодействуют между собой, так что становится затруднительным разделить их, и даже теории, частично совпадающие по своим основным идеям, приводят к разногласиям у различных исследователей.

В настоящей статье будет сделана попытка провести единообразную формулировку теории, не придерживаясь слишком строго освященных временем различий, и будет показано, каким образом различные специальные теории, как, например, теория расширения линий под влиянием столкновений, теория резонансной связи и т. д., укладываются в более общую схему.

Эффекты, хорошо понятные и достаточно рассмотренные в литературе¹⁾, будут здесь обсуждаться очень кратко. Общий отчет о работах, опубликованных до 1932 г., можно найти в обзоре В. Вейскопфа, и к этому обзору следует обращаться относительно более ранних работ, не упоминаемых в настоящей статье. Что же касается теории, то проблема ширины спектральных линий обычно представляется в двух аспектах: с точки зрения классической физики и с точки зрения квантовой механики. В тех случаях, когда такое различие может быть отчетливо проведено, на него будет обращено внимание так же, как и на различие в результатах, к которым приводят обе точки зрения.

Мы начнем с описания различных эффектов, входящих в рассматриваемую нами область явлений.

А. Затухание излучения

Тот факт, что спектральная линия, испускаемая изолированным атомом, не является бесконечно резкой, обусловлен процессом затухания излучения. Его классический механизм заключается в том, что при колебаниях и, следовательно, при излучении электрический

¹⁾ Литература будет дана в конце статьи.

заряд непрерывно теряет энергию, и вследствие этого уменьшается амплитуда колебаний при сохранении собственной частоты ν_0 . Однако затухающее колебание такого рода не является монохроматичным; распределение частот в этом случае определяется посредством применения Фурье к электрическому моменту как функции времени.

Это дает

$$I(\nu) = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где

$$\gamma = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left(\frac{e^2}{mc^2}\right) \nu_0^2 \text{ сек}^{-1},$$

а m и e — масса и заряд колеблющейся частицы. Формула (1), очевидно, справедлива как для излучения, так и для поглощения, поскольку взаимодействием между осцилляторами здесь можно пренебречь. Постоянные выбираются так, чтобы полная интенсивность равнялась единице $\int I(\nu) d\nu = 1$.

В случае поглощения эта величина пропорциональна числу осцилляторов в единице объема, так что (1) надо также помножить на это число.

Полуширина линии согласно (1) равна γ . Если выразить γ не через частоты, но через длины волн, то γ станет независимым от длины волны линии

$$\gamma = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left(\frac{e^2}{mc^2}\right) c.m = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}.$$

Опыт показывает, однако, что различные спектральные линии имеют различную ширину в шкале длин волн. Следовательно, эти классические соображения нуждаются в пересмотре.

В квантовой механике естественная ширина линии объясняется тем фактом, что каждый из двух энергетических уровней E_1 и E_2 , между которыми происходит переход, не является бесконечно резким, но имеет конечную ширину ΔE_1 и ΔE_2 . Согласно работам Вейскопфа и Вигнера, а также Хайта², распределение интенсивности внутри линии дается уравнением

$$I(\nu) = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\nu_{21} - \nu)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \quad (2)$$

формально тождественным с (1). Здесь ν_{21} — боровская частота $\frac{E_2 - E_1}{h}$. Однако полуширина γ имеет другое значение. Она полу-

чается из ширины двух уровней

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{\Delta E_1}{h} + \frac{\Delta E_2}{h}. \quad (3)$$

Каждое ΔE можно вычислить из принципа неопределенности следующим образом. Если Δt_1 — среднее время, в течение которого атом находится в энергетическом состоянии E_1 , то

$$\Delta E_1 \Delta t_1 \sim \frac{h}{2\pi}. \quad (4)$$

Но $\frac{1}{\Delta t_1}$ представляет собой полное число спонтанных переходов за секунду, когда атом находится в состоянии E_1 . Пусть E_k — наименьшее энергетическое состояние, в которое атом может перейти из состояния E_1 . Согласно теории излучения число переходов из E_1 в E_k за 1 сек. равно

$$\left(\frac{8\pi^2 e^2}{mc^3} \right) \cdot \nu_{1k}^2 f_{1k},$$

где ν_{1k} — частота и f_{1k} — сила осциллятора, соответствующая переходу из E_1 в E_k .

Отсюда

$$\frac{1}{\Delta t_1} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc^3} \sum_k \nu_{1k}^2 f_{1k},$$

причем суммирование распространяется на все энергетические уровни, более низкие, чем E_1 . Таким образом из (4)

$$\Delta E_1 = \frac{4\pi e^2 h}{mc^3} \sum_k \nu_{1k}^2 f_{1k},$$

так что вследствие (3)

$$\gamma = \frac{4\pi e^2}{mc^3} \left(\sum_k \nu_{1k}^2 f_{1k} + \sum_l \nu_{2l}^2 f_{2l} \right), \quad (5)$$

где каждое состояние l обладает энергией меньшей, чем E_2 .

Если рассматриваемая линия является резонансной линией, то для более низкого состояния переходы вниз невозможны, вследствие чего все f_{1k} равны нулю. Вторая сумма в (5) сводится только к одному члену $\nu_{21}^2 f_{21}$. Для D -линии Na f_{21} равно $1/3$, так что в этом случае (2) и (5) сводятся к классической формуле (1). Однако, вообще говоря, γ будет зависеть от силы осцилляторов для различных возможных переходов и не будет одной и той же в шкале длин волн для всех спектральных линий. Дальнейшие детали см. в работе Вейскопфа².

Хотя квантово-механическое объяснение естественной ширины линий не использует идеи затухания, термин „затухание излучения“ все еще применяется к этому эффекту благодаря сходству вышеприведенных результатов с классическими.

В. Эффект Допплера

Тепловое движение атомов газа вызывает размытость спектральных линий. Предположим, что свет от источника постоянной интенсивности, излучающего сплошной спектр, проходит через газ. Если бы все атомы покоились, то они поглощали бы только частоту ν_0 . Атомы, движущиеся в направлении распространения света со скоростью v_x , будут по принципу Допплера поглощать частоту

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right). \quad (6)$$

Относительное число таких атомов в интервале dv_x равно

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{M}{2RT}\right)v_x^2} dv_x,$$

где M — молекулярный вес газа.

Эта формула также изображает ту часть полной интенсивности, которая поглощается при частоте ν , связанной с v_x равенством (6). Таким образом, если мы выразим v_x через ν , мы получим

$$I(\nu) = \left(\frac{Mc^2}{2\pi RT\nu_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)(\nu-\nu_0)^2}. \quad (7)$$

Отсюда видно, что эффект Допплера вызывает поглощение или испускание линии с распределением интенсивности по гауссовой кривой, причем полуширина линии, как легко видеть, будет

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 2(\lg 2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2RT}{Mc^2}\right)^{\frac{1}{2}} \nu_0, \quad (8)$$

или в шкале длин волн

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 2(\lg 2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2RT}{Mc^2}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0.$$

Из этой формулы видно, что в то время как естественная ширина линии приблизительно независима (в шкале длин волн) от длины волны, доплеровское расширение уменьшается по мере перехода к малым длинам волн. В области рентгеновых лучей Допплер-эффектом действительно можно пренебречь по сравнению с естественной шириной линии.

Эти два расширяющих эффекта становятся одинаковой величины при длинах волн около 100 Å. Поэтому в оптической области естественная ширина линии при обычных условиях всегда перекрывается эффектом Допплера. Распределение, которое получается в результате обоих эффектов, вообще говоря, сложно¹⁾. Оно симме-

¹⁾ Дискуссию и ссылки см. у Вейскопфа¹.

трично относительно ν_0 . Однако на краях спектральной линии, где $(\nu - \nu_0)$ значительно больше, чем доплеровская полуширина, интенсивности попрежнему выражаются формулой (2) и не изменяются эффектом Доплера. Причина этого заключается в том, что (7) представляет собой очень сжатое распределение, которое для больших $(\nu - \nu_0)$ спадает много быстрее, чем дисперсионная кривая (2). Поэтому возможно определить естественную ширину линии, несмотря на наличие Доплер-эффекта, если производить измерения в крайних частях расширенной линии.

Теперь мы переходим к рассмотрению тех причин расширения, которые вызваны воздействием на поглощающий атом со стороны его соседей. В то время как оба предыдущие эффекта совершенно не зависели от плотности газа, в котором происходит абсорбция, эффекты, рассматриваемые дальше, сильно зависят от нее.

С. Резонанс между одинаковыми атомами

Предположим сперва, что газ одноатомный и что все его атомы одного и того же сорта. Простейшее классическое описание процесса поглощения света подобной совокупностью получится, если мы заменим каждый атом некоторым осциллятором с единственной собственной частотой ν_0 и затем введем силы взаимодействия между всеми парами осцилляторов. Эти силы взаимодействия таковы же, как действующие между двумя диполями, т. е. они имеют вид

$$F_{ij} = \frac{\text{const}}{r_{ij}^4}, \quad (9)$$

где r_{ij} — расстояние между i -тым и j -тым осцилляторами.

В результате этого взаимодействия полная совокупность атомов будет иметь не единственную собственную частоту ν_0 , а очень большое число собственных частот, распределенных около ν_0 . Если бы не было теплового движения, эти частоты были бы дискретны; на самом же деле они образуют континуум, и это приводит к расширению линии. О расширении, возникающем благодаря этой причине, часто говорят как об обусловленном связью.

При несколько более детальном рассмотрении этого процесса с точки зрения квантовой механики, он представляется в другом аспекте. Атомы газа, пока они находятся в нормальном состоянии, имеют симметричное распределение заряда и не взаимодействуют, как это происходит с диполями. Однако, как будет показано в § 4, силы типа (9) проявляются между двумя одинаковыми атомами, один из которых возбужден. Эти силы являются результатом непрерывного обмена световыми квантами между двумя партнерами, т. е. обязаны своим происхождением оптическому резонансу. Таким образом в действительности положение много сложнее, чем могло бы казаться на основании простой картины предыдущего параграфа. Принимая во внимание истинное происхождение сил взаимодействия, рассматриваемое расширение иногда трактуется как резонанс-

ное расширение. Для того чтобы избежать путаницы, мы подчеркиваем, что нет никаких физических различий между расширением, производимым резонансом одинаковых атомов, и расширением вследствие дипольного взаимодействия. Детально этот вопрос будет разработан в § 4 и следующих.

Д. Расширение, вызываемое силами ван-дер-ваальсовского типа

Во многих экспериментах линия поглощения, которая должна была бы быть резкой при очень малых давлениях газа, искажается вследствие того, что поглощающий атом находится под влиянием посторонних атомов или молекул. Пока мы предположим, что эти последние имеют сферическую симметрию и, следовательно, не имеют постоянной полярности. Присутствие посторонних возмущающих частиц будет изменять абсорбционные свойства атома путем непрерывного во времени изменения расположения его энергетических уровней. Вообще, более высокие уровни будут искажаться сильнее, чем нормальные, так что в результате возникнут изменения разностей энергий. Взаимодействие между наименьшим состоянием поглощающего атома и посторонним возмущающим атомом описывается путем введения хорошо известных ван-дер-ваальсовских сил между нейтральными частицами; подобным же образом может быть описано и взаимодействие между более высоким энергетическим состоянием и невозбужденным возмущающим атомом. Про-

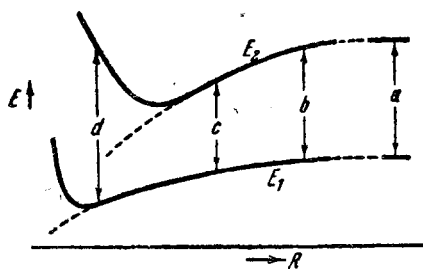


Рис. 1. Схематический ход кривых потенциальной энергии в случае Ван-дер-Ваальсова уширения.

исходящий в результате действия этих сил эффект расширения вызывает весьма любопытную асимметрию в спектральной линии и может быть экспериментально прослежен до очень высоких давлений газа. При детальном обсуждении этого эффекта (§ 4, 8, 9) всегда будет предполагаться, что число посторонних атомов или молекул, окружающих оптически активный атом, значительно больше, чем число его соседей

того же сорта, так что резонансным расширением можно пренебречь.

В большинстве экспериментов расширяющий эффект этого типа значительно больше, чем эффект затухающего излучения и Допплер-эффект, так что этими последними также можно пренебречь.

Качественное описание² внешнего вида линии, расширенной вследствие наличия постороннего газа, можно дать с помощью рис. 1, на котором энергии высшего и низшего состояний излучающего атома (например Na) вычерчены (схематически) как функции R_1 — расстояния, отделяющего атом Na от возмущающей молекулы. Сейчас нас интересуют только крайние восходящие части этих кривых, так как внутренние части их имеют значение лишь для встреч

на малых расстояниях, которые, вообще говоря, менее вероятны, чем другие. Если бы все оптические переходы имели место при бесконечном удалении атомов, линия была бы резкой и имела бы нормальную энергию E , изображаемую стрелкой a . Но средняя длина стрелки меньше, чем a ; в среднем частоты спектральной линии меньше, чем нормальная частота ν_0 , так что линия должна сдвинуться к красной области. Кроме того, интенсивность внутри линии значительно больше с красной стороны ν_0 и меньше с фиолетовой стороны, так как переходы, подобные d , редки.

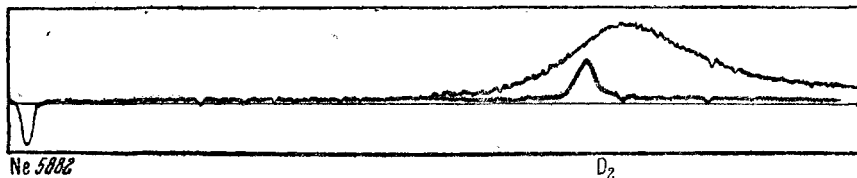


Рис. 2. Микрофотометрическая кривая контура линии D_2 , расширенной аргоном. Малый максимум: кривая для давления аргона $1,85 \text{ ат}$; большой максимум: кривая для давления аргона $17,8 \text{ ат}$. Стандартная линия (Ne, λ 5881, 896) видна слева (нижняя кривая слегка не фокусирована при репродукции).

Все эти характерные черты видны на микрофотографии, воспроизведенной на рис. 2. На ней изображена D_2 -линия, расширенная в одном случае действием $1,85 \text{ ат}$, а в другом $17,8 \text{ ат}$ давления аргона. Смещение и асимметрия отчетливо видны.

Большая часть настоящей статьи будет посвящена эффектам C и D . Но прежде чем перейти к подробному их обсуждению, мы должны коснуться других типов расширения.

Е. Расширение посторонними возмущающими факторами, несущими постоянные поля

Интересующие нас здесь поля могут быть созданы ионами, диполями или мультиполями. Полной теории расширения под действием этих агентов не существует. Дебай⁴ и Гольтсмарк⁵ вычислили ширину линии при следующих упрощающих предположениях:

1. Расширение может рассматриваться как смещение энергетических уровней благодаря Штарк-эффекту.
2. За эффективное поле принимается то поле, которое создается всеми возмущающими факторами в центре излучающего атома.
3. Поле меняется бесконечно медленно по сравнению с временем испускания или поглощения.

Предположение (2) сомнительно, потому что излучающий электрон обычно находится вблизи периферии атома, а поле чрезвычайно неоднородно. Однако более детальное рассмотрение натолкнулось бы на все трудности теории Штарк-эффекта в неоднородном поле. Предположение (3) не является правдоподобным, когда плотность возмущителей велика, а линия широка.

Результаты теории подвергались количественной экспериментальной проверке только для тех случаев, когда возмущение создавалось ионами⁶. Поэтому мы ограничим наше рассмотрение этим случаем. Дебай и Гольтсмарк показали, что распределение интенсивности, которое последний автор выразил графически, имеет полуширину

$$\Delta\nu_1 = \text{const } n_1^{\frac{2}{3}},$$

где n_1 есть число возмущающих частиц на единицу объема. Постоянная очень просто связана с шириной, обусловленной штарковским эффектом в поле единичной силы. Поскольку мы не собираемся вернуться к расширению, вызываемому ионами, мы сейчас рассмотрим относящийся к нему экспериментальный материал.

Давно известно, что при искровом разряде между металлическими электродами в газе большинство спектральных линий как материала обоих электродов, так и газа расширено, часто со смещением центра тяжести линии к красной области, благодаря междумолекулярным полям. Линии атомного водорода, так же как и линии других элементов, которые обнаруживают Штарк-эффект первого порядка, заметно расширены междуатомными полями даже при сравнительно слабом электрическом возбуждении. Гольтсмарк и Трумпи⁷ исследовали дуговые линии Li, Ag, Cu и Ni, которые обнаруживают Штарк-эффект первого порядка известной величины, так что из наблюдаемого расширения линий можно было определить значение среднего междумолекулярного электрического поля. Оказалось, что напряженность поля возрастает вместо с током в дуге согласно закону $n^{\frac{2}{3}}$ для ионов и достигает 30 000 V/cm для $i = 17$ А. При этой силе тока линия Li 4132 Å 3P—6D имеет ширину больше 8 Å¹⁾.

Интересные наблюдения над расширением бальмеровских линий водорода благодаря междуатомному Штарк-эффекту были проделаны Мертоном⁸, Гальбертом⁹ и Финкельнбургом¹⁰. Гальберт обнаружил, что при конденсированном разряде в водороде при 250 мм давления линии H_β, H_γ и H_δ расширяются симметрично примерно на 60 Å, однако линия H_β показывает зарождающееся деление на две группы штарковских компонент. При объемном разряде в водороде при различных давлениях вплоть до 30 ат, между электродами, отстоящими друг от друга на 1 мм, Финкельнбург нашел, что с увеличением давления расширение баль-

1) Штарк-эффект первого порядка проявляется только для термов с высокими орбитальными квантовыми числами, когда валентный электрон находится на водородоподобной орбите. При обычных условиях возбуждения, линии, включающие в себя эти термы, будут всегда несколько расширены благодаря межмолекулярным полям. Поэтому серия, к которой принадлежит эта линия Li, называется диффузной,

меровских линий значительно возрастает, линии, близкие к началу серии, начинают сливаться с непрерывным фоном, и, наконец, при 30 ат только H_{α} остается как широкий максимум интенсивности в непрерывном спектре. При 2 ат ширины H_{α} , H_{β} и H_{γ} -линий (причем две последние видоизменены так, что имеют ту же максимальную интенсивность, что и H_{α}) есть 550, 1680 и 2650 см^{-1} соответственно, т. е. находятся почти точно в отношении 1:3:5. Это правило вместе с другими фактами указывает на междуатомный Штарк-эффект как на основную причину расширения. Если с увеличением давления линия становится столь широкой, что сливается с непрерывным спектром, соответствующее высшее состояние атома уже не может быть точно проквантовано. При 30 ат давления орбиты с $n = 3$ практически больше не существуют.

Сравнивая свои результаты с результатами Рауш ф. Траубенберга, относящимися к гашению высших членов бальмеровской серии при приложении сильного внешнего электрического поля, Финкельнбург заключил, что при 1 ат среднее междуатомное поле должно быть равно $2 \cdot 10^5$ В/см. При 5 ат эта средняя напряженность поля равна примерно $5 \cdot 10^5$ В/см, в то время как при 30 ат она имеет значение около $2 \cdot 10^6$ В/см. Так как H_{α} не имеет дипольного момента, то только ионы и квадруполь могут создавать эти поля. При 1 ат среднее междуатомное поле, производимое квадрупольными моментами, значительно меньше, чем 10^3 В/см, но при 100% ионизации среднее поле ионов, согласно Дебаю и Гольтсмарку, должно быть равно $1,3 \cdot 10^6$ В/см. Таким образом наблюдаемые $2 \cdot 10^5$ В/см указывают на 15% ионизацию по пути разряда. По закону о возрастании напряженности поля ионов

пропорционально $n^{\frac{2}{3}}$, и при условии равной степени ионизации при всех давлениях мы получаем, что напряженность поля при

давлении в 30 ат должна увеличиться в $30^{\frac{2}{3}} \cong 10$ раз, что снова дает примерно $2 \cdot 10^6$ В/см. При 1 ат линия H_{β} , как оказывается, имеет асимметричный контур в соответствии с вычисленной уменьшенной интенсивностью длинноволновых компонент штарковской картины расщепления в сильном поле.

Обращение линий металла в спектрограммах Финкельнбурга получается вследствие парциального давления паров металла. Он показал, однако, что парциальное давление паров металла на пути разряда зависит от полного давления в камере.

Кнаусс и Брайан ¹¹ недавно обнаружили, что в спектре, возникающем при прохождении сильного тока через узкий поток паров Hg, некоторые линии имеют ширину до 100 Å, в то время как другие совершенно сливаются со сплошным фоном. Столь большое расширение линий может вызываться только очень сильными междуатомными полями.

Спектры поглощения растворов атомов Hg в различных растворителях, как было показано Рейхардом и Бонгеффером ¹², дают

линию 2537 Å, расщепленную на две широких компоненты. Это расщепление приписывается действию сильного междоатомного электрического поля. Для Hg в H₂O, например, они заключили из размеров расщепления, что эффективная средняя напряженность поля равна $33 \cdot 10^6$ В/см, — значение того же порядка величины, что и в экспериментах Финкельнбурга для газового разряда при очень высоких давлениях.

§ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ

Прежде чем приступить к обсуждению отдельных видов расширения под влиянием давления, мы должны сделать очень краткий обзор методов экспериментального определения распределения интенсивности по расширенной спектральной линии. Непосредственное определение этого распределения может быть произведено методом фотографической фотометрии. Если как интенсивность источника сплошного излучения, так и чувствительность фотографической пластинки не изменяются ощутимо во всем рассматриваемом интервале частот и если интенсивность поглощения и время экспозиции подобраны так, чтобы регистрация целиком укладывалась на прямолинейную часть характеристической кривой эмульсии, то фотометрическая кривая непосредственно дает распределение $I(\nu)$, рассмотренное в предыдущем параграфе. Действительно, если $i(\nu)$ обозначает интенсивность прошедшего света, i_0 — интенсивность света, падающего на фотографическую пластинку при отсутствии поглощения, а l — поглощение на единицу длины, то

$$i(\nu) = i_0 e^{-I(\nu)l}. \quad (1)$$

Это значит, что $\ln i = \text{const} - I(\nu)l$. Но для фотографической пластинки на прямолинейной части характеристической кривой $\ln i$ пропорционален плотности D . Таким образом $D \sim -I(\nu)$.

Вообще говоря, однако, фотографическая пластинка должна быть прокалибрована. Повидимому, наилучшим способом является применение ступенчатого фильтра, имеющего несколько ступеней известной прозрачности, расположенного или непосредственно перед щелью спектрографа или на кассете точно у одного из краев линии поглощения. Первое положение требует равномерного освещения всей щели, что является трудной задачей при пользовании любым обычным источником интенсивности сплошного излучения. Поэтому следует предпочесть второе положение, причем ступени фильтра располагаются параллельно и достаточно далеко от линии поглощения так, чтобы фильтр не влиял на поглощение. С помощью полученных таким путем марок почернения фотометрическая кривая может быть легко преобразована в истинную абсорбционную кривую $I(\nu)$.

Ординаты этой кривой пропорциональны величине nk , известной

как показатель поглощения. Последний определяется из уравнения

$$i(\nu) = i_0 e^{-4\pi nk \frac{l}{\lambda}}, \quad (2)$$

так что

$$nk = \left(\frac{\lambda}{4\pi l} \right) \ln \frac{i_0}{i}. \quad (3)$$

Истинный показатель поглощения, если это желательно, может быть вычислен для каждого значения ν из отношения $\frac{i}{i_0}$. Для целей многих исследований, при которых существенно только относительное изменение интенсивности поперек расширенной линии, знание $I(\nu)$ эквивалентно знанию $nk(\nu)$.

Для того чтобы получить полную кривую распределения поглощения нет необходимости в том, чтобы поглощение в середине линии было полным. Опыт должен быть обычно поставлен так, чтобы для всякого давления газа в поглощающей трубке полная абсорбция в максимуме линии составляла бы примерно 75%. Положение абсорбционного максимума дается непосредственно показаниями фотометра, и при переходе к истинной кривой поглощения положение этого максимума не смещается по отношению к показаниям фотометра для стандартных линий.

Простое численное выражение асимметрии в расширенной давлением спектральной линии дать трудно. Можно, например, дать отношение площади под кривой поглощения с высокочастотной стороны максимума к такой же площади со стороны низких частот¹³ или можно определить отношение красной „половины“ к фиолетовой „половине“ полуширины линии¹⁴. Очевидно, что ни то, ни другое из этих отношений не дает достаточных сведений относительно точного контура линии поглощения.

Этот метод непосредственного определения смещения и асимметрии расширенной давлением линии поглощения применялся многими исследователями. Более подробное изложение можно найти в статьях Фухтбауера и его сотрудников¹⁵ и у Маргенау и Уотсона¹⁶.

Силы осцилляторов и вероятности переходов могут быть вычислены из величины полного поглощения $\int_0^{\infty} (nk) d\nu$, получаемой графическим интегрированием кривой (nk, ν) . Согласно теории излучения сила осцилляторов для данного рода атомов равна

$$f = \frac{4\pi m}{n_1 e^2} \int_0^{\infty} nk d\nu,$$

в то время как вероятность перехода A вычисляется по формуле

$$A = \frac{4\pi}{cn_1n} \int_0^{\infty} nk \, d\nu.$$

Из таких измерений было определено¹⁷, что сила осцилляторов для резонансных линий щелочных металлов приблизительно равна единице, в то время как для линий Hg 2537 Å величина составляет около $1/35$ ¹⁸. Было найдено, что полное поглощение этой Hg-линии убывает с увеличением давления постороннего газа¹⁸, так что f становится приблизительно равным $1/100$, когда, например, линия расширена давлением 36 ат СО₂. Значение $1/35$ вычисляется при экстраполяции к нулю плотности постороннего газа. Трумпи¹⁹ с помощью этого метода исследовал точный ход быстрого уменьшения вероятности перехода с возрастанием квантового числа в главной серии Na. Вайбель²⁰ проделал подобные же измерения для линий главной серии Cs.

Применяются также и другие, менее непосредственные методы измерения полуширины и распределения интенсивности в спектральных линиях. В этих методах принимаются некоторые теоретические выражения для контура линии, содержащие неизвестные постоянные, которые определяются из измерения полного поглощения.

Ладенбург и Леви²¹, например, рассмотрели случай, когда источник света не дает непрерывного спектра, но является столбом возбужденного газа, поглощающего линию, входящую в спектр источника света. Эти авторы дали детальную зависимость поглощения от констант доплеровского и дисперсного распределения. Измерение вращения плоскости поляризации и одновременное исследование спектральной линии в магнитооптических экспериментах также могут привести к определению величины f и ширины линии²². Соотношение между шириной линии и вращением плоскости поляризации зависит, однако, от характера принятых нами выражений для распределения интенсивности в линии.

§ 3. ОБЩИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРИ ЗАВИСЯЩЕМ ОТ ВРЕМЕНИ ВОЗМУЩЕНИИ

В обрисованных в § 1 С, D и E эффектах существует общая черта: частота излучающего атома смещается под влиянием внешних воздействий, и эти воздействия меняются со временем. Классический способ вычисления при таких условиях ясен. Активный атом заменяется осциллятором с собственной частотой ν_0 . Под действием движущихся соседей эта частота переходит в $\nu = \nu_0 + \Delta\nu(t)$. Амплитуда колебаний, вообще говоря, также подвергается

возмущениям и становится функцией времени $A(t)$. Таким образом записанный в комплексной форме электрический момент будет при некотором t

$$M = A(t) \exp \left[2\pi i \int_0^t \nu(\tau) d\tau \right]. \quad (1)$$

Амплитуду $J(\nu')$, соответствующую частоте ν' , находим, разлагая (1) в интеграл Фурье

$$M(t) = \int_0^{\infty} J(\nu') e^{2\pi i \nu' t} d\nu'. \quad (2)$$

Тогда амплитуда будет

$$J(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} M(t) e^{-2\pi i \nu' t} dt, \quad (3)$$

или, учитывая (1)

$$J(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} A(t) \exp \left\{ 2\pi i \left[\int_0^t \nu(\tau) d\tau - \nu' t \right] \right\} dt. \quad (4)$$

Интенсивность при частоте ν' окончательно выражается через амплитуду так:

$$I(\nu') = |J(\nu')|^2. \quad (5)$$

Точную зависимость от времени амплитуды A осциллятора вычислить трудно. Обычно предполагают, что A постоянно в некоторых определенных промежутках времени и обращается в нуль вне этих промежутков.

Хотя рассмотрение задачи с точки зрения квантовой механики безусловно иное, Ленц²³ указал еще в 1924 г., что в силу принципа соответствия окончательные результаты должны быть теми же самыми.

Вейскопф²⁴ показал, что формулы (4) и (5) при определенных упрощающих условиях имеют силу и в квантовой механике. В его доказательстве используется приближение Крамерса-Вентцеля-Бриллюэна. Возможно обосновать (4) и (5) без применения этого метода. В дальнейшем мы дадим простое доказательство, в котором предполагается, что возмущение действует только на энергию излучающего атома, но не на распределение зарядов¹⁾.

В классической терминологии это эквивалентно предположению постоянства амплитуды колебаний A .

1) Более точно: матричные элементы между различными атомными состояниями заметно не изменяются.

Акт испускания фотона может рассматриваться как измерение энергии атома в возбужденном состоянии при условии, что известна энергия низшего состояния. Число фотонов, испускаемых с частотой ν' , т. е. $I(\nu')$, пропорционально, таким образом, вероятности того, что возбужденное состояние имеет энергию на $E' = h\nu'$ больше, чем низшее состояние, энергию которого мы полагаем равной нулю. Эта вероятность определяется путем представления функции состояния возбужденного состояния в виде функции только от энергии и выделения затем коэффициента при энергии E' . Его квадрат представляет собой вероятность, а следовательно, и искомую интенсивность.

Если атом находится в энергетическом состоянии с энергией E' , то его Ψ -функция

$$\Psi = \psi(q) e^{\frac{2\pi E'}{h} t}, \quad (6)$$

где q обозначает координаты положения и E' не зависит от t . Предположим теперь, что при $t=0$ возникает возмущение $\varepsilon(t)$. Функция состояния будет тогда согласно уравнению Шредингера

$$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{d}{dt} \right) \Psi = \varepsilon(t) \Psi,$$

решение которого будет

$$\psi(q) \exp \left[\frac{2\pi i}{h} \int_0^t \varepsilon(\tau) d\tau \right]. \quad (7)$$

Это выражение может быть представлено в виде функции типа (6), т. е. мы должны применить к (7) анализ Фурье. Если мы положим $\frac{E'}{h} = \nu'$ и $\frac{\varepsilon}{h} = \nu$, то амплитуда вероятности будет

$$a(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ 2\pi i \left[\int_0^t \nu(\tau) d\tau - \nu' t \right] \right\} dt,$$

что пропорционально $J(\nu')$ в (4), если $A(t)$ рассматривается как постоянная. При этих условиях становится правильным классический метод вычисления распределения интенсивности, при условии замены классической частоты $\nu(t)$ через $\frac{\varepsilon(t)}{h}$, где ε — возмущающая энергия как функция времени. Если энергия низшего состояния также изменяется со временем, то $\varepsilon(t)$ должно быть интерпретировано как разность энергий между высшими и низшими состояниями, как это показывает рассмотрение предыдущих выводов.

Таким образом наша задача сводится к определению ε . Оно будет зависеть от пространственного расположения всех атомов газа и, вследствие их движения, от времени. Следующие 2 пара-

графа будут посвящены основным возмущениям, создающим ширину спектральных линий. Как определение можно написать

$$\varepsilon = E_2 - E_1 + \Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_1, \quad (8)$$

где E_2 и E_1 —собственные энергии высшего и низшего состояний, а $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$ —возмущения этих энергий соседними атомами. Соответственно, мы имеем

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu, \quad (9)$$

где

$$\nu_0 = \frac{1}{h} (E_2 - E_1) \text{ и } \Delta\nu = \frac{1}{h} (\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_1).$$

§ 4. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие

Мы сперва вернемся к вопросу о расширении под влиянием посторонних газов, при котором связь между атомами сводится в основном к силам ван-дер-ваальсовского типа. Квантово-механический смысл этих сил был впервые исследован Ф. Лондоном²⁸, который также дал формулу для их вычисления. Подлежащие определению две величины суть $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_2$. Первая из них—это добавочная энергия, приобретаемая нормальным состоянием излучающего атома благодаря присутствию всех возмутителей, вторая—такая же добавочная энергия возбужденного состояния. Мы рассмотрим сейчас только $\Delta\varepsilon'_1$ и $\Delta\varepsilon'_2$ —добавочные энергии, полученные от присутствия только одного возмущающего атома.

Формула Лондона для энергии возмущения между атомом в состоянии k и другим (отличным от него) атомом в состоянии l имеет вид

$$\Delta\varepsilon'_{kl} = -\frac{1}{R^6} \frac{3}{2m^2} \left(\frac{he}{2\pi}\right)^4 \sum_{k'l'} \frac{f_{kk'} g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{l'} - F_l)(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} + S, \quad (1)$$

где R —расстояние между атомами; $f_{kk'}$ —сила осцилляторов, соответствующая переходу $k \rightarrow k'$ для первого атома; $g_{ll'}$ —то же для второго. E и F суть энергии различных состояний двух атомов. Состояния, для которых $k' = k$ или $l' = l$, не входят в сумму. Первый член в (1) представляет собой первый член разложения $\Delta\varepsilon'_{kl}$ по убывающим степеням R^2 ; таким образом остаточный член S начинается с постоянной, деленной на R^8 . Если мы будем считать k относящимся к основному состоянию излучающего атома, а l —к основному состоянию возмущающего, то уравнение (1) дает $\Delta\varepsilon'_1$. Так как каждое $E_{k'} > E_k$ и каждое $F_{l'} > F_l$, то член, пропорциональный R^{-6} , будет всегда отрицательным. Энергия основного состояния, следовательно, убывает при таких значениях R , для которых S может быть отброшено.

При рассмотрении $\Delta\varepsilon_2'$ мы предположим, что излучающий атом находится в возбужденном P -состоянии. Большинство экспериментов над расширением линий проводилось над резонансными линиями или над высшими членами основной серии; следовательно, это предположение, повидимому, справедливо. Тогда, если мы положим k соответствующим этому P -состоянию, а l —основному состоянию возмущающего атома, то формула (1) не даст точно $\Delta\varepsilon_2$; однако (1) соответствует среднему по всем ориентациям возбужденного атома. Энергия мгновенного взаимодействия зависит от магнитного квантового числа P -состояния ²⁶ и действительно может иметь противоположные знаки для различных значений этого квантового числа. Таким образом эти силы не являются строго центральными и они не могут быть классифицированы как поляризационные. Для простоты мы будем игнорировать эту трудность и используем (1) для вычисления $\Delta\varepsilon_2'$. В действительности, мы этим самым игнорируем возможную причину расширения, так как заменяем $\Delta\varepsilon_2'$ через резкое среднее значение. Но ни эксперимент, ни теория в настоящее время не уточнены достаточно для того, чтобы подтвердить исследованием эти детали.

$\Delta\varepsilon_2'$ не обязательно отрицательно. Можно быть уверенным, что f_{kk}' всегда имеет тот же знак, что и соответствующая разность энергий $E_{k'} - E_k$; следовательно знак $\Delta\varepsilon_2'$ (отбрасывая S) зависит от различных значений $(E_{k'} - E_k + F_l' - F_l)$. Если они существенно положительны, то $\Delta\varepsilon_2'$ будет отрицательно. Вообще это будет тот случай, для которого существует только один переход, вызываемый отрицательной $E_{k'} - E_k$ (а именно, если k' обозначает нормальное состояние), и все $F_l' - F_l > 0$. Таким образом, если излучающий атом является атомом щелочного металла, а возмущение производит благородный газ, только отрицательная $E_{k'} - E_k$ доходит до 2—3 V, в то время как наименьшая $F_l' - F_l$ порядка 10 V (переход от нормального основного состояния к наименьшему возбужденному состоянию). Это положение вполне общее, когда излучающим является атом металла, а возмущающим фактором — газ.

Существует, однако, случай, когда $\Delta\varepsilon_2' > 0$. Оно, например, положительно ¹⁾ в случае взаимодействия возбужденного атома натрия с нормальным атомом K^{26} , для которого преобладающий член в суммировании (1) тот, который связан с двумя резонансными переходами, и он положителен. Из этих соображений ε (см. 3,8) ²⁾ больше, чем $E_2 - E_1$, и спектральная линия должна была бы смещаться к фиолетовой стороне. Однако выясняющие это эксперименты не производились. Вообще существует смещение к красному концу, что для большинства случаев исключает $-\Delta\varepsilon_2' > -\Delta\varepsilon_1'$.

Для вычислений формула (1) может быть упрощена. Предположим, например, что вещество, вызывающее расширение, есть бла-

1) Потому что $E_{k'} - E_k \approx -2,1$ V для Na, $Fe' - Fe \approx +1,6$ V для K.

2) В ссылке на уравнения предыдущих параграфов первое число указывает параграф.

городный газ. Разности энергии $F_l' - F_l$ будут тогда группироваться около ионизационной энергии; наименьшей будет энергия резонанса, которая сравнительно велика для благородных газов. Наибольшее значение энергии, очевидно, — бесконечность, так как мы не должны исключать из суммирования в (1) переходы к непрерывному спектру, но величина f для этих переходов быстро падает за ионизационным пределом. Таким образом оценка $\Delta\epsilon'$ может быть получена путем замены всех членов $F_l' - F_l$ через некоторую среднюю разность энергии \bar{F} , которую мы полагаем равной ионизационной энергии. Если при этом мы используем хорошо известную формулу для поляризуемости α , то в формуле (1) можно освободиться от суммирования по l' , и в результате получится ²⁷

$$\Delta\epsilon' = -\frac{1}{R^6} \frac{3}{2m} \left(\frac{he}{2\pi}\right)^2 \alpha \bar{F} \sum_{k'} \frac{f_{kk'}}{(E_{k'} - E_k)(\bar{F} + E_{k'} - E_k)} + S, \quad (2)$$

где α и \bar{F} относятся, конечно, к газу. Эта формула применима, когда известно значение для наиболее резких линий излучающего атома. Для неблагородных газов, где имеется большая разбросанность величин $F_l' - F_l$, ее пригодность чрезвычайно сомнительна; однако она все еще может применяться для определения порядка величины эффекта.

Численные вычисления на основе (2), несмотря на уже упомянутую неопределенность, показывают, что $|\Delta\epsilon_2'| > |\Delta\epsilon_1'|$ и что S можно пренебречь; однако $\Delta\epsilon_1'$ не может быть отброшено по сравнению с $\Delta\epsilon_2'$. Порядок величины этих энергий составляет несколько милливольт при расстоянии около 5 Å.

Далее мы должны рассмотреть роль S . Первый член в (1) соответствует дипольному взаимодействию обоих рассматриваемых атомов. S заключает в себе эффекты более высоких мультиполей ¹⁾. Величиной S можно пренебрегать, когда протяженность распределения заряда значительно меньше, чем расстояние между атомами. Грубо говоря, S становится сколько-нибудь заметным для $\Delta\epsilon_2'$ при значениях R , меньше чем 10 Å; для $\Delta\epsilon_1'$ им еще можно пренебрегать для несколько меньших расстояний. Общий эффект S уменьшает $\Delta\epsilon'$, т. е. увеличивает силы притяжения. При расстояниях ~ 5 Å, формула (1) полностью перестает быть действительной, и тогда появляются обменные силы валентного типа, вызывающие либо сильное отталкивание, либо (в неинтересном с точки зрения настоящей статьи случае, так как при этом не может излучаться атомная линия) химическое соединение. Из этого следует, что эффект S может быть рассмотрен только качественно.

До сих пор мы рассматривали взаимодействие между двумя отдельными атомами $\Delta\epsilon'$. Теперь мы перейдем к рассмотрению сово-

¹⁾ Они существуют, если даже нет постоянных мультиполей.

купности, состоящей из одного излучающего атома и большого количества возмущающих. Этот переход будет прост, так как силы, выражаемые формулой (1), обладают весьма существенным свойством аддитивности²⁹. Принимая это во внимание и отбрасывая S , (3, 8) и (3, 9) могут быть записаны так:

$$\epsilon = E_2 - E_1 + a \sum_i \frac{1}{R_i^6}, \quad (3)$$

и

$$\nu = \nu_0 + b \sum_i \frac{1}{R_i^6}, \quad (4)$$

где сумма распространяется по всем возмущающим атомам, a — разность коэффициентов при $\frac{1}{R^6}$ в (1) для возбужденного и нормального состояния излучающего атома, а $b = \frac{a}{h}$; b вообще отрицательно и имеет порядок величины 10^{-32} или 10^{-31} см⁶ сек⁻¹.

§ 5. РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Рассмотрим вновь энергию возмущения, имеющую место, когда существуют только 2 атома. $\Delta\epsilon_1'$, которое, как и в прошлом параграфе, относится к добавочной энергии, если оба атома находятся в нормальном состоянии, — ван-дер-ваальсовского типа. Ван-дер-ваальсовские силы в случае атомов металла велики; однако они в то же время малы по сравнению с резонансными силами, которые проявляются в $\Delta\epsilon_2'$. Поэтому мы будем полностью отбрасывать $\Delta\epsilon_1$. Это справедливо, поскольку мы имеем дело с большими расстояниями (малое давление), так как резонансное возмущение пропорционально $\frac{1}{R^3}$; в то время как $\Delta\epsilon_1 \sim \frac{1}{R^6}$.

$\Delta\epsilon_2'$ зависит от ориентации атома, т. е. от магнитного квантового числа m возбужденного атома. Действительно, мы имеем

$$\Delta\epsilon_2' = \gamma \frac{e^2 h f_{12}}{8\pi^2 m \nu_0 R^3}, \quad (1)$$

где числовой множитель γ принимает значение -2 , если $m = 0$, и ± 1 , если $m = \pm 1$ ¹⁾; f_{12} — это значение f , соответствующее переходу из нормального в возбужденное состояние; ν_0 — частота спектральной линии.

При выводе (1) мы поступали следующим образом. Если один из атомов находится в возбужденном состоянии ψ' , а второй в нормальном состоянии ψ , то комбинированное состояние является суперпозицией двух функций

$$\psi_1 = \psi'(1)\psi(2) \quad \text{и} \quad \psi_2 = \psi(1)\psi_2' \quad (2)$$

¹⁾ Символ m , встречающийся в формулах, подобных (1), относится, конечно, к массе электрона.

так как мы не знаем, который из двух атомов возбужден. Следовательно, полная функция невозмущенного состояния

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (2)$$

с двумя возможными значениями c_1 и c_2 . Возмущающая энергия

$$V = -\frac{e^2}{R^3} (2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2), \quad (3)$$

где x_1 — координата электрона в атоме первом, измеряемая от его ядра, x_2 — координата электрона в атоме втором и т. д. Пусть V_{12} будет матричным элементом выражения (3) между ψ_1 и ψ_2 . Его значение, как легко видеть

$$V_{12} = V_{21} = \begin{cases} -\frac{2}{3} \frac{e^2}{R^3} |r_{12}|^2, & \text{если } m = 0, \\ +\frac{1}{3} \frac{e^2}{R^3} |r_{12}|^2, & \text{если } m = \pm 1. \end{cases} \quad (4)$$

$$V_{11} = V_{22} = 0$$

r_{12} является радиальным матричным элементом между нормальным и возбужденным состояниями. Согласно хорошо известному правилу возмущенная энергия $\Delta \varepsilon_2'$ (которую мы будем временно обозначать Δ) отыскивается решением системы уравнений

$$\sum_j c_j (V_{kj} - \delta_{kj} \Delta) = 0, \quad (5)$$

и это приводит к

$$\begin{vmatrix} -\Delta & V_{12} \\ V_{12} & -\Delta \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Следовательно

$$\Delta = \pm V_{12}. \quad (7)$$

При подстановке этого значения в (5) мы приходим к двум системам с:

$$c_1 = c_2 \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2, \quad (8)$$

показывающим, что комбинация (2) либо симметрична либо антисимметрична. Однако из состояния (2) система может перейти (при дипольном излучении) в состояние, при котором ни один атом не возбужден, а именно: $\Psi_0 = \psi(1) \psi(2)$.

Если мы подсчитаем вероятности перехода из Ψ_0 в оба состояния Ψ , то обнаружится, что вероятность перехода в антисимметричное Ψ исчезнет. Таким образом исключается вторая возможность из (8) и остается только

$$\Delta \varepsilon_2' = +V_{12}. \quad (9)$$

Подстановка (4) в (9) приводит к формуле (1), если мы вспомним, что

$$|r_{12}|^2 = \frac{3\hbar}{8\pi^2 m_e^2 \nu_0} f_{12}.$$

Энергия взаимодействия может иметь оба знака, причем выбор зависит от значения m [а не от двух возможных решений (6)]. Среднее по всем значениям m дает 0. Классическая интерпретация этого факта заключается в том, что в среднем $\Delta \varepsilon_2'$ почти так же

часто бывает положительным, как и отрицательным. Действительно, можно показать, что если воспользоваться классическим методом усреднения по углам, то $\Delta \varepsilon_2'$ получится равным $\frac{e^2 h f_{12}}{8 \pi^2 m v_0 R^3}$, умноженному на функцию угла, максимальное значение которой единица, а среднее 0. Таким образом уравнение (1) можно интерпретировать аналогично классическому взаимодействию двух постоянных диполей с одинаковыми моментами $\mu = \left(\frac{e^2 h f_{12}}{8 \pi^2 m v_0} \right)^{\frac{1}{2}}$. Однако эта аналогия отпадает, когда число взаимодействующих частиц больше двух. Силы, представленные уравнением (1), не аддитивны.

Для того чтобы увидеть это, мы вернемся к выводу (1). Предположим, что существует n атомов, один из которых возбужден. Тогда мы имеем n функций

$$\psi_1 = \psi'(1) \psi(2) \dots \psi(n)$$

$$\psi_2 = \psi(1) \psi'(2) \dots \psi(n)$$

$$\dots$$

$$\psi_n = \psi(1) \psi(2) \dots \psi'(n)$$

и вместо (2) — n линейных комбинаций типа

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n.$$

Ψ теперь более сложно; оно включает в себя углы между различными радиус-векторами, соединяющими атомы. Вместо (6) мы получаем вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \Delta & V_{12} & \dots & V_{1n} \\ V_{21} & V_{22} - \Delta & \dots & V_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V_{n1} & V_{n2} & \dots & V_{nn} - \Delta \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Решения Δ этого уравнения являются иррациональными функциями V_{ij} . Когда (10) решено, n рядов коэффициентов могут быть определены постановкой в (5). Каждому ряду должен быть приписан вес, пропорциональный силе осцилляторов, соответствующей переходу в невозбужденное состояние $\Psi_0 = \psi_1(1) \psi(2) \dots \psi(n)$, который также является весом соответствующего Δ . Только антисимметричные состояния будут иметь нулевой вес. Окончательно, каждому собственному значению Δ можно приписать три различных величины в зависимости от трех возможностей для m .

Нашей целью было только бегло оглядеть метод [и указать на заключенные в нем трудности. Проблема не решена, хотя в этом направлении и делались различные попытки²⁸. Это было рассмотрено еще Вейскопфом², который указал, что отождествление кривой ошибок с распределением решений Δ из уравнения (10) неправильно. Решить (10), очевидно, невозможно, если n велико. Однако можно показать, что сумма всех Δ равна нулю. Из этого обстоятельства Гольтсмарк и Френкель заключили, что распределение Δ симметрично относительно $\Delta = 0$. Это, конечно, справедливо, однако не дает никаких выводов относительно распределения частот внутри расширенной линии, так как Δ не обладает одинаковым весом.

Из этих соображений мы будем применять теорию резонансного взаимодействия только к тем случаям расширения линии, в кото-

рых можно пренебречь одновременным действием нескольких возмущающих атомов, так что мы сможем ограничиться использованием уравнения (1).

Это справедливо при малых давлениях, если обращать внимание только на края линии¹⁾. При этих упрощающих условиях ($\Delta\varepsilon_2 = \Delta\varepsilon_2'$; $\Delta\varepsilon_1 = 0$) мы можем написать, учитывая (3, 9) и (1)

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{B}{R^3}, \quad \text{где } B = \frac{e^2 f_{12}}{8\pi^2 m \nu_0}. \quad (11)$$

Множитель γ здесь заменен его „классическим значением“ ± 1 .

(Окончание следует).

¹⁾ На краях линии частота смещается, становится больше, что вызывается близкими встречами. Для близких встреч вероятность двойного (или более высокого порядка) столкновения мала.