

Л. БРИЛЛЮЭН

А Т О М Б О Р А

ПЕРЕВОД С ФРАНЦУЗСКОГО
Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
М. П. БРОНШТЕЙНА



О Н Т И. ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД — 1935 — МОСКВА

L'ATOME DE BOHR

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Книга Л. Бриллюэна, предлагаемая читателю в русском переводе, посвящена изложению теории Бора. Эта теория возникла в 1913 году и просуществовала до 1925—1926 года, после чего она была заменена другой теорией — квантовой механикой. Хотя в настоящее время теория Бора уже не считается правильной теорией атомных явлений, тем не менее она еще до сих пор имеет большое значение для физики. Это объясняется ее простотой и наглядностью. Теория Бора не всегда правильно предсказывает физические явления, происходящие в мире атомов, но во всяком случае она позволяет вычислять более или менее правильно порядки величин (размеры атомов, энергии атомных процессов и т. п.). Изучение теории Бора чрезвычайно поучительно, так как оно показывает и силу и слабость наглядных представлений классической физики: применение этих представлений к теории атома привело во многих случаях к большим успехам, но все-таки полной и последовательной теории, основанной на этих наглядных представлениях, построить не удалось. Анализ логических трудностей, связанных с теорией Бора, привел в 1927 году к открытию „принципа неопределенности“, лежащего в основе современной квантовой механики. Оказалось, что дальнейшее развитие теории требует отказа от наглядных понятий.

Эпоха теории Бора (1913 — 1926) всегда останется в памяти физиков как эпоха бурного развития физики атома. „Теория спектральных линий навеки связана с именем Бора“ (слова Зоммерфельда). Книга Бриллюэна даст читателю возможность ознакомиться с этой замечательной страницей истории физики.

М. Бронштейн.

ВВЕДЕНИЕ.

Теория квант, являвшаяся когда-то простой главой атомной физики, испытала за последние десять лет изумительный расцвет и достигла замечательных успехов. Однако, несмотря на развитие волновой или квантовой механики, бесспорно, что многие неясности продолжают существовать. Мы усумнились, вместе с Планком, в волновой природе света, которую трудно согласовать с представлением о порциях энергии $h\nu$, и вот теперь нам приходится отказаться от зернистой структуры электрона, место которого занимает новая форма волнового движения. Более того, обе эти проблемы тесно связаны друг с другом и представляют одну из наиболее изумительных загадок современной физики; развитие идей происходит столь быстро, что сколько-нибудь точно за ними проследить оказывается затруднительным.

При таких условиях мне казалось полезным в настоящем издании посвятить отдельную книгу изложению теории в том ее старом аспекте, который быть может представляется несколько обесцененным в настоящее время, но который являлся общепризнанным всего лишь несколько лет тому назад.

Я остановился на общих понятиях аналитической механики, необходимых для понимания квантовых теорий и добавил к ним сводку общих формул электродинамики и релятивистской механики; изложение этих вопросов необходимо потому, что общие теоремы классической механики служили основой старой теории, составляющей предмет настоящей книги, и эти же теоремы встречаются, почти в такой же форме, в новой квантовой механике. Переходя далее к приложениям теории, я напоминаю ставшие теперь классическими результаты, относящиеся к строению атомов и происхождению спектров, и подробно излагаю проблему мультиплетных спектров.

Эта совокупность полутеоретических, полуэмпирических результатов может быть весьма удовлетворительно систематизирована с помощью гипотезы вращающегося электрона и „запрета“ Паули. Эти представления дают, за отсутствием строгой теории, очень гибкую и весьма полезную картину.

В эту область также вторгается новая механика, вносящая в старые формулы некоторые изменения, необходимость которых давно уже была

обнаружена эмпирическим путем; к тому же необходимо признать, что в этом вопросе новая механика не достигла еще полного совершенства и содержит известную долю произвола в применении атомных моделей.

Эта книга представляет собой курс лекций, прочитанных в 1928 г. в Висконзинском Университете (Медиссон, США), а затем — в Сорбонне. Я должен выразить живейшую благодарность моим американским слушателям Т. Соллеру (Soller), Д. Ганавальту (Hanawalt) и М. Н. Дэвису (Davis), подготовившим первую запись этих лекций, далее г-же Дарбор (Darbord) и г-ну Лорийер (Lorillière), которые помогли мне в подготовке французского текста; всем им я чрезвычайно признателен, равно как и г-ну Ал. Прока за его помощь в чтении корректур.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. УРАВНЕНИЯ ЛАГРАНЖА. ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕГО ДЕЙСТВИЯ.

1. Определение количества движения. При изучении движения тел мы пользуемся массой m , координатами, определяющими положение тела, q , скоростями $\dot{q}$, а также количеством движения $p = m\dot{q}$. Общее определение количества движения p (или импульса) дается уравнением

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}}, \quad (1.1)$$

где T — кинетическая энергия, определяемая соотношением

$$2T = m\dot{q}^2 = m\dot{q}^2. \quad (1.2)$$

Величина p вводится потому, что она при отсутствии сил остается постоянной, в то время как скорость (обобщенная) может быть и не постоянной. Возьмем, например, случай частицы массы m , движущейся на плоскости; при пользовании полярными координатами положение частицы дается соотношениями

$$\left. \begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta, \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

а кинетическая энергия частицы определяется уравнением

$$2T = m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2). \quad (1.4)$$

Кроме того,

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \dot{r} \cos \theta - r \sin \theta \dot{\theta} \\ \dot{y} &= \dot{r} \sin \theta + r \cos \theta \dot{\theta}, \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

откуда

$$2T = m\dot{r}^2 + mr^2\dot{\theta}^2. \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что

$$\left. \begin{aligned} p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\ p_\theta &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}. \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

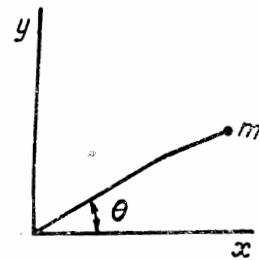


Рис. 1.

В случае отсутствия внешней силы, p_θ , т. е. момент количества движения, остается постоянным, в то время как угловая скорость $\dot{\theta}$ не остается постоянной.

Если на систему действует внешняя сила f , то движение дается соотношением

$$\dot{f} = \dot{p}, \quad (1.8)$$

т. е. в только-что рассмотренном случае

$$\begin{aligned} f_r &= \dot{p}_r = m\ddot{r} \\ f_\theta &= \dot{p}_\theta = \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\theta}) = \text{моменту сил.} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Для сил центральных $f_\theta = 0$ и $mr^2\dot{\theta} = \text{const}$; если силы обладают потенциалом V , то

$$f = -\frac{\partial V}{\partial q}. \quad (1.10)$$

Уравнения (1.1) и (1.8) являются основными уравнениями динамики.

2. Функция Лагранжа; уравнения движения. Уравнения (1.1) и (1.10) можно написать проще, воспользовавшись одной функцией вместо двух T и V . Эта функция, функция Лагранжа (Lagrange) L , определяется соотношением

$$L = T - V \quad (1.11)$$

и мы теперь можем для случая прямоугольных координат, в котором $f = -\frac{\partial V}{\partial q} = \frac{\partial L}{\partial q} = \dot{p}$, следующим образом написать наши уравнения движения:

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \\ \dot{p} &= \frac{\partial L}{\partial q} \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

Эти уравнения оказываются справедливыми для любой системы координат.

Предположим, что мы имеем систему n материальных точек с координатами $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ и что во время движения имеется j связей

$$j \left\{ \begin{aligned} \varphi_1(x_1, \dots, z_n) &= K_1 \\ \varphi_2(x_1, \dots, z_n) &= K_2 \\ &\dots \\ \varphi_j(x_1, \dots, z_n) &= K_j \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

причем имеется s независимых переменных, т. е. s степеней свободы

$$s \left\{ \begin{aligned} q_1(x_1, \dots, z_n) \\ q_2(x_1, \dots, z_n) \\ \dots \\ q_s(x_1, \dots, z_n) \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

и следовательно

$$j + s = 3n.$$

Тогда уравнения движения получатся те же самые, как и раньше, потому что j уравнений связей и s значений координат определяют конфигурацию системы.

Кинетическая энергия T подобной системы определится соотношением

$$2T = \sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = f(q_1 \dots q_s). \quad (1.15)$$

Кинетическая энергия всегда представляет собой однородную функцию второй степени от скоростей q , что может быть доказано следующим образом:

$$2T = \sum_k m_k \dot{x}_k^2, \quad (1.16)$$

где

$$x_k = f_k(q_1, \dots, q_n, \dots, q_s) \quad (1.17)$$

и, следовательно,

$$\dot{x}_k = \sum_h \frac{\partial f_k}{\partial q_h} \dot{q}_h \quad (1.18)$$

представляет собой линейную функцию $\dot{q}_h$, откуда

$$2T = \sum_k \sum_h m_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial q_h} \right)^2 \dot{q}_h^2 + 2 \sum_k \sum_h \sum_i m_k \frac{\partial f_k}{\partial q_h} \frac{\partial f_k}{\partial q_i} \dot{q}_h \dot{q}_i \quad (1.19)$$

или

$$2T = \sum_h A_{hh} \dot{q}_h^2 + 2 \sum_{hi} A_{hi} \dot{q}_h \dot{q}_i, \quad (1.20)$$

где A_{hh} и A_{hi} являются функциями координат, но не скоростей. Следовательно, T представляет собой однородную функцию скоростей $\dot{q}$.

Мы можем отметить здесь интересное соотношение, которое окажется полезным впоследствии. Так как по определению

$$p_h = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h}, \quad (1.1)$$

то из (1.20) следует, что

$$p_h = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h} = A_{hh} \dot{q}_h + \sum_{i \neq h} A_{hi} \dot{q}_i. \quad (1.21)$$

Образовав сумму $\sum_h p_h \dot{q}_h$, мы получим

$$\sum_h p_h \dot{q}_h = \sum_h A_{hh} \dot{q}_h^2 + 2 \sum_{hi} A_{hi} \dot{q}_h \dot{q}_i = 2T. \quad (1.22)$$

Множитель 2 появляется во второй сумме потому, что член $A_{hi} \dot{q}_h \dot{q}_i$ получается два раза; один раз из произведения $\dot{q}_i \dot{q}_h$, а другой раз из $\dot{q}_h \dot{q}_i$.

Мы получаем тогда в качестве уравнений движения в форме Лагранжа для любой системы координат следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} p_h &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \\ \dot{p}_h &= \frac{\partial L}{\partial q_h} \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

где $L = T - V(q_1, \dots, q_s)$ есть функция q и $\dot{q}$.

3. Принцип наименьшего действия. Покажем теперь, что уравнения (1.23) могут быть выведены из принципа наименьшего действия и что они эквивалентны этому принципу.

Рассмотрим в качестве примера движение определенной системы между моментами времени t_0 и t_1 и возьмем интеграл $\int_{t_0}^{t_1} L dt$, называемый „действием“ A .

Наряду с действительной, нормальной траекторией введем в рассмотрение варьированную траекторию, обладающую тем свойством, что ее конечными точками являются точки нормальной траектории, т. е. начальные условия $t_0, q_{h0}, \dot{q}_{h0}$ и конечные условия $t_1, q_{h1}, \dot{q}_{h1}$ остаются неизменными и для варьированного пути.

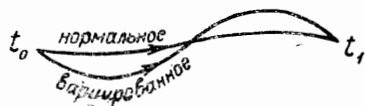


Рис. 2.

В некоторый промежуточный момент t мы будем иметь координаты q_h и скорости $\dot{q}_h$ для нормального движения, координаты $q_h + \delta q_h$ и скорости $\dot{q}_h + \delta \dot{q}_h$ для варьированного движения. Принцип наименьшего действия может быть тогда выражен следующим образом: для указанных движений

$$\delta A = \delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = 0. \quad (1.24)$$

Покажем теперь, что соотношение (1.24) эквивалентно системе уравнений (1.23).

Так как вариации в конечных точках обращаются в нуль, то

$$\delta A = \delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} \delta L dt = \int_{t_0}^{t_1} \sum_h \left(\frac{\partial L}{\partial q_h} \delta q_h + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \delta \dot{q}_h \right) dt. \quad (1.25)$$

Интегрируя второй член (1.25) по частям, получим

$$\int_{t_0}^{t_1} p_h \delta \dot{q}_h dt = \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \dot{p}_h \delta q_h dt; \quad (1.26)$$

применяя этот результат к (1.25), найдем, что

$$\delta A = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_h \left(\frac{\partial L}{\partial q_h} - \dot{p}_h \right) \delta q_h + \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} = 0. \quad (1.27)$$

Последний член равен нулю в силу условия, наложенного на вариации концов.

Так как δq_h произвольны, то δA может обратиться в нуль только в том случае, если все коэффициенты при δq_h равны нулю. Итак, принцип наименьшего действия, выражаемый уравнением (1.27), приводит к результату

$$\frac{\partial L}{\partial q_h} = \dot{p}_h, \quad (1.27')$$

который есть не что иное, как (1.23).

Все произведенные до сих пор вычисления остаются в силе для произвольной лагранжевой функции L .

4. Некоторые обобщения. Обратимся теперь к некоторым обобщениям, которые приведут нас к знаменитой формуле Больцмана (Boltzmann).

а) Рассмотрим сначала случай, когда имеется также вариация координат q в конце и начале движения (рис. 3).

В этом случае последний член в (1.27) больше не равен нулю и мы получаем соотношение

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta L dt = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1}. \quad (1.28)$$

б) Рассмотрим теперь вариации связей φ_i . В нормальном движении связи постоянны, но в варьированном движении эти связи также могут быть варьированы. В этом случае мы можем трактовать φ_i как обыкновенные координаты, введя систему сил Φ_i таким образом, чтобы сохранить φ_i постоянными и равными K_i при нормальном движении системы. Эти силы физически необходимы для того, чтобы обеспечить постоянство связей.

Для простоты предположим, что силы Φ_i связаны с потенциальной энергией $\bar{V}$ вида

$$\bar{V} = \sum_i A_i (\varphi_i - K_i)^2. \quad (1.29)$$

В качестве примера возьмем случай твердого тела. Реальное твердое тело не является абсолютно твердым. Оно обладает определенной упругостью, и расстояние между его частицами может меняться, но для этого, естественно, требуются огромные силы, т. е. величины A_i чрезвычайно велики.

Обозначим через $\pi_1, \dots, \pi_j$ импульсы, соответствующие координатам $\varphi_1, \dots, \varphi_j$; в нормальном движении импульсы $\pi_1, \dots, \pi_j$ все равны нулю, так как в таком движении все K_i и, следовательно, все φ_i — постоянные величины и поэтому $\dot{\varphi}_i = 0$ и $\pi_i = 0$.

В качестве общей формы функции Лагранжа мы можем написать

$$\bar{L} = L - \bar{V}, \quad (1.30)$$

где L — частный вид функции Лагранжа, применяемой в классической механике, определяемый соотношением (1.11). Мы получаем тогда уравнение, аналогичное (1.28):

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta \bar{L} dt = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} + \sum_i \left| \pi_i \delta \varphi_i \right|_{t_0}^{t_1}. \quad (1.31)$$

Последнее слагаемое равно нулю вследствие того, что в начале и конце все $\pi_i = 0$, и поэтому на основании (1.30)

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta L dt = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \delta \bar{V} dt. \quad (1.32)$$

Для того, чтобы вывести принцип Больцмана, воспользуемся кинетической энергией T ; в нормальном движении

$$T + V = E = \text{полной энергии} = \text{const}, \quad (1.33)$$

и так как по определению

$$L = T - V, \quad (1.11)$$

то

$$L = 2T - E. \quad (1.34)$$



Рис. 3.

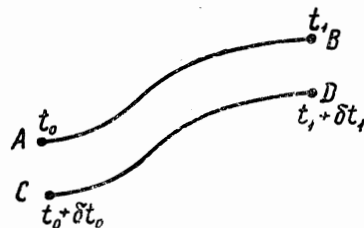


Рис. 4.

Введя это выражение для L в (1.32), получим

$$2 \int_{t_0}^{t_1} \delta T dt = \int_{t_0}^{t_1} (\delta E + \delta \bar{V}) dt + \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1}. \quad (1.35)$$

с) Наконец, в третьих, мы можем рассматривать вариацию интервала времени; это значит, что вариационное движение происходит от момента $t_0 + \delta t_0$ до момента $t_1 + \delta t_1$, в то время как нормальное движение происходит между моментами t_0 и t_1 . Такое вариирование границ во времени введет в интегралы, входящие в выражение (1.35), вариацию только второго порядка. Действительно, рассмотрим интеграл

$$\int_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} \delta F dt = \int_{t_0}^{t_1} \delta F dt + \delta F_1 \delta t_1 - \delta F_0 \delta t_0. \quad (1.36)$$

Последние два члена являются величинами второго порядка, которыми можно пренебречь.

Следовательно, единственным членом, который в (1.35) испытывает изменение первого порядка вследствие вариирования промежутка времени, будет член

$$\sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1}$$

и мы получим

$$\sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} + \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_1}^{t_1 + \delta t_1} - \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_0 + \delta t_0}. \quad (1.37)$$

Но

$$\left. \begin{aligned} \delta q_h \Big|_{t_1 + \delta t_1} &= \dot{q}_h \Big|_{t_1} \cdot \delta t_1 + \delta q_h \Big|_{t_1} \\ \delta q_h \Big|_{t_0 + \delta t_0} &= \dot{q}_h \Big|_{t_0} \cdot \delta t_0 + \delta q_h \Big|_{t_0} \end{aligned} \right\} \quad (1.38)$$

Тогда (1.37) обращается в

$$\sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} + \sum_h \left| p_h \dot{q}_h \right|_{t_1} \delta t_1 - \sum_h \left| p_h \dot{q}_h \right|_{t_0} \delta t_0. \quad (1.39)$$

и на основании (1.22) это приводится к

$$\sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} = \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0}^{t_1} + 2T_1 \delta t_1 - 2T_0 \delta t_0. \quad (1.40)$$

Таким образом, для вариационного движения вместо (1.35) мы получим, принимая во внимание (1.36) и (1.40),

$$\begin{aligned} 2 \int_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} \delta T dt &= \int_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} (\delta E + \delta \bar{V}) dt + \\ &+ \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} - 2T_1 \delta t_1 + 2T_0 \delta t_0. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Введем сюда вариацию интеграла от кинетической энергии T ; мы получим:

$$2 \delta \int_{t_0}^{t_1} T dt = 2 \int_{t_0}^{t_1} \delta T dt + 2T_1 \delta t_1 - 2T_0 \delta t_0, \quad (1.42)$$

пренебрегая членами второго порядка, как в (1.36); уравнение (1.41) превратится тогда в

$$2 \delta \int_{t_0}^{t_1} T dt = \int_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} (\delta E + \delta \bar{V}) dt + \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1}. \quad (1.43)$$

ГЛАВА II.

ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА; ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ.

1. Периодические движения. Уравнение (1.43), вообще говоря, не легко исследовать благодаря последнему члену; но в определенных, специальных случаях последний член исчезает — или его оказывается возможным вычислить — если нормальное движение происходит от A к B , а варьированное движение от C к D , вычисление выражения (1.43) представит интерес только в том случае, если $\overrightarrow{CD}$ не слишком сложно.

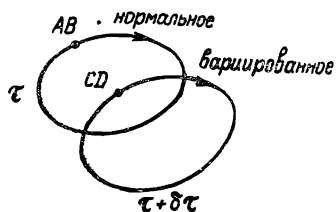


Рис. 5.

Приведем несколько иллюстраций того случая, когда варьированное движение представляет собой другое нормальное, возможное движение, обладающее только несколькими иными начальными условиями.

Рассмотрим сначала случай периодического движения.

Предположим, что p и q — периодические функции времени и что τ — период нормального движения, а $\tau + \delta\tau$ — период варьированного движения. Возьмем промежуток времени, соответствующий одному периоду, т. е.

$$\tau = t_1 - t_0 \quad \text{и} \quad \tau + \delta\tau = t_1 + \delta t_1 - t_0;$$

по истечении промежутка времени, равного периоду τ , p , q и δq , входящие в (1.43), обладающие периодичностью также и в варьированном движении, вернутся к своим начальным значениям; таким образом, разности между начальными и конечными значениями обратятся в нуль. Следовательно, мы имеем в этом случае

$$2\delta \int T dt = \int (\delta E + \delta \bar{V}) dt. \quad (2.1)$$

Мы рассмотрим впоследствии случай условно-периодического движения, представляющий собой обобщение предыдущего случая.

2. Интегральный инвариант Пуанкаре. В качестве другого примера мы можем доказать инвариантность интеграла $\sum p_h \delta q_h$, указанную Пуанкаре (Poincaré).

Снова рассмотрим нормальное движение $\overrightarrow{AB}$ и другое нормальное движение $\overrightarrow{CD}$, имеющее несколько иные начальные условия.

Первый член уравнения (1.43) обращается в этом случае в

$$2\delta \int T dt = 2 \int_C^D T dt - 2 \int_A^B T dt \quad (2.2)$$

и так как

$$2T = \sum_h p_h \dot{q}_h, \quad (1.22)$$

то

$$2\delta \int T dt = \int_C^D \sum_h p_h dq_h - \int_A^B \sum_h p_h dq_h. \quad (2.3)$$

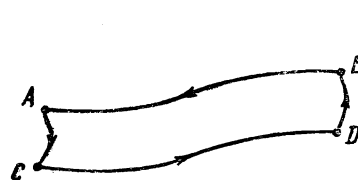


Рис. 6.

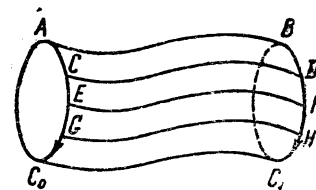


Рис. 7.

Точно также в (1.43)

$$\sum_h p_h \delta q_h \Big|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} = \int_C^D \sum_h p_h dq_h - \int_A^B \sum_h p_h dq_h, \quad (2.4)$$

и, следовательно, вместо (1.43) получится

$$\int_{CDBAC} \sum_h p_h dq_h = \int_A^B (\delta E + \delta \bar{V}) dt. \quad (2.5)$$

Мы можем продолжать таким же образом, добавляя другие нормальные движения, как, например, $\overrightarrow{EF}$, $\overrightarrow{GH}$ и т. д., и возвращаясь в результате к первоначальному нормальному движению $\overrightarrow{AB}$, так чтобы траектории $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{EF}$, $\overrightarrow{GH}$, ..., $\overrightarrow{AB}$ были образующими замкнутой цилиндрической поверхности в конфигурационном пространстве.

Производя те же самые вычисления, как и выше, мы увидим, что все части интеграла, соответствующие части пути, заключенной между C_0 и C_1 , получаются два раза — один раз в одном направлении и один раз в противоположном направлении и, следовательно, в сумме дают нуль; конечный результат оказывается следующий:

$$\begin{aligned} & \int_{EFDCE} \sum_h p_h dq_h + \int_{CDBAC} \sum_h p_h dq_h + \dots = \\ & = \int_{C_1} \sum p dq - \int_{C_0} \sum p dq = \int_{C_0}^C \int_A^B (\delta E + \delta \bar{V}) dt, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где интеграл распространен по всей поверхности цилиндра.

Но δE и $\delta \bar{V}$ — полные дифференциалы, и так как интеграл берется по замкнутой поверхности, то второй член в (2.6) равен нулю.

Мы получаем важное соотношение Пуанкаре:

$$\int_{C_0} \sum_h p_h dq_h = \text{инварианту}. \quad (2.7)$$

Это значит, что интегралы от $\sum p dq$ по замкнутому контуру и по контурам, получающимся из него в результате естественного движения системы, являются инвариантами.

3. Термодинамическая аналогия. Различие между теплотой и механической работой. Посмотрим теперь, как из уравнения

$$2\delta \int_{t_0}^{t_1} T dt = \int_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} (\delta E + \delta \bar{V}) dt + \sum_h |p_h \delta q_h|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1}. \quad (1.43)$$

можно вывести интересный результат, относящийся к термодинамическим свойствам системы. Клаузиус (Clausius) и Сцили (Szily) впервые получили этот результат для одного частного случая (1871—1872), а Больцман позднее доказал его для более общего случая (1897).

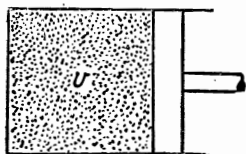


Рис. 8.

В дальнейшем нам необходимо будет отличать „теплоту“ от механической работы. Мы можем рассматривать „теплоту“ как энергию неупорядоченных молекулярных движений, которая никаким из способов, находящихся в нашем распоряжении, не может быть превращена в полезную работу.

Следующий классический пример поможет выяснить это различие: рассмотрим газ, находящийся в цилиндре, закрытом подвижным поршнем.

Мы представляем себе газ в виде собрания большого числа молекул, быстро движущихся по всевозможным направлениям. Эти молекулы сталкиваются друг с другом и кроме того ударяются о стенки цилиндра и о поршень. Мы не станем подробно рассматривать законы этого движения, а отметим только несколько важных его свойств, представляющих для нас интерес. Каким образом мы можем изменить *состояние* этого газа? Мы можем нагреть стенки цилиндра. Вследствие этого молекулам, в момент их столкновений со стенками, будет сообщено дополнительное количество энергии, и их движение при каждом столкновении будет становиться все более оживленным.

Здесь, конечно, участвуют одни только обыкновенные механические силы, потому что нагреть стенки цилиндра означает не что иное, как просто сообщить им дополнительную колебательную энергию, и когда молекулы газа ударяются о стенки, частицы которых совершают колебания, они отскакивают с большей кинетической энергией; к этому сводится механизм нагревания газа. Однако, являясь чисто механическим, этот процесс предполагает тем не менее наличие очень быстрых колебаний, характеризующихся чрезвычайно высокой частотой. Обмен энергией описанного типа обычно известен в классической физике под названием „теплоты“.

Механическая работа, совершаемая при каком-либо термодинамическом изменении—обладает совершенно иным характером. Прежде всего она предполагает наличие только непрерывно действующих сил и часто даже сил постоянных, не зависящих от времени. В предыдущем примере мы считаем механической работой ту, которая может быть получена медленным перемещением поршня. Молекулы, ударяющиеся о поршень, действуют

на него с некоторой „средней силой“; если перемещение поршня происходит с постоянной скоростью, то эта средняя сила производит определенное количество механической работы. Произведенная работа имела бы иное значение, если бы перемещение поршня подвергалось быстрым изменениям. Необходимо, чтобы в течение промежутков времени, проходящих между столкновениями поршня с молекулами, скорость поршня оставалась весьма малой и постоянной.

4. Применение предыдущих определений к системам общего вида. Рассмотрим механическую систему, состоящую из большого числа атомов, например, как в предыдущем примере, газ, заключенный внутри цилиндра.

Пусть $(q_1, \dots, q_s)$ —координаты системы и предположим, что имеется j связей $\varphi_1(q_1, \dots) = K_1, \dots, \varphi_j(q_1, \dots) = K_j$.

Величины q представляют собой координаты отдельных атомов и называются *микроскопическими* координатами; j связей определяются *макроскопическими* координатами φ и в рассматриваемом случае наличием связей выражается то обстоятельство, что атомы остаются внутри объема, ограниченного стенками цилиндра и поршня. Эта механическая модель изображает некоторое термодинамическое состояние.

Движение зависит от всех микроскопических координат системы, но последние недоступны наблюдению. Единственные величины, которые можно измерить, это макроскопические переменные, соответствующие j связям.

Предположим, что траектория AB изображает данное физическое состояние подобной системы. Другая траектория CD изображает другое физическое состояние, характеризующееся иными давлением, объемом и температурой; пусть q_h —значения координат на траектории AB ; $q_h + \delta q_h$ —значения координат на траектории CD .

Предположим, что мы желаем заставить систему перейти из некоторой точки траектории AB в некоторую точку траектории CD . Для этого необходимы особые силы, способные подействовать на все молекулы, и эти силы произведут работу. *Работа, произведенная этими силами, будет эквивалентна теплоте, сообщенной системе.*

Если при переходе с $\overline{AB}$ на $\overline{CD}$ изменяется объем газа, то при этом будет произведена внешняя работа

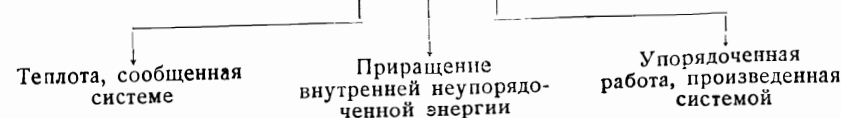
$$\delta W = \delta \bar{V}. \quad (2.8)$$

Теплота, сообщенная системе, вызовет, с одной стороны, увеличение полной внутренней энергии E , а с другой стороны, произведет внешнюю работу W ; следовательно, мы получим

$$\delta Q = \delta E + \delta W \quad (2.9)$$

и согласно (2.8)

$$\delta Q = \delta E + \delta \bar{V} \quad (2.10)$$



Мы видим теперь сходство между этой задачей и результатом (1.43), потому что вторые члены обоих этих уравнений содержат ту же самую функцию.

5. Очень медленное изменение. Формула Больцмана. Однако, мгновенный переход с $\overline{AB}$ на $\overline{CD}$ не является чем-то обычным, и не может быть физически реализован.

Рассмотрим поэтому непрерывное и постепенное изменение, начинающееся в момент времени t_0 , кончающееся в момент t_1 и дающее

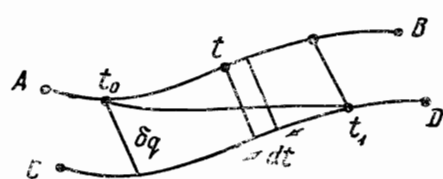


Рис. 10.

переход с $\overline{AB}$ на $\overline{CD}$. Изменение координат q_h к моменту времени t составит

$$d(\delta q_h) = \frac{t - t_0}{t_1 - t_0} \delta q_h,$$

где δq_h — расстояние между траекториями $\overline{AB}$ и $\overline{CD}$.

Теплота, сообщенная системе за время dt , равна

$$d(\delta Q) = \delta Q \frac{dt}{t_1 - t_0}, \quad (2.11)$$

а работа, совершенная системой за тот же промежуток времени, составит

$$d(\delta \bar{V}) = \delta \bar{V} \frac{dt}{t_1 - t_0}, \quad (2.12)$$

где δQ и $\delta \bar{V}$ — величины, определенные в предыдущем параграфе для мгновенного перехода.

Если переход от AB к CD заканчивается в момент времени t_1 , то общее количество тепла, сообщенного системе за весь переход, будет равно

$$\Delta Q = \int_{t_0}^{t_1} d(\delta Q) = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} \delta Q dt. \quad (2.13)$$

и согласно (2.10)

$$\Delta Q = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} (\delta E + \delta \bar{V}) dt. \quad (2.14)$$

Но мы уже вычислили этот интеграл в (1.43). Следовательно, мы имеем соотношение

$$\Delta Q = \frac{1}{t_1 - t_0} \left[2\delta \int_{t_0}^{t_1} T dt - \sum_h \left| p_h \delta q_h \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} \right]. \quad (2.15)$$

Это выражение представляет формулу Больцмана в общем виде.

Эту формулу легко применить к случаю периодического движения, потому что тогда исчезает последний член.

Для такого движения имеет место соотношение

$$\int_{\tau} T dt = \bar{T} \cdot \tau, \quad (2.16)$$

где $\bar{T}$ — среднее значение кинетической энергии системы, а τ — период; таким образом, для периодического движения получается

$$\Delta Q = \frac{1}{\tau} \cdot 2\delta \int_{\tau} T dt = \frac{1}{\tau} 2\delta (\bar{T} \tau). \quad (2.17)$$

ГЛАВА III.

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ ЭРЕНФЕСТА (EHRENFEST). НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ.

1. Адиабатическое изменение. Обратимся теперь к обсуждению некоторых простых применений формулы Больцмана (2.15). Если рассматривать адиабатическое изменение, т. е. такое, при котором теплота, сообщенная системе, равна нулю, то уравнение (2.15) сведется к

$$\Delta(\tau \bar{T}) = 0 \quad (3.1)$$

или

$$\tau \bar{T} = \text{const}; \quad (3.2)$$

$\tau \bar{T}$ представляет собой в этом случае адиабатический инвариант.

Предыдущие формулы остаются в силе для голономной системы, следующей законам классической механики и совершающей какие угодно периодические движения. Необходимо также потребовать, чтобы рассматриваемая механическая система содержала только такие связи, которые не зависят от времени.

Для систем, у которых связи зависят от времени, или для систем, следующих законам релятивистской механики, уравнения принимают, как мы увидим дальше, несколько более сложный вид.

2. Гармоническое движение. Среди этого рода механических систем имеется очень важный класс систем, для которых уравнения упрощаются. Это класс систем, обладающих *чисто синусоидальным*, т. е. *гармоническим движением*. Уравнение движения частицы, совершающей гармоническое движение, будет

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + Ax = 0 \quad (3.3)$$

и решение этого дифференциального уравнения приводит к результату

$$x = B \sin \omega t, \quad (3.4)$$

где

$$\omega^2 = \frac{A}{m}. \quad (3.5)$$

Для подобного движения потенциальная энергия

$$V = \frac{1}{2} Ax^2 = \frac{1}{2} AB^2 \sin^2 \omega t \quad (3.6)$$

и кинетическая энергия

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 B^2 \cos^2 \omega t. \quad (3.7)$$

Вычисляя средние значения потенциальной и кинетической энергии, мы видим, что

$$\bar{V} = \frac{1}{2} AB^2 \overline{\sin^2 \omega t} \quad (3.8)$$

$$\bar{T} = \frac{1}{2} AB^2 \overline{\cos^2 \omega t}, \quad (3.9)$$

и так как

$$\overline{\sin^2 \omega t} = \overline{\cos^2 \omega t} = \frac{1}{2},$$

мы получаем

$$\bar{V} = \bar{T} = \frac{1}{2} E, \quad (3.10)$$

где E — полная энергия системы.

Для такого гармонического случая уравнение Больцмана сводится к

$$dQ = \frac{d(\tau E)}{\tau}. \quad (3.11)$$

Для того, чтобы, не изменяя периода, изменить движение системы, необходимо сообщить количество тепла

$$dQ = dE. \quad (3.12)$$

Если при адиабатическом изменении период τ не изменяется, то система не будет действовать на связи силами.

Если же адиабатическое изменение влияет на период, то легко вычислить среднюю силу, с которой колеблющаяся система действует на параметры, соответствующие связям.

В этом случае *адиабатический инвариант* можно выразить следующим образом:

$$2\tau \bar{T} = \tau E = \text{const}. \quad (3.13)$$

В процессе изменения мы будем иметь

$$\frac{d(\tau E)}{\tau E} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{d\tau}{\tau} + \frac{dE}{E} = 0. \quad (3.14)$$

Но изменение внутренней энергии системы обусловлено только произведенной механической работой и, следовательно, мы имеем

$$dW = -dE = E \frac{d\tau}{\tau}. \quad (3.15)$$

Это выражение позволяет легко вычислить все средние силы, с которыми колеблющиеся системы действуют на связи; к числу их, например, принадлежат лучистое давление, давление упругих волн или волн электромагнитных. В приводимых дальше примерах мы увидим, как оправдываются эти различные формулы.

В обычных механических моделях, которые я выберу для первых примеров, различие между „тепловой энергией“ и „механической работой“ представляется немного произвольным; эта классификация не очень при-

годна для таких случаев; но изучение этих простых примеров позволит нам уточнить понятия и ясно понять значение адиабатических изменений.

3. Маятник переменной длины. Рассмотрим маятник, состоящий из проходящей сквозь кольцо нити, поддерживающей массу m . Положением кольца определяется связь. Будем изменять эту связь, медленно перемещая кольцо снизу вверх, в результате чего будет изменяться длина l маятника.

Подобный маятник впервые был изучен Эйнштейном (Einstein) и получил название маятника Эйнштейна.

Нас не интересует движение, которое в действительности совершает масса m , но мы отыскиваем выражение для работы, которая производится, если поднимать или опускать кольцо достаточно медленно для того, чтобы его перемещение, например, из O в O' было бесконечно мало за время τ , равное периоду маятника. Подобное движение кольца вызовет *адиабатическое изменение*, и при любом положении кольца уравнения движения должны быть такими же, как если бы кольцо было неподвижно. Период маятника равен

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}. \quad (3.16)$$

Действующая на кольцо сила может быть непосредственно вычислена, потому что натяжение нити равно

$$F = mg \cos \theta. \quad (3.17)$$

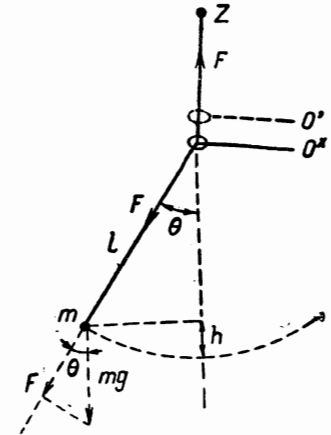


Рис. 11.

Это натяжение одинаково по всей длине нити и производит силу, действующую на кольцо, с составляющей в направлении x

$$f_x = F \sin \theta \quad (3.18)$$

и в направлении z

$$f_z = F - F \cos \theta = F(1 - \cos \theta). \quad (3.19)$$

Среднее значение f_x равно нулю, но $\bar{f}_z$ отлично от нуля, потому что

$$\bar{f}_z = F(1 - \overline{\cos \theta}). \quad (3.20)$$

Ограничиваясь колебаниями малой амплитуды, возьмем только два первых члена разложения:

$$\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2} + \dots \quad (3.21)$$

Следовательно,

$$\bar{f}_z = F \frac{\overline{\theta^2}}{2}. \quad (3.22)$$

В силу малости θ уравнение (3.17) можно написать так:

$$F = mg \cos \theta = mg. \quad (3.23)$$

Положив $\theta_{\max} = \alpha$, получим

$$\bar{\theta}^2 = \frac{\alpha^2}{2} \quad (3.24)$$

и окончательно для средней силы, приложенной к кольцу,

$$\bar{f}_s = \frac{1}{4} m g \alpha^2. \quad (3.25)$$

Но мы можем вычислить энергию колеблющейся системы, рассматривая потенциальную энергию в момент, когда маятник достигает своего крайнего положения:

$$E = mgh = mgl(1 - \cos \alpha) \quad (3.26)$$

или, согласно с (3.21),

$$E = \frac{mgl\alpha^2}{2}. \quad (3.27)$$

Из сравнения (3.25) и (3.27) следует, что

$$\bar{f}_s = \frac{1}{2} \frac{E}{l}. \quad (3.28)$$

При медленном поднятии кольца эта сила произведет работу

$$dW = \bar{f}_s dl = \frac{1}{2} \frac{E}{l} dl. \quad (3.29)$$

Эта работа представляет собой энергию, потерянную колеблющейся системой и, следовательно,

$$dE = -dW = -\frac{1}{2} \frac{E}{l} dl; \quad (3.30)$$

последнее соотношение можно привести к такому виду:

$$\frac{dE}{E} = -\frac{dW}{E} = -\frac{1}{2} \frac{dl}{l}. \quad (3.31)$$

Изменение длины маятника будет сопровождаться изменением его периода и, согласно (3.16), получится

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{dl}{l}; \quad (3.32)$$

следовательно, в рассматриваемом случае

$$\frac{dE}{E} + \frac{d\tau}{\tau} = 0; \quad (3.33)$$

откуда интегрированием получается

$$E\tau = \text{const.} \quad (3.34)$$

При адиабатическом изменении величина $E\tau$ остается постоянной. Если же изменение в действительности не является адиабатическим, то приведенное выше соотношение не будет больше иметь места. Например, если внезапно сообщить кольцу конечное перемещение в тот момент,

когда масса находится как раз на одной вертикали с точкой подвеса, то произойдет изменение длины маятника, не сопровождающееся затратой работы, и соотношение (3.34) перестанет быть справедливым. Необходимо также, чтобы скорость движения кольца была постоянна, потому что если, например, сообщить кольцу периодическое движение с периодом вдвое большим, чем период маятника, то получаются совсем другие результаты.

4. Колебания струны. Случай натянутой струны, совершающей поперечные колебания, представляет другой пример *адиабатической инвариантности*.

Струна закреплена в P и проходит сквозь кольцо O , которое может смещаться в направлении PX .

Пусть l — длина струны, v — скорость распространения поперечной волны вдоль струны. При наличии между точками P и O n пучностей и $n-1$ узлов имеем следующие соотношения:

$$l = \frac{n\lambda}{2} \quad (3.35)$$

$$\lambda = v\tau, \quad (3.36)$$

где τ — период; откуда

$$\tau = \frac{2l}{nv}. \quad (3.37)$$

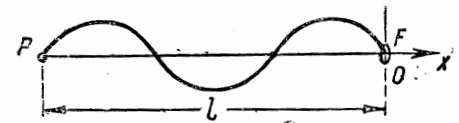


Рис. 12.

Рэлей (Rayleigh) вычислил среднюю силу,¹ с которой колеблющаяся система действует на кольцо, и нашел, что

$$F = \frac{E}{l}, \quad (3.38)$$

где E — энергия колебания системы.

При медленном перемещении кольца, как в предыдущем случае, получим адиабатическое изменение. Работа dW , произведенная кольцом, окажется равной энергии, потерянной колеблющейся системой, т. е.

$$dW = -dE = \frac{E}{l} dl, \quad (3.39)$$

откуда

$$\frac{dE}{E} = -\frac{dl}{l}, \quad (3.40)$$

и на основании (3.37)

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dl}{l}.$$

Следовательно

$$-\frac{dE}{E} = \frac{d\tau}{\tau} = \frac{dl}{l} \quad (3.41)$$

и после интегрирования

$$E\tau = \text{const.} \quad (3.42)$$

¹ Силу F можно вычислить непосредственно, пользуясь соображениями, аналогичными приведенным в предыдущем параграфе, уравнения (3.18) — (3.25).

5. Вращающаяся система. В двух предыдущих примерах рассматривались системы, в которых происходят чисто синусоидальные колебания, и формула Больцмана давала в качестве адиабатического инварианта величину τE . В общем случае адиабатическим инвариантом будет $2\tau E_{\text{кин}}$, как мы увидим и в следующем примере.

Предположим, что масса m находится на конце стержня длины l , закрепленного в точке O . Предположим далее, что этот стержень (который мы будем считать невесомым) скользит без трения по кольцу C , центр которого находится на оси OD и плоскость которого перпендикулярна к этой оси.

Предположим еще, что на массу m никакая внешняя сила не действует и что она вращается вокруг оси OD с угловой скоростью ω .

В этом случае потенциальная энергия равна нулю, а кинетическая энергия

$$T = E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2, \quad (3.43)$$

где

$$r = l \sin \theta. \quad (3.44)$$

Можно вызвать адиабатическое изменение, если медленно перемещать кольцо C вдоль оси OD , в результате чего будет изменяться угол θ . Так как здесь имеются только центральные силы, то момент количества движения будет величиной постоянной, т. е.

$$m r^2 \omega = \text{const}. \quad (3.45)$$

Далее, период вращения равен

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (3.46)$$

Таким образом, мы видим, что в этом случае τT является адиабатическим инвариантом, так как, действительно, согласно (3.45),

$$\tau T = \frac{2\pi}{\omega} \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 = \pi m r^2 \omega = \text{const}.$$

6. Электрический колебательный контур. Тот же результат можно получить и для электрической задачи. Как известно, всякое электромагнитное явление подчиняется принципу наименьшего действия; взяв в качестве функции Лагранжа выражение

$$L = \left(\int \frac{\mu H^2}{8\pi} - \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \right) dx dy dz, \quad (3.47)$$

магн. энергия электр. энергия

мы видим, что электрическую энергию можно считать аналогом потенциальной энергии, а магнитную энергию — аналогом кинетической энергии. Подобную аналогию легко уяснить себе с точки зрения электронной теории, так как мы можем рассматривать электрическую энергию как потенциальную энергию электронов, а массу электрона считать проис-

ходящей от магнитной энергии его собственного магнитного поля и, следовательно, приписать этому полю кинетическую энергию $\frac{1}{2} m v^2$.

Представим себе электрический контур, состоящий из самоиндукции L и емкости C , и предположим, что омическое сопротивление равно нулю; таким образом, колебания, раз начавшись, будут происходить без затухания.

В таком контуре период колебаний будет равен

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{LC}. \quad (3.48)$$

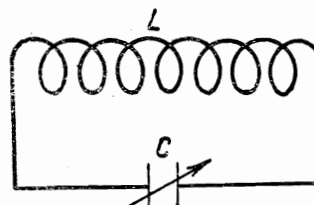


Рис. 14.

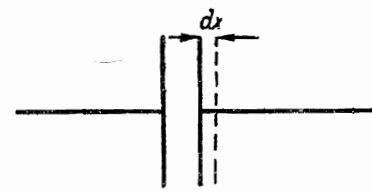


Рис. 15.

Обозначив через I мгновенное значение силы тока, а через Q мгновенную величину заряда конденсатора, получим

$$I = I_0 \cos \omega t \quad (3.49)$$

$$Q = \int I dt = I_0 \int \cos \omega t dt = \frac{I_0}{\omega} \sin \omega t. \quad (3.50)$$

Полная энергия колебаний равна

$$E = \frac{1}{2} L I_0^2 = \frac{1}{2} \frac{I_0^2}{C \omega^2}. \quad (3.51)$$

Предположим теперь, что в то время как в контуре совершаются колебания, мы начнем медленно изменять расстояние между обкладками конденсатора, в результате чего будет изменяться его емкость.

При этом возникнет сила, действующая на обкладки. Обозначив через dx смещение обкладок плоскопараллельного конденсатора, мы получим для этой силы, по известной формуле, выражение

$$f = - \frac{d}{dx} \frac{Q^2}{2C} = - \frac{1}{2} Q^2 \frac{d \frac{1}{C}}{dx}, \quad (3.52)$$

если Q остается неизменным.

Среднее значение этой силы равно

$$\bar{f} = - \frac{1}{2} \bar{Q}^2 \frac{d \frac{1}{C}}{dx} = \frac{1}{4} \frac{I_0^2}{\omega^2} \frac{1}{C^2} \frac{dC}{dx} = \frac{E}{2} \frac{dC}{C dx}, \quad (3.53)$$

а работа, произведенная этой средней силой, равна

$$dW = \bar{f} dx = \frac{E}{2} \frac{dC}{C} = -dE = \text{изменению энергии колебаний}. \quad (3.54)$$

Вычислив изменение периода колебаний по формуле (3.48), получим

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{dC}{C} \quad (3.55)$$

или, согласно (3.54),

$$\frac{d\tau}{\tau} + \frac{dE}{E} = 0, \quad (3.56)$$

откуда

$$\tau E = \text{const.} \quad (3.57)$$

Мы снова получаем адиабатическую инвариантность величины τE .

Если предположить, что переменной является самоиндукция L , а емкость C постоянна, то получится тот же самый результат, потому что сила в этом случае будет равна

$$\bar{f} = -\frac{1}{2} \bar{I}^2 \frac{dL}{dx} = \frac{I_0^2}{4} \frac{dL}{dx} = \frac{E}{2L} \frac{dL}{dx}; \quad (3.58)$$

откуда получится соотношение, эквивалентное (3.54).

Подвергая подобный контур адиабатическому изменению, при котором период возрастает (увеличение C или L), можно получить всю энергию колебаний в виде механической работы.

7. Закон смещения Вина (Wien) для абсолютно-черного тела. Рассмотрим теперь одно применение уравнения

$$\Delta Q = \frac{2}{\tau} \Delta(\tau \bar{T}). \quad (3.59)$$

Мы увидим, что это уравнение приводит к весьма важному термодинамическому закону — „закону смещения“ Вина. Мы определим *термодинамическую температуру* θ из условия, чтобы выражение $\frac{\Delta Q}{\theta}$ являлось полным дифференциалом.

Разделив (3.59) на θ , получим:

$$\frac{\Delta Q}{\theta} = \frac{2}{\tau \theta} \Delta(\tau \bar{T}). \quad (3.60)$$

Это выражение может быть полным дифференциалом только в том случае, если $\tau \bar{T}$ является функцией только от $\tau \theta$, т. е.

$$\tau \bar{T} = f(\tau \theta). \quad (3.61)$$

Введя частоту $\nu = \frac{1}{\tau}$, получим

$$\bar{T} = \nu f\left(\frac{\theta}{\nu}\right) \quad (3.62)$$

$$= \nu F\left(\frac{\nu}{\theta}\right), \quad (3.63)$$

где F является универсальной функцией, одинаковой для всех колеблющихся систем, подчиняющихся уравнениям одного типа. Примером таких систем могут служить гармонические осцилляторы всевозможных частот ν . Уравнение (3.63) содержит закон смещения Вина для излучения абсолютно-черных тел.

Представим себе пустой сосуд объема V , заполненный только излучением различных частот. Вин показал, что энергия будет распределена между этими различными частотами по закону

$$d\varepsilon_\nu = A \nu^3 F\left(\frac{\nu}{\theta}\right) d\nu. \quad (3.64)$$

Этот результат можно получить непосредственно из (3.63). Можно показать,¹ что число степеней свободы, приходящееся на спектральный интервал между частотами ν и $\nu + d\nu$, выражается соотношением:

$$dN = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu, \quad (3.65)$$

откуда для энергии, приходящейся на этот интервал частот, получается

$$d\varepsilon_\nu = T dN = \nu F\left(\frac{\nu}{\theta}\right) dN, \quad (3.66)$$

где T — кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, или

$$d\varepsilon_\nu = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \nu F\left(\frac{\nu}{\theta}\right) d\nu = V \frac{8\pi\nu^3}{c^3} F\left(\frac{\nu}{\theta}\right) d\nu, \quad (3.67)$$

где $V \frac{8\pi}{c^3}$ стоит вместо коэффициента A в формуле (3.64).

¹ Л. Бриллюэн. Квантовая статистика.

ГЛАВА IV.

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ УСЛОВНО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

1. **Условно-периодические системы. Почти-периоды.** Рассмотрим теперь применение общей формулы Больцмана (2.15) к более сложной системе, чем простая периодическая система, а именно к так называемой условно-периодической системе.

Условно-периодическую систему можно рассматривать как наложение совокупности периодических систем с различными периодами.

Для определения таких периодических систем могут служить:

первая группа переменных с периодом τ_1 (частота $\nu_1 = \frac{1}{\tau_1}$)

вторая группа переменных с периодом τ_2 (частота $\nu_2 = \frac{1}{\tau_2}$)

.....
 n -ая группа переменных с периодом τ_n (частота $\nu_n = \frac{1}{\tau_n}$),

относительно которых мы предположим, что между частотами ν не существует соизмеримости, т. е. что не существует соотношения вида

$$\sum a_k \nu_k = 0, \quad (4.1)$$

где a_k — целые числа — положительные или отрицательные.

Можно совершенно общим образом доказать, что подобная многократно-периодическая система является почти-периодической; *почти-периодом* называется интервал времени τ , удовлетворяющий соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \tau &= m_1 \tau_1 + \varepsilon_1 \\ &= m_2 \tau_2 + \varepsilon_2 \\ &\dots \dots \dots \\ &= m_n \tau_n + \varepsilon_n, \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

где m — целые числа и

$$|\varepsilon_1| \leq \eta, \quad |\varepsilon_2| \leq \eta, \dots, |\varepsilon_n| \leq \eta,$$

где η — наперед заданное сколь угодно малое число.

Можно ввести совокупность обобщенных координат

$q_1 \dots$ с фундаментальным периодом τ_1

$q_2 \dots$ с фундаментальным периодом τ_2

.....
 $q_n \dots$ с фундаментальным периодом τ_n .

позволяющих разделить переменные в уравнениях движения. Тогда решение последних можно представить в виде

$$q_h = f_h(w_h), \quad (4.3)$$

где w_h называется угловой координатой, а функция $f_h(w_h)$ обладает по отношению к этой угловой координате периодом, равным 1; w_h определяется соотношением вида

$$w_h = \frac{1}{\tau_h} (t + \theta_h). \quad (4.4)$$

Возвращаясь к координатам x, y, z частей системы, получим функции

$$x = F(q_1, q_2, \dots, q_h), \quad (4.5)$$

которые можно также представить в виде

$$x = \Phi(w_1, w_2, \dots, w_h), \quad (4.6)$$

где Φ — функция особенного вида, периодическая относительно $w_1, w_2, \dots$ с периодами, равными единице, т. е. удовлетворяющая условию

$$\begin{aligned} \Phi(w_1, w_2, \dots, w_h) &= \\ &= \Phi(w_1 + 1, w_2, \dots, w_h). \end{aligned} \quad (4.7)$$

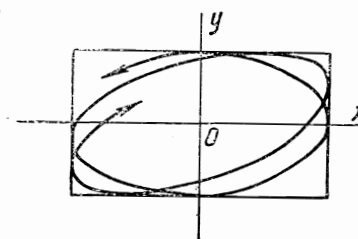


Рис. 16.

Координата x никогда не возвращается к первоначальному значению, но может сколь угодно близко подойти к нему по истечении почти-периода

$$\tau = m_h \tau_h + \varepsilon.$$

Эти почти-периоды могут как угодно приближаться к целым кратным истинных периодов, если выбрать достаточно малой величину η ; для заданного η можно найти бесконечно большое число почти-периодов, соответствующих различным группам целых чисел $m_1, m_2, \dots, m_h$.

2. **Примеры почти-периодов.** Рассмотрим различные примеры почти-периодов.

1. **Фигуры Лиссажу (Lissajoux).**

Если

$$x = A \cos \omega_1 t$$

$$y = B \cos \omega_2 t,$$

то мы получим фигуру Лиссажу, и если ω_1 и ω_2 несоизмеримы, т. е. если нельзя найти таких двух целых чисел a_1 и a_2 , чтобы $a_1 \nu_1 + a_2 \nu_2 = 0$, где ν_1 и ν_2 — частоты составляющих x и y , то кривая *никогда* не возвращается точно в заданную точку P , но может подойти к ней сколь угодно близко и при том сколь угодно много раз.

Кривая *полностью* заполняет прямоугольник (рис. 16).

2. **Эллипс с вращением перигелия.** Предположим, что частота обращения по эллипсу равна ν_1 и предположим, что одновременно главная ось эллипса вращается с частотой ν_2 . Предположим далее, что не существует соотношения вида

$$a_1 \nu_1 + a_2 \nu_2 = 0.$$

Примером такого движения является движение электрона вокруг протона в водородном атоме, если считаться с требованиями релятивистской механики. Этот случай в точности аналогичен предыдущему, и кривая заполняет полностью пространство между радиусами r_1 и r_2 (рис. 18).

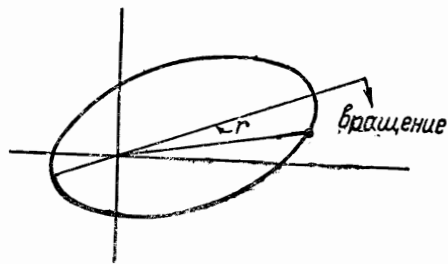


Рис. 17.

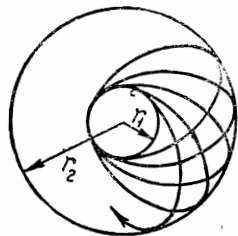


Рис. 18.

3. Покажем теперь на численном примере, как можно найти несколько почти-периодов. Возьмем, например,

$$\tau_1 = 1$$

$$\tau_2 = \pi = 3,14159265 \dots$$

Для этого случая отыщем несколько почти-периодов; задача заключается в том, чтобы найти промежутки времени τ , являющиеся целыми кратными π и отличающиеся от целых чисел, например, не более чем на $\pm 0,1$, если степень приближения η положить равной 0,1. Написав ряд чисел, являющихся целыми кратными π , мы получим почти-периоды, взяв те из этих чисел, у которых непосредственно после запятой стоит 0 или 9, так как эти числа одновременно являются и кратными π и целыми с точностью до $\pm 0,1$:

π	3,14159265
2π	6,28318530
3π	9,42477795
4π	12,56637060
5π	15,70796325
6π	18,84955590
7π	21,99114855
8π	25,13274120
9π	28,27433385

Почти-периоды

$10^4\pi$
$3 \cdot 10^6\pi$
$4 \cdot 10^5\pi$
$50\pi, 5 \cdot 10^3\pi$
$600\pi, 6 \cdot 10^6\pi$
$7\pi, 70\pi$

С условно-периодическими системами часто встречаются в небесной механике. В качестве примера возьмем солнечную систему. В ней каждая планета обладает своим периодом обращения по орбите, а также своим периодом вращения, и каждый спутник тоже обладает соответствующими периодами. До тех пор, пока эти тела не взаимодействуют друг с другом, легко найти разделяющиеся переменные, но при наличии взаимодействия задача весьма усложняется. Все задачи механики, которые практически могут быть решены, принадлежат к типу с разделяющимися переменными.

3. Невырожденная система; применение формулы Больцмана. Невырожденной называют такую систему, у которой каждый период τ_h соответствует одной координате q_h (и сопряженному с ней количеству движения p_h) и для которой фундаментальные частоты $\nu_h = \frac{1}{\tau_h}$ не находятся в целочисленных соотношениях друг с другом.

К подобной условно-периодической системе легко применить уравнение Больцмана

$$(t_1 - t_0) \Delta Q = 2\delta \int T dt - \sum_h |p_h \delta q_h|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1}, \quad (2.15)$$

потому что можно интервал $t_1 - t_0 = \tau$ выбрать равным почти-периоду как начального движения № 1, так и конечного движения № 2, т. е. время интегрирования можно выбрать таким образом, чтобы последний член стал сколь угодно малым; поэтому пренебрежем им, в результате чего получится

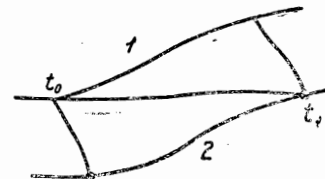


Рис. 19.

$$\tau \Delta Q = \sum_h \delta \int_{\tau} p_k dq_k, \quad (4.8)$$

так как

$$2Tdt = \sum_k p_k dq_k. \quad (1.22)$$

Но, обозначая

$$I_k = \int_{\tau_k} p_k dq_k,$$

получим

$$\int_{\tau} p_k dq_k = \int_{m_k \tau_k + \varepsilon_k} p_k dq_k = m_k \int_{\tau_k} p_k dq_k + \int_{\varepsilon_k} p_k dq_k = m_k I_k + p_k \dot{q}_k \varepsilon_k. \quad (4.9)$$

Последний член может быть сделан сколь угодно малым.

Итак,

$$\Delta Q = \frac{1}{\tau} \sum_k m_k \delta I_k + \text{поправка порядка } \eta. \quad (4.10)$$

Но $\tau = m_k \tau_k + \varepsilon_k$; следовательно,

$$\Delta Q = \sum_k \frac{1}{\tau_k} \delta I_k + \text{малая поправка.}$$

В том случае, когда теплота системе не сообщается, $\Delta Q = 0$ и мы получим

$$\sum_k \frac{1}{\tau_k} \delta I_k = 0. \quad (4.11)$$

Заметим здесь, что мы доказали только равенство нулю суммы величин $\frac{1}{\tau_k} \delta I_k$ но отнюдь не показали, что каждая из величин $\frac{1}{\tau_k} \delta I_k$ об-

ращается в нуль. Для последней цели необходимо более точное определение адиабатического изменения.

4. Точное определение адиабатических изменений для условно-периодических систем. Адиабатическим процессом — в принятом здесь нами смысле — является не всякое изменение, при котором общее количество тепла, сообщенного системе, равно нулю. Мы *определим адиабатическое изменение следующим образом:*

В общие уравнения движения входит ряд величин, которые остаются постоянными и играют только роль параметров, сообщающих определенность нашей механической задаче. Назовем для примера значения связей $K_1, K_2, \dots, K_j$ или коэффициенты, входящие в потенциальную энергию V , и т. д.

Возьмем один из этих параметров, например a , и допустим, что

для нормального движения № 1 $a = a_1$,
для нормального движения № 2 $a = a_2$.

Предположим, что во время медленного перехода от движения 1 к движению 2, за промежуток времени $t_1 - t_0$, происходит медленное изменение a , т. е.,

$$a = a_1 + \frac{a_2 - a_1}{t_1 - t_0} (t - t_0) = a_1 + \beta t, \quad (4.12)$$

где β (скорость изменения параметра a) весьма мала, так как изменение $a - a_1$ происходит за сколь угодно долгий промежуток времени $t_1 - t_0$.

Подобное изменение мы будем называть адиабатическим.

Но *при постоянном a* координаты разделяются, т. е. для каждой из координат

$$q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_r$$

с периодом

$$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k, \dots, \tau_r$$

имеется самостоятельное уравнение движения.

Мы можем разложить каждое q_k в ряд Фурье

$$q_k = \sum q_{km_k} \cos \frac{2\pi m_k}{\tau_k} (t + \theta_k), \quad (4.13)$$

так как q_k является периодической функцией времени с периодом τ_k .

При медленном изменении a во время адиабатического процесса мы не можем быть уверенными в том, что между координатами $q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_r$ нет взаимодействия.

Предположим, что существует определенное взаимодействие только между q_1 и q_2 , результатом чего может, например, явиться сила $f(q_2)$, стремящаяся изменить координату q_1 . Эта сила, конечно, равна нулю в том случае, когда a постоянно; в рассматриваемом же случае мы знаем, что сила f очень мала, потому что она пропорциональна скорости β изменения нашего параметра a , а β — чрезвычайно мало. Эта малая сила $f(q_2)$ очень мало повлияет на изменение координаты q_1 .

Отсюда видна возможность переноса энергии от q_1 к q_2 . Подобный перенос энергии будет иметь место только в том случае, если работа, произведенная силой $f(q_2)$, конечна.

Но эта работа равна

$$W = \int_{t_0}^{t_1} f(q_2) \dot{q}_1 dt \quad (4.14)$$

и на основании (4.13) получается

$$\dot{q}_1 = - \sum \frac{2\pi m_1}{\tau_1} q_{1m_1} \sin \frac{2\pi m_1}{\tau_1} (t + \theta_1). \quad (4.15)$$

Сила $f(q_2)$ является такой же периодической функцией времени, как и координата q_2 , и может быть представлена в виде

$$f(q_2) = \sum A_{m_2} \cos \frac{2\pi m_2}{\tau_2} (t + \theta_2). \quad (4.16)$$

Мы пользуемся здесь разложениями Фурье, соответствующими невозмущенному движению, это является вполне допустимым приближением, так как по предположению возмущающая сила f бесконечно мала.

В выражении (4.14) получится сумма членов вида

$$- \frac{2\pi m_1}{\tau_1} q_{1m_1} A_{m_2} \int_{t_0}^{t_1} \sin \frac{2\pi m_1}{\tau_1} (t + \theta_1) \cos \frac{2\pi m_2}{\tau_2} (t + \theta_2) dt \quad (4.17)$$

и, если

$$\frac{2\pi m_1}{\tau_1} \neq \frac{2\pi m_2}{\tau_2}, \quad (4.18)$$

то работа обращается в нуль; отсутствует перенос энергии от одной степени свободы к другой. Подобный перенос может иметь место только в том случае, если удовлетворяется условие

$$\frac{m_1}{\tau_1} = \frac{m_2}{\tau_2}, \quad (4.19)$$

где m_1 и m_2 — целые числа, т. е. существует эквивалентное ему условие

$$m_1 \nu_1 - m_2 \nu_2 = 0.$$

Мы изучили *частный случай* связи между q_1 и q_2 . В общем случае сила, стремящаяся вызвать изменение q_1 , может быть функцией всех остальных координат $q_2, \dots, q_r$. Эта сила будет всегда чрезвычайно малой, будучи пропорциональна скорости β изменения параметра a . Можно представить эту силу в виде обобщенного ряда Фурье, и в этом случае работа, произведенная силой, окажется равной нулю при отсутствии соотношения

$$\sum m_k \nu_k = 0, \quad (4.20)$$

где m_k — целые положительные или отрицательные числа. Систему такого рода мы будем называть невырожденной.

5. Адиабатические инварианты для невырожденных систем. Так как в случае невырожденной системы отсутствует перенос энергии от одной степени свободы к другой, то мы можем быть уверены, что рост каждой координаты с течением времени (пока изменяется параметр a) происходит точно так, как если бы координата q_k была единственной, т. е. принадлежала бы изолированной системе с частотой ν_k . Но тогда, как известно, на основании (4.11)

$$\delta I_k = 0, \quad (4.21)$$

так как имеется только одна частота;

$$I_k = \int_{\tau_k} p_k dq_k = \text{адиабатическому инварианту} \quad (4.22)$$

Следовательно, при подобном адиабатическом изменении не только согласно (4.11) равна нулю сумма $\sum \frac{1}{\tau_k} \delta I_k$, но и каждое δI_k тоже обращается в нуль.

Снова рассмотрим уравнение

$$\Delta Q = \sum \frac{1}{\tau_k} \delta I_k. \quad (4.23)$$

Предположим, что имеются две системы, которые подчиняются одним и тем же уравнениям механики, но обладают несколько отличными начальными условиями так, что энергия одной системы E , а другой E' .

Если параметры (связи и пр.) имеют в обоих случаях одинаковые значения, то мы можем преобразовать первую систему во вторую, сообщив ей количество тепла

$$\Delta Q = E' - E. \quad (4.24)$$

Считая разность энергий малой, получим

$$\Delta Q = dE = \sum \frac{1}{\tau_h} \delta I_h = \sum \nu_h \delta I_h. \quad (4.25)$$

Отсюда видно, что если E выражено как функция от $I_1, I_2, \dots, I_k$, то частоты можно определить из простого соотношения

$$\nu_h = \frac{\partial E}{\partial I_h}. \quad (4.26)$$

6. Системы вырожденные. Система только-что изученного вида становится вырожденной, если между частотами устанавливается соотношение

$$\sum m_k \nu_k = 0, \quad (4.27)$$

где m_k — целые числа, положительные или отрицательные.

Наиболее простым случаем подобного вырождения будет тот, когда $\nu_1 = \nu_2$, потому что тогда координаты системы 1 и системы 2 обладают

одинаковыми периодами и будет иметь место *резонанс*. Если в такой системе нет теплообмена, то можно только утверждать, что

$$\delta I_1 + \delta I_2 = 0, \quad (4.28)$$

а отнюдь не то, что

$$\delta I_1 = \delta I_2 = 0,$$

и, следовательно, число адиабатических инвариантов в этом случае равно числу отдельных периодов.

Позже мы еще вернемся к этому вопросу и изучим его с точки зрения теории преобразований. Этот метод позволит найти истинные уравнения движения во время адиабатического изменения и уточнить наши вычисления § 4.

Для вырожденных систем нужно строго отличать существенное вырождение от вырождения случайного.

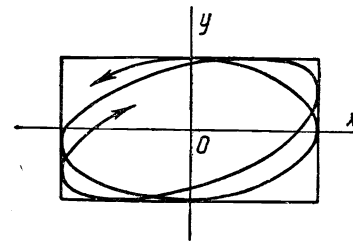


Рис. 20.

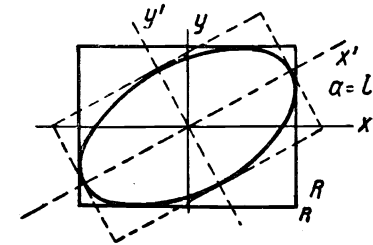


Рис. 21.

Вырождение называется *существенным* в том случае, если соотношения вида (4.27) справедливы при любых начальных условиях; это имеет место, например, для кеплеровского движения: обе переменные r и θ всегда обладают одним и тем же периодом, и движение точки представляется замкнутой кривой.

Мы называем вырождение *случайным*, если механическая система, вообще говоря, невырожденная, но становится вырожденной при вполне определенных начальных условиях.

Рассмотрим эллипс с вращением перигелия (§ 2 настоящей главы) и предположим, что частота ν_2 является функцией начальных условий; для определенных начальных значений координат и скоростей частота ν_2 может оказаться соизмеримой с ν_1 : мы имеем дело со случайным вырождением; этот случай имеет место, например, когда начальная скорость перпендикулярна к радиусу-вектору и обладает такой величиной, при которой точка описывает окружность.

Мы можем привести другой пример существенного вырождения в случае плоского осциллятора. Предположим, что происходит колебание частоты ν_1 вдоль оси x и колебание частоты ν_2 вдоль оси y ; если $\nu_1 \neq \nu_2$, то траектория заполнит весь прямоугольник. В этом случае нет никакого вырождения, потому что переменные легко разделяются, и выражения для составляющих силы получают простой вид только в том случае, если взять проекции на ось x и ось y

$$\begin{aligned} f_x &= -ax, \\ f_y &= -by. \end{aligned}$$

Предположим теперь, что коэффициент a в выражении для составляющей силы в направлении оси x , медленно изменяясь, стремится к коэффициенту b . В тот момент, когда $a = b$, частоты обоих колебаний станут равны и мы получим замкнутую кривую. В этот момент система станет вырожденной. Вопрос о выборе координатной системы не будет решаться однозначно, потому что переменные будут разделяться при произвольном выборе координатных осей, т. е. составляющие силы вдоль, например, координатных осей x' , y' следуют тем же законам, как и составляющие по осям x и y . Если же теперь варьировать один из коэффициентов выражений для составляющих

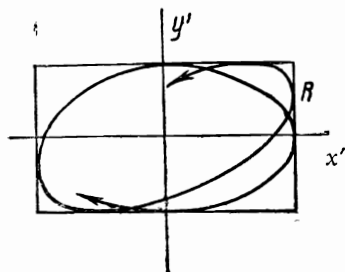


Рис. 22.

силы по x' и y' , то кривая полностью займет прямоугольник R и тогда составляющие силы по этим осям примут простой вид, в то время как составляющие по x и y будут теперь выражаться сложным образом.

Мы имеем здесь пример существенного вырождения, потому что в тот момент, когда периоды становились равными, мы получали закономерности движения совершенно иного вида.

ГЛАВА V

УРАВНЕНИЯ ГАМИЛЬТОНА АНАЛОГИЯ МЕЖДУ КЛАССИЧЕСКОЙ ДИНАМИКОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ОПТИКОЙ

1. Волны и лучи в геометрической оптике. Гамильтон (Hamilton) применил в классической механике методы, аналогичные тем, которыми пользуются при решении оптической задачи о распространении фронта волны в среде оптически изотропной, но неоднородной. Для того, чтобы понять эту аналогию, рассмотрим вкратце, в чем заключается задача геометрической оптики. Возможны два способа трактовки оптической задачи. В первом из них рассматриваются лучи, т. е. траектории частиц по теории истечения Ньютона (Newton). В изотропной среде с показателем преломления $\mu(x, y, z)$ траектория луча может быть определена из принципа Ферма (Fermat): $\delta \int \mu ds = 0$. Аналогичным образом в механике траектория частицы, находящейся в постоянном силовом поле, определяется принципом наименьшего действия.

Во втором способе решения оптической задачи применяется метод Гюйгенса (Huygens), состоящий в рассмотрении поверхностей волн. Рассмотрим волновую поверхность σ в момент времени t . Каждая точка $P(x, y, z)$ этой поверхности σ является источником вторичной волны и огибающая этих вторичных волн представляет собой новый фронт волны Σ в момент t' . Для определения свойств среды, в которой распространяется волна, нужно знать время τ , затрачиваемое на распространение волны от точки x, y, z до точки x', y', z' :

$$\tau = F(x, y, z; x', y', z'). \quad (5.1)$$

Предположим, что в точке $P(x, y, z)$ в момент t имело место возмущение; в момент $t' = t + \tau$ геометрическим местом точек, до которых дойдет возмущение, будет некоторая поверхность S , окружающая точку P ; если x', y', z' — координаты точки на этой поверхности, то формула (5.1) представляет ее уравнение. Для среды изотропной и однородной поверхность представляет собой сферу с центром P , и уравнение (5.1) сведется к соотношению $V\tau = r$, где V — постоянная скорость распространения волны, а r — расстояние.

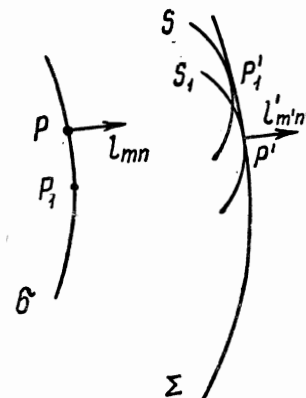


Рис. 23.

Рассмотрим теперь распространение фронта волны; пусть поверхность σ представляет фронт волны в момент t ; $P(x, y, z)$ и $P_1(x + dx, y + dy, z + dz)$ — две соседние точки этой поверхности; если обозначить через l, m, n направляющие косинусы нормали к поверхности в точке P , то тогда соотношение

$$l dx + m dy + n dz = 0 \quad (5.2)$$

выражает, что точка P_1 находится на поверхности σ .

С другой стороны точки P и P_1 удовлетворяют уравнению (5.1); отсюда получается соотношение

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz = 0, \quad (5.3)$$

которое должно удовлетворяться только при условии (5.2) для dx, dy, dz .

Следовательно,

$$\frac{1}{l} \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{1}{n} \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (5.4)$$

Пусть, далее, S и S_1 — поверхности двух элементарных волн, имеющих своими центрами P и P_1 , в момент $t' = t + \tau$.

Новый фронт волны Σ будет (принцип Гюйгенса) огибающей волн S . Мы можем написать, что две соседние точки P' и P'_1 поверхности Σ находятся обе на фронте волны S , вышедшей из P .

Вычисление, аналогичное проделанному, приводит к результату

$$\frac{1}{l'} \frac{\partial F}{\partial x'} = \frac{1}{m'} \frac{\partial F}{\partial y'} = \frac{1}{n'} \frac{\partial F}{\partial z'}, \quad (5.5)$$

где l', m', n' — направляющие косинусы нормали к фронту волны Σ . Четыре соотношения (5.4) и (5.5) вместе с двумя условиями

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 \text{ и } l'^2 + m'^2 + n'^2 = 1$$

дают нам 6 уравнений для определения 6 неизвестных l, m, n, l', m', n' . Таким образом, если известна функция F , то, зная уравнение фронта волны σ в момент t , мы легко можем найти уравнение луча света, который касателен к обеим нормальям l, m, n и l', m', n' .

2. Волновые поверхности в механике. Уравнение Гамильтона. В механике аналогичные преобразования позволят нам определить „волновые“ поверхности, обладающие тем свойством, что кривые, к ним ортогональные, представляют собой возможные траектории системы. Обычно для решения задачи механики мы имеем $2n$ дифференциальных уравнений

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial L}{\partial q_k}, \quad (5.6)$$

где $L(q, \dot{q}, t)$ — функция Лагранжа. Метод, предложенный Гамильтоном, позволяет свести изучение этой системы к одному дифференциальному уравнению в частных производных.

Возьмем функцию Лагранжа и образуем интеграл

$$S(q_1, \dots, q_n, q_{01}, \dots, q_{0n}, t) = \int_{q_{01}, \dots, q_{0n}}^{q_1, \dots, q_n} L dt. \quad (5.7)$$

Функция S будет полностью определена, если задан путь интегрирования, который должен быть естественной траекторией. Обычно путь фиксируется заданием начальных положений $q_{01}, \dots, q_{0n}$ и начальных скоростей $\dot{q}_{01}, \dots, \dot{q}_{0n}$, но здесь мы зададим начальное положение q_{0k} , конечное положение q_k и время t . Этим условиям соответствует одна естественная траектория.

Уравнение $S(q_k, q_{0k}, t) = C$ изображает поверхность в пространстве q в заданный момент времени t . Свойства функции S могут быть выведены из принципа наименьшего действия. Если движение задано уравнениями (5.6), мы знаем, что вариация S обращается в нуль:

$$\delta S = \delta \int L dt = 0, \quad (5.8)$$

где интеграл берется между теми же самыми пределами, но с вариированием заданной траектории. Если вариация δq на границах отлична от нуля, то

$$\delta S = \left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_A^B = \sum_k p_k \delta q_k - \sum_k p_{0k} \delta q_{0k}. \quad (5.9)$$

Для получения более общего результата рассмотрим также вариацию времени t : в исходном движении $t_0 \rightarrow t_1$, в вариированном движении $t_0 + \delta t_0 \rightarrow t_1 + \delta t_1$. Тогда

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta \int L dt = \int \delta L dt + L_1 \delta t_1 - L_0 \delta t_0 = \\ &= \left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_{t_0}^{t_1} + L_1 \delta t_1 - L_0 \delta t_0. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Но на основании предыдущего [глава I, ур-ние (39)] мы имеем

$$\left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} = \left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_{t_0}^{t_1} + \delta t_1 \sum_k p_k \dot{q}_k - \delta t_0 \sum_k p_{0k} \dot{q}_{0k} \quad (5.11)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \delta S &= \left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1} + \\ &+ \delta t_1 \left[L_1 - \sum_k p_k \dot{q}_k \right] - \delta t_0 \left[L_0 - \sum_k p_{0k} \dot{q}_{0k} \right]. \end{aligned} \quad (5.12)$$



Рис. 24.

Мы вводим, таким образом, функцию Гамильтона

$$H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L. \quad (5.13)$$

3. Функция Гамильтона и уравнение в частных производных. В обычных задачах, где потенциальная энергия $V(q_1, \dots, q_n)$ не зависит от времени, функция Лагранжа равна

$$L = T - V \quad (5.14)$$

и, следовательно,

$$H = \sum p_k \dot{q}_k - T + V = T + V, \quad (5.15)$$

так как

$$\sum_k p_k \dot{q}_k = 2T. \quad (5.16)$$

Но в более общих случаях нужно пользоваться выражением (5.13), которое пригодно для любой функции Лагранжа: например, в релятивистской механике вводится новое определение функции L и тем не менее общее определение (5.13) остается в силе.

Введя H в уравнение (5.12), мы получим

$$\delta S = \sum p_{1k} \delta q_{1k} - H_1 \delta t_1 - \sum p_{0k} \delta q_{0k} + H_0 \delta t_0; \quad (5.17)$$

отсюда следует

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k} \quad (5.18)$$

$$H + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (5.19)$$

Последнее соотношение и представляет собой уравнение Гамильтона-Якоби в частных производных для функции S .

Функция S представляет собой интеграл уравнения

$$H(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}, t) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (5.20)$$

S имеет вид $S(q_1, q_2, \dots, q_n; q_{01}, q_{02}, \dots, q_{0n}, t)$, где q_{0k} суть n постоянных интегрирования.

Уравнения

$$q_{0k} = \text{const} \text{ и } \frac{\partial S}{\partial q_{0k}} = \text{const} (= -p_{0k}) \quad (5.21)$$

определяют траекторию, а соотношения

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k} \quad (5.22)$$

дают импульсы в точках вдоль траектории. Это значит, что задав начальные координаты, мы можем с помощью этих уравнений получить координаты для любого момента времени и, следовательно, найти решение задачи.

Рассмотренная нами функция $S = \int L dt$ аналогична сферической волне; она объединяет все возможные траектории, исходящие из одного источника (точка $q_{01}, \dots, q_{0n}$). Уравнение $S(q_1, \dots, q_n; q_{01}, \dots, q_{0n}, t) = 0$ изображает в пространстве n измерений с координатами $q_1, q_2, \dots, q_n$ поверхность фронта волны для возмущения, вышедшего из точки $q_{01}, q_{02}, \dots, q_{0n}$ в момент $t_0 = 0$.

Но мы желаем получить решение и в том случае, когда начальные координаты не являются постоянными, т. е. найти решение, аналогичное произвольной волновой поверхности $S = C$ в момент времени t .

Напишем общее решение уравнения Гамильтона-Якоби

$$S^*(q_1, \dots, q_n, \alpha_1, \dots, \alpha_n, t). \quad (5.23)$$

где α_k суть n постоянных интегрирования, вообще говоря, не являющихся начальными координатами q_{0k} .

Для того, чтобы решить нашу задачу с помощью общего интеграла S^* , возьмем в качестве величин α_k n произвольных постоянных и напомним, что

$$\frac{\partial S^*}{\partial \alpha_k} = \beta_k \quad (5.24)$$

представляют собой n других постоянных; n уравнений (5.24) могут быть разрешены и дадут $q_1, \dots, q_n$ как функции от времени t . Напишем теперь, что

$$\frac{\partial S^*}{\partial q_k} = p_k. \quad (5.25)$$

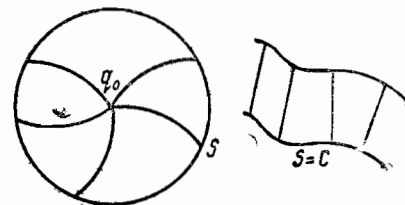


Рис. 25.

Рис. 26.

Эти n уравнений дадут нам p_k также как функции от времени t . Займемся теперь доказательством этих общих результатов.

4. Уравнения движения в форме (канонической) Гамильтона. Раньше мы имели для функции Лагранжа следующие уравнения:

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}, \quad \dot{p}_k = \frac{\partial L}{\partial q_k}.$$

Но

$$dL = \sum_k \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k \right) + \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (5.26)$$

или

$$dL = \sum_k (\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k) + \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (5.27)$$

Мы имеем также

$$H = \sum p_k \dot{q}_k - L,$$

откуда

$$dH = d \left(\sum p_k \dot{q}_k - L \right) = \sum (p_k d\dot{q}_k + \dot{q}_k dp_k - \dot{p}_k dq_k - p_k d\dot{q}_k) - \frac{\partial L}{\partial t} dt = \sum (\dot{q}_k dp_k - \dot{p}_k dq_k) - \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (5.28)$$

Из (5.28) мы видим, что $H(q_k, p_k, t)$ не зависит явно от $\dot{q}_k$, а только от координат q_k , импульсов p_k и времени. Из (5.28) получаются канонические уравнения Гамильтона:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}. \quad (5.29)$$

Проверим теперь, что p и q , получающиеся как функции от времени из интеграла S^* уравнения Гамильтона-Якоби (5.19), удовлетворяют (5.29). Напомним, что q определяется соотношениями (5.24). Дифференцируя по t и замечая, что

$$\frac{\partial S^*}{\partial a_i} = f(q_1, \dots, t),$$

мы получим, принимая во внимание (5.24),

$$\frac{\partial^2 S^*}{\partial x_i \partial t} + \sum_k \frac{\partial^2 S^*}{\partial x_i \partial q_k} \dot{q}_k = 0. \quad (5.30)$$

Заменяя $\dot{q}_k$ величинами $\frac{\partial H}{\partial p_k}$, получим

$$\sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial^2 S^*}{\partial x_i \partial q_k} + \frac{\partial^2 S^*}{\partial x_i \partial t} = 0. \quad (5.31)$$

Дифференцируя теперь уравнение $H + \frac{\partial S^*}{\partial t} = 0$, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(H + \frac{\partial S^*}{\partial t} \right) &= 0 \\ \text{или} \quad \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial x_i} + \frac{\partial^2 S^*}{\partial x_i \partial t} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.32)$$

Сравнивая уравнения (5.31) и (5.32), мы видим, что они тождественны; но при этом вычислении мы пользовались вторым уравнением (5.29). Нам остается только проверить, что первое уравнение (5.29) также удовлетворяется.

Величины p определяются соотношениями

$$p_k = \frac{\partial S^*}{\partial q_k}. \quad (5.25)$$

Вычислим

$$\dot{p}_k = \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial t} + \sum_e \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial q_e} \dot{q}_e \quad (5.33)$$

Заменяя $\dot{q}_e$ величиной $\frac{\partial H}{\partial p_e}$, получим

$$0 = -\dot{p}_k + \sum_e \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial q_e} \frac{\partial H}{\partial p_e} + \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial t}. \quad (5.34)$$

Сравнивая (5.34) с результатом, полученным из уравнения Гамильтона-Якоби

$$0 = \frac{\partial}{\partial q_k} \left(H + \frac{\partial S^*}{\partial t} \right) = \frac{\partial H}{\partial q_k} + \sum_e \frac{\partial H}{\partial p_e} \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial q_e} + \frac{\partial^2 S^*}{\partial q_k \partial t}, \quad (5.35)$$

мы видим, что они становятся тождественными, если положить

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Таким образом, мы убеждаемся, что, пользуясь функцией $S^*(q, \alpha, t)$, являющейся решением уравнения Гамильтона-Якоби, мы получаем значения q и p , удовлетворяющие каноническим уравнениям Гамильтона (5.29), что и требовалось доказать.

5. Консервативные системы; частный случай уравнений Гамильтона-Якоби. Уравнение Гамильтона-Якоби позволяет найти решение особого вида для того случая, когда H не зависит явно от времени: это имеет место тогда, когда геометрические условия не изменяются с течением времени и потенциальная энергия не зависит от времени. Если силы постоянные, то $H = T + V = E$, где полная энергия E есть постоянная величина.

Уравнение Гамильтона-Якоби в том случае, когда H не содержит явно времени, приводится к

$$E + \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \quad (5.36)$$

откуда

$$S = s(q, \dots, \alpha, \dots) - Et, \quad (5.37)$$

где $s(q, \dots, \alpha, \dots)$ не зависит от времени. Упрощенное уравнение Гамильтона-Якоби будет тогда

$$H(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial s}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial s}{\partial q_n}) = E. \quad (5.38)$$

Мы видели, что $S = \int L dt$ является частным решением общего уравнения Гамильтона-Якоби (5.20).

Аналогичным образом

$$s = \int (L + E) dt = \int 2T dt = \int \sum p_k \dot{q}_k dt \quad (5.39)$$

является частным решением неполного уравнения (5.38).

Имея решение s уравнения (5.38), мы можем построить общее решение (5.37) и написать уравнения движения (5.24). Полная энергия E будет функцией постоянных α и, следовательно, (5.37) можно переписать в таком виде:

$$S = s(q_1, \dots, q_n, \alpha_1, \dots, \alpha_n) - E(\alpha_1, \dots, \alpha_n) t.$$

Обычно в курсах теоретической механики полагают постоянной E равной одной из α , например α_1 ; но такое предположение является недостаточно общим для тех приложений, с которыми нам придется иметь дело в теории квант. Уравнения (5.24) дают

$$\frac{\partial s}{\partial \alpha_k} - \frac{\partial E}{\partial \alpha_k} t = \beta_k. \quad (5.40)$$

Последние соотношения определяют движение точки, изображающей конфигурацию системы. Если бы мы положили E равным α_1 , то эти уравнения приняли бы вид

$$\frac{\partial s}{\partial \alpha_1} - t = \beta_1; \quad \frac{\partial s}{\partial \alpha_k} = \beta_k \quad (k = 2, 3, \dots, n), \quad (5.40')$$

где первое уравнение определяло бы движение по траектории, заданной системой $(n-1)$ уравнений. В обоих случаях импульсы определяются соотношениями

$$p_k = \frac{\partial s}{\partial q_k}. \quad (5.40'')$$

6. Разделяющиеся переменные. Практически задачу можно решить в том случае, если уравнение (5.38) решается разделением переменных. Например, если H имеет вид

$$H = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) + \dots + H_n(q_n, p_n), \quad (5.41)$$

то для того, чтобы найти

$$s(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_k s_k(q_k),$$

достаточно написать

$$H_k\left(q_k, \frac{\partial s_k}{\partial q_k}\right) = E_k, \quad (5.42)$$

где $\sum_k E_k = E$ — полная энергия.

Так обстоит дело в простейшем случае; известны также другие случаи, в частности случай Лиувилля (Liouville), обобщенный Штекелем (Stäckel):

$$H = \frac{\sum G_k(q_k, p_k)}{\sum F_k(q_k)} = E, \quad (5.43)$$

где каждая G_k является функцией одной координаты q_k и сопряженного с ней импульса p_k , а каждая F_k — функцией одной координаты q_k . Уравнение (5.43) дает соотношение

$$\sum G_k - E \sum F_k = 0,$$

которое распадается на систему уравнений

$$G_k\left(q_k, \frac{\partial s_k}{\partial q_k}\right) - E F_k = \alpha_k,$$

где α_k — постоянные, удовлетворяющие условию $\sum_k \alpha_k = 0$; общий интеграл уравнения Гамильтона (5.43) дается суммой

$$s(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_k s_k(q_k).$$

В классической механике функция H всегда квадратична по отношению к p и, следовательно, уравнения, получающиеся после разделения каждой координаты, приводятся к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial s_k}{\partial q_k}\right)^2 - f_k(q_k, \alpha_1, \dots, \alpha_n) = 0, \quad (5.44)$$

откуда

$$\frac{\partial s_k}{\partial q_k} = \pm \sqrt{f_k(q_k, \alpha_1, \dots, \alpha_n)}$$

и, следовательно,

$$s_k = \pm \int \sqrt{f_k(q_k, \alpha_1, \dots, \alpha_n)} dq_k. \quad (5.45)$$

Предположим, что каждая функция f_k имеет два смежных корня q_{k1} и q_{k2} , между которыми функция положительна. В таком случае можно установить с помощью (5.45) некоторые важные особенности движения системы. Изменение каждой координаты не зависит от других координат; рассмотрим, например, координату q_k . Начнем со значения координаты q в точке A и предположим, что знак у $\frac{\partial s_k}{\partial q_k}$ положителен. Он не изменится до тех пор, пока q_k не достигнет значения q_{k2} . В этот момент скорость обратится в нуль, потому что q_{k2} является корнем функции f_k ; действительно,

$$0 = f_k = \frac{\partial s}{\partial q_k} = p_k;$$

q_k не может принять значения большего чем q_{k2} , потому что, поскольку q_{k2} является простым корнем, это привело бы к мнимым значениям p_k . Следовательно, при $q_k = q_{k2}$ знак p_k меняется на противоположный и точка, изображающая систему, начинает двигаться по направлению к q_{k1} ; так как q_{k1} представляет собой другой корень f_k , то при $q_k = q_{k1}$ скорость снова обратится в нуль, знак у p_k опять изменится и мы вернемся в исходную точку A , в которой импульс примет то же самое значение, которое он имел сначала. Таким образом, q_{k1} и q_{k2} являются пределами колебаний при колебательном движении.

Необходимо здесь заметить, что при возвращении в точку A функция s_k не принимает старого значения, но становится равной $s_k + I_k$, где I_k представляет интеграл

$$I_k = \int_{\tau_k} p_k dq_k = \int \pm \sqrt{f_k} dq_k = 2 \int_{q_{k1}}^{q_{k2}} \sqrt{f_k} dq_k. \quad (5.46)$$

Здесь τ_k есть период колебания координаты q_k ; положительный знак берется для изменения координаты q_k в интервале (q_{k1}, q_{k2}) , а отрицательный знак — при изменении в обратном направлении; в интервале (q_{k1}, q_{k2}) dq_k положительно, при изменении координаты от q_{k2} до q_{k1} — отрицательно, но у радикала берется знак минус и обе части интеграла оказываются равными друг другу.

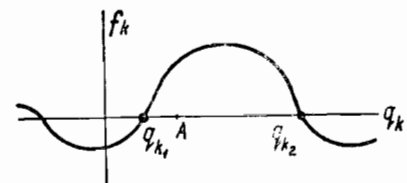


Рис. 27.

Если мы проследим за изменением функции s_k за время m_k колебаний, то увидим, что при возвращении в исходное положение она примет значение $s_k + m_k I_k$, где m_k — целое число.

Функция s_k многозначна; если мы нашли значение s_k в заданной точке q_k , мы видим, что функция может принимать все значения $\pm s_k + m_k I_k$, где m_k — целое число, положительное или отрицательное. Это получается для системы с одной единственной периодической координатой q_k .

7. Условно-периодические системы. Предположим, что мы имеем условно-периодическую систему, для которой уравнение Гамильтона-Якоби может быть решено разделением переменных.

$$S = \pm s_1(q_1) \pm s_2(q_2) \pm \dots \pm s_k(q_k) + m_1 I_1 + m_2 I_2 + \dots + m_k I_k. \quad (5.47)$$

В каждой точке $q_1, q_2, \dots, q_n$ мы можем, согласно (5.47), выбрать любой знак для каждого члена s_k и можем прибавить произвольную сумму $\sum_k m_k I_k$, где m_k принимают лишь целые значения. Это условно-

периодическая система с периодами $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$ для отдельных координат.

Величины I_k суть изученные нами ранее интегральные инварианты Пуанкаре, или адиабатические инварианты Эренфеста.

Полную энергию E можно представить как функцию величин I_k , потому что последние зависят только от постоянных интегрирования, вводимых при решении уравнения Гамильтона-Якоби путем разделения переменных.

Всего таких постоянных α_k имеется n , при чем между ними существует соотношение, связывающее их с E .

В случае (5.41)

$$E = \sum_k \varphi_k(I_k). \quad (5.48)$$

В случае (5.43) E является более сложной функцией от I_k .

Формула Больцмана дает для количества тепла, сообщаемого системе при ее изменении, следующее известное нам выражение

$$dQ = \frac{1}{\tau_1} dI_1 + \frac{1}{\tau_2} dI_2 + \dots + \frac{1}{\tau_n} dI_n. \quad (5.49)$$

Если рассматривать изменение, при котором связи остаются постоянными, то и потенциальная энергия является постоянной, и тогда $dQ = dE$

(изменению внутренней энергии) $= \sum \frac{1}{\tau_k} dI_k$.

Следовательно, в классической механике

$$\frac{1}{\tau_k} = \nu_k = \frac{\partial E}{\partial I_k}. \quad (5.50)$$

8. Геометрическое представление „действия“ S с помощью волновой поверхности. Для консервативных систем $S = s(q, \alpha) - Et$. Прежде всего не требуется определить геометрические свойства конфигурационного пространства n измерений. Рассмотрим пространство n измерений с координатами $q_1, \dots, q_n$. Элемент расстояния между двумя точ-

ками $q_1, q_2, \dots, q_n$ и $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, q_n + dq_n$ определяется соотношением

$$d\sigma^2 = \sum a_{ik} dq_i dq_k, \quad (5.51)$$

где

$$a_{ik} = f(q_1, \dots, q_n).$$

Заметим, что здесь имеются не только квадраты дифференциалов dq_k , но и произведения разных дифференциалов. Мы привыкли к отсутствию коэффициентов a_{ik} ($i \neq k$).

Подобным примером исчезновения коэффициентов a_{ik} ($i \neq k$) является выражение для элемента длины в прямоугольных координатах:

$$d\sigma^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2,$$

или в сферических координатах:

$$d\sigma^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2 \theta d\varphi^2.$$



Рис. 28.

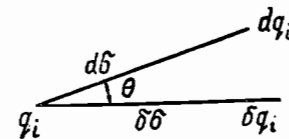


Рис. 29.

Выясним далее значение коэффициентов a_{ik} . Уравнения Гамильтона допускают простое геометрическое толкование в конфигурационном пространстве q только в том случае, если отождествить a_{ik} из (5.51) с коэффициентами $m_{ik}(q)$ уравнения

$$2T = \sum_{i,k} m_{ik}(q) \dot{q}_i \dot{q}_k, \quad p_k = \sum m_{ik} \dot{q}_i. \quad (5.52)$$

Из (5.51) и (5.52) следует

$$d\sigma^2 = 2T dt^2. \quad (5.53)$$

Угол θ между двумя векторами dq_i и δq_i , проведенными из данной точки, определяется следующим соотношением:

$$d\sigma \delta\sigma \cos \theta = \sum_{i,k} m_{ik} dq_i \delta q_k. \quad (5.54)$$

Легко видеть, что это выражение приводится к обычному виду для того частного случая, когда оба вектора равны:

$$dq_i = \delta q_i, \quad d\sigma = \delta\sigma;$$

уравнение (5.54) переходит тогда на основании (5.51) в следующее:

$$d\sigma^2 \cos \theta = \sum m_{ik} dq_i dq_k = d\sigma^2,$$

откуда $\cos \theta = 1$.

Векторы dq_i и δq_k называются ортогональными друг к другу, если

$$\sum_{i,k} m_{ik} dq_i \delta q_k = 0, \quad (5.55)$$

т. е. если

$$\cos \theta = 0.$$

Можно показать, что поверхности $s = \text{const}$ ортогональны к траекториям. Предположим, что s представляет собой решение уравнения Гамильтона (5.38); $s = \text{const}$ представляет для данных значений параметров определенную поверхность. Импульсы в каждой точке траектории определяются соотношениями

$$p_k = \frac{\partial s}{\partial q_k} = \sum_i m_{ik} \dot{q}_i, \quad (5.56)$$

дающими скорость движения точки, изображающей конфигурацию системы, по траектории. Обозначим через δq_k перемещение по поверхности s .

Тогда

$$\sum \frac{\partial s}{\partial q_k} \delta q_k = 0, \quad (5.57)$$

или

$$\sum_k p_k \delta q_k = \sum_i \sum_k m_{ik} \dot{q}_i \delta q_k = 0. \quad (5.58)$$

Обращаясь к (5.55), мы видим, что $\cos \theta = 0$, вектор $\dot{q}$ в каждой точке траектории ортогонален к поверхности $s = \text{const}$.

Изучим теперь распространение поверхностей $S = A = s - Et$; эти поверхности перемещаются в конфигурационном пространстве, в то время как поверхности $s = \text{const}$ неподвижны.

Рассмотрим две поверхности s (рис. 30):

$$s = \text{const} = C \quad \text{и} \quad s = C + dC.$$

Поверхность $S = A$ в момент времени t совпадает с поверхностью

$$s = C = A + Et,$$

а в момент времени $t + dt$ она совпадает с поверхностью

$$s = C + dC = A + Et + Edt, \quad (5.59)$$

откуда

$$dC = Edt. \quad (5.60)$$

Согласно (5.39) и (5.53) мы имеем

$$s = \int_{q_{0k}}^{q_k} 2T dt = \int_{q_{0k}}^{q_k} V \sqrt{2T} d\sigma = \int_{q_{0k}}^{q_k} V \sqrt{2(E - V)} d\sigma, \quad (5.61)$$

откуда

$$ds = V \sqrt{2(E - V)} d\sigma = dC = Edt.$$

Поэтому

$$d\sigma = \frac{Edt}{V \sqrt{2(E - V)}}, \quad (5.62)$$

и для скорости u волновой поверхности S получается

$$u = \frac{d\sigma}{dt} = \frac{E}{V \sqrt{2(E - V)}}. \quad (5.63)$$

Этим результатом воспользовался Шредингер (Schrödinger) для своей волновой механики. Формула (5.63) представляет собой старый результат классической механики, но Шредингер сделал ее исходным пунктом своих рассуждений, применив к этим волнам гипотезу Луи де Бройля (Broglie). Он рассматривал синусоидальные волны частоты ν , где $h\nu = E$.

Рассмотрим подробнее соотношение (5.63). u является функцией от $V_i(q_1, \dots, q_n)$, и, следовательно, мы получаем значение скорости распространения волны S для всех точек пространства q . Если V велико, то u тоже имеет большое значение, а когда V мало, то u также мало. Скорость u не зависит от направления распространения, т. е. пространство q изотропно для этой волны S .

Скорость движущейся частицы в каждой точке траектории равна на основании (5.53)

$$v = \frac{d\sigma}{dt} = \sqrt{2T} = \sqrt{2(E - V)}. \quad (5.64)$$

Из (5.63) и (5.64) следует, что $uv = E$, т. е. скорость по траектории тем меньше, чем больше скорость u .

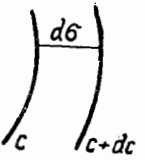


Рис. 30.

ГЛАВА VI.

ТЕОРИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ.

1. Канонические преобразования. В этой главе мы выведем законы одновременного преобразования координат и импульсов в задаче механики, равно как и общую форму этих канонических преобразований.

Пусть q_k и p_k первоначальные координаты и импульсы, Q_k , P_k новые координаты и импульсы. Все эти переменные связаны соотношениями

$$\left. \begin{aligned} p_k &= p_k(Q_1, \dots, Q_n; P_1, \dots, P_n) \\ q_k &= q_k(Q_1, \dots, Q_n; P_1, \dots, P_n). \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

Если q_k зависят только от Q_k , но не от P_k (и времени), то мы имеем простую замену переменных, называемую *точечным преобразованием*. Определим теперь более общее преобразование. Мы желаем получить для новых переменных совокупность канонических уравнений; это возможно только в том случае, если P и Q подчиняются такому же принципу наименьшего действия, как p и q .

Это значит, что условие

$$\int L dt = \int \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_k, p_k, t) \right] dt = \text{минимум} \quad (6.2)$$

должно быть эквивалентно условию

$$\int L^* dt = \int \left[\sum_k P_k \dot{Q}_k - H^*(Q_k, P_k, t) \right] dt = \text{минимум}. \quad (6.3)$$

Такой результат получится в том случае, если оба подинтегральных выражения будут отличаться друг от друга только полным дифференциалом некоторой функции W от старых и новых переменных и времени:

$$\left. \begin{aligned} \sum_k p_k dq_k - H dt &= \sum_k P_k dQ_k - H^* dt + dW \\ W &= W(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t). \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

Это утверждение легко доказать. Условия минимума для интегралов (6.2) и (6.3) следует понимать так, как и в принципе наименьшего действия, т. е. считая заданными начальное и конечное состояния системы, равно как и время t , затрачиваемое на движение; таким образом начальные и конечные значения q , p и Q , P являются заданными (вариации на границах обращаются в нуль).

Если удовлетворяется условие (6.4), то (6.3) имеет следующий вид:

$$\int_{t_0}^{t_1} \left(\sum_k P_k \dot{Q}_k - H^* \right) dt = \int_{t_0}^{t_1} \left(\sum_k p_k \dot{q}_k - H \right) dt - [W_1 - W_0], \quad (6.5)$$

где W_0 и W_1 представляют начальное и конечное значение W ; оба эти значения заданы, если известны начальное и конечное состояния системы; производя теперь интегрирование для вариированного движения, мы получаем

$$\delta \int \left(\sum_k P_k \dot{Q}_k - H^* \right) dt = \delta \int \left(\sum_k p_k \dot{q}_k - H \right) dt \quad (6.6)$$

и, следовательно, условия (6.2) и (6.3) являются тождественными.

Ранее было показано (глава I), что из принципа наименьшего действия вытекают уравнения движения в канонической форме; поэтому из условия (6.3) можно вывести уравнения движения для переменных Q , P , которые мы представим в гамильтоновой форме.

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial H^*}{\partial P_k}; \quad \dot{P}_k = -\frac{\partial H^*}{\partial Q_k}. \quad (6.7)$$

Такого рода канонические преобразования называются также преобразованиями касания или контактными преобразованиями.

2. Несколько общих примеров канонических преобразований. Заметим сначала, что каноническое преобразование может быть применено к какой угодно механической задаче.

Достаточно знать функцию W ¹⁾ для того, чтобы написать уравнения преобразования и новую гамильтонову функцию.

Возьмем, например, функцию $W(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t)$, не зависящую явно от импульсов. Для выполнения условия (6.4) необходимо равенство коэффициентов при dq_k , dQ_k и dt в правой и левой части. Отсюда получается

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k}, \quad P_k = -\frac{\partial W}{\partial Q_k}, \quad H = H^* - \frac{\partial W}{\partial t}. \quad (6.8)$$

Разрешая систему n уравнений $P_k = -\frac{\partial W}{\partial Q_k}$, мы получим выражения для n величин q_k как функций от Q_k , P_k и t ; первые n уравнений дадут нам величины p_k , а последнее — новую гамильтонову функцию H^* , куда останется только подставить p_k и q_k .

Мы можем также, если желательно, воспользоваться вместо функции W функцией

$$U = U(q_1, \dots, q_n, P_1, \dots, P_n, t). \quad (6.9)$$

При этом условие (6.4) нужно представить в следующем виде:

$$\sum_k p_k dq_k - H dt = \sum_k P_k dQ_k - H^* dt + d \left(U - \sum_k P_k Q_k \right) \quad (6.10)$$

¹⁾ Называется производящей функцией или просто производящей канонического преобразования (Erzeugende Funktion по немецкой терминологии).

и положить

$$W(q_k, Q_k, t) = U(q_k, P_k, t) - \sum_k P_k Q_k, \quad (6.11)$$

при условиях

$$Q_k = \frac{\partial U}{\partial P_k}. \quad (6.12)$$

Составив далее полный дифференциал dW , мы убедимся, что W является функцией только q_k и Q_k и не содержит P_k . Тогда из условия (6.8) получится

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k} = \frac{\partial U}{\partial q_k} \quad (6.13)$$

$$H = H^* - \frac{\partial W}{\partial t} = H^* - \frac{\partial}{\partial t} \left[U - \sum_k P_k \frac{\partial U}{\partial P_k} \right], \quad (6.13')$$

в то время как вторая серия уравнений (6.8) удовлетворяется тождественно.

Возьмем, например, функцию

$$U = \sum_{i,k} a_{ik} q_i P_k + \sum_i b_i q_i + \sum_k c_k P_k \quad (6.14)$$

с постоянными коэффициентами; она приводит к линейному преобразованию координат и импульсов

$$p_i = \sum_k a_{ik} P_k + b_i, \quad Q_k = \sum_i a_{ik} q_i + c_k. \quad (6.15)$$

Если воспользуемся функцией

$$W(q_k, Q_k, t) = \sum_k q_k Q_k, \quad (6.16)$$

то уравнения (6.8) дают

$$q_k = -P_k, \quad p_k = Q_k, \quad H^* = H, \quad (6.17)$$

т. е. происходит простая замена координат импульсами и наоборот.

Займемся теперь задачей для одной степени свободы и возьмем функцию:

$$W(q, Q) = \frac{m}{2} \omega q^2 \frac{\cos Q}{\sin Q}. \quad (6.18)$$

Тогда формулы преобразования примут следующий вид:

$$q = \sqrt{\frac{2P}{m\omega}} \sin Q$$

и

$$p = \sqrt{2m\omega P} \cos Q. \quad (6.19)$$

¹⁾ Так называемое каноническое преобразование Пуанкаре.

Прим. пер.

Если применить его к движению гармонического осциллятора, то функция Гамильтона последнего

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (6.20)$$

преобразуется в

$$H^* = \omega P. \quad (6.21)$$

В новых переменных получаются следующие уравнения движения:

$$\dot{Q} = \omega, \quad Q = \omega t + \beta; \quad \dot{P} = 0, \quad P = \text{const.} \quad (6.22)$$

3. Уравнения Гамильтона с точки зрения теории преобразований. Пример, рассмотренный нами в предыдущем параграфе, показывает, каким образом можно с помощью канонического преобразования свести заданную механическую задачу к значительно более простой задаче.

Мы займемся теперь весьма общим изучением этого вопроса.

Поставим себе задачу отыскать такую функцию $W(q_k, Q_k, t)$, которая преобразовала бы нашу задачу о движении в задачу о равновесии.

Для этого необходимо, чтобы новая функция Гамильтона H^* равнялась нулю; уравнения движения примут тогда следующий вид:

$$\dot{P}_k = -\frac{\partial H^*}{\partial Q_k} = 0; \quad \dot{Q}_k = \frac{\partial H^*}{\partial P_k} = 0. \quad (6.23)$$

Но для обращения H^* в нуль нужно так выбрать функцию W [см. последнее уравнение (6.8)], чтобы

$$H^* = H(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n, t) + \frac{\partial W(q_1, \dots, q_n, Q_1, \dots, Q_n, t)}{\partial t} = 0. \quad (6.24)$$

Но импульсы p_k определяются в действительности уравнением (6.8), и, таким образом, функция W должна удовлетворять следующему уравнению в частных производных:

$$H\left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial W}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial W}{\partial q_n}, t\right) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0, \quad (6.25)$$

Это — уравнение в частных производных Гамильтона-Якоби.

Оно уже было изучено нами (глава V), причем было показано, что величина

$$S = \int L dt$$

является его интегралом.

Выше (гл. V, § 3, стр. 41) была дана форма уравнений движения для того случая, когда найден полный интеграл уравнения (6.24). Теперь легко обосновать этот результат, который был дан без вывода. Полный интеграл должен содержать n произвольных постоянных $\alpha_1, \dots, \alpha_n$:

$$W(q_1, \dots, q_n; \alpha_1, \dots, \alpha_n, t).$$

Произведем каноническое преобразование для перехода от старых переменных q_k, p_k к новым переменным

$$Q_k = \alpha_k, \quad P_k = -\frac{\partial W}{\partial \alpha_k}. \quad (6.26)$$

Определение новых P_k совпадает со вторым уравнением (6.8). Уравнения движения в новых переменных выражаются формулами (6.23), и, следовательно, P_k и Q_k оказываются постоянными.

В нашем первом изложении мы пользовались обозначением β_k вместо $-P_k$. Первая серия уравнений (6.8) дает теперь значения первоначальных моментов p_k как функций от α_k , β_k и t :

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k}.$$

4. Уравнение Гамильтона-Якоби для консервативных систем. Система является консервативной в том случае, если ее функция Гамильтона не зависит от времени. В этом случае уравнение в частных производных Гамильтона-Якоби принимает вид

$$H(q_1, \dots, q_n; \frac{\partial W}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial W}{\partial q_n}) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \quad (6.27)$$

Функция Гамильтона остается во время движения постоянной и равной энергии E ; функция W может быть представлена следующим образом:

$$W = s(q_1, \dots, q_n; \alpha_1, \dots, \alpha_n) - E(\alpha_1, \dots, \alpha_n) t. \quad (6.28)$$

Полный интеграл W содержит n постоянных $\alpha_1, \dots, \alpha_n$; полная энергия E , оставаясь сама постоянной, должна быть функцией от α . Мы можем, например, предположить, что E является одной из этих постоянных, например α_1 , но мы предпочитаем более общее выражение (6.28).

В этом случае возможно сведение механической задачи к задаче о равновесии, как и в предыдущем параграфе, но будет интереснее, если воспользоваться несколько иным методом.

Выберем $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ в качестве совокупности новых импульсов

$$P_1 = \alpha_1, \dots, P_n = \alpha_n. \quad (6.29)$$

Наша функция $s(q_1, \dots, q_n; P_1, \dots, P_n)$ может тогда играть роль функции $U(q_1, \dots, q_n; P_1, \dots, P_n, t)$ в уравнении (6.13) § 2.

Координаты Q_k определяются из уравнения (6.12)

$$Q_k = \frac{\partial s}{\partial P_k}. \quad (6.30)$$

Новая функция Гамильтона [уравнение (6.13')]

$$H^* = H(q_1, \dots, q_n; P_1, \dots, P_n) = E(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$$

может быть выражена как функция от новых переменных Q_k и P_k ; на основании (6.29) имеем просто

$$H^* = E(P_1, \dots, P_n). \quad (6.31)$$

Новая функция Гамильтона не содержит координат Q_k ; следовательно, уравнения движения напишутся следующим образом:

$$\dot{P}_k = -\frac{\partial E}{\partial Q_k} = 0, \quad \dot{Q}_k = \frac{\partial E}{\partial P_k} = \text{const} = \omega_k(P_1, \dots, P_n). \quad (6.32)$$

Таким образом, импульсы P_k оказываются, как и следовало ожидать, постоянными, а Q_k — линейными функциями времени:

$$Q_k = \omega_k(P_1, \dots, P_n) t + \beta_k. \quad (6.33)$$

Первоначальные координаты q_k будут выражены как функции от Q_k , P_k с помощью n соотношений (6.30), которые нужно будет разрешить, а для определения p_k послужат условия

$$p_k = \frac{\partial s}{\partial q_k}. \quad (6.15)$$

Мы будем широко пользоваться подобного рода каноническими преобразованиями, вводя совокупность координат, являющихся линейными функциями времени.

Такие переменные часто называются *угловыми или циклическими координатами*.

5. Периодические и условно-периодические системы. Значение циклических координат становится особенно ясным в случае разделения переменных, рассмотрение которого поможет нам дать более точное их определение.

Действительно, данное нами определение Q_k и P_k неоднозначно; если имеется функция s , зависящая от совокупности произвольных постоянных $\alpha_1, \dots, \alpha_n$, то мы можем заменить их другой совокупностью произвольных постоянных:

$$\alpha_k' = f_k(\alpha_1, \dots, \alpha_n). \quad (6.34)$$

Если функциональный определитель

$$\frac{D(\alpha_k')}{D(\alpha_k)}$$

всегда отличен от нуля, то значения новых α_k' всегда однозначно будут определять первоначальные постоянные α_k .

Этим новым постоянным α_k' будет тогда соответствовать новая совокупность угловых переменных Q_k' , которые будут представлять собой линейные комбинации переменных Q_k . Из уравнения (6.33) следует

$$\begin{aligned} Q_k' &= \frac{\partial E}{\partial \alpha_k'} t + \beta_k' = \sum_i \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k'} t + \beta_k' = \\ &= \sum_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k'} [\omega_i t + \beta_i] = \sum_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k'} Q_i, \end{aligned} \quad (6.35)$$

при условии

$$\beta_k' = \sum_i \frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_k'} \beta_i.$$

Рассмотрим теперь задачу, в которой переменные разделяются. Предположим, что благодаря выбору первоначальных переменных p_k , q_k решение уравнения Гамильтона-Якоби можно представить в виде суммы функций, каждая из которых содержит только одну из переменных q_k :

$$s = \sum_k s_k(q_k, \alpha_1, \dots, \alpha_n). \quad (6.36)$$

Функция s_k , соответствующая координате q_k , выражается, обычно, следующим образом [см. (5.45)]:

$$s_k = \int V f_k(q_k) dq_k. \quad (6.37)$$

Мы видели, что движение в этом случае является периодическим. Если q_{k_1} и q_{k_2} представляют собой таких два корня функции f_k , что последняя остается положительной в интервале между ними, то координата q_k колеблется между q_{k_1} и q_{k_2} , причем колебание происходит с некоторым периодом τ_k .

Мы ввели раньше интеграл

$$I_k = \oint V f_k dq_k = \oint p_k dq_k \quad (6.38)$$

где интегрирование производится в области $q_{k_1} \rightarrow q_{k_2} \rightarrow q_{k_1}$. Эта величина играла важную роль в наших рассуждениях благодаря своим свойствам инвариантности при адиабатических изменениях. Именно эти величины I_k мы выберем в качестве постоянных α_k . Обычно их называют *интегралами действия*.

Соответствующие им угловые переменные обозначаются через w_k . Для их определения служит формула (6.30)

$$w_k = \frac{\partial s_k(q_k, I_k)}{\partial I_k}. \quad (6.39)$$

На основании (6.33) w_k является линейной функцией времени:

$$w_k = \frac{\partial E}{\partial I_k} t + \beta_k. \quad (6.40)$$

Обыкновенная переменная q_k , которая является периодической функцией времени (с периодом τ_k), будет периодична и по отношению к w_k .

Из уравнений (6.37) и (6.38) вытекает непосредственно, что после того как координата q_k совершит полное колебание, функция s_k примет значение

$$s_k(t + \tau_k) = s_k(t) + I_k. \quad (6.41)$$

Формулы (6.39) и (6.41) показывают, что

$$w_k(t + \tau_k) = w_k(t) + 1. \quad (6.42)$$

Следовательно определенные нами угловые координаты (6.39) возрастают на единицу по совершении одного полного колебания.

Как следует из (6.40),

$$w_k(t + \tau_k) = w_k(t) + \frac{\partial E}{\partial I_k} \tau_k. \quad (6.43)$$

Отсюда, сравнивая (6.42) с (6.43), мы получаем следующее значение фундаментальной частоты ν_k :

$$\nu_k = \frac{1}{\tau_k} = \frac{\partial E}{\partial I_k} \quad (6.44)$$

в согласии с формулой (5.50) и с результатами, вытекающими из принципа Больцмана.

Таким образом, теория канонических преобразований позволяет весьма легко и удобно найти связь между обыкновенными и угловыми переменными.

6. Геометрическое истолкование. В предыдущем параграфе мы предположили, что введена специальная совокупность переменных q_k , при которой происходит их разделение. Тогда каждая координата q_k оказалась периодической функцией угловой переменной w_k с периодом, равным 1; сама же переменная w_k оказалась линейной функцией времени:

$$w_k = \nu_k t + \beta_k = \nu_k (t - t_0). \quad (6.45)$$

Если мы перейдем теперь к обыкновенным координатам, определяющим положение электронов в атоме, и будем искать значение какой-либо функции от этих координат (например, полного электрического момента), то мы найдем, что эти величины являются периодическими функциями

$$F(w_1, w_2, \dots, w_k, \dots, w_n) \quad (6.46)$$

с фундаментальными периодами, равными 1 для каждой угловой координаты w_k . Для пояснения этого может служить следующее геометрическое построение.

Рассмотрим n -мерное пространство координат w_k ; функция F имеет определенное значение при $w_1, w_2, \dots, w_k = 0$ и принимает то же самое значение во всех точках пространственной решетки:

$$w_1 = m_1, w_2 = m_2, \dots, w_k = m_k, \dots, \quad (6.47)$$

где $m_1, m_2, \dots, m_k, \dots$ — целые числа. Рис. 31 относится к случаю двух измерений.

Так как w_k являются линейными функциями времени, то траектория точки в конфигурационном пространстве переменных w изобразится прямой $Oabcd \dots$; в случае отсутствия вырождения эта прямая никогда не пройдет кроме точки O ни через один узел пространственной решетки. Если прямая в какой-то момент времени T пройдет через другой какой-либо узел, определяемый, например, формулой (6.47), то это значит, как следует из сравнения формул (6.45) и (6.47), что здесь имеет место периодическое движение с общим периодом

$$T = \frac{m_1}{\nu_1} = \frac{m_2}{\nu_2} = \dots = \frac{m_n}{\nu_n}. \quad (6.48)$$

Прямая в w -пространстве, изображающая движение системы, пересекает последовательно ячейки пространственной решетки; зная фундаментальные частоты, можно перенести различные части этой прямой внутрь первой ячейки (называемой также кубом периодов или кубом периодичности), заменяя отрезок $\overline{ab}$ отрезком $\overline{a'b'}$, $\overline{bc}$ отрезком $\overline{b''c'}$ и т. д.

Можно доказать следующие важные теоремы.

В случае отсутствия вырождения, т. е. если не имеет место соотношение вида

$$A_1 \nu_1 + A_2 \nu_2 + \dots + A_n \nu_n = 0, \quad (6.49)$$

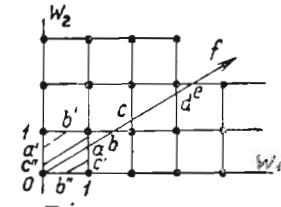


Рис. 31.

где $A_1, A_2, \dots, A_n$ — целые числа, положительные или отрицательные, то тогда траектория полностью заполняет первый куб и имеет внутри него равномерную плотность. Такая траектория сколь угодно близко подходит к любой точке внутри куба; например она подойдет сколь угодно близко к точке 0, однако, никогда не достигнет ее в точности. Промежутки времени, по истечении которых траектория весьма близко будет подходить к 0, будут почти-периодами, уже введенными нами в главе IV.

Если же существует соотношение, подобное (6.49), то наша система вырождена. Вместо того, чтобы заполнять n -мерный куб периодов, траектория заполняет теперь только параллелепипед в $(n-1)$ -мерном пространстве. Мы увидим, что в этом случае задача может быть сведена к задаче, дающей вместо n только $n-1$ независимых периодов.

С этой целью необходимо сначала изучить соотношения между различными системами угловых переменных.

Пусть $w_1, w_2, \dots, w_n$ представляют первую систему угловых переменных, $w'_1, w'_2, \dots, w'_n$ — вторую систему. Мы желаем, чтобы вторая система обладала точно такими же самыми свойствами, как и первая.

Обыкновенные координаты q должны быть периодическими функциями w'_k и принимать первоначальные значения при возрастании w'_k на единицу. Переменные w'_k будут линейными функциями времени.

Чтобы удовлетворить этим условиям, мы должны предположить, что w'_k являются линейными комбинациями переменных w_i :

$$w'_k = \sum_i a_{ik} w_i; \quad w_i = \sum_k b_{ki} w'_k. \quad (6.50)$$

Импульсы I_i и I'_k будут связаны аналогичными соотношениями:

$$I_i = \sum_k a_{ik} I'_k; \quad I'_k = \sum_i b_{ki} I_i. \quad (6.50')$$

Это преобразование возможно, если определитель, составленный из величин a_{ik} , не равен нулю:

$$\frac{D(w')}{D(w)} = \Delta = |a_{ik}| \neq 0. \quad (6.51)$$

Коэффициент b_{ki} равен тогда частному от деления минора a_{ik} на Δ . Как определить коэффициенты a_{ik} , чтобы удовлетворить нашему общему условию?

Когда w'_k возрастает на единицу, обыкновенные координаты должны принять свои первоначальные значения. Это произойдет в том случае, если каждая из переменных w_i возрастет на целое число, например m_{ki} ; отсюда получается условие, соответствующее координате w'_k :

$$1 = \sum_i a_{ik} m_{ki}. \quad (6.52)$$

Но в то же самое время другие координаты $w'_1, \dots, w'_{k-1}, w'_{k+1}, \dots, w'_n$ останутся без изменения и, следовательно,

$$0 = \sum_i a_{ik} m_{ki}, \text{ если } l \neq k. \quad (6.53)$$

Оба эти условия удовлетворяются, если положить

$$m_{ki} = b_{ki} = \frac{\text{минор } a_{ik}}{\Delta}.$$

Но наши m_{ki} должны быть целыми числами. Для этого предположим, что Δ равно ± 1 и что все коэффициенты a_{ik} — целые числа; это единственный способ получить для b_{ki} и m_{ki} целые значения.

В задачах квантовой теории полагают импульсы I_k целыми кратными постоянной Планка $\hbar$; легко видеть с помощью уравнения (6.50'), что это будет справедливо также и для I'_k .

При наличии вырождения, условием которого является выполнение соотношения (6.49), подобное преобразование позволяет свести задачу к случаю с $(n-1)$ -кратной периодичностью. Для этого достаточно положить

$$a_{i1} = A_i. \quad (6.54)$$

Тогда согласно (6.49), (6.50) и (6.45) получается

$$w'_1 = \sum_i A_i w_i = \left(\sum_i A_i x_i \right) t + \sum_i A_i \beta_i = \text{const}. \quad (6.55)$$

Первая координата w'_1 остается постоянной и мы имеем дело с системой, обладающей только $(n-1)$ истинной угловой переменной.

Существенное вырождение получится тогда, если соотношение (6.49) справедливо при любых начальных условиях; вырождение будет случайным, если это соотношение удовлетворяется только при особых начальных условиях.

7. Адиабатическая инвариантность интегралов действия. Метод канонических преобразований позволяет дать простое доказательство инвариантности интегралов действия I . Пусть изучается движение с функцией Гамильтона

$$H(q_k, p_k, a), \quad (6.56)$$

содержащей произвольную постоянную a . Мы предполагаем, что для всех значений a движение является условно-периодическим без вырождения; в случае нормального движения ($a = \text{const}$) функция Гамильтона не зависит от времени, и полная энергия системы имеет определенное значение E . Применим к этому случаю каноническое преобразование подобно тому, как мы проделали это в § 4.

Будем исходить из полного интеграла уравнения Гамильтона-Якоби

$$W = S(q_k, I_k, a) - Et, \quad (6.57)$$

куда вместо любых постоянных a_k введены интегралы действия I_k . Приступая к преобразованиям по формулам (6.29) — (6.31), мы

можем ввести угловые переменные w_k и тогда получим новую функцию Гамильтона:

$$H^* = E(I_k, a). \quad (6.58)$$

Отсюда получается решение для нормальных движений (a постоянно).

Предположим теперь, что наша механическая система подвергается изменению, заключающемуся в медленном изменении параметра a :

$$a = a_0 + \dot{a}t. \quad (6.59)$$

Скорость изменения $\dot{a}$ примем за бесконечно-малую, предполагая, что изменение происходит в течение весьма долгого промежутка времени T так, чтобы соответствующее приращение

$$a_1 - a_0 = \dot{a}T \quad (6.60)$$

параметра a было конечной малой величиной.

Каким образом можно изучить движение нашей системы в течение этого времени? Выше мы заметили (настоящая глава §§ 1, 2), что каноническое преобразование, определяемое производящей функцией $W(q_k, Q_k, t)$ или $U(q_k, P_k, t)$, может быть применено ко всем механическим задачам независимо от вида функции Гамильтона.

Мы можем, следовательно, воспользоваться таким же преобразованием, как только-что рассмотренное, но с функцией $s(q_k, I_k, a)$ вместо $U(q_k, P_k, t)$ [формула (6.13')]. Необходимо отметить, что a является функцией времени (6.59) и, следовательно, функция s теперь явно зависит от времени. Поэтому новая функция Гамильтона будет выражена развернутой формулой (6.13'), которая примет следующий вид:

$$H^* = H + \frac{\partial}{\partial t} \left[U - \sum_k P_k \frac{\partial U}{\partial P_k} \right] = E(I_k, a) + \dot{a} \frac{\partial}{\partial a} \left[s - \sum_k I_k w_k \right]. \quad (6.61)$$

Функция s содержит первоначальные переменные q_k , а также I_k и a ; в формуле (6.61) производную нужно брать по параметру a и затем подставлять вместо q_k их выражения как функции от w_k и I_k для того, чтобы получить H^* как функцию от одних только новых переменных w, I и a . Эти значения q_k , выраженные через новые угловые переменные и импульсы, получатся, если решить систему уравнений (6.12):

$$w_k = \frac{\partial}{\partial I_k} s(q_k, I_k, a). \quad (6.62)$$

Произведя это общее преобразование, мы получим для w_k, I_k уравнения движения обычного гамильтоновского вида:

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p},$$

т. е.

$$\left. \begin{aligned} \dot{I}_k &= -\frac{\partial H^*}{\partial w_k} = -\dot{a} \frac{\partial}{\partial w_k} \left(\frac{\partial s'}{\partial a} \right) \\ \dot{w}_k &= \frac{\partial H^*}{\partial I_k} = \frac{\partial E}{\partial I_k} + \dot{a} \frac{\partial}{\partial I_k} \left(\frac{\partial s'}{\partial a} \right), \end{aligned} \right\} \quad (6.63)$$

где

$$s' = s(q_k, I_k, a) - \sum_k I_k w_k. \quad (6.64)$$

Эти уравнения описывают движение системы, возмущенное малым изменением a . Они отличаются от уравнений нормального движения членами, содержащими $\dot{a}$ и обуславливающими своего рода „связь“ между различными координатами, которые теперь не будут больше разделяться, как это имело место в случае невозмущенного движения. Мы уже рассмотрели влияние подобной связи (глава IV, § 4), но мы можем теперь изучить этот вопрос с большей подробностью.

Существенным является следующее обстоятельство: функция s' [формула (6.64)] представляет собой периодическую функцию переменных w_k ; это неверно в отношении s ; мы видели (глава V, § 7), что действие s возрастает на величину I_k , когда одна из угловых переменных w_k увеличивается на единицу или, что то же самое, когда одна из координат q_k совершает полное колебание.

Как показывает уравнение (6.64), s' возвращается при этом к своему первоначальному значению, так как увеличение s на величину I_k компенсируется увеличением $\sum I_k w_k$, которое тоже равно I_k (w_k возрастает на 1); s' и $\frac{\partial s'}{\partial a}$ являются периодическими функциями и, следовательно, могут быть разложены в n -кратный ряд Фурье:

$$\frac{\partial s'}{\partial a} = A_0 + \sum_{r_1 \dots r_n} A(r_1 \dots r_n) e^{2\pi i(r_1 w_1 + \dots + r_n w_n)}, \quad (6.65)$$

где индексы $r_1, r_2, \dots, r_n$ — целые числа. $A(r_1, r_2, \dots, r_n)$ представляет собой амплитуду члена, соответствующего комбинации $r_1, r_2, \dots, r_n$.

Нам остается более подробно рассмотреть вопрос об изменении I_k . Это изменение за время T определяется уравнением (6.63):

$$\begin{aligned} \Delta I_k &= -\dot{a} \int_0^T \frac{\partial}{\partial w_k} \left(\frac{\partial s'}{\partial a} \right) dt = \\ &= -\dot{a} \int_0^T \sum 2\pi i r_k A(r_1 \dots r_n) e^{2\pi i(r_1 w_1 + \dots + r_n w_n)} dt. \end{aligned} \quad (6.66)$$

При вычислении производной по w_k постоянный член A_0 в (6.65) исчезает, и наш интеграл (6.66) будет содержать только периодические члены. Так как переменные w_k являются линейными функциями времени¹⁾:

$$w_k = \nu_k t + \beta_k, \quad (6.67)$$

¹⁾ Величины A, ν_k и β_k следует считать мало меняющимися со временем. Они являются постоянными только в случае невозмущенного движения. Для возмущенного движения мы получим, например:

$$A = A_0 + \dot{a} t A_1 + \dots$$

Это только немного усложнит вычисление интеграла, но не внесет никаких изменений в окончательный результат.]

то после интегрирования получается

$$\frac{\Delta I_k}{a} = - \sum_{r_1 \dots r_n} \frac{r_k}{r_1 v_1 + r_2 v_2 + \dots + r_n v_n} \times \\ \times A(r_1 \dots r_n) e^{2\pi i [(r_1 v_1 + \dots + r_n v_n) T + r_1 \beta_1 + \dots + r_n \beta_n]}. \quad (6.68)$$

Периодические члены в правой части остаются всегда конечными, даже в том случае, если время T чрезвычайно велико. Поэтому изменение ΔI_k оказывается пропорциональным a и стремится к нулю, когда скорость a становится чрезвычайно малой.

Только в одном случае изменение I_k может иметь существенное значение, а именно если один из знаменателей в (6.68) обращается в нуль; это может произойти только при наличии вырождения, характеризуемого соотношением между частотами

$$r_1 v_1 + \dots + r_n v_n = 0.$$

Но мы как раз предположили, что подобный случай исключается.

8. Исследование Лауэ (Laue) по вопросу об адиабатическом изменении условно-периодических систем¹⁾.

Лауэ замечает, что если параметр a подвергается небольшому изменению, при котором система испытывает адиабатическое преобразование, то периоды $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$ также изменяются и мы не можем игнорировать существование таких значений a , например a_0, a_1, a_2 и т. д., для которых устанавливается целочисленное соотношение между частотами ($\sum_k m_k v_k = 0$), даже если первоначальная система не была вырожденной.

Допуская конечное изменение a (а следовательно и τ_k), мы проходим через бесконечное число точек, в которых происходит случайное вырождение, и это, казалось бы, ставит под сомнение наше доказательство адиабатической инвариантности.

Задача тогда сводится к тому, чтобы изучить интеграл (6.66) и посмотреть, получится ли при интегрировании конечная величина ΔI_k для значений a , соответствующих появлению вырождения.

Общее исследование Лауэ показывает, что для очень малого изменения параметра a существует большое число случаев, когда мы можем пройти через точки a_0, a_1, a_2 , соответствующие случайному вырождению, так, чтобы при этом не пострадала бы применимость нашего доказательства.

Например, предположим, что

$$\sum m_k v_k = 0$$

при $a = a_0$.

Лауэ показывает, что если можно положить

$$\sum m_k v_k = A(a - a_0)^n, \quad (6.69)$$

где $n > 0$ для значений a весьма близких к a_0 , то тогда можно доказать адиабатическую инвариантность интегралов действия I_k , т. е. адиабатическая инвариантность I_k сохраняется и при прохождении a через значение a_0 .

¹⁾ Ann. d. Phys. 76, 619, 1925.

Напротив, адиабатическая инвариантность I_k нарушается, если $\sum m_k v_k$ стремится к нулю, как $[\log(a - a_0)]^{-1}$, т. е. при

$$\sum m_k v_k = A [\log(a - a_0)]^{-1}, \quad (6.70)$$

или если $\sum m_k v_k$ остается равным нулю при конечном изменении a . Формула (6.69) соответствует случайному вырождению. Случай (6.70) соответствует существенному вырождению.

9. Приближенные методы. Невырожденные системы. Методом разделения переменных можно решить только небольшое число задач. Для более сложных задач приходится обращаться к уравнению Гамильтона-Якоби, которое весьма трудно интегрировать непосредственно.

Существуют, однако, случаи, когда можно найти приближенное решение, а именно, когда функция Гамильтона не слишком отлична от функции с разделяющимися переменными.

Предположим, что функция Гамильтона имеет вид

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \quad (6.71)$$

где λ — очень малый параметр, а $H_0(p_k, q_k)$ — функция, соответствующая интегрируемому случаю. Предположим, что эта невозмущенная система является невырожденной.

Допустим, что функция H в уравнении (6.71) не содержит времени, т. е. энергия E постоянна даже для возмущенной задачи. Более того, мы предположим, что возмущенная задача соответствует условно-периодическому движению.

Рассмотрим невозмущенную задачу, описываемую функцией Гамильтона H_0 ; как было показано в §§ 4 и 5, ее можно разрешить и найти функцию $S_0(q_1, \dots, q_n, I_1^0, \dots, I_n^0)$, позволяющую произвести преобразование к угловым переменным I_n^0 . Это преобразование приводит в случае невозмущенного движения к функции Гамильтона

$$H_0 = F_0(I_1^0, \dots, I_n^0), \quad (6.72)$$

содержащей только импульсы I_n^0 , но не содержащей угловые переменные w_k^0 [уравнение (6.31)].

Как было уже замечено раньше (§§ 1 и 2 этой главы), каноническое преобразование, определяемое функцией S_0 , можно применить к произвольной механической системе, какова бы ни была функция Гамильтона (6.71). Но для возмущенной системы новые переменные w_n^0 не будут более угловыми переменными; преобразованная функция Гамильтона примет следующий вид:

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots = F_0(I_1^0, \dots, I_n^0) + \\ + \lambda F_1(I_1^0, \dots, I_n^0; w_1^0, \dots, w_n^0) + \lambda^2 F_2(\dots) + \dots \quad (6.73)$$

I_n^0 не будут постоянными, и w_n^0 не будут линейными функциями от времени, потому что их уравнения движения будут теперь

$$\left. \begin{aligned} -\dot{I}_k^0 &= \frac{\partial H}{\partial w_k^0} = \lambda \frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + \lambda^2 \frac{\partial F_2}{\partial w_k^0} + \dots \\ \dot{w}_k^0 &= \frac{\partial H}{\partial I_k^0} = \frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} + \lambda \frac{\partial F_1}{\partial I_k^0} + \lambda^2 \frac{\partial F_2}{\partial I_k^0} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (6.74)$$

Мы желаем найти функцию $U(w_1^0, \dots, w_n^0, I_1, \dots, I_n)$, позволяющую путем преобразования перейти к совокупности переменных $(w_1 \dots w_n)$ и интегралов действия $(I_1, \dots, I_n)$, которые явились бы угловыми переменными и интегралами действия для возмущенной системы.

Формулы преобразования будут иметь совершенно такой же вид, как и в § 2 [уравнения (6.9) — (6.13)] настоящей главы:

$$I_k^0 = \frac{\partial U}{\partial w_k^0} \quad w_k = \frac{\partial U}{\partial I_k}. \quad (6.75)$$

Допустим, что новые переменные w_k и I_k обладают следующими свойствами:

1. Обыкновенные координаты $q_1, \dots, q_k$ являются периодическими функциями переменных w_k с периодами, равными единице.

2. Преобразование дает новую функцию Гамильтона W от одних только I_k , не зависящую от w_k .

Тогда из уравнений движения получается, как указано раньше (§§ 4 и 5),

$$I_k = \text{const} \quad w_k = v_k t + \beta_k \quad v_k = \frac{\partial W}{\partial I_k}. \quad (6.76)$$

3. Функция $V = U - \sum I_k w_k$ есть периодическая функция от всех w_k с фундаментальными периодами, равными 1. Мы доказали, что это условие удовлетворяется в случае системы с разделяющимися переменными [§ 7, уравнения (6.64) и (6.65)], где $V = s'$, $U = s$. Введем здесь условие 3 как специальное предположение.

Заметим теперь, что обыкновенные координаты $q_1, \dots, q_n$ уже представляют собой периодические функции переменных $w_1^0, w_2^0, \dots$, введенных прежде; периоды, соответствующие w_k^0 , также равны 1; эти переменные являются угловыми координатами невозмущенной задачи. Но в случае возмущенной задачи, они, как показывают уравнения (6.74), более сложным образом зависят от времени.

Однако всегда можно выбрать новые переменные w_k так, чтобы при $\lambda = 0$ они переходили в w_k^0 , т. е.

$$w_k = w_k^0 + \lambda \varphi_k(w_1^0, w_2^0, \dots, w_n^0). \quad (6.77)$$

Так как в возмущенной задаче обыкновенные координаты $q_1 \dots q_n$ являются периодическими функциями обеих совокупностей переменных w_k и w_k^0 с периодами равными единице, то необходимо предположить, что

функции φ_k в формуле (6.77) являются периодическими функциями переменных w_k^0 с периодами 1.

Теперь нам нужно отыскать производящую функцию канонического преобразования, которую мы представим в виде ряда по возрастающим степеням параметра λ :

$$U(w_k^0, I_k) = U_0(w_k^0, I_k) + \lambda U_1(w_k^0, I_k) + \lambda^2 U_2(w_k^0, I_k) + \dots, \quad (6.78)$$

откуда на основании формул преобразования (6.75) получается

$$w_k = \frac{\partial U}{\partial I_k} = \frac{\partial U_0}{\partial I_k} + \lambda \frac{\partial U_1}{\partial I_k} + \lambda^2 \frac{\partial U_2}{\partial I_k} + \dots \quad (6.79)$$

Переменные w_k удовлетворяют приведенным выше условиям, если соотношения (6.77) и (6.79) совпадают, т. е. если ¹⁾

$$\frac{\partial U_0}{\partial I_k} = w_k^0 \quad \text{или} \quad U_0 = \sum w_k^0 I_k \quad (6.80)$$

с условием, что $\frac{\partial U_1}{\partial I_k}$ или $\frac{\partial U_2}{\partial I_k}$, играющие роль функций φ_k , периодичны по отношению к w_k^0 с периодом, равным единице. Функция U играет ту же самую роль (при переходе от w_k^0 к w_k), как функция s в § 4 (переход от q к Q); следовательно, она должна удовлетворять соответствующему уравнению Гамильтона-Якоби

$$F_0\left(\frac{\partial U}{\partial w_k^0}\right) + \lambda F_1\left(\frac{\partial U}{\partial w_k^0}, w_k^0\right) + \lambda^2 F_2\left(\frac{\partial U}{\partial w_k^0}, w_k^0\right) + \dots = W(I_k). \quad (6.81)$$

Мы предположим, что W также разложено в ряд по степеням λ :

$$W = W_0(I_k) + \lambda W_1(I_k) + \lambda^2 W_2(I_k) + \dots \quad (6.82)$$

и подставим в (6.81) функцию, определенную соотношением (6.78); мы должны каждую из функций $F_0, F_1, F_2, \dots$ разложить по степеням λ , например:

$$\begin{aligned} F_0\left(\frac{\partial U}{\partial w_k^0}\right) &= F_0\left(\frac{\partial U_0}{\partial w_k^0}\right) + \lambda \sum_h \frac{\partial F_0}{\partial I_h^0} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} + \lambda^2 \left[\sum_h \frac{\partial F_0}{\partial I_h^0} \cdot \frac{\partial U_2}{\partial w_k^0} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 F_0}{\partial I_k^0 \cdot \partial I_j^0} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial w_j^0} \right] + \dots, \end{aligned} \quad (6.83)$$

откуда, приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях λ в обеих частях уравнения (6.81), получим ряд последовательных приближений.

Члены, не содержащие λ , дадут ²⁾

$$F_0\left(\frac{\partial U_0}{\partial w_k^0}\right) = F_0(I_k) = W_0(I_k). \quad (6.84)$$

¹⁾ Функцию U_0 можно вывести непосредственно из уравнений (6.14) и (6.15), положив в них $a_{kk} = 0$, $a_{kh} = 1$, $b_k = c_k = 0$.

²⁾ В F_0, F_1, F_2 так же, как в (6.81), подставляются $\frac{\partial U}{\partial w_k^0}$, в результате чего полученные функции зависят только от I_k и w_k^0 .

Сравнивая с (6.80), мы видим, что

$$\frac{\partial U_0}{\partial w_k^0} = I_k.$$

Это позволяет заключить, что энергия W_0 зависит от интегралов действия I_k совершенно таким же образом, как F_0 зависит от интегралов действия I_k^0 , получающихся для невозмущенного движения.

Первое приближение получится, если в уравнении (6.81) взять члены, содержащие λ в первой степени.

$$\sum_k \frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} + F_1(I_k, w_k^0) = W_1(I_k). \quad (6.85)$$

Мы воспользуемся этим уравнением для определения функций U_1 и W_1 ; в самом деле, известно, что $\frac{\partial F_0}{\partial I_k^0}$ — постоянная и U_1 — периодическая функция от w_k^0 [уравнение (6.79)]. Если взять среднее значение первого члена по кубу периодов, т. е. по кубу в пространстве переменных w_k^0 с ребром, равным единице $[0 \leq w_k^0 \leq 1, \dots, 0 \leq w_k^0 \leq 1, \dots]$, то первые члены, благодаря своей периодичности, исчезнут, и мы получим

$$W_1(I_k) = \overline{F_1(I_k, w_k^0)}. \quad (6.86)$$

Благодаря отсутствию вырождения нормальная траектория невозмущенного движения, как отмечалось в § 5, заполняет единичный куб в пространстве w_k^0 . Следовательно, можно взять среднее значение F_1 по невозмущенному движению. Определив W_1 , мы сможем найти U_1 , решая уравнение (6.85).

В следующем приближении нужно взять из уравнения (6.81) члены с λ^2 :

$$\sum_k \frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} \cdot \frac{\partial U_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kj} \frac{\partial^2 F_0}{\partial I_k^0 \partial I_j^0} \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial U_1}{\partial w_j^0} + \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial I_k^0} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} + F_2 = W_2(I_k). \quad (6.87)$$

Так как U_2 является периодической функцией от w_k^0 , то ее можно исключить, вычислив среднее значение по единичному кубу (т. е. по невозмущенному движению). Тогда $W_2(I_k)$ получится равным среднему значению последних трех членов в левой части; уравнение (6.87) позволит тогда вычислить U_2 .

Тот же метод применим ко всем последующим приближениям высших порядков. Чаще всего нас будет удовлетворять первое приближение (6.84) — (6.86).

Для вычисления энергии возмущенного движения как функции от новых интегралов действия, нужно в энергию невозмущенного движения подставить вместо I_k^0 переменные I_k , затем прибавить среднее значение

возмущающей функции первого порядка, взятое по невозмущенному движению:

$$W_0 + \lambda W_1 = F_0(I_k) + \lambda \overline{F_1(I_k, w_k^0)}. \quad (6.88)$$

10. Вырожденные системы. Существенное вырождение. Рассмотренный метод непригоден для вырожденной системы, но в случае существенного вырождения его можно видоизменить таким образом, чтобы устранить возникающие трудности. Как было показано в конце § 6 [уравнение (6.55)], можно, путем соответственной замены угловых переменных, привести задачу о вырожденной системе к задаче следующего типа.

Введем сначала определенное число s нормальных угловых переменных $w_1^0, w_2^0, \dots, w_s^0, \dots, w_n^0$ с соответствующими импульсами I_a^0 . Координаты w_a^0 являются для невозмущенного движения линейными функциями времени:

$$w_a^0 = \nu_a^0 t + \beta_a^0; \quad \nu_a^0 \neq 0. \quad (6.89)$$

Далее, мы можем ввести другие вырожденные угловые переменные $w_{s+1}^0, \dots, w_k^0, \dots, w_n^0$ с соответствующими импульсами I_k^0 . Эти координаты в нормальном движении остаются постоянными; энергия невозмущенного движения представляет собой функцию величин I_a^0 , но не I_k^0 .

$$E = F_0(I_1^0, I_2^0, \dots, I_a^0, \dots, I_s^0). \quad (6.90)$$

Выбор этих дополнительных переменных совершенно произволен и они не играют никакой роли в невозмущенном движении.

Мы должны будем выбирать их специально для каждого вида возмущающей функции.

Так, например, орбита электрона, обращающегося вокруг положительно заряженного ядра (атом водорода), представляет собой кеплеровский эллипс; здесь имеет место вырождение, так как частота обращения равна частоте изменения координаты r . При наличии действующей на такую систему возмущающей силы движение изменяется; для каждого вида возмущения нужно выбрать специальную систему координат. Для возмущения, обуславливающего изменение закона притяжения (появление некулоновских сил), это будут полярные координаты. Для изучения действия внешнего электрического поля нужно взять параболические координаты и т. д.

Мы увидим сейчас, пытаясь применить тот же метод, который был изложен в предыдущем параграфе, как произвести этот выбор. Мы напишем исходные уравнения так же как и раньше: в результате придем к уравнению (6.85). Для получения величины $W_1(I_k)$, мы вычислим среднее значение левой части уравнения по орбите, соответствующей невозмущенному движению. Но в этом движении только w_a^0 являются функ-

¹⁾ Отсюда следуют уравнения движения $\dot{w}_k = \frac{\partial E}{\partial I_k} = 0; w_k = \text{const.}$

циями времени; наши вырожденные координаты w_k^0 постоянны; таким образом, путем усреднения удастся исключить только w_a^0 ; координаты же w_k^0 останутся в выражении для F_1 и мы получим

$$W_1(I_k) = \bar{F}_1(I_a, I_s, w_k^0). \quad (6.91)$$

Это не дает нужного результата, так как правая часть этого выражения не представляет собой функции одних только I .

Поэтому вырожденные угловые координаты нужно выбрать так, чтобы они не появлялись в возмущающей функции F_1 .

После того, как это сделано, соотношением (6.91) можно пользоваться; определим U_1 , интегрируя уравнение (6.85); перепишем последнее, разделив члены, зависящие от w_a^0 и w_k^0 :

$$\sum_a \frac{\partial F_0}{\partial I_a^0} \frac{\partial U_1}{\partial w_a^0} + \sum_k \frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} \frac{\partial U_1}{\partial w_k^0} + F_1(I_a, I_k, w_a^0) - \bar{F}_1(I_a, I_k) = 0. \quad (6.92)$$

Вторая группа членов обращается в нуль, потому что $\frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} = 0$; следовательно, этого уравнения недостаточно для полного определения U_1 , так как в U_1 войдет еще произвольная функция от w_k^0 , т. е.

$$U_1 = U_1^*(w_a^0, I_a, I_s) + R_1(w_k^0, I_a, I_k), \quad (6.93)$$

где R_1 — произвольная функция.

Для нахождения этой функции служит 2-е приближение; в уравнении (6.87) все члены, содержащие U_1 , известны, а неопределенными остаются члены, содержащие R_1 .

Это уравнение может быть представлено следующим образом ¹⁾:

$$\sum_a \frac{\partial F_0}{\partial I_a^0} \frac{\partial U_2}{\partial w_a^0} + \Phi(w_a^0, w_k^0, I_a, I_k) + \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial I_k^0} \frac{\partial R_1}{\partial w_k^0} = W_2(I). \quad (6.94)$$

Относительно R_1 мы знаем только, что это должна быть так же, как U , периодическая (с периодом равным 1) функция переменных w_k^0 . Возьмем среднее от левой части по всему единичному кубу, усредняя как по w_a^0 , так и по w_k^0 . Обозначим это среднее двумя чертами наверху, имея в виду, что одна черта обозначает среднее в зависимости от одних только старых переменных w_a^0 . Мы получим

$$\bar{\bar{\Phi}} = W_2(I). \quad (6.95)$$

¹⁾ Как и в случае уравнения (6.92), члены $\sum_k \frac{\partial F_0}{\partial I_k^0} \frac{\partial U_2}{\partial w_k^0}$ равны нулю и мы их не выписываем; функция Φ объединяет следующие члены:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{a\beta} \frac{\partial^2 F_0}{\partial I_a^0 \partial I_\beta^0} \frac{\partial U_1^*}{\partial w_a^0} \frac{\partial U_1^*}{\partial w_\beta^0} + \sum_a \frac{\partial F_1}{\partial I_a^0} \frac{\partial U_1^*}{\partial w_a^0} + F_2.$$

Таким образом, функция R_1 должна удовлетворять уравнению

$$\sum_k \frac{\partial F_1}{\partial I_k^0} \frac{\partial R_1}{\partial w_k^0} = \bar{\bar{\Phi}} - \bar{\Phi}, \quad (6.96)$$

где левая часть зависит только от w_k^0 , но не от w_a^0 .

Тогда функция U_2 удовлетворяет, очевидно, уравнению

$$\sum_a \frac{\partial F_0}{\partial I_a^0} \frac{\partial U_2}{\partial w_a^0} = \bar{\bar{\Phi}} - \Phi. \quad (6.97)$$

Следовательно, подобно U_1 , функция U_2 отсюда не может быть полностью определена, так как неизвестна ее зависимость от w_k^0 . Напишем поэтому

$$U_2 = U_2^*(w_a^0, I_a, I_k) + R_2(w_k^0, I_a, I_k), \quad (6.98)$$

где R_2 — произвольная функция, которая будет определена при переходе к следующему приближению.

Левые части (6.96) и (6.97) обладают теми свойствами периодичности, которыми должны обладать функции R_1, U_2 , т. е. эти левые части периодичны по отношению к w_k^0 в случае (6.96) и к w_a^0 в случае (6.97).

Можно ли предвидеть заранее результат этих вычислений? В невозмущенном движении изменение конфигурации системы с течением времени определялось одними только невырожденными координатами w_a^0 , так как вырожденные координаты w_k^0 оставались постоянными:

$$\left. \begin{aligned} w_a^0 &= v_a^0 t + \beta_a & v_a^0 &= \frac{\partial F_0}{\partial I_a^0} \\ w_k^0 &= \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (6.99)$$

В возмущенной задаче новые угловые координаты задаются уравнениями (6.79) и (6.80) и могут быть разделены на две группы:

$$\left. \begin{aligned} w_a &= w_a^0 + \lambda \frac{\partial U_1}{\partial I_a} + \dots \\ w_k &= w_k^0 + \lambda \frac{\partial U_1}{\partial I_k} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (6.100)$$

Первая группа содержит переменные, сводящиеся к невырожденному типу при $\lambda = 0$, вторая группа содержит переменные, являющиеся вырожденными для невозмущенного движения.

Двум группам координат соответствуют следующие частоты:

$$\left. \begin{aligned} v_a &= \frac{\partial F}{\partial I_a} = v_a^0 + \lambda \frac{\partial W_1}{\partial I_a} \\ v_k &= \lambda \frac{\partial W_1}{\partial I_k} \end{aligned} \right\} \quad (6.101)$$

Для первой группы получаются частоты, слегка отличающиеся от невозмущенных частот, между тем как для второй группы частоты весьма малы, так как они пропорциональны параметру λ .

Поэтому возмущенное движение характеризуется медленной деформацией и небольшим перемещением орбиты, весьма сходной с первоначальной.

Так, например, электрон, притягиваемый положительно заряженным ядром, описывает кеплеровский эллипс; при наличии слабого магнитного поля движение осложнится медленным вращением этого эллипса вокруг направления магнитного поля.

Возмущения такого типа называются *вековыми*. Они встречаются, например, в астрономии; в солнечной системе такого рода возмущения производят изменения с весьма большими периодами, исчисляемыми обычно столетиями.

Влияние возмущений при наличии случайного вырождения было изучено Борном и Гейзенбергом и приводит к интересным результатам; решение можно получить только в том случае, если разложить U не по степеням λ , а по степеням $\sqrt{\lambda}$, и ввести квантовые условия, соответствующие весьма специальным типам движения. Не входя здесь в детали, мы отсылаем интересующихся к оригинальным работам¹⁾.

11. Общие замечания. Примеры. Может возникнуть вполне естественный вопрос о сходимости рядов, полученных для функции U . Сходимость их не удается доказать и тем самым не удается подтвердить справедливость допущений, сделанных в § 9; таким образом, мы никогда не можем быть уверены, что возмущенное движение является почти-периодическим, как мы предположили с самого начала наших рассуждений.

Этот вопрос много изучался такими выдающимися математиками, как Брунс (Bruns), Пуанкаре (Poincaré) и в последнее время Биркгофф (Birkhoff) и он остается до настоящего времени одним из труднейших вопросов теоретической механики.

Мы можем надеяться лишь на то, что получатся *полусходящиеся* ряды, т. е. ряды, дающие хорошее приближение, если удачно ограничить число членов, но не дающие возможности представить движение при неограниченном возрастании времени.

Теория преобразований, изложенная в настоящей главе, была первоначально развита математиками; ее применение к задачам теории квант явилось предметом большого числа важных работ, в частности Бургерса (Burgers), Бора (Bohr), Крамерса (Kramers), Борна и геттингенской школы; здесь мы придерживались, в основном, изложения Борна. Этот метод оказался весьма полезным и в новой квантовой механике, особенно в ее варианте, основанном на применении бесконечных матриц; без больших изменений он может быть перенесен в новую теорию: многие работы Дирака (Dirac), Борна, Гейзенберга, Иордана (Jordan) и др. не могут быть поняты без глубокого ознакомления с этим методом с классической точки зрения.

Таким образом метод последовательных приближений часто применяется в новой квантовой механике, где он играет весьма важную роль.

¹⁾ М. Born, Vorlesungen über Atommechanik, J. Springer, Berlin 1925, глава IV.

Прежде чем кончить с этим предметом, приведем в качестве примера случай ангармонического осциллятора.

Предположим, что точка массы m обладает потенциальной энергией.

$$U = \frac{m}{2} \omega_0^2 q^2 + \lambda a q^3 + \lambda^2 b q^4. \quad (6.102)$$

При $\lambda = 0$ мы получаем гармонический осциллятор, совершающий колебания частоты ω_0 . Функция Гамильтона H равна:

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 q^2 + \lambda a q^3 + \lambda^2 b q^4. \quad (6.103)$$

В § 2 [уравнения (6.18) — (6.22)] было показано, как ввести угловые переменные для невозмущенной задачи. Производящая функция преобразования выражается формулой

$$\frac{m}{2} \omega_0 q^2 \operatorname{ctg} 2\pi w^0$$

(в обозначениях § 9) и дает

$$q = \left(\frac{I_0}{\pi m \omega_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sin 2\pi w^0 \text{ и } p = \left(\frac{I_0 m \omega_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi w^0. \quad (6.104)$$

Новая функция Гамильтона в зависимости от w_0 имеет вид

$$F = F_0 + \lambda F_1 + \lambda^2 F_2, \quad (6.105)$$

где

$$F_0 = v_0 I^0 \quad 2\pi v_0 = \omega_0$$

$$F_1 = a q^3 = a \left(\frac{I_0}{\pi m \omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sin^3 2\pi w^0$$

$$F_2 = b q^4 = b \left(\frac{I_0}{\pi m \omega_0} \right)^2 \sin^4 2\pi w^0.$$

Применим метод последовательных приближений, изложенный в § 9 [уравнения (6.78) — (6.87)]. Первое приближение [уравнения (6.84), (6.86)] дает

$$W_0 = v_0 I; \quad W_1 = \bar{F}_1 = 0. \quad (6.106)$$

Член W_1 в выражении энергии равен среднему значению F_1 по невозмущенному движению гармонического осциллятора; последнее равно нулю. Следовательно, функция U_1 согласно формуле (6.85) будет:

$$\frac{\partial F_0}{\partial I^0} \frac{\partial U_1}{\partial w^0} + F_1 = 0, \quad (6.107)$$

т. е.

$$\frac{\partial U_1}{\partial w^0} = -\frac{a}{v_0} \left(\frac{I}{\pi m \omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sin^3 2\pi w^0. \quad (6.108)$$

Возмущение не изменяет энергию в первом приближении, но движение слегка отличается от невозмущенного движения.

Второе приближение (6.87) дает

$$\nu_0 \frac{\partial U_2}{\partial w^0} + \frac{\partial F_1}{\partial I^0} \frac{\partial U_1}{\partial w^0} + F_2 = W_2, \quad (6.109)$$

откуда для энергии получается поправка

$$W_2 = \frac{\partial F_1}{\partial I^0} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial w^0} + \bar{F}_2 = -\frac{15}{4} a^2 \frac{I^2}{(2\pi)^4 m^3 \nu_0^4} + \frac{3}{2} b \frac{I^2}{(2\pi)^4 m^2 \nu_0^2}. \quad (6.110)$$

Таким образом, полная энергия во втором приближении оказывается равной

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 = \nu_0 I + \lambda^2 W_2. \quad (6.111)$$

Этот небольшой пример показывает полезность общего метода; другие его применения могут быть найдены в оригинальных работах; отметим, в особенности, диссертацию Крамерса¹⁾, в которой вычисляется, на основании принципа соответствия Бора, интенсивность линий водорода в эффекте Штарка (Stark).

ГЛАВА VII.

УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП В ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ.

1. Уравнения Максвелла. Вектор-потенциал. Можно упростить форму уравнений электродинамики, сведя теорию электромагнитного поля к нескольким общим принципам, в частности к вариационному принципу, играющему в электродинамике роль, аналогичную роли принципа наименьшего действия в механике. В классической механике движение системы полностью может быть выведено из условия, что

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = 0, \text{ где } L = T - V \text{ есть функция Лагранжа.}$$

Теорию электромагнитного поля можно привести к такому же виду, выбрав соответственным образом функцию L .

Мы будем пользоваться следующими обозначениями:

- $\vec{E}$ — вектор электрического поля;
- $\vec{H}$ — вектор магнитного поля;
- ρ — объемная плотность электрического тока;
- $\vec{j} = \rho \vec{v}$ — вектор плотности электрического тока;
- $\vec{v}$ — скорость электрического заряда;
- ϵ — диэлектрическая постоянная;
- μ — магнитная проницаемость;
- $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ — вектор электрической индукции;
- $\vec{B} = \mu \vec{H}$ — вектор магнитной индукции.

Будем исходить из хорошо известных уравнений Максвелла: из уравнения

$$\operatorname{div} \epsilon \vec{E} = \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon E_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon E_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon E_z) = 4\pi \rho, \quad (7.1)$$

выражающего тот факт, что поток вектора $\epsilon \vec{E}$ сквозь замкнутую поверхность равен заряду, расположенному внутри этой поверхности, умноженному на 4π , и из уравнения

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mu \vec{H}, \quad (7.2)$$

или

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial t} \mu H_x \text{ и т. д.,}$$

выражающего закон электромагнитной индукции Фарадея (Faraday), по которому электродвижущая сила, возбуждаемая в контуре, равна взятой

¹⁾ H. A. Kramers. Intensities of spectral lines. (Diss. Leyden). Kopenhagen 1919.

с обратным знаком быстроте изменения магнитного потока сквозь этот контур. Действительно, мы можем написать

$$\int \text{rot}_n \vec{E} dS = - \int \frac{\partial}{\partial t} \mu H_n dS, \quad (7.2')$$

где индекс n указывает, что берется составляющая вектора по нормали к элементу поверхности dS ; применяя теорему Стокса (Stokes), получим электродвижущую силу $= \int E_t dl = \int \text{rot}_n \vec{E} dS = - \int \frac{\partial}{\partial t} \mu H_n dS = - \frac{d\Phi}{dt}$.

Мы используем также уравнение

$$\text{div } \mu \vec{H} = 0 \text{ или } \text{div } \vec{B} = 0, \quad (7.3)$$

эквивалентное отрицанию существования изолированных магнитных полюсов, и уравнение

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} \epsilon \vec{E} + 4\pi \vec{j}, \quad (7.4)$$

выражающее тот факт, что магнитное поле создается током конвекции $\vec{j}$ и максвелловским током смещения $\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \vec{E})$.

Весьма важное значение имеет также уравнение сохранения электрического заряда

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (7.5)$$

Приведенные здесь уравнения можно переписать, введя скалярный потенциал φ и вектор-потенциал $\vec{A}$. Уравнение (7.3) показывает, что $\vec{B}$ можно представить в виде вихря некоторого вектора, потому что расходимость вихря тождественно равна нулю.

Положив

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad (7.6)$$

и подставив в (7.2), получим

$$\text{rot} \left(\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0.$$

Так как вихрь градиента равен нулю тождественно, то $\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ может быть представлено в виде градиента некоторого скаляра:

$$\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = - \text{grad } \varphi \text{ или } \vec{E} = - \text{grad } \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (7.7)$$

где $\text{grad } \varphi$ представляет собой вектор с составляющими $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$.

Применим уравнения (7.1) и (7.2) к пустоте. Предположим, что в этом случае $\epsilon = \epsilon_0$, $\mu = \mu_0$, где ϵ_0 и μ_0 — постоянные. Подставив (7.7) в (7.1), получим

$$-\epsilon_0 \text{div} (\text{grad } \varphi) - \epsilon_0 \text{div} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 4\pi \rho$$

или

$$-\Delta \varphi - \text{div} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \rho. \quad (7.8)$$

Согласно (7.4) имеем

$$\frac{1}{\mu_0} \text{rot} (\text{rot } \vec{A}) = \frac{1}{\mu_0} [-\Delta \vec{A} + \text{grad} (\text{div } \vec{A})] = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \rho \vec{v},$$

и воспользовавшись (7.7) получаем:

$$\frac{1}{\mu_0} [-\Delta \vec{A} + \text{grad} (\text{div } \vec{A})] = -\epsilon_0 \text{grad} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + 4\pi \rho \vec{v}. \quad (7.9)$$

Но до сих пор мы определили полностью не вектор $\vec{A}$, а только его поэтому мы можем приписать $\text{div } \vec{A}$ произвольное значение. Лорентц (Lorentz) полагает

$$\text{div } \vec{A} = -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}; \quad (7.10)$$

подставляя это соотношение в (7.8) и (7.9), получаем дифференциальные уравнения волнового типа для φ и $\vec{A}$:

$$\Delta \varphi - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \rho. \quad (7.11)$$

$$\Delta \vec{A} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -4\pi \mu_0 \rho \vec{v}. \quad (7.12)$$

Скорость распространения электромагнитных волн c равна

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}. \quad (7.12')$$

2. Запаздывающие потенциалы. Общие решения уравнений (7.11) и (7.12) даны Лорентцом в форме запаздывающих потенциалов:

$$\varphi = \frac{1}{\epsilon_0} \int \frac{\rho^* \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r} d\tau \quad (7.13)$$

$$\vec{A} = \mu_0 \int \frac{\vec{j}^* \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r} d\tau. \quad (7.14)$$

Эти формулы означают, что для вычисления потенциала в точке $P(x, y, z)$ в момент времени t нужно взять плотность ρ в точке x, y, z в момент $t - \frac{r}{c}$, т. е. вычислять интеграл по области пространства, занятой заряженным телом, в момент времени $t - \frac{r}{c}$ (см. рис. 32, стр. 76).

Уравнениям (7.13) и (7.14) можно придать более удобную форму, основываясь на следующих замечаниях. Рассмотрим элемент объема $d\tau = dsdr$ (рис. 33). Заряд $q^*d\tau$ отличается от общего заряда de^* элемента объема $d\tau$ в момент $t - \frac{r}{c}$; действительно, q^* представляет не только плотность заряда на расстоянии r в момент времени $t - \frac{r}{c}$, но и плотность на расстоянии $r + dr$ в момент $t - \frac{r}{c} - \frac{dr}{c}$; пусть через $\vec{v}$ обозначена скорость электронов на поверхности сферы радиуса $r + dr$, v_r — составляющая скорости в направлении r . За время $\frac{dr}{c}$ эти электроны переместятся на расстояние $v_r \frac{dr}{c}$ в направлении радиуса-вектора r , и, следовательно, в момент $t - \frac{r}{c}$ заряд q^*dsdr занимает не объем $dsdr$, а объем $dsdr + v_r \frac{dr}{c} ds$.

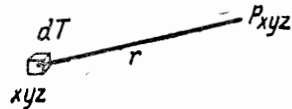


Рис. 32.

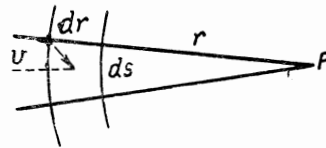


Рис. 33.

Обозначив через de^* заряд, находящийся в объеме $d\tau$ в момент $t - \frac{r}{c}$, получим соотношение $de^* : q^*dsdr = dsdr : ds \left(dr + v_r \frac{dr}{c} \right)$, откуда считая отношение $\frac{v_r}{c}$ малым

$$de^* = q^*ds \left(dr - v_r \frac{dr}{c} \right) = q^*d\tau \left(1 - \frac{v_r}{c} \right).$$

Подставив в (7.13) и (7.14), получим новые уравнения

$$\varphi = \frac{1}{\epsilon_0} \int \frac{de^*}{r \left(1 - \frac{v_r}{c} \right)} \quad (7.15)$$

$$\vec{A} = \mu_0 \int \frac{v_t - \frac{r}{c} de^*}{r \left(1 - \frac{v_r}{c} \right)}, \quad (7.16)$$

где v_r — составляющая скорости $\vec{v}$ в направлении r в момент $t - \frac{r}{c}$.

Эти формулы ¹⁾ выражают потенциалы как функции от элементарного заряда de^* , находящегося в объеме $d\tau$ в момент $t - \frac{r}{c}$.

¹⁾ Формулы (7.15) и (7.16), которые доказаны в тексте с помощью предположения, что отношение $\frac{v_r}{c}$ мало по сравнению с 1, могут быть выведены строго из (7.13) и (7.14) и без этого предположения. Иными словами они верны при любой скорости зарядов. Эти формулы называются формулами Льеярда-Вихерта (Liénard-Wiechert). Прим. ред.

3. Вариационный принцип. Мы установим вариационный принцип, из которого все приведенные выше соотношения могут быть выведены точно так же, как уравнения механики выводятся из принципа наименьшего действия. Рассмотрение этого вопроса мы разобьем на две части: во-первых, мы изучим законы испускания электромагнитных волн материей; мы увидим, что если даны уравнения (7.1), выражающие $\vec{E}$ как функцию от q , и (7.4), дающие $\vec{E}$ и $\vec{H}$ как функции от q и $\vec{v}$, то (7.2) и (7.3) можно получить из требования стационарности интеграла $\int_{t_0}^{t_1} (W_m - W_{эл}) dt$, где W_m и $W_{эл}$ — соответственно магнитная и электрическая энергии поля. Во-вторых, мы получим законы поглощения излучения, т. е. действие электромагнитного поля на материю, при чем увидим, что известная сила Лоренца $\vec{F} = e\vec{E} + e\mu_0(\vec{v} \times \vec{H})$ может быть выведена из вариационного принципа.

Следовательно, во-первых, в электродинамике электрическая энергия $W_{эл} = \int \frac{\epsilon_0 E^2}{8\pi} d\tau$ является аналогом потенциальной энергии, а магнитная энергия $W_m = \int \frac{\mu_0 H^2}{8\pi} d\tau$ играет роль энергии кинетической. Функция Лагранжа в электродинамике представится соотношением $L = W_m - W_{эл}$ и вариационный принцип выразится следующим образом:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (W_m - W_{эл}) dt = 0, \quad (7.17)$$

при условии, что удовлетворяются уравнения (7.1) и (7.4).

Предположим, что значения электромагнитного поля даны для моментов t_0 и t_1 и что поля могут варьироваться для различных промежуточных моментов, но что сам интервал времени остается неизменным. Кроме того, поля и их вариации на бесконечности обращаются в нуль; уравнение (7.17) дает

$$\frac{1}{8\pi} \int_{\tau} \int_{t_0}^{t_1} [\mu_0 (H_x \delta H_x + H_y \delta H_y + H_z \delta H_z) - \epsilon_0 (E_x \delta E_x + E_y \delta E_y + E_z \delta E_z)] d\tau dt = 0. \quad (7.18)$$

Теперь следует допустить наличие соотношений между $\vec{E}$ и $\vec{H}$, потому что в случае независимости всех величин нельзя было бы ничего вывести из (7.18). Итак, предположим, считая q и $\vec{v}$ заданными, что удовлетворяются уравнения (7.1) и (7.4):

$$\text{div } \epsilon_0 \vec{E} = 4\pi q \quad (7.1)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E}) + 4\pi q \vec{v}. \quad (7.4)$$

Тогда мы получим следующие соотношения:

$$\delta \text{div } \epsilon_0 \vec{E} = 0; \quad \delta \left[\text{rot } \vec{H} - \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E}) \right] = 0. \quad (7.19)$$

Умножим теперь четыре соотношения (7.19) соответственно на произвольные коэффициенты $\varphi, -A_x, -A_y, -A_z$ и объединим их с общим соотношением (7.18):

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \int_{t_0}^t \left\{ \mu_0 (H_x \delta H_x + H_y \delta H_y + H_z \delta H_z) - \varepsilon_0 (E_x \delta E_x + E_y \delta E_y + E_z \delta E_z) + \right. \\ \left. + \varepsilon_0 \varphi \left(\delta \frac{\partial E_x}{\partial x} + \delta \frac{\partial E_y}{\partial y} + \delta \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - A_x \left[\delta \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) - \varepsilon_0 \delta \frac{\partial E_x}{\partial t} \right] - \right. \\ \left. - A_y \left[\delta \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) - \varepsilon_0 \delta \frac{\partial E_y}{\partial t} \right] - \right. \\ \left. - A_z \left[\delta \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) - \varepsilon_0 \delta \frac{\partial E_z}{\partial t} \right] \right\} d\tau dt = 0. \quad (7.20) \end{aligned}$$

Будем интегрировать каждый из прибавленных к (7.18) членов по частям таким образом, чтобы каждое слагаемое содержало в виде множителя $\delta E_x, \delta E_y, \delta E_z$, или $\delta H_x, \delta H_y, \delta H_z$.

Например, рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \int_{t_0}^t \left(\varphi \delta \frac{\partial E_x}{\partial x} \right) dy dz dt = \\ = \int \int \varphi \delta E_x dy dz dt - \int \int \int \delta E_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx dy dz dt. \quad (7.21) \end{aligned}$$

Первый интеграл в формуле (7.21) равен нулю, потому что интегрирование производится по бесконечно удаленной поверхности, а δE_x равно нулю на бесконечности.

Поступим точно также с другими членами в выражении (7.20); например

$$\begin{aligned} A_x \frac{\partial \delta H_z}{\partial y} \text{ дает } -\delta H_z \frac{\partial A_x}{\partial y}, \\ A_x \frac{\partial \delta E_x}{\partial t} \text{ дает } -\delta E_x \frac{\partial A_x}{\partial t}, \end{aligned}$$

и мы получим вместо (7.20)

$$\begin{aligned} \int \int \left\{ -\varepsilon_0 \left[\vec{E} + \text{grad } \varphi + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right] \cdot \delta \vec{E} + \right. \\ \left. + (\mu_0 \vec{H} - \text{rot } \vec{A}) \cdot \delta \vec{H} \right\} d\tau dt = 0. \quad (7.22) \end{aligned}$$

Это условие должно удовлетворяться для произвольной вариации $\delta \vec{E}$ или $\delta \vec{H}$, и, следовательно, должны иметь место соотношения:

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (7.7)$$

и

$$\mu_0 \vec{H} = \text{rot } \vec{A}. \quad (7.6)$$

Таким образом векторы $\vec{E}$ и $\vec{H}$ удовлетворяют уравнениям Максвелла и, следовательно, мы доказали, что уравнения (7.1) и (7.4)

вместе с вариационным принципом $\delta \int (W_m - W_{эл}) d\tau$ эквивалентны четырем уравнениям Максвелла (7.1) — (7.4).

4. Движение заряженных частиц в электромагнитном поле. Функция Лагранжа для движущегося электрона. Обратимся теперь к изучению второго вопроса, намеченного выше (§ 3), т. е. к изучению движения заряженных частиц в электромагнитном поле, и покажем, что лорентцовская сила, действующая на электрон, может быть выведена из вариационного принципа.

Движение частицы, находящейся под действием механических сил, определяется соотношением $\delta \int_{t_0}^t L dt = 0$, причем начальное и конечное состояния считаются заданными. Аналогично этому движение электрона определяется уравнением

$$\delta \int_{t_0}^t \int \frac{1}{8\pi} (\mu_0 H^2 - \varepsilon_0 E^2) d\tau dt + \delta \int_{t_0}^t L dt = 0, \quad (7.23)$$

где вариированию подвергается только движение электрона. Мы предполагаем здесь, что поля $\vec{E}$ и $\vec{H}$ являются функциями от координат электрона, определяемыми классическими законами, рассмотренными в предыдущем параграфе. Прежде всего для изучения (7.23) необходимо привести первое слагаемое к такому виду, чтобы входило только интегрирование по времени. Будем изучать движение электрона в поле, создаваемом другими электронами, т. е. изучать движение какого-либо электрона, например № 1, считая движение других зарядов заданным. Пусть $\vec{E}_1, \vec{H}_1, \varphi_1$ и $\vec{A}_1$ характеризуют поля, созданные самим электроном № 1, а $\vec{E}_2, \vec{H}_2, \varphi_2$ и $\vec{A}_2$ — поля, созданные всеми остальными зарядами. Результирующие (полные) поля и потенциалы определяются тогда соотношениями

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_1 + \vec{E}_2, & \vec{H} &= \vec{H}_1 + \vec{H}_2, \\ \varphi &= \varphi_1 + \varphi_2, & \vec{A} &= \vec{A}_1 + \vec{A}_2, \end{aligned}$$

а электрическая и магнитная энергии равны

$$\left. \begin{aligned} W_{эл} &= \int \frac{\varepsilon_0}{8\pi} E^2 d\tau = \frac{\varepsilon_0}{8\pi} \int (E_1^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 + E_2^2) d\tau \\ \text{и} \\ W_m &= \frac{\mu_0}{8\pi} \int (H_1^2 + 2\vec{H}_1 \cdot \vec{H}_2 + H_2^2) d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (7.24)$$

Уравнения (7.24) необходимо подставить в (7.23). Но прежде всего произведем некоторые очевидные упрощения. Во-первых, можно пренебречь членами, содержащими H_2^2 и E_2^2 , потому что они остаются неизменными при вариировании движения одного только электрона № 1. Во-вторых, рассмотрим слагаемое

$$\int_{t_0}^t \int \frac{1}{8\pi} (\mu_0 H_1^2 - \varepsilon_0 E_1^2) d\tau dt, \quad (7.25)$$

которое появляется в (7.23) при подстановке в него соотношений (7.24). Второй член в (7.25) представляет собой постоянный интеграл, не зависящий от положения электрона и выражающий энергию электрического поля, окружающего электрон. Первый член в (7.25) зависит от скорости и ускорения электрона № 1. Для медленных движений он будет представлять собой только электромагнитную часть инерции электрона, так как магнитное поле $\vec{H}_1$ будет пропорционально скорости $\vec{v}_1$ электрона, и магнитная энергия, пропорциональная v_1^2 , прибавится к кинетической энергии.

Остальные члены, получившиеся после подстановки (7.24) в (7.23), представляют бóльший интерес и требуют более глубокого изучения; они выражаются следующим образом:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{t_0}^{t_1} \int_{\tau} (\mu_0 \vec{H}_1 \cdot \vec{H}_2 - \epsilon_0 \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2) d\tau dt. \quad (7.26)$$

Заменив $\mu_0 \vec{H}_2$ величиной $\text{rot } \vec{A}_2$ на основании (7.6) и $\vec{E}_2$ выражением $-\text{grad } \varphi_2 - \frac{\partial \vec{A}_2}{\partial t}$, согласно (7.7), получим

$$\frac{1}{4\pi} \int_{t_0}^{t_1} \int_{\tau} \left[\vec{H}_1 \text{rot } \vec{A}_2 + \epsilon_0 \vec{E}_1 \left(\text{grad } \varphi_2 + \frac{\partial \vec{A}_2}{\partial t} \right) \right] d\tau dt. \quad (7.27)$$

Будем интегрировать по частям, например:

$$\int_{t_0}^{t_1} \int_{\tau} \vec{E}_1 \frac{\partial \vec{A}_2}{\partial t} d\tau dt = \left| \int_{\tau} \vec{E}_1 \cdot \vec{A}_2 d\tau \right|_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \int_{\tau} \vec{A}_2 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} d\tau dt. \quad (7.28)$$

Первый член правой части (7.28) не представит интереса; он не входит в (7.23), так как, по предположению, вариация поля $\vec{E}_1$, в моменты времени t_0 и t_1 равна нулю.

Рассмотрим члены

$$\int_{\tau} \vec{E}_1 \text{grad } \varphi_2 d\tau dt = \int_{\sigma} \vec{E}_1 \varphi_2 d\sigma dt - \int_{\tau} \varphi_2 \text{div } \vec{E}_1 d\tau dt. \quad (7.29)$$

Первый интеграл в правой части равен нулю, потому что φ_2 обращается в нуль на бесконечно удаленной поверхности.

Формула (7.29) сведется тогда к

$$\int_{\tau} \vec{E}_1 \text{grad } \varphi_2 d\tau dt = - \int_{\tau} \varphi_2 \text{div } \vec{E}_1 d\tau dt = - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \int_{\tau} \varphi_2 \varrho_1 d\tau dt.$$

Для членов $\vec{H}_1 \text{rot } \vec{A}_2$ получаем аналогично

$$\int_{\tau} \vec{H}_1 \text{rot } \vec{A}_2 d\tau dt = \int_{\tau} \vec{A}_2 \text{rot } \vec{H}_1 d\tau dt. \quad (7.30)$$

Подставляя (7.28), (7.29) и (7.30) в (7.27), получаем

$$\int \int \left[-\varphi_2 \varrho_1 - \vec{A}_2 \cdot \left(\frac{\epsilon_0}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} - \frac{1}{4\pi} \text{rot } \vec{H}_1 \right) \right] d\tau dt, \quad (7.31)$$

или согласно (7.4)

$$\int \int [-\varphi_2 \varrho_1 + \vec{A}_2 \varrho_1 \vec{v}_1] d\tau dt = - \int_{t_0}^{t_1} \int_{\tau} [\varphi_2 - \vec{A}_2 \cdot \vec{v}_1] \varrho_1 d\tau dt, \quad (7.32)$$

где интеграл распространяется по всему объему электрона

$$\int_{\tau} \varrho_1 d\tau = e.$$

Поэтому из (7.32) получается просто

$$- \int_{t_0}^{t_1} (\varphi_2 - \vec{A}_2 \cdot \vec{v}_1) e dt. \quad (7.33)$$

Таким образом, мы привели первое слагаемое в (7.33) к интегралу только по времени, т. е. мы перешли от интеграла по пространству и времени к интегралу по времени, содержащему только скорость и заряд рассматриваемого электрона, а также потенциалы φ и $\vec{A}$ в той области, где электрон движется.

5. Уравнения Лагранжа для электронов. Вариационный принцип в электродинамике, таким образом, на основании (7.23) и (7.33) сводится к

$$\delta \int [L - e\varphi + e(\vec{v} \cdot \vec{A})] dt = 0; \quad (7.34)$$

причем выражение в квадратных скобках играет роль функции Лагранжа в механике. В (7.34) нужно положить $L = \frac{1}{2} mv^2$, при отсутствии механической силы, действующей на электрон.

Вычислим теперь вариацию интеграла (7.34) и покажем, что условие минимума (7.34) дает нам выражение Лорентца для силы, действующей на электрон. Раньше мы видели, что

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{dp_x}{dt} \right) \delta x + \left(\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{dp_y}{dt} \right) \delta y + \left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{dp_z}{dt} \right) \delta z \right] dt, \quad (7.35)$$

где

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \text{ и т. д.,}$$

откуда получились обычные уравнения движения в форме Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0.$$

Вариация других членов (7.34) получается аналогичным образом:

$$\begin{aligned} & \delta \int [(-e\varphi + e(v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z))] dt = \\ & = \int \left\{ -e \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \delta x + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \delta y + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \delta z \right) + e \left(v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} \delta x + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} \delta x + \right. \right. \\ & + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \delta x + A_x \delta v_x + v_x \frac{\partial A_x}{\partial y} \delta y + v_y \frac{\partial A_y}{\partial y} \delta y + v_z \frac{\partial A_z}{\partial y} \delta y + A_y \delta v_y + \\ & \left. \left. + v_x \frac{\partial A_x}{\partial z} \delta z + v_y \frac{\partial A_y}{\partial z} \delta z + v_z \frac{\partial A_z}{\partial z} \delta z + A_z \delta v_z \right) \right\} dt. \quad (7.36) \end{aligned}$$

δx , δy , δz — составляющие перемещений электрона, δv_x , δv_y , δv_z — вариации составляющих скорости. Проинтегрируем члены типа $A_x \delta v_x$ по частям:

$$\int_{t_0}^{t_1} A_x \delta \dot{x} dt = \int_{t_0}^{t_1} A_x \frac{d\delta x}{dt} dt = \left[A_x \delta x \right]_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \delta x \frac{dA_x}{dt} dt. \quad (7.37)$$

При этом

$$\left[A_x \delta x \right]_{t_0}^{t_1} = 0,$$

потому что $\delta x = 0$ на границах.

Величина $\frac{dA_x}{dt}$ представляет собой скорость изменения A_x не в данной точке, а в системе координат, неподвижно связанной с движущимся электроном, т. е. производная должна браться вдоль движения электрона:

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial A_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z. \quad (7.38)$$

Вводя (7.37) и (7.38) в (7.36) и ограничиваясь, покамест, членами, содержащими δx , получим:

$$\begin{aligned} & \int \left\{ -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} - e \frac{\partial A_x}{\partial t} + \right. \\ & \left. + e \left[v_y \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - v_z \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \right] \right\} \delta x dt \quad (7.39) \end{aligned}$$

или, в силу соотношения $\mu_0 \vec{H} = \text{rot } \vec{A}$,

$$-e \int \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial t} + \mu_0 (v_y H_z - v_z H_y) \right] \delta x dt, \quad (7.40)$$

откуда на основании соотношения

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t}$$

следует

$$-e \int \left\{ -E_x - \mu_0 (\vec{v} \times \vec{H})_x \right\} \delta x dt. \quad (7.41)$$

Коэффициенты при δy и δz получаются аналогичным образом.

Внося (7.41) и (7.35) в (7.34) и приравнявая коэффициент при δx нулю, получим

$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{dp_x}{dt} + eE_x + e\mu_0 (\vec{v} \times \vec{H})_x = 0. \quad (7.42)$$

Так как dt на электрон не действует никакая механическая сила, то

$$L = T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2; \quad p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}; \quad \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

и (7.42) переходит в

$$m\ddot{x} = eE_x + e\mu_0 (\vec{v} \times \vec{H})_x.$$

Последнее соотношение представляет собой указанный выше результат, показывающий, что, выбрав соответствующим образом функцию Лагранжа $L' = L - e\varphi + e(\vec{v} \times \vec{A})$, можно вывести силу Лорентца из вариационного принципа

$$\int L' dt = \text{стационарной величине.}$$

Необходимо заметить, что новая функция Лагранжа L' не квадратична относительно скоростей, так как содержит член $(\vec{v} \times \vec{A})$.

Вычисления, которые приведены нами здесь со всеми подробностями, встретятся нам в следующей главе, где то же самое доказательство будет дано в более сжатом виде.

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ МЕХАНИКА

1. **Масса и количество движения.** Рассмотрим теперь общие законы механики материальной точки с точки зрения специальной теории относительности. Основной результат теории относительности выражается следующим соотношением:

$$\text{энергия} = mc^2, \quad (8.1)$$

причем покоящаяся энергия равна:

$$E_0 = m_0 c^2. \quad (8.2)$$

Другой основной закон теории относительности заключается в том, что не существует скоростей, превосходящих скорость света c . Если частица обладает скоростью v , то мы можем положить

$$v = \beta c, \quad (8.3)$$

где

$$\beta < 1.$$

Напишем выражение для количества движения частицы, движущейся со скоростью v . Мы имеем:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (8.4)$$

$$p_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p_y = \frac{m_0 v_y}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p_z = \frac{m_0 v_z}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (8.5)$$

Легко видеть, что эти формулы приводят к обычным классическим выражениям для количества движения в случае очень малого v , но вносят существенную поправку для больших скоростей.

Уравнения движения суть

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x; \quad \frac{dp_y}{dt} = F_y; \quad \frac{dp_z}{dt} = F_z, \quad (8.6)$$

где F_x, F_y, F_z — составляющие силы.

Пример. Рассмотрим частицу, движущуюся вдоль оси x :

$$v = v_x = \beta c, \quad v_y = v_z = 0.$$

Применяя уравнения движения, получим

$$\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dv_y}{dt} = F_y; \quad \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dv_z}{dt} = F_z \quad (8.7)$$

и

$$m_0 \left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{v_x \frac{\beta}{c}}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}} \right] \frac{dv_x}{dt} = F_x,$$

откуда получается

$$\frac{m_0}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{dv_x}{dt} = F_x. \quad (8.8)$$

Сравнивая этот результат с классическим уравнением движения, мы видим, что имеем дело с кажущейся поперечной массой

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

и кажущейся продольной массой

$$\frac{m_0}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Эта терминология не очень удачна; она основывается на предположении, что масса определяется соотношением

$$F = m\ddot{x},$$

а не более общим выражением

$$p_x = mv_x,$$

которое всегда дает

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (8.9)$$

Найдем теперь выражение для энергии частицы, движущейся со скоростью v .

Для этого достаточно вычислить величину

$$W = \int F_x dx = m_0 \int (1-\beta^2)^{-\frac{3}{2}} \frac{dv_x}{dt} dx. \quad (8.10)$$

Имеем

$$\frac{dv_x}{dt} dx = \frac{dv_x}{dx} \frac{dx}{dt} dt = v_x dv_x = c^2 \beta d\beta, \quad (8.11)$$

откуда

$$W = m_0 c^2 \int (1-\beta^2)^{-\frac{3}{2}} \beta d\beta = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + \text{const.} \quad (8.12)$$

При
следовательно

$$\beta = 0 \text{ имеем } W_0 = m_0 c^2, \\ \text{const} = 0. \quad (8.13)$$

Массу можно определить соотношением

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (8.9)$$

и тогда

$$m c^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = W. \quad (8.14)$$

Следовательно, при произвольной скорости масса движущейся частицы, умноженная на c^2 , дает энергию частицы.

Мы будем иногда применять в качестве выражения для кинетической энергии

$$W_{\text{кин}} = W - W_0 = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right). \quad (8.15)$$

Для малых скоростей можно приближенно положить

$$\sqrt{1 - \beta^2} \approx 1 - \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \quad (8.16)$$

и

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \approx 1 + \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \quad (8.17)$$

Тогда получится

$$W_{\text{кин}} \approx m_0 c^2 \frac{1}{2} \beta^2 = \frac{1}{2} m v^2. \quad (8.18)$$

Релятивистская формула, таким образом, в этом приближении переходит в классическое выражение.

2. Функция Лагранжа. В классической механике количество движения определяется уравнением

$$p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \quad (8.19)$$

или, если ввести функцию Лагранжа

$$L = T - V, \quad (8.20)$$

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}. \quad (8.21)$$

В нашем случае определим функцию F , удовлетворяющую требованию

$$p_x = \frac{\partial F}{\partial v_x}. \quad (8.22)$$

F не совпадает с кинетической энергией T и мы должны будем написать функцию Лагранжа в виде

$$L = F - V. \quad (8.23)$$

Покажем, что

$$F = -m_0 c^2 \sqrt{1 - \beta^2} \quad (8.24)$$

представляет собой искомую функцию.

Если это так, то

$$p_x = \frac{\partial F}{\partial v_x} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial v_x}. \quad (8.25)$$

Но

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

и, следовательно,

$$v dv = v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z, \quad (8.26)$$

или

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}. \quad (8.27)$$

Тогда

$$\frac{\partial \beta}{\partial v_x} = \frac{v_x}{c v} = \frac{v_x}{c^2 \beta}. \quad (8.28)$$

Подставляя, получаем

$$p_x = m_0 c^2 \beta (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial \beta}{\partial v_x} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{v_x}{c^2}. \quad (8.29)$$

Отсюда видно, что составляющие количества движения, действительно, представляют собой производные от функции F , не являющейся кинетической энергией. Для малых значений v , F приводится к выражению

$$F = -m_0 c^2 \left(1 - \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \right) = -m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 + \dots, \quad (8.30)$$

отличающемуся от обыкновенной кинетической энергии только постоянным слагаемым, которое не играет никакой роли при дифференцировании. Мы могли бы от него избавиться, прибавив к F величину $m_0 c^2$ и тем самым изменив несколько определение F ¹⁾ для того, чтобы сделать более полной аналогию с классическим случаем. Однако мы этого не сделаем, так как это слагаемое не играет никакой роли в наших уравнениях.

Предположим теперь, что имеется потенциальная энергия электростатического происхождения; так же, как и в предыдущей главе, обозначим через φ скалярный потенциал; следовательно, $e\varphi$ представляет потенциальную энергию. Тогда наша обобщенная функция Лагранжа L будет

$$L = F - e\varphi. \quad (8.31)$$

Для определения движения заряда воспользуемся принципом наименьшего действия

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = 0. \quad (8.32)$$

¹⁾ Функция F называется кинетическим потенциалом. Прим. пер.

Как известно, это условие приводит к уравнениям движения

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} \quad (8.33)$$

и

$$\frac{dp_x}{dt} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (8.34)$$

Но

$$L = F - e\varphi \quad (8.31)$$

$$-\frac{\partial L}{\partial x} = e \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (8.35)$$

и, следовательно,

$$\frac{dp_x}{dt} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -eE_x. \quad (8.36)$$

Применение всех результатов классической механики не представит никаких затруднений, потому что наша новая функция L обладает всеми свойствами классической функции Лагранжа.

3. Функция Лагранжа для движения электрона в электромагнитном поле. Покажем теперь, что при одновременном существовании электрического и магнитного поля нужно в функции Лагранжа L заменить $e\varphi$ величиной ¹⁾

$$e\varphi - e(\vec{v} \cdot \vec{A}),$$

где $\vec{A} (A_x, A_y, A_z)$ — вектор-потенциал.

Положим, следовательно,

$$L = -m_0 c^2 \sqrt{1 - \beta^2} - e\varphi + e(v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z). \quad (8.37)$$

Применим принцип наименьшего действия и напишем

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} \delta L dt = 0. \quad (8.38)$$

Наше общее вычисление [глава I, уравнения (1.24) — (1.27')] было проделано для произвольной функции Лагранжа и может быть перенесено сюда без всяких изменений.

Обобщенное количество движения p_x определяется соотношением

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} m_0 v_x + eA_x = \pi_x + eA_x. \quad (8.39)$$

Таким образом, получается выражение, отличающееся от обычного импульса

$$\pi_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (8.40)$$

добавочным членом eA_x .

¹⁾ Эти формулы являются обобщением формул предыдущей главы; мы обозначаем здесь через L функцию L' главы VII; π_x соответствует p_x главы VII.

Уравнение движения [глава I, уравнение (1.27')] принимает тогда вид

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{\partial L}{\partial x}. \quad (8.41)$$

Мы увидим, что отсюда получатся правильные уравнения движения. Действительно,

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + e \left(v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right). \quad (8.42)$$

Точно так же

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) + e \frac{dA_x}{dt}, \quad (8.43)$$

где A — вектор-потенциал в той точке, где частица находится в момент t .

Следовательно,

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right) + e \left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial A_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z \right) \quad (8.44)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{dp_x}{dt} &= -\frac{d\pi_x}{dt} + eE_x + ev_y \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - ev_z \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) = \\ &= -\frac{d\pi_x}{dt} + eE_x + e\mu_0 (v_y H_z - v_z H_y). \end{aligned} \quad (8.45)$$

В том случае, когда это выражение равно нулю, видно, что изменение обыкновенного импульса π_x соответствует действию электрического поля E_x и силы Лорентца $e\mu_0 (\vec{v} \times \vec{H})$.

Выражение (8.37) является релятивистским обобщением функции Лагранжа, найденной в обыкновенной механике для движения электрона в электромагнитном поле (глава VII).

Формулу (8.45) можно применять, если известно движение всех электронов, за исключением одного.

4. Общие соотношения. В классической механике имеет место соотношение

$$\sum_k p_k \dot{q}_k = 2T. \quad (8.46)$$

Оно перестает быть справедливым для релятивистского случая, так как энергия электрона равна

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (8.47)$$

Дальше мы увидим, что уравнение (8.46) нужно заменить соотношением

$$\sum_k p_k \dot{q}_k = W + F + e(\vec{v} \cdot \vec{A}). \quad (8.48)$$

W_v — энергия электрона, движущегося со скоростью v , определенная по формуле (8.14). Но

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} + eA_x \quad (8.49)$$

и, следовательно,

$$p_x v_x = \pi_x v_x + e v_x A_x = \frac{m_0 v_x^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e v_x A_x, \quad (8.50)$$

и далее

$$\begin{aligned} \pi_x v_x + \pi_y v_y + \pi_z v_z &= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0 c^2 \beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} [-(1-\beta^2)+1] = \\ &= \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}. \end{aligned} \quad (8.51)$$

Отсюда в силу (8.14) следует, как указывалось выше, что

$$p_x v_x + p_y v_y + p_z v_z = F + W_v + e(\vec{v} \cdot \vec{A}). \quad (8.52)$$

При отсутствии магнитного поля и для малых скоростей

$$\sum_k p_k \dot{q}_k \approx 2T. \quad (8.53)$$

5. Функция Гамильтона. Вычисляя вариацию

$$\delta \int L dt,$$

мы не вариировали границы интервала. Необходимо распространить наши рассуждения и на этот вид вариации. Как и в классическом случае, производя интегрирование по частям

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta L dt = \sum |p \delta q|_{t_0}^{t_1} \quad (8.54)$$

и обозначая

$$S = \int L dt, \quad (8.55)$$

получим при вариировании промежутка времени

$$\delta S = \int_{t_0}^{t_1} \delta L dt + L_1 \delta t_1 - L_0 \delta t_0 = \sum |p \delta q|_{t_0}^{t_1} + L_1 \delta t_1 - L_0 \delta t_0. \quad (8.56)$$

Но

$$\sum (p \delta q) \Big|_{t_0+\delta t_0}^{t_1+\delta t_1} = \sum |p \delta q|_{t_0}^{t_1} + \sum |p \dot{q}|_{t_1} \delta t_1 - \sum |p \dot{q}|_{t_0} \delta t_0 \quad (8.57)$$

и, следовательно,

$$\delta S = \sum |p \delta q|_{t_0+\delta t_0}^{t_1+\delta t_1} - [L_1 - \sum |p \dot{q}|_{t_1}] \delta t_1 - [L_0 - \sum |p \dot{q}|_{t_0}] \delta t_0. \quad (8.58)$$

Введем функцию

$$H = \sum p \dot{q} - L. \quad (8.59)$$

Тогда получится:

$$\delta S = \sum |p \delta q|_1 - H_1 \delta t_1 - \sum |p \delta q|_0 + H_0 \delta t_0. \quad (8.60)$$

Импульсы p являются, таким образом, частными производными от S по координатам q :

$$p_x = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad (8.61)$$

и H представляет частную производную $\frac{\partial S}{\partial t}$, взятую с отрицательным знаком. Итак

$$H = H(q, p, t) = H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}, t\right) = -\frac{\partial S}{\partial t}. \quad (8.62)$$

Отсюда видно, что так же, как и в классическом случае, функция

$$S = \int L dt \quad (8.63)$$

является интегралом уравнения в частных производных Гамильтона-Якоби (8.62).

Вычислим H более подробно. Мы имеем

$$H = \sum p \dot{q} - L. \quad (8.59)$$

Нужно показать правильность нашего выражения функции H . В рассматриваемом случае [ср. уравнения (8.37) и (8.52)]

$$H = W_v + e\varphi = W_{\text{полн.}} \quad (8.64)$$

Все дополнительные члены исчезают. Этого и следовало ожидать, так как магнитное поле перпендикулярно к $\vec{v}$ и не производит никакой работы. Вследствие постоянства H можно так же, как и в классическом случае, положить

$$S = s(q_1, \dots, a_1, \dots) - Wt. \quad (8.65)$$

Выразим H как функцию от p и q . Здесь также мы сумеем доказать, что наша функция не содержит скоростей $\dot{q}$ и что уравнения движения выражаются формулами

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}; \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}. \quad (8.66)$$

Из соотношения (8.64) следует:

$$H = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\varphi. \quad (8.67)$$

Далее, мы имеем

$$p_x = \pi_x + eA_x; \quad \pi_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (8.39)$$

Следовательно,

$$\pi^2 = \pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2 = m_0^2 c^2 \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}, \quad (8.68)$$

откуда

$$1 + \frac{\pi^2}{m_0^2 c^2} = 1 + \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{1}{1 - \beta^2}. \quad (8.69)$$

Таким образом

$$H = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{\pi^2}{m_0^2 c^2}} + e\varphi = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} [(p_x - eA_x)^2 + (p_y - eA_y)^2 + (p_z - eA_z)^2]} + e\varphi. \quad (8.70)$$

Так выражается H в случае движения одного электрона в электромагнитном поле.

Формулы Больцмана для адиабатических инвариантов были выведены из общих уравнений безотносительно к специальному виду L , T и H . Они остаются в силе и здесь. Общее выражение для тепла, сообщаемого системе, имело вид:

$$(t - t_0) \Delta Q = 2\delta \int T dt + \left| \sum_k p_k \delta q_k \right|_{t_0 + \delta t_0}^{t_1 + \delta t_1}. \quad (8.71)$$

Этой формулой можно пользоваться, если заменить $2\delta \int T dt$ более общим выражением $\delta \int \sum_k p_k \delta q_k$; действительно, при выводе нужно иметь в виду, что классическое соотношение (8.46) больше не имеет места; следовательно, нужно непосредственно применить к формуле $\delta \int \sum p dq$ соображения главы II.

6. Релятивистское движение электрона под действием притяжения к центру. Предположим, что электрон заряда $-e$ движется вокруг положительного ядра с зарядом $+Ze$ (рис. 34). Электрический потенциал будет

$$\varphi = \frac{Ze}{r}. \quad (8.72)$$

Потенциальная энергия электрона равна

$$U = -e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Следовательно,

$$H = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (8.73)$$

Так как на электрон действуют только центральные силы, то траектория плоская; следовательно, достаточно ввести две координаты x , y или r и θ .

Наша система является также консервативной; существует полная энергия W , остающаяся постоянной, и в качестве интеграла S уравнения Гамильтона-Якоби можно написать выражение

$$S = s(x, y, a) - Wt. \quad (8.74)$$

Само уравнение Гамильтона-Якоби имеет следующий вид:

$$c \sqrt{m_0^2 c^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)^2} - \frac{Ze^2}{r} = W. \quad (8.75)$$

Введя полярные координаты, получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)^2 = \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)^2 \quad (8.76)$$

и вместо (8.75)

$$c \sqrt{m_0^2 c^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)^2} = \frac{Ze^2}{r} + W. \quad (8.77)$$

Возведя обе части уравнения в квадрат, окончательно получим

$$m_0^2 c^4 + c^2 \left[\left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)^2 \right] = \left(W + \frac{K}{r}\right)^2, \quad (8.78)$$

где

$$K = Ze^2. \quad (8.79)$$

Переходя к интегрированию этого уравнения, заметим прежде всего, что координата θ не входит в него явно; следовательно, можно написать

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} = A = \text{const.} \quad (8.80)$$

$$s = A\theta + f(r). \quad (8.81)$$

Из (8.78) получим выражение для $\frac{\partial s}{\partial r}$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial r}\right)^2 = \frac{1}{c^2} \left[W + \frac{K}{r}\right]^2 - m_0^2 c^2 - \frac{A^2}{r^2}.$$

Извлекая квадратный корень и интегрируя, получим

$$s = A\theta + f(r) = A\theta + \frac{1}{c} \int \sqrt{\frac{K^2 - A^2 c^2}{r^2} + \frac{2WK}{r} + W^2 - m_0^2 c^4} dr \quad (8.82)$$

или

$$s = A\theta + \frac{1}{c} \int \sqrt{\frac{a}{r^2} + \frac{2b}{r} + d} dr, \quad (8.83)$$

где

$$a = K^2 - A^2 c^2, \quad b = WK = WZe^2, \quad d = W^2 - m_0^2 c^4. \quad (8.84)$$

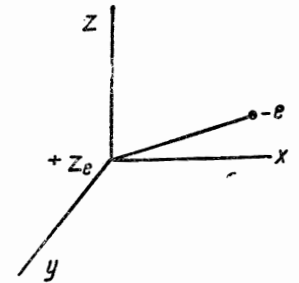


Рис. 34.

В зависимости от знаков коэффициентов a и d получаются совершенно различные результаты; коэффициент b всегда положителен.

7. Различные типы движений. Розеточная траектория Зоммерфельда. Решение, выражаемое формулой (8.83), представляет все особенности, с которыми мы встретились при изучении интегралов классических уравнений Гамильтона-Якоби. Траектория расположена в той области r, θ , в которой подрадикальное выражение остается положительным. Когда r обращается в бесконечность — наше выражение сводится к d ; следовательно, мы получим траекторию, удаляющуюся в бесконечность при

$$d = W^2 - m_0^2 c^4 > 0; \quad (8.85)$$

траектория расположится на конечном расстоянии от ядра в том случае, если

$$d = W^2 - m_0^2 c^4 < 0. \quad (8.86)$$

Первый случай соответствует траекториям гиперболического типа и потому не представляет для нас интереса. Мы ограничимся изучением только второго типа, к которому относятся траектории, аналогичные кеплеровским эллипсам. W обозначает полную энергию, включая и энергию покоя $m_0 c^2$; если воспользоваться обычным определением энергии

$$\bar{W} = W - m_0 c^2,$$

то легко видеть, что условие (8.86) эквивалентно требованию

$$\bar{W} < 0. \quad (8.87)$$

Посмотрим теперь, может ли траектория пройти через ядро; это произойдет в том случае, если

$$\frac{a}{r^2} + 2 \frac{b}{r} + d$$

положительно при r , стремящемся к нулю, т. е. если

$$a > 0. \quad (8.88)$$

Зоммерфельд рассмотрел этот случай и нашел, что это условие удовлетворяется (в случае движения, соответствующего наиболее низкому квантовому состоянию $n = 1$) только для атомов с большим центральным положительным зарядом ($Z > 137$). Дальше мы увидим, что все известные атомы обладают зарядом ядра, меньшим чем 93; возможно, неустойчивость атомов с номером $Z > 92$ может быть объяснена тем, что для них получаются электронные орбиты, приводящие к столкновению электрона с ядром.

Нас будет интересовать в дальнейшем только движение без столкновения с ядром, соответствующее отрицательным значениям

$$a < 0. \quad (8.89)$$

При соблюдении условий (8.86) и (8.89) подрадикальное выражение остается положительным между двумя значениями r_1 и r_2 , являющимися корнями уравнения

$$\frac{a}{r^2} + 2 \frac{b}{r} + d = 0. \quad (8.90)$$

Для определения траектории служат общие соотношения:

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \beta_1 \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = \beta_2,$$

где a_1 и a_2 — произвольные постоянные, входящие в функцию S ; примем A и W за эти постоянные; тогда из (8.65), (8.82) и (8.83) следует

$$\frac{\partial S}{\partial A} = \frac{\partial s}{\partial A} = \theta - Ac \int \frac{dr}{r^2 \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2 \frac{b}{r} + d}} = \theta_0 \quad (8.91)$$

и

$$\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{\partial s}{\partial W} - t = t_0, \quad (8.92)$$

где θ_0 и t_0 — две новые произвольные постоянные.

Уравнение (8.91) определяет форму траектории. Положив

$$u = \frac{1}{r}, \quad du = -\frac{dr}{r^2}, \quad (8.93)$$

получим

$$\theta = \theta_0 - Ac \int \frac{du}{\sqrt{au^2 + 2bu + d}}. \quad (8.94)$$

Сделаем новую подстановку

$$x = \frac{-a}{\sqrt{b^2 - ad}} \left(u + \frac{b}{a} \right). \quad (8.95)$$

Тогда

$$\int \frac{du}{\sqrt{au^2 + 2bu + d}} = \frac{1}{\sqrt{-a}} \int \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{1}{\sqrt{-a}} \arccos x + \text{const} \quad (8.96)$$

и, следовательно,

$$x = \cos \frac{\sqrt{-a}}{Ac} (\theta - \theta'_0), \quad (8.97)$$

где θ'_0 — новая постоянная.

Введя обозначение

$$\gamma = \frac{\sqrt{-a}}{Ac} = \sqrt{1 - \frac{K^2}{A^2 c^2}} \quad (8.98)$$

и возвращаясь к старой переменной r , получаем

$$\frac{1}{r} = C [1 + \varepsilon \cos \gamma (\theta - \theta'_0)], \quad (8.99)$$

где C и ε — постоянные величины. При $\gamma = 1$ мы имели бы эллиптическую орбиту; но последнее имеет место только в классическом случае ($c = \infty$).

Изучим этот вид движения. Величина $\frac{1}{r}$ изменяется в пределах между $C + \varepsilon$ и $C - \varepsilon$, т. е.

$$r_1 = \frac{1}{C + \varepsilon} \quad r_2 = \frac{1}{C - \varepsilon}. \quad (8.100)$$

При изменении r от $r = r_1$ до $r = r_2$ и обратно к $r = r_1$ величина $\gamma\theta$ увеличивается на 2π :

$$\Delta(\gamma\theta) = 2\pi. \quad (8.101)$$

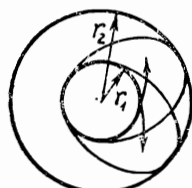


Рис. 35.

Теория относительности дает, следовательно, эллипс вращающийся в плоскости (рис. 35).

8. Вычисление периодов I_1 и I_2 функции s . Вернемся снова к рассмотрению функции s . Мы встречаемся здесь с двумя периодами: одним, равным 2π для величины θ , и другим, соответствующим переменной r (при изменении θ на $\frac{2\pi}{\gamma}$).

Функцию s можно представить в наиболее общем виде следующим образом:

$$s = s_0 + m_1 I_1 + m_2 I_2, \quad (8.102)$$

где

$$I_k = \int p_k dq_k \quad (8.103)$$

представляет собой интеграл, взятый за период координаты q_k . При увеличении θ на 2π s возрастает на $2\pi A$.

Следовательно,

$$I_1 = 2\pi A. \quad (8.104)$$

Аналогично

$$I_2 = \frac{1}{c} \oint \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr. \quad (8.105)$$

Этот интеграл отличен от нуля, потому что необходимо взять знак плюс перед радикалом при изменении r в пределах от r_1 до r_2 и знак минус при обратном изменении.

Составляющие количества движения выражаются следующими формулами:

$$mr^2\dot{\theta} = p_\theta = A \quad (8.106)$$

$$mr\dot{r} = p_r = \pm \frac{1}{c} \sqrt{\frac{K^2 - A^2 c^2}{r^2} + \frac{2WK}{r} + W^2 - m_0^2 c^4}.$$

Займемся изучением скорости в некоторой точке P траектории (рис. 36). Легко видеть, что составляющая импульса, перпендикулярная к радиусу-вектору, постоянна, в то время как радиальная составляющая может принимать два значения, отличающиеся друг от друга знаком:

$$\pm \frac{1}{c} \sqrt{\frac{K^2 - A^2 c^2}{r^2} + \frac{2WK}{r} + W^2 - m_0^2 c^4}.$$

Одно из этих значений соответствует движению, при котором r изменяется от r_1 до r_2 , второе соответствует обратному движению.

Вычислим интеграл

$$cI_2 = \oint \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr, \quad (8.107)$$

принимая во внимание, что a и d — отрицательные величины, интегрированием в комплексной плоскости. Радикал остается вещественным, если

$$r_1 \leq r \leq r_2.$$

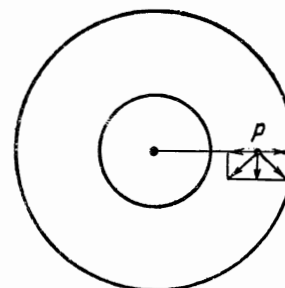


Рис. 36.

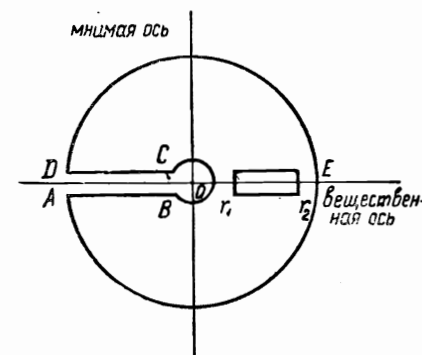


Рис. 37.

Сделаем в комплексной плоскости „разрез“ вдоль вещественной оси r от r_1 до r_2 (рис. 37). Будем интегрировать вдоль большой кривой, охватывающей этот „разрез“. Так как путь интегрирования содержит полюс в $r = 0$, то нужно исключить область, содержащую этот полюс. Тогда получится

$$cI_2 = \int_{ABCDEA} \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr = \int_{AB} + \int_{BC} + \int_{CD} + \int_{DEA} \quad (8.108)$$

Рассмотрим интеграл

$$\int_{BC} \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr.$$

В окрестностях $r = 0$ он сводится к

$$\int_{BC} \sqrt{\frac{a}{r^2}} dr = i \sqrt{-a} \int_{BC} \frac{dr}{r}. \quad (8.109)$$

Пусть

$$r = \rho e^{i\varphi}, \quad (8.110)$$

где ρ — малая постоянная величина. Тогда

$$dr = i\rho e^{i\varphi} d\varphi \quad (8.111)$$

и

$$\int_{BC} \sqrt{\frac{a}{r^2} + \frac{2b}{r} + d} dr = -\sqrt{-a} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi = -2\pi \sqrt{-a}. \quad (8.112)$$

Далее,

$$\int_{AB} = - \int_{CD} C, \quad (8.113)$$

и, следовательно, эти два интеграла взаимно уничтожаются.

Наконец, при очень большом r

$$\begin{aligned} \int_{DEA} \sqrt{\frac{a}{r^2} + \frac{2b}{r} + d} dr &= \int_{DEA} \sqrt{d \left(1 + \frac{2b}{rd}\right)} dr = \\ &= i \sqrt{-d} \int_{+\pi}^{-\pi} \left(1 + \frac{2b}{rd}\right)^{\frac{1}{2}} dr. \end{aligned} \quad (8.114)$$

Положив

$$r = \rho e^{i\varphi} \quad (8.115)$$

$$dr = i\rho e^{i\varphi} d\varphi$$

и считая ρ весьма большим, получим при вычислении интеграла, аналогично вычислению в предыдущем случае,

$$\int_{DEA} \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr = i \sqrt{-d} \frac{b}{a} \left| i\varphi \right|_{+\pi}^{-\pi} = \frac{2\pi b}{\sqrt{-d}}. \quad (8.116)$$

Объединяя все эти результаты, получаем

$$cI_2 = 2\pi \left(\frac{b}{\sqrt{-d}} - \sqrt{-d} \right) = 2\pi \left(\frac{KW}{\sqrt{m_0^2 c^4 - W^2}} - \sqrt{A^2 c^2 - K^2} \right). \quad (8.117)$$

Мы воспользуемся ими в теории квант. Вычислим теперь W как функцию от I_1 и I_2 :

$$cI_2 = 2\pi \left(\frac{KW}{\sqrt{m_0^2 c^4 - W^2}} - \sqrt{\frac{I_1^2 c^2}{4\pi^2} - K^2} \right); \quad (8.118)$$

откуда

$$\frac{1}{K^2} \left(\frac{cI_2}{2\pi} + \sqrt{\frac{c^2 I_1^2}{4\pi^2} - K^2} \right)^2 = \frac{W^2}{m_0^2 c^4 - W^2}. \quad (8.119)$$

Положим

$$F = \frac{1}{K^2} \left(\frac{cI_2}{2\pi} + \sqrt{\frac{c^2 I_1^2}{4\pi^2} - K^2} \right)^2. \quad (8.120)$$

Тогда

$$F = \frac{1}{\frac{m_0^2 c^4}{W^2} - 1}, \quad (8.121)$$

или

$$\frac{W^2}{m_0^2 c^4} = \frac{1}{1 + \frac{1}{F}} \quad (8.122)$$

и

$$\frac{W}{m_0 c^2} = \left(1 + \frac{1}{F} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (8.123)$$

Вводя снова значение F , получаем

$$\frac{W}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{4\pi^2 K^2}{[cI_2 + \sqrt{I_1^2 c^2 - 4\pi^2 K^2}]^2} \right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{\bar{W}}{m_0 c^2} + 1. \quad (8.124)$$

Это выражение используется Зоммерфельдом; $\bar{W}$ представляет собой указанную выше глубину уровня энергии. Приведенные формулы имеют большое значение во всех вопросах, связанных с возбуждением спектров, и позволяют вычислить тонкую структуру спектральных линий.

Поправка, вносимая теорией относительности, особенно велика в случае ядер с большим атомным номером.

ГЛАВА IX

ТЕОРЕМА ЛАРМОРА

1. Движение электрона в электромагнитном поле. Рассмотрим теперь теорему Лармора, относящуюся к действию магнитного поля на движение электрона. Эту теорему можно формулировать следующим образом: действие магнитного поля H на электроны или другие заряженные частицы сводится к тому, что на их движение просто накладывается вращение с угловой скоростью ω_H вокруг направления магнитного поля. Уравнения движения для электронов, находящихся в магнитном поле H , те же, как и при отсутствии поля, если только отнести их к системе координат, вращающейся с угловой скоростью

$$\omega_H = -\frac{\mu_0 e}{2m} H,$$

где e — заряд электрона, μ_0 — магнитная проницаемость пустоты, m — масса электрона, H — величина магнитного поля.

Эта теорема применима только в том случае, когда все движущиеся частицы имеют одинаковую массу m и заряд e и когда скорость обращения электронов по орбитам велика по сравнению с ω_H ¹⁾.

Мы докажем теорему Лармора для более общего случая. Эта теорема была впервые дана Ларморовым только для случая постоянного магнитного поля. Мы же распространим ее на случай переменного магнитного поля.

Уравнения движения электрона при отсутствии магнитного поля напишутся следующим образом:

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = F_\xi, \quad m \frac{d^2 \eta}{dt^2} = F_\eta, \quad m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = F_\zeta, \quad (9.1)$$

где ξ, η, ζ — координаты электрона (рис. 38).

При наличии электрического поля $\vec{E}$ и магнитного поля $\vec{H}$ уравнения движения принимают следующий вид:

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = F_\xi + eE_\xi + \mu_0 e [\vec{v} \times \vec{H}]_\xi = F_\xi + eE_\xi + \mu_0 e [v_\eta H_\zeta - v_\zeta H_\eta]. \quad (9.2)$$

¹⁾ В частности теорема Лармора не применима к свободным электронам, движущимся прямолинейно в отсутствии магнитного поля; при включении поля они описывают окружности с угловой скоростью $\omega' = 2\omega_H$, как следует из уравнения (9.3), если положить в нем F и E равными нулю.

Если предположить, что магнитное поле направлено вдоль оси ζ , то

$$H_\eta = H_\xi = 0$$

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = F_\xi + eE_\xi + \mu_0 e v_\eta H_\zeta$$

и аналогично

$$m \frac{d^2 \eta}{dt^2} = F_\eta + eE_\eta - \mu_0 e v_\xi H_\zeta \quad (9.3)$$

$$m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = F_\zeta + eE_\zeta.$$

Если поле H переменное, то благодаря электромагнитной индукции возникает электрическое поле, направленное вокруг H (рис. 39); электродвижу-

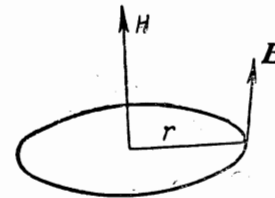


Рис. 39.

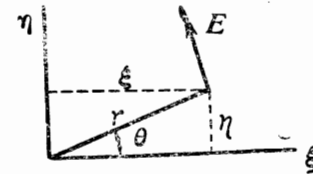


Рис. 40.

щая сила вдоль окружности радиуса r будет равна $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$, где Φ — магнитный поток сквозь эту окружность. Работа, совершенная электрическим полем $\vec{E}$ при обходе окружности ($\vec{E}$ перпендикулярно к радиусу), равна

$$W_{эл} = \oint \vec{E} d\vec{r} = 2\pi r E = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\pi r^2 \mu_0 \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (9.4)$$

откуда следует

$$E = -\mu_0 \frac{r}{2} \frac{\partial H}{\partial t}. \quad (9.5)$$

Если H направлено вдоль оси ζ , то E будет лежать в плоскости $\xi\eta$ и будет иметь составляющие (рис. 40)

$$E_\zeta = E (-\sin \theta) = E \left(-\frac{\eta}{r} \right) = \mu_0 \frac{\eta}{2} \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (9.6)$$

$$E_\eta = E \cos \theta = E \frac{\xi}{r} = -\mu_0 \frac{\xi}{2} \frac{\partial H}{\partial t}. \quad (9.7)$$

Роль электромагнитной индукции заключается в том, что при создании переменного магнитного поля возникает электрическая сила вокруг оси H , также оказывающая влияние на движение электронов.

Тот же результат можно получить, воспользовавшись соотношениями, известными из электродинамики:

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (9.8)$$

$$\mu_0 \vec{H} = \text{rot } \vec{A}. \quad (9.9)$$

Как и раньше, будем считать магнитное поле направленным вдоль оси Z ; уравнение (9.9) дает

$$\mu_0 H_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \quad (9.10)$$

и H_z будет единственной отличной от нуля составляющей $\vec{H}$, т. е. $H_z = H$. Чтобы удовлетворить этому требованию, положим

$$A_x = -\frac{\mu_0}{2} Hy \quad (9.11)$$

$$A_y = +\frac{\mu_0}{2} Hx; \quad A_z = 0. \quad (9.12)$$

Тогда, действительно, из (9.10) следует:

$$H_z = H. \quad (9.13)$$

Если магнитное поле переменное, т. е. является функцией времени, то оно обуславливает появление электрического поля, равного, согласно (9.8),

$$\left. \begin{aligned} E_x &= -\frac{\partial A_x}{\partial t} = \frac{\mu_0}{2} y \frac{\partial H}{\partial t}, \\ E_y &= -\frac{\partial A_y}{\partial t} = -\frac{\mu_0}{2} x \frac{\partial H}{\partial t}. \end{aligned} \right\} \quad (9.14)$$

Последние уравнения, как легко видеть, тождественны с полученными раньше уравнениями (9.6) и (9.7).

Полные уравнения движения электрона в переменном магнитном поле, направленном вдоль оси ζ , получаются комбинированием (9.3), (9.6) и (9.7):

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{\xi} &= F_\xi + \frac{\mu_0 e}{2} \eta \dot{H} + \mu_0 e \dot{\eta} H \\ m\ddot{\eta} &= F_\eta - \frac{\mu_0 e}{2} \xi \dot{H} - \mu_0 e \dot{\xi} H \\ m\ddot{\zeta} &= F_\zeta. \end{aligned} \right\} \quad (9.15)$$

2. Движение электрона во вращающейся системе координат без магнитного поля. Исследуем теперь влияние вращения координатной системы вокруг оси ζ . Выберем неподвижную систему координат x, y, z и вращающуюся систему координат ξ, η, ζ так, чтобы оси ζ и z совпадали (рис. 41). Тогда

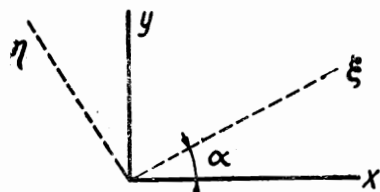


Рис. 41.

$$\left. \begin{aligned} x &= \xi \cos \alpha - \eta \sin \alpha, \\ y &= \xi \sin \alpha + \eta \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (9.16)$$

Вычислив $\dot{x}$ и $\dot{y}$, получим

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \cos \alpha (\dot{\xi} - \eta \dot{\alpha}) - \sin \alpha (\dot{\eta} + \xi \dot{\alpha}); \\ \dot{y} &= \sin \alpha (\dot{\xi} - \eta \dot{\alpha}) + \cos \alpha (\dot{\eta} + \xi \dot{\alpha}). \end{aligned} \right\} \quad (9.17)$$

и для вторых производных

$$\ddot{x} = \cos \alpha (\ddot{\xi} - \ddot{\eta} \dot{\alpha} - 2\dot{\eta} \dot{\alpha} - \xi \dot{\alpha}^2) - \sin \alpha (\ddot{\eta} + \ddot{\xi} \dot{\alpha} + 2\dot{\xi} \dot{\alpha} - \eta \dot{\alpha}^2). \quad (9.18)$$

Обозначим первую скобку символом $[A]$, вторую — символом $[B]$.

$$\ddot{y} = \sin \alpha [A] + \cos \alpha [B]. \quad (9.18')$$

Для составляющих силы получаются следующие формулы:

$$F_x = F_\xi \cos \alpha - F_\eta \sin \alpha \quad (9.19)$$

$$F_y = F_\xi \sin \alpha + F_\eta \cos \alpha. \quad (9.20)$$

Уравнения движения в неподвижной системе x, y, z будут:

$$m\ddot{x} = F_x, \quad m\ddot{y} = F_y, \quad m\ddot{z} = F_z; \quad (9.21)$$

во вращающейся системе ξ, η, ζ получается в силу уравнений (9.18)–(9.21):

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{\xi} &= F_\xi + m\ddot{\eta} \dot{\alpha} + 2m\dot{\eta} \dot{\alpha} + m\xi \dot{\alpha}^2, \\ m\ddot{\eta} &= F_\eta - m\ddot{\xi} \dot{\alpha} - 2m\dot{\xi} \dot{\alpha} - m\eta \dot{\alpha}^2. \end{aligned} \right\} \quad (9.22)$$

В этих уравнениях последние члены представляют составляющие центробежной силы, которой мы пренебрегаем, так как скорость вращения координатной системы ξ, η, ζ предполагается малой по сравнению со скоростью обращения электрона по орбите.

Уравнение движения для составляющей ζ остается без изменения

$$m\ddot{\zeta} = F_\zeta. \quad (9.22')$$

Предпоследний член каждого из уравнений (9.22) представляет „кориолисову силу“ и является для нас наиболее важным.

3. Вращение Лармора. При исследовании уравнений (9.15) и (9.22) видно, что обе группы уравнений имеют совершенно одинаковый вид и станут тождественными, если положить

$$\mu_0 e H = 2m\dot{\alpha}. \quad (9.23)$$

Иначе говоря, уравнения движения электрона в магнитном поле H совпадают с обыкновенными уравнениями движения (без магнитного поля) электрона, если последние отнесены к системе координат, вращающейся с угловой скоростью

$$\dot{\alpha} = \frac{\mu_0 e}{2m} H. \quad (9.24)$$

Итак, влияние магнитного поля H сводится к наложению на первоначальное движение вращения с угловой скоростью

$$\omega_H = -\frac{\mu_0 e}{2m} H.$$

Член в (9.22), содержащий $\dot{\alpha}$, не имеет существенного значения, за исключением случая быстро переменных полей. Важен только член, соответствующий силе Кориолиса. Покажем, что центробежной силой можно, действительно, пренебречь по сравнению с силой Кориолиса.

Вычислим отношение

$$\frac{\text{центробежная сила}}{\text{сила Кориолиса}} = \frac{m r \dot{a}^2}{2 m v \dot{a}} = \frac{\dot{a}}{2 \omega_0} = \frac{\omega}{2 \omega_0}, \quad (9.25)$$

где $\omega_0 = \frac{v}{r}$ представляет угловую скорость электрона на орбите. Как известно, $\omega_0 \approx 10^{16}$ в случае электронов в атомах.

Рассмотрим конкретный случай. Положим

$$H = 5 \cdot 10^4 \text{ гауссов, } \frac{e}{m} = 1,77 \cdot 10^7.$$

Согласно (9.24)

$$\omega = \dot{a} = \frac{e}{m} \frac{H}{2} = \frac{1,77 \times 5 \times 10^7 \times 10^4}{2} = 4,41 \cdot 10^{11}$$

и, следовательно,

$$\frac{\omega}{2 \omega_0} \approx \frac{4,41 \times 10^{11}}{2 \times 10^{16}} \approx 2 \cdot 10^{-5}.$$

Центробежной силой поэтому вполне возможно пренебречь.

Таким образом, мы видим, что если заряженная частица вращается в магнитном поле, постоянном или переменном, то единственное действие поля сводится к вращению траектории заряженной частицы с угловой скоростью, определяемой уравнением (9.1).

Оригинальная работа Лармора, в которой рассматривается случай постоянного магнитного поля, напечатана в *Phil. Mag.* (5), 44, 503 (1897), а распространение ее на переменные магнитные поля выполнено Ланжевром (Langevin) в *Annales de Physique* 5, 70 (1905).

4. Простой случай. Рассмотрим электрон, обращающийся по окружности под действием центральной силы $F_r = f(r)$ в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю H_z . Пусть электрон движется в пло-

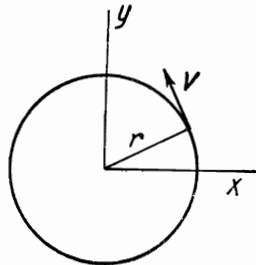


Рис. 42.

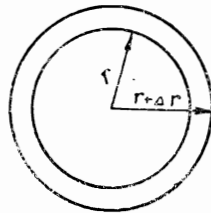


Рис. 43.

сти xy (рис. 42). Предположим, что сначала движение происходит при $H = 0$. Скорость вращения ω будет тогда постоянной, и центробежная сила

$$m \omega^2 r = f(r) = \text{силе притяжения к центру.} \quad (9.26)$$

Если включить теперь магнитное поле, направленное вдоль оси z , то можно предположить, что электрон попрежнему будет двигаться по

окружности, но что угловая скорость примет новое значение $\omega + \Delta\omega$ и что радиус орбиты также изменится на величину Δr (рис. 43).

Покажем, что $\Delta r = 0$.

В новом движении центробежная сила равна

$$m(\omega + \Delta\omega)^2 (r + \Delta r) = f(r + \Delta r) - \mu_0 H e (\omega + \Delta\omega) (r + \Delta r). \quad (9.27)$$

Последнее слагаемое обусловлено тем, что на заряд, движущийся со скоростью v перпендикулярно к магнитному полю H , действует сила в направлении r , равная

$$f_r = -\mu_0 H e v = -\mu_0 H e \omega r, \quad (9.28)$$

т. е. в рассматриваемом случае

$$f_r = -\mu_0 H e (\omega + \Delta\omega) (r + \Delta r). \quad (9.29)$$

Мы предполагаем, что в уравнении (9.27) H , Δr , $\Delta\omega$ — малые величины одинакового порядка, и, следовательно, мы можем пренебречь величинами $H \Delta r$, $H \Delta\omega$, $\Delta\omega \Delta r$, $(\Delta\omega)^2$, $(\Delta r)^2$, в результате чего вместо (9.27) получим

$$m r \omega^2 + m(\omega^2 \Delta r + 2 \omega r \Delta\omega) = f_r + \frac{\partial f}{\partial r} \Delta r - \mu_0 e H \omega r \quad (9.30)$$

и, вычтя (9.26) из (9.30),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r} - m \omega^2 \right) \Delta r = 2 m \omega r \Delta\omega + \mu_0 e H \omega r, \quad (9.31)$$

где Δr и $\Delta\omega$ — неизвестные величины.

Рассматривая изменение момента количества движения, обусловленное переменным магнитным полем, мы получим второе уравнение, содержащее неизвестные Δr и $\Delta\omega$. Это изменение $\Delta(m \omega r^2)$ равно интегралу от момента электрических сил, действующих на электрон, за время изменения H , т. е.

$$\Delta(m \omega r^2) = e \int E r dt \quad (9.32)$$

или, в силу (9.5),

$$\Delta(m \omega r^2) = -\frac{\mu_0 e r^2}{2} \int \frac{\partial H}{\partial t} dt = -\frac{\mu_0 e r^2}{2} H; \quad (9.33)$$

отсюда

$$m(\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r)^2 - m \omega r^2 = -\frac{\mu_0 e}{2} H r^2. \quad (9.34)$$

Пренебрегая, как и раньше, величинами высшего порядка малости, получим

$$2 m r \omega \Delta r + m r^2 \Delta\omega = -\frac{\mu_0 e}{2} H r^2. \quad (9.35)$$

Умножив на 2ω и разделив на r , найдем

$$-4 m \omega^2 \Delta r = 2 m \omega r \Delta\omega + \mu_0 e H \omega r; \quad (9.36)$$

вычтем (9.36) из (9.31):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r} + 3 m \omega^2 \right) \Delta r = 0. \quad (9.37)$$

Следовательно,

$$\Delta r = 0, \quad (9.38)$$

откуда, на основании (9.31),

$$\Delta \omega = -\frac{\mu_0 H e}{2m} = \omega_H. \quad (9.39)$$

Итак, при включении магнитного поля радиус орбиты не изменяется, и единственное изменение сводится к увеличению угловой скорости на величину ω_H .

5. Адиабатические инварианты и квантовые числа. Действие магнитного поля на атом представляет превосходный пример адиабатического изменения. Медленно изменяющимся параметром в этом случае является магнитное поле H ; изменение H всегда мало за время порядка периода обращения электрона по орбите, вследствие чего явление можно считать адиабатическим.

Выше была установлена адиабатическая инвариантность интегралов типа

$$I = \oint p_k dq_k. \quad (9.40)$$

Движение электрона по орбите также должно удовлетворять этому правилу. Момент количества движения электрона является одним из таких интегралов и, следовательно, должен быть инвариантом. На первый взгляд это кажется несовместимым с тем фактом, что, помещая атом в магнитное поле, мы получаем ларморовское вращение. Но этот кажущийся парадокс исчезает, если применять правильное определение момента количества движения, основываясь на общем соотношении

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}. \quad (9.41)$$

В предыдущих главах была введена в классической механике функция Лагранжа

$$L = \frac{1}{2} m_0 v^2 - e [\varphi - v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z] \quad (9.42)$$

и указывалось, что в релятивистской механике функция Лагранжа имеет подобную же форму. Из (9.41) следует, что

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} = m_0 v_x + e A_x. \quad (9.43)$$

Именно это p_x следует брать при изучении движения электрона в магнитном поле.

Обозначая через π_x составляющую количества движения по оси x :

$$\pi_x = m_0 v_x \quad (9.44)$$

и вводя такие же обозначения для других составляющих, так что

$$\vec{\pi} = m_0 \vec{v}, \quad (9.45)$$

получим на основании (9.43)

$$\vec{p} = \vec{\pi} + e \vec{A}, \quad (9.46)$$

где $\vec{\pi}$ обозначает полное количество движения в отсутствии магнитного поля.

Раньше мы видели [(9.11) и (9.12)], что составляющие вектора-потенциала, дающего магнитное поле, однородное вдоль оси z , равны

$$\left. \begin{aligned} A_x &= -\frac{\mu_0}{2} H y \\ A_y &= \frac{\mu_0}{2} H x \\ A_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9.47)$$

На основании (9.43) имеем

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \pi_x - \frac{\mu_0 e H}{2} y \\ p_y &= \pi_y + \frac{\mu_0 e H}{2} x. \end{aligned} \right\} \quad (9.48)$$

Составляющая момента количества движения по оси z представляет собой проекцию на эту ось векторного произведения $\vec{r}$ и $\vec{p}$, т. е.

$$I_z = p_y x - p_x y = \pi_y x - \pi_x y + \frac{\mu_0 e H}{2} r^2, \quad (9.49)$$

или

$$I(\pi) = I(p) - \frac{\mu_0 e H}{2} r^2. \quad (9.50)$$

Во время движения остается постоянным $I(p)$, а не $I(\pi)$.

Последний член уравнения (9.50) соответствует дополнительному вращению с угловой скоростью $\omega_H = -\frac{\mu_0 e H}{2m_0}$. Этот результат можно получить также из непосредственного рассмотрения ларморовского вращения.

Действительно, предположим, что в какой-либо точке P орбиты (рис. 44) угловая скорость в отсутствии магнитного поля равнялась $\dot{\theta}$. Когда электрон окажется в магнитном поле, то его угловая скорость по отношению к неподвижным осям x и y будет $\dot{\theta} + \dot{\alpha} = \dot{\varphi}$, а момент количества движения:

$$mr^2 \dot{\varphi} = mr^2 \dot{\theta} + mr^2 \dot{\alpha}. \quad (9.51)$$

Но

$$\dot{\alpha} = \omega_H = -\frac{\mu_0 e H}{2m}, \quad (9.52)$$

$$mr^2 \dot{\varphi} = I(\pi) \quad (\text{обыкновенное количество движения})$$

и

$$mr^2 \dot{\theta} = I(p).$$

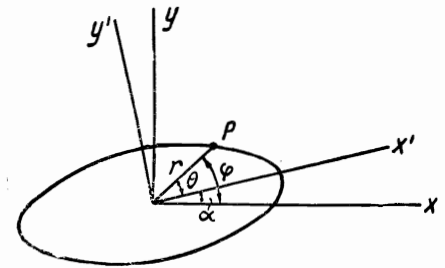


Рис. 44.

Следовательно, в полном согласии с (9.50) оказывается, что

$$I(\pi) = I(p) - \frac{\mu_0 e H}{2} r^2. \quad (9.53)$$

6. Отношение магнитного момента к моменту количества движения. Обратимся теперь к соотношениям между ларморовским вращением и другими величинами, применяемыми в теории квант.

Рассмотрим $\frac{M}{p}$ — отношение магнитного момента к механическому моменту количества движения электрона по орбите.

Магнитный момент M , создаваемый током i , охватывающим поверхность S , определяется соотношением

$$M = \mu_0 i S. \quad (9.54)$$

Если ток обусловлен движением электрона по орбите, происходящим с частотой ν , то $i = \nu e$ и, следовательно,

$$M = \mu_0 \nu e S = \frac{\mu_0}{\tau} e S, \quad (9.55)$$

где S — поверхность, охватываемая орбитой.

Механический момент выражается формулой

$$p = m r^2 \dot{\theta}; \quad (9.56)$$

если теперь проинтегрировать по периоду обращения электрона, то

$$p \tau = \int_{\tau} p dt = m \int_{\tau} r^2 \dot{\theta} dt = m \int_{\tau} r^2 d\theta = m 2S \quad (9.57)$$

или

$$p = \frac{2mS}{\tau} \quad (9.58)$$

и

$$\frac{M}{p} = \frac{\frac{\mu_0}{\tau} e S}{\frac{2mS}{\tau}} = \frac{\mu_0 e}{2m} = \kappa. \quad (9.59)$$

Итак, мы видим, что $\frac{M}{p}$ равно коэффициенту при H в выражении для частоты ларморовского вращения. Далее будет показано, что этот результат остается в силе для произвольной системы движущихся электрических зарядов; коэффициент κ может иметь другое значение для других типов движения; так например, дальше придется принять, что для вращающегося электрона κ имеет удвоенное значение; но отношение магнитного момента к механическому должно равняться коэффициенту при H в выражении для угловой скорости вращения вокруг направления магнитного поля.

Это следует из сравнения вычислений энергии системы в магнитном поле, произведенного двумя различными способами. Во-первых, можно написать

$$M = \kappa p_{\theta} \quad \text{и} \quad W = W_0 - MH, \quad (9.60)$$

где p_{θ} — составляющая момента количества движения в направлении поля H , M — магнитный момент.

Влияние магнитного поля сводится к наложению на нормальное движение вращения с угловой скоростью

$$\omega_H = -\kappa H, \quad (9.61)$$

где коэффициент κ такой же, как и в (9.60).

Можно вычислить значение энергии, пользуясь весьма общим методом. Заметим, что средняя потенциальная энергия системы движущихся зарядов остается неизменной, так как вращение, определяемое формулой (9.61), не изменяет расстояний между электрическими зарядами. Единственное изменение произойдет в кинетической энергии; следовательно,

$$W = W_{\text{пот}} + W_{\text{кин}} + \frac{\partial W_{\text{кин}}}{\partial \dot{\theta}} \dot{\theta} = W_0 + \frac{\partial W_{\text{кин}}}{\partial \dot{\theta}} \dot{\theta}, \quad (9.62)$$

где θ — азимут, отсчитываемый вокруг оси H .

Но по определению

$$\frac{\partial W_{\text{кин}}}{\partial \dot{\theta}} = p_{\theta} \quad (9.63)$$

$$\dot{\theta} = \omega_H = -\kappa H. \quad (9.64)$$

Следовательно, уравнение (9.62) можно написать так:

$$W = W_0 - \kappa p_{\theta} H, \quad (9.65)$$

что соответствует уравнению (9.60).

Коэффициент κ имеет значение

$$\kappa = \begin{cases} \frac{e}{2m_0}, & \text{если } H \text{ выражено в эл.-ст. ед. CGS,} \\ \frac{e}{2m_0 c}, & \text{„ } H \text{ „ „ гауссах.} \end{cases} \quad (9.66)$$

Если ν выражено в спектроскопических единицах ($\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$) и H в гауссах, то

$$\kappa = \frac{e}{2m_0 c^2}. \quad (9.67)$$

ГЛАВА X

ТЕОРИЯ КВАНТ

1. Общие замечания. Общие результаты, изложенные в предыдущих главах, почти точно представляют состояние физики около двадцати лет тому назад¹⁾. В ту эпоху казалось, что создана исчерпывающая окончательная теория физических явлений; теория относительности Эйнштейна явилась последним этапом в развитии законченной теории, основывающейся на идее непрерывности.

Результатом этого было установление ряда законов и дифференциальных уравнений, обладающих безупречной в логическом отношении структурой; решение этих уравнений правильно отображало все известные в то время опытные данные механики и электродинамики.

Но вот появился электрон и физики попытались применить те же уравнения к электрону. Они попытались с помощью этих уравнений объяснить его загадочную устойчивость.

За последние двадцать лет произошли огромные изменения в наших представлениях. Мы теперь знаем, что упомянутая выше классическая система уравнений оправдывается для систем, содержащих большое число атомов и электронов, и дает правильное макроскопическое истолкование явлений, но не применима к внутренним частям атомов. Точно также она не может объяснить устойчивость электрона. Было установлено, что в атоме имеют место другие законы, не удовлетворяющие принципу непрерывности и, следовательно, дифференциальные уравнения должны быть заменены уравнениями в конечных разностях, где весьма важную роль играет постоянная Планка h .

Следует ли отсюда, что классические законы утрачивают всякое значение? Напротив, им предстоит еще сыграть огромную роль. Бор первый установил, что классические законы являются предельным случаем тех законов, которым подчиняется атом, т. е. квантовых законов. Это общее замечание Бора находит свое выражение в его *принципе соответствия*, имевшем фундаментальное значение в развитии квантовой механики. Принцип соответствия почти полностью изложен в первой работе Бора о строении водородного атома; он получил затем дальнейшее развитие, и до сих пор имеет огромное значение для новой механики; он является важной составной частью ее основных принципов.

2. Принцип соответствия Бора. Он может быть выражен различными способами. Сущность его сводится к тому, что при определенных

ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА
(Жирным шрифтом напечатаны порядковые номера элементов)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H 1,008							2 He 4,00
2	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 11,0	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	10 Ne 20,2
3	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,0	15 P 31,04	16 S 32,06	17 Cl 35,46	18 Ar 39,94
4	19 K 39,10 29 Cu 63,57	20 Ca 40,07 30 Zn 65,37	21 Sc 45,1 31 Ga 69,9	22 Ti 48,1 32 Ge 72,5	23 V 51,0 33 As 74,94	24 Cr 52,0 34 Se 79,2	25 Mn 54,93 35 Br 79,92	26 Fe 55,84 36 Kr 83,92 28 Ni 58,68
5	37 Rb 85,45 47 Ag 107,88	38 Sr 87,63 48 Cd 112,4	39 Y 88,7 49 In 114,8	40 Zr 91,2 50 Sn 118,8	41 Nb 93,5 51 Sb 121,8	42 Mo 96,0 52 Te 127,5	43 Ma 53 I 126,92	44 Ru 101,7 45 Rh 102,9 46 Pd 106,7 54 X 130,2
6	55 Cs 132,81 79 Au 197,2	56 Ba 137,37 80 Hg 200,6	Редкие земли 81 Tl 204,4	72 Hf 178,6 82 Pb 207,2	73 Ta 181,5 83 Bi 209,02	74 W 184,4 84 Po (210)	75 Re 186,3 85 ?	76 Os 190,9 77 Ir 193,1 78 Pt 195,2 86 Em (222,0)
7	87 ?	88 Ra 226,0	89 Ac (226)	90 Th 232,15	91 Pa (230)	92 U 238,2		
	57 La 139,0 65 Tb 159,2	58 Ce 140,25 66 Dy 162,5	59 Pr 140,9 67 Ho 163,5	60 Nd 144,3 68 Er 167,7	61 ? 69 Tu 169,4	62 Sm 150,4 70 Yb 173,5	63 Eu 152,0 71 Gd 157,3	64 Gd 157,3

¹⁾ Написано в 1929 г. Прим. пер.

условиях квантовые законы не могут значительно отличаться от законов классических:

1. Если h стремится к нулю, то квантовые законы должны переходить в законы классические. Это условие представляется искусственным, потому что оно не может быть реализовано опытным путем.

2. Если электрон находится далеко от атома, то квантовые законы для него (движения, характеризующиеся большими квантовыми числами) сводятся к законам классическим.

3. Квантовые законы для атомов, находящихся на больших расстояниях друг от друга, также могут быть сведены к законам классическим.

4. Полученные результаты можно рассматривать как статистические. Если рассматривать большое число электронов или атомов, то их статистическое поведение будет следовать классическим законам или, по крайней мере, не будет слишком отличаться от классических результатов.

Так, например, в теории квант линии водородного спектра являются следствием ряла „квантовых скачков“, благодаря которым электрон попадает наконец на свою устойчивую орбиту. Если наблюдать большое число атомов водорода, то статистическим результатом будет постепенное уменьшение орбиты электрона. Такая точка зрения подтверждает классическую теорию, в которой размеры орбиты постепенно уменьшаются вследствие потери энергии путем излучения.

Вышеприведенные замечания имеют гораздо большее значение, чем частные формы теорий, к которым они применяются, и Зоммерфельд по праву назвал „принцип соответствия“ Бора „волшебной палочкой“.

В ряде примеров мы еще встретимся с применением принципа соответствия.

3. Модель атома. Если мы последовательно перенумеруем элементы в таблице Менделеева, то каждый атом получит „атомный номер“. Мы считаем каждый атом состоящим из положительно заряженного ядра, вокруг которого по более или менее сложным орбитам обращаются электроны. Если Z обозначает атомный номер, то данный атом обладает ядром с зарядом Ze , где e —элементарный заряд, и, кроме того, вне ядра на различных орбитах имеется Z электронов. Наши знания об этих орбитах получены из оптики и рентгеновских спектров, при чем последние дают наиболее ценные сведения об общем строении атома.

Таким образом создалась теория, в которой различные электроны сгруппированы в различных слоях, обозначаемых буквами $K, L, M, \dots$. Не следует представлять себе эти слои как какие-то действительные оболочки, окружающие атом, но они помогут нам в объяснении и классификации свойств разных атомов.

Таблица на стр. 113 показывает строение этих слоев.

Как видно из таблицы, полное число электронов в каждом законченном слое выражается простой зависимостью: оно равно $2n^2$, где n —главное квантовое число. Этот простой закон находит, как мы увидим дальше, свое истолкование при помощи так называемого „принципа Паули“.

Обращаясь к приведенной таблице, мы видим, что слой K заполнен у гелия и содержит два электрона. Слой L закончен у Не и насчитывает 8 электронов. Представление о законченном слое,

Атомы			Число электронов в различных слоях						
			K	L	M	N	O	P	Q
3	1	H	1						
	2	He	2						
11	10	Li → Ne	2	1 → 8					
19	18	Na → Ar	2	8	1 → 8				
37	36	K → Kr	2	8	1 → 18	1 → 8			
55	54	Rb → X	2	8	18	8 → 18	1 → 8		
87	86	Cs → Em	2	8	18	18 → 32	8 → 18	1 → 8	
	92	→ U	2	8	18	32	18	8	1 → 6
n (главное квантовое число) =			1	2	3	4	5	6	7

содержащем 8 электронов, возникает в связи с тем фактом, что Ne, Ar, Kr, X химически инертны и не имеют магнитного момента, в то время как следующие за ними атомы Na, K и т. д. своим поведением напоми-

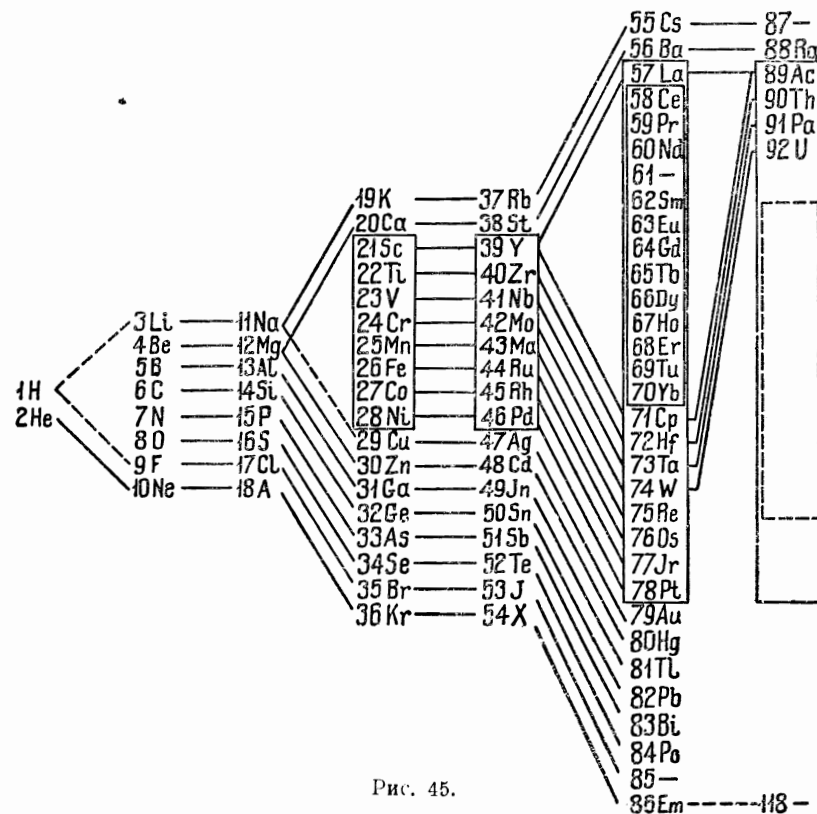


Рис. 45.

нают водород, а это обусловлено тем, что последний электрон кладет основание новой группе, так как предшествующая группа построена у атома предыдущего столбца. Слой M имеет 8 электронов у A , но он не вполне закончен, хотя эти 8 электронов и образуют устойчивую группу. Существуют другие орбиты слоя M , которые заполняются у дальнейших элементов. Мы знаем, что в первом большом периоде от K до Kr слой N составляется из 8 электронов и что слой M получает еще 10 электронов, которые вместе с остальными составляют 18 M -электронов. Во втором большом периоде от Rb до X , слой O получает свои первые 8 электронов, а общее число N -электронов достигает 18. В следующей группе находятся все редкие земли, а также ряд других элементов. Химические свойства редких земель весьма сходны между собой; зависят же эти свойства от внешних электронных уровней, как это следует уже из сходства Li с Na и др. Отсюда мы заключаем, что разница в строении атомов редких земель обусловлена исключительно разницей N -уровней. Конец этой группы содержит 8 электронов в слое P , 18 электронов в слое O и 32 — в слое N . С последней группы, простирающейся от неизвестного элемента $Z = 87$, начинается новый слой Q . Достоверно известно, что атомный номер Z определяет все электрические, магнитные, оптические и химические свойства атома, в то время как масса атома играет лишь незначительную роль. Атомы с различными атомными весами, обладающие одинаковыми химическими свойствами, называются „изотопами“.

4. Правила квантования Бора. Бор первый установил общие законы, которым подчиняются внутриатомные явления. Эти законы были впоследствии уточнены Зоммерфельдом и Шварцшильдом. Они не всегда оказываются в совершенном согласии с фактами; последнее обстоятельство заставило подвергнуть глубокому пересмотру законы механики и привело к созданию новой квантовой, или, как ее еще называют, волновой механики.

Бор вывел свой первый постулат из закона Эйнштейна для фотоэффекта и обратного ему закона возбуждения рентгеновых лучей.

Закон Эйнштейна для фотоэффекта можно формулировать так: когда излучение частоты ν вырывает из атомов электроны, то кинетическая энергия последних является линейной функцией частоты поглощенного излучения. Это может быть выражено уравнением

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - W_0 \quad (10.1)$$

или

$$h\nu = W_{эл.} + (W_{попиз. атома} - W_{норм. атома}), \quad (10.2)$$

что находится в полном противоречии с классической волновой теорией света.

Закон возбуждения рентгеновых лучей гласит, что если электроны, обладающие определенной кинетической энергией, ударяются о преграду, то при этом происходит испускание рентгеновых лучей, частота которых ν прямо пропорциональна кинетической энергии падающих электронов. Это можно выразить уравнением

$$h\nu_{рентг. луч.} = W_{эл.} \quad (10.3)$$

Первый постулат Бора

Первый постулат Бора утверждает, что частота поглощенного или испущенного излучения всегда определяется соотношением

$$h\nu_{i,k} = W_i - W_k, \quad (10.4)$$

где W_i и W_k представляют энергии двух различных состояний атома, а $\nu_{i,k}$ — частота излучения, испущенного или поглощенного при переходе атома из одного состояния в другое.

Этот закон является чрезвычайно общим и полностью сохраняется и в новой квантовой механике. Справедливость его не вызывает никаких сомнений.

Второй постулат Бора

Далее Бор пытался найти правила для определения дискретных уровней энергии W_i . Полученные им результаты носили приближенный характер, но Зоммерфельд, Шварцшильд, Эпштейн и др. нашли весьма простое соотношение для нахождения уровней энергии $W_1, W_2, \dots, W_n$ атома; этот второй постулат теории Бора претерпел значительные изменения в новой механике.

Выше было показано, что некоторые интегралы I_k при медленном преобразовании механической системы оказываются адиабатическими инвариантами. Эренфест первый заметил, что для квантовых условий нужно брать именно адиабатические инварианты.

Второй постулат Бора позволяет написать

$$I_k = \oint p_k dq_k = n_k h; \quad (10.5)$$

где интеграл должен быть взят по полному основному периоду координаты q_k ; n_k — целые числа, h — постоянная Планка.

$$h = 6,55 \times 10^{-27} \text{ эрг. сек.} \quad (10.6)$$

Мы видели, что энергию можно представить как функцию от I_k ; следовательно, W на основании (10.5) становится функцией целых чисел n_k .

Допущение (10.5) означает, что атом находится в устойчивом состоянии и не будет из него выведен легкими возмущениями системы.

Эти легкие возмущения могут изменить движение электронов, но если они адиабатические, то интегралы I_k останутся постоянными и квантовые условия при этом не изменятся.

5. Экспериментальные доказательства первого постулата Бора. Частота всех спектральных линий выражается на основании (10.4) формулой

$$\nu_{ik} = \frac{W_i}{h} - \frac{W_k}{h}. \quad (10.7)$$

Следовательно, если две линии обусловлены переходами с уровней W_i и W_k на один и тот же уровень W_b , то их частоты определяются формулами (10.7), т. е.

$$\nu_{ib} = \frac{W_i}{h} - \frac{W_b}{h}. \quad (10.8)$$

и кроме того появится комбинационная линия частоты

$$\nu_{kl} = \frac{W_k}{h} - \frac{W_l}{h}; \quad (10.9)$$

очевидно, частоты этих линий связаны между собой соотношением

$$\nu_{kl} = \nu_{li} - \nu_{ik}. \quad (10.10)$$

Подобные „комбинационные линии“ были найдены на опыте, и это явилось подтверждением приведенных здесь соотношений. Этот „комбинационный принцип“ был открыт Ритцем задолго до того, как Бор высказал свое „правило частот“.

Конечно, можно сказать, что величины W_i и W_k являются спектральными термами и не должны обязательно быть уровнями энергии, однако все данные опытов с ионизацией и резонансными потенциалами ясно указывают на то, что здесь мы имеем дело с энергетическими уровнями атомов.

Еще одно свидетельство в пользу уравнения (10.4) заключается в том, что спектры с большим количеством — даже сотнями — линий могут быть сведены к небольшому числу уровней энергии. Это обстоятельство представляет одно из лучших опытных подтверждений этого закона.

6. Водородный атом; элементарная теория. Излагаемая ниже теория применима к водородному атому и ко всякому атому с зарядом ядра Ze , но с одним электроном на внешней орбите.

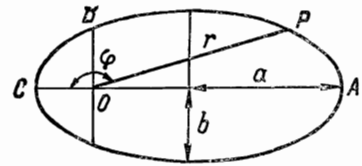


Рис. 46.

Классическая элементарная теория водородного атома предполагает, что электрон обращается по кеплеровскому эллипсу, в одном из фокусов которого находится ядро (рис. 46). Уравнение траектории в полярных координатах выражается формулой

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{a(1 - \varepsilon^2)}, \quad (10.11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} r & \text{ — радиус-вектор,} \\ a & \text{ — большая полуось,} \\ b & = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} \text{ — малая полуось,} \\ \varepsilon & \text{ — эксцентриситет.} \end{aligned} \right\} \quad (10.12)$$

$$\text{при } \cos \varphi = -1 \quad r = r_{\max} = OA = a(1 + \varepsilon) \quad (10.13)$$

$$\text{при } \cos \varphi = +1 \quad r = r_{\min} = OC = a(1 - \varepsilon). \quad (10.14)$$

Потенциальная энергия электрона определяется соотношением

$$W_{\text{пот}} = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2}, \quad (10.15)$$

а кинетическая энергия

$$W_{\text{кин.}} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2). \quad (10.16)$$

Так как на электрон действует только центральная сила, то момент количества движения p_φ остается постоянным:

$$p_\varphi = \frac{\partial W_{\text{кин.}}}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2 \dot{\varphi} = \text{const} = p. \quad (10.17)$$

Для определения a и ε удобно выразить (10.16) через a , ε и $\cos \varphi$ как (10.15). Так как

$$\dot{r} = \frac{\partial r}{\partial \varphi} \dot{\varphi}, \quad (10.18)$$

то слагаемое $\frac{m}{2} \dot{r}^2$ в (10.16) можно представить в виде

$$\frac{m}{2} \dot{r}^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial \varphi} \right)^2 \left(\frac{p}{mr^2} \right)^2 \quad (10.19)$$

$$= \frac{p^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial \varphi} \right)^2 \quad (10.20)$$

и (10.16) принимает вид

$$W_{\text{кин.}} = \frac{p^2}{2mr^2} \left[\left(\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial \varphi} \right)^2 + 1 \right]. \quad (10.21)$$

Последнее выражение упрощается, если выразить его через ε и φ . Действительно, в силу (10.11)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial \varphi} = -r \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \varphi} = \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \quad (10.22)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} W_{\text{кин.}} &= \frac{p^2}{2mr^2} \left[1 + \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} \right] = \frac{p^2 (1 + \varepsilon \cos \varphi)^2}{2ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left[1 + \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} \right] = \\ &= \frac{p^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left[\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right]. \end{aligned} \quad (10.23)$$

Далее, полная энергия электрона есть величина постоянная:

$$W_{\text{кин.}} + W_{\text{пот.}} = W = \text{const.} \quad (10.24)$$

Следовательно, члены, содержащие $\cos \varphi$ в выражении для кинетической и потенциальной энергии, должны сократиться, и тогда в силу (10.15) и (10.23) получится:

$$-\frac{Ze^2 \varepsilon}{a(1 - \varepsilon^2)} + \frac{p^2 \varepsilon}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} = 0, \quad (10.25)$$

откуда

$$p^2 = amZe^2 (1 - \varepsilon^2). \quad (10.26)$$

Подставив (10.26) в (10.24), получим

$$W = -\frac{Ze^2}{2a}. \quad (10.27)$$

Вычисление средних значений кинетической и потенциальной энергии ¹⁾ показывает, что

$$\overline{W}_{\text{кин.}} = -\frac{1}{2} \overline{W}_{\text{пот.}} = \frac{Ze^2}{2a} = -W. \quad (10.28)$$

Период движения получится, если вычислить площадь, ограниченную орбитой. Площадь эллипса равна:

$$S = \pi ab, \quad (10.29)$$

или на основании (10.12):

$$S = \pi a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2}. \quad (10.30)$$

С другой стороны, S выражается формулой:

$$S = \frac{1}{2} \int r^2 d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^\tau r^2 \dot{\varphi} dt \quad (10.31)$$

или в силу (10.17):

$$S = \frac{1}{2} \frac{p}{m} \tau, \quad (10.32)$$

откуда

$$\tau = \frac{2\pi a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{p} \quad (10.33)$$

¹⁾ Вычисление среднего значения $\cos \varphi$, рассматриваемого как функция времени, дает

$$\overline{\cos \varphi} = -\varepsilon, \quad 1 + \varepsilon \overline{\cos \varphi} = 1 - \varepsilon^2.$$

Формулу (10.28) можно более легко получить другим путем. Пусть потенциальная энергия представляет собой однородную функцию n -ой степени от координат (здесь $n = -1$); тогда

$$W_{\text{пот.}} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial W_{\text{пот.}}}{\partial q_k} q_k = -\frac{1}{n} \sum_k \dot{p}_k q_k \quad (1)$$

в силу уравнений движения

$$\frac{\partial W_{\text{пот.}}}{\partial q_k} = -\dot{p}_k.$$

С другой стороны,

$$\frac{d}{dt} \sum_k p_k q_k = \sum_k p_k \dot{q}_k + \sum_k \dot{p}_k q_k. \quad (2)$$

Беря средние значения для замкнутой орбиты, получим, что левая часть обратится в 0 и, следовательно,

$$-\sum_k \overline{\dot{p}_k q_k} = \sum_k \overline{p_k \dot{q}_k} = 2\overline{W}_{\text{кин.}}. \quad (3)$$

Из сравнения (1) и (3) следует, что

$$\frac{n}{2} \overline{W}_{\text{пот.}} = \overline{W}_{\text{кин.}},$$

откуда при $n = -1$ получается (10.28).

и

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2 \pi^2 a^4 (1 - \varepsilon^2)}{p^2}, \quad (10.34)$$

или на основании (10.26)

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2 m}{Ze^2} a^3, \quad (10.35)$$

откуда

$$a^3 = \frac{Z^2}{4\pi^2 m} \tau^2. \quad (10.36)$$

Применим теперь второе условие Бора к определению размеров орбиты.

Применяя уравнение (10.5) к нашему случаю, имеем:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p = kh, \quad (10.37)$$

где k — целое число, называемое азимутальным квантовым числом.

$$I_2 = \int p_r dr = n'h, \quad (10.38)$$

где n' — целое число, так называемое радиальное квантовое число.

$$I_1 + I_2 = \int (p_r \dot{r} + p_\varphi \dot{\varphi}) dt = 2 \int W_{\text{кин.}} dt = 2\overline{W}_{\text{кин.}} \tau = nh, \quad (10.39)$$

где $n = n' + k$ называется главным квантовым числом.

Из (10.39) и (10.28) следует, что

$$I_1 + I_2 = -2W\tau = nh, \quad (10.40)$$

или

$$-2W = \frac{nh}{\tau}. \quad (10.41)$$

Мы видим, что всем допускаемым орбитам соответствуют не всевозможные значения энергии, так как n имеет только целые значения.

Радиусы этих орбит также легко вычислить с помощью выведенных формул; действительно, на основании (10.41) и (10.27)

$$\frac{\tau}{a} = \frac{nh}{Ze^2} \quad (10.42)$$

или

$$\frac{\tau^2}{a^3} = \frac{n^2 h^2}{Z^2 e^4}; \quad (10.43)$$

отсюда на основании (10.35) получается

$$\frac{4\pi^2 m a}{Ze^2} = \frac{n^2 h^2}{Z^2 e^4}, \quad (10.44)$$

или

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Ze^2 m}, \quad (10.45)$$

следовательно, радиус первой круговой орбиты атома водорода равен

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}; \quad (10.46)$$

отсюда

$$a = \frac{n^2}{Z} a_1. \quad (10.47)$$

Теперь мы имеем

$$W = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2 n^2}. \quad (10.48)$$

Величина $\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$ обозначается буквой R и известна под названием „постоянной Ридберга“:

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}. \quad (10.49)$$

Подставив в (10.48), получаем:

$$W = -\frac{RhZ^2}{n^2}. \quad (10.50)$$

Точно так же из (10.42), (10.45) и (10.49) следует

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2RZ^2}{n^3}. \quad (10.51)$$

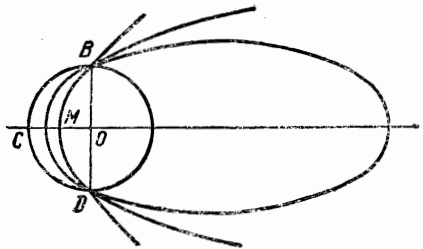


Рис. 47.

Обратимся теперь к вопросу о форме и размерах эллипсов; на основании (10.37) и (10.26)

$$kh = 2\pi p = 2\pi \sqrt{amZe^2(1-\varepsilon^2)} \quad (10.52)$$

и, следовательно, на основании (10.45) и (10.12),

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 h^2}{4\pi^2 amZe^2} = \frac{k^2}{n^2} = \frac{b^2}{a^2}, \quad (10.53)$$

откуда

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n}. \quad (10.54)$$

Итак, отношение малой оси эллипса к большой оси равно отношению азимутального квантового числа к главному квантовому числу.

Все орбиты с одинаковыми главными квантовыми числами имеют одну и ту же большую ось и соответствуют одной и той же полной энергии.

Величина k определяет расстояние OB , называемое параметром эллипса. OB есть значение радиуса-вектора для $\varphi = \frac{\pi}{2}$ и в силу (10.11), (10.47) и (10.53)

$$OB = a(1 - \varepsilon^2) = \frac{a_1}{Z} k^2. \quad (10.55)$$

Следовательно, для всех орбит с одинаковым квантовым числом k OB имеет одну и ту же величину (рис. 47).

Далее, легко видеть, что нижний предел расстояния электрона от ядра, OM , равен $\frac{OB}{2}$, когда $n \gg k$, или

$$OM = r_{\min} = a(1 - \varepsilon) = \frac{a_1 k^2}{2Z}. \quad (10.56)$$

Если увеличивать n , то эллипс в пределе при $n = \infty$ вырождается в параболу; если $n \gg k$, то ε стремится к единице. Отсюда получается

$$1 - \varepsilon^2 = (1 + \varepsilon)(1 - \varepsilon) \approx 2(1 - \varepsilon) \quad (10.57)$$

и в пределе, в силу (10.55) и (10.57),

$$OM = a(1 - \varepsilon) \approx \frac{a}{2}(1 - \varepsilon^2) = \frac{OB}{2}. \quad (10.58)$$

В более сложных атомах, например в атомах щелочных металлов, действующие на электрон возмущающие силы окажут заметное влияние лишь тогда, когда электрон близок к ядру, т. е. на протяжении времени, когда электрон проходит отрезок траектории BCD (рис. 47); возмущение будет тогда зависеть непосредственно от квантового числа k и практически не будет зависеть от n .

7. Пример применения принципа соответствия. Мы видели, что

$$\tau^2 \frac{Ze^2}{4\pi^2 m} = a^3, \quad (10.36)$$

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Ze^2 m}, \quad (10.45)$$

откуда получается выражение для τ как функции от n .

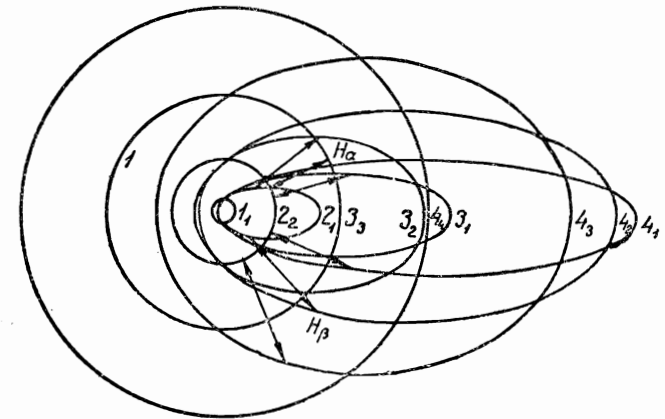


Рис. 48.

Действительно, на основании (10.36) и (10.45)

$$\tau^2 = \frac{n^6 h^6}{(4\pi^2)^2 Z^2 e^4 m^2}, \quad (10.59)$$

откуда

$$\tau = \frac{n^3 h^3}{4\pi^2 Z^2 e^2 m} = \frac{n^3}{2kZ^2}. \quad (10.60)$$

Эта формула представляет собой классическое выражение для частоты света, испускаемого при движении обращения электрона по орбите:

$$\frac{1}{\tau} = \nu_{\text{кл.}} = \frac{2RZ^2}{n^3}. \quad (10.61)$$

С другой стороны, квантовые частоты выражаются формулой:

$$\nu_{\text{кв.}} = RZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (10.62)$$

Согласно принципу соответствия Бора для больших значений квантовых чисел последняя формула должна перейти в классическую. Предположим, что $n \gg 1$ и рассмотрим переход $m \rightarrow n$, вызывающий только небольшое изменение квантовых чисел $\Delta n = n - m$. Квантовую частоту можно выразить формулой

$$\nu_{\text{кв.}} \approx RZ^2 \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{n^2} \right) \Delta n \quad (10.63)$$

или

$$\nu_{\text{кв.}} \approx \frac{2RZ^2}{n^3} \Delta n, \quad (10.64)$$

совпадающей с классическим выражением для n частоты и ее обертонов. Δn равно номеру соответствующей гармоники. Следовательно, при переходе, сопровождаемом изменением квантового числа на Δn , соответствующая этому изменению частота представляет s -тую гармонику классического периода.

В своей первоначальной форме теория квант не давала никаких указаний на интенсивность или поляризацию спектральных линий. Бор предположил, что коль скоро существует подобное соответствие между классическими и квантовыми частотами, то и другие свойства классических гармонических составляющих можно применить к спектральным линиям. Иначе говоря, Бор предположил, что вычисление *интенсивности* классической гармонической составляющей, соответствующей Δn , и даст с достаточно хорошим приближением интенсивности квантовых линий.

Пусть

$$x = r \cos \varphi; \quad y = r \sin \varphi \quad (10.65)$$

координаты электрона. Они могут быть представлены в виде следующего ряда Фурье:

$$x = \sum_s C_s \cos 2\pi (s\nu_{\text{кл.}} t + \alpha_s). \quad (10.66)$$

и аналогичного выражения для y .

Классическая интенсивность гармонической составляющей s пропорциональна C_s^2 ; согласно Бору эти C_s^2 определяют также интенсивность квантовой линии, обусловленной переходом, связанным с изменением квантового числа на s .

Квантовая частота представляет собой среднее значение частоты гармонической составляющей (где $s = \Delta n$) для всех орбит от n до m .

В определенных случаях какая-либо гармоническая составляющая может отсутствовать для всех орбит между n и m ; и тогда соответ-

ствующая квантовая частота также будет отсутствовать. Отсюда берут начало *принципы отбора*.

8. Серия Бальмера и другие примеры. Выражение для частот спектральных линий легко получить, применяя первый боровский постулат

$$h\nu = W_i - W_k \quad (10.4)$$

и уравнение энергии

$$W_i = -\frac{R h Z^2}{n_i^2}, \quad (10.50)$$

откуда

$$\nu_{\text{кв.}} = -RZ^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (10.67)$$

и для случая водорода, когда $Z = 1$:

$$\nu = -R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right). \quad (10.68)$$

Такое соотношение между частотами спектральных линий было известно еще задолго до появления теории квант; все известные линии водорода определяются уравнением:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (10.69)$$

Первой была открыта серия Бальмера; для этой серии $n = 2$, $m = 3, 4, 5, \dots$. Серия Лаймана (Lyman), лежащая в ультрафиолетовой части спектра, получится при $n = 1$, $m = 2, 3, 4, \dots$. Серия Пашена (Paschen) (инфракрасная) определяется значениями $n = 3$, $m = 4, 5, 6, \dots$. Теория квант дает истолкование эмпирической постоянной Ридберга, и эмпирическое значение последней великолепно согласуется с величиной, которая получается по теории квант.

Спектроскопическая частота ν , вообще говоря, не есть частота механическая; спектроскопическая частота определяется как единица, деленная на длину волны, т. е.

$$\nu_{\text{спект.}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_{\text{квант.}}}{c}. \quad (10.70)$$

Отсюда

$$R_{\text{спект.}} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \frac{1}{c} = R_{\text{квант.}} \frac{1}{c}. \quad (10.71)$$

Для водорода, ионизованного гелия, дважды ионизованного лития получаются однопериодные уравнения (10.69), потому что все эти элементы обладают спектрами одинакового типа.

Однако $R_{\text{He}} = 4R_{\text{H}}$ и $R_{\text{Li}} = 9R_{\text{H}}$ и т. д. Теория квант сразу же объясняет это, так как согласно (10.67) коэффициент при $\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$ равен RZ^2 ; для водорода $Z = 1$, для гелия $Z = 2$, для лития $Z = 3$ и т. д.

Однако весьма точное сравнение спектров H , He^+ , Li^{++} и т. д. показывает и некоторое другое различие, объяснение которого приводится в следующем параграфе.

9. Движение ядра. В наши рассуждения необходимо внести поправку, так как мы считали ядро неподвижным. В действительности же это не так, потому что система, состоящая из ядра и электрона, движется таким образом, что неподвижным остается ее центр тяжести O . Пусть M — масса ядра, m — масса электрона, R — расстояние ядра от центра тяжести, r — расстояние электрона от центра тяжести (рис. 49). Движение происходит так, что O неподвижно, т. е.

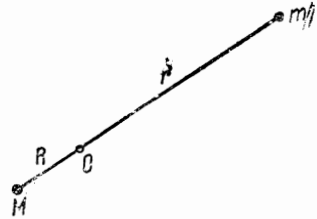


Рис. 49.

$$MR = mr, \quad (10.72)$$

откуда

$$R = \frac{m}{M} r. \quad (10.73)$$

В этом случае потенциальная энергия системы равна:

$$W_{\text{пот.}} = -\frac{Ze^2}{r+R} = -\frac{Ze^2}{r\left(1+\frac{m}{M}\right)}. \quad (10.74)$$

Сравнение (10.74) и (10.15) показывает, что этот случай полностью сводится к предыдущему, если предположить, что электрон находится в поле ядра с эффективным зарядом

$$Z' = \frac{Z}{1+\frac{m}{M}}. \quad (10.75)$$

Аналогично этому из рассмотрения движения ядра получается для кинетической энергии выражение:

$$W_{\text{кин.}} = \frac{1}{2} (m\dot{r}^2 + M\dot{R}^2 + m r^2 \dot{\varphi}^2 + M R^2 \dot{\varphi}^2) \quad (10.76)$$

$$= \frac{1}{2} \left[m \left(1 + \frac{m}{M}\right) \dot{r}^2 + m \left(1 + \frac{m}{M}\right) r^2 \dot{\varphi}^2 \right] \quad (10.77)$$

$$= \frac{1}{2} m \left(1 + \frac{m}{M}\right) (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2), \quad (10.78)$$

которое после сравнения с (10.16) приводит к заключению, что в настоящем случае задачу можно трактовать как и раньше, если ввести эффективную массу электрона

$$m' = m \left(1 + \frac{m}{M}\right). \quad (10.79)$$

С этими поправками для постоянной Ридберга получается новое значение (в спектроскопических единицах):

$$R' = \frac{2\pi^2 m' e^4 Z'^2}{h^3 c} = R_{\infty} \frac{1 + \frac{m}{M}}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)^2} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M}}, \quad (10.80)$$

где R_{∞} — постоянная Ридберга для предельного случая атома с ядром бесконечной массы, соответствующего первому варианту наших вычислений.

Эта новая постоянная Ридберга находится в превосходном согласии с опытными данными.

10. Водородный атом с релятивистской поправкой. Выше было дано уравнение траектории электрона в центральном поле с учетом требований теории относительности:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi}{a(1 - \varepsilon^2)}, \quad (10.81)$$

где на основании (8.98), (8.104) и (8.79)

$$\gamma^2 = 1 - \frac{4\pi^2 e^4 Z^2}{I_1^2 c^2}; \quad (10.82)$$

$\frac{I_1}{2\pi} = p_{\varphi}$ — релятивистское значение импульса. Для угловых и радиальных составляющих импульса имеем:

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_{\varphi} = m r^2 \dot{\varphi}, \quad (10.83)$$

где

$$m = m_0 (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (10.84)$$

и

$$\beta^2 c^2 = v^2, \quad (10.85)$$

где m_0 — покоящаяся масса электрона, v — его скорость.

Мы вычислили интегралы действия и применили к ним правила квантования:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = kh = 2\pi p_{\varphi}, \quad I_2 = \int_r p_r dr = n'h, \quad (10.86)$$

где τ_r соответствует изменению угла $\gamma\varphi$ от 0 до 2π . Мы также вычислили энергию как функцию от I_1 и I_2 .

В теории относительности энергия выражается соотношением

$$W = \bar{W} + m_0 c^2, \quad (10.87)$$

где $\bar{W}$ — обыкновенная энергия: $\bar{W} = 0$ для электрона, покоящегося на бесконечности.

Согласно (8.124) и (8.79) имеем¹⁾

$$\frac{W}{m_0 c^2} = 1 + \frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{4\pi^2 Z^2 e^4}{(c I_2 + \sqrt{I_1^2 c^2 - 4\pi^2 Z^2 e^4})^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (10.88)$$

и, полагая

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}, \quad (10.89)$$

получаем

$$\frac{W}{m_0 c^2} = 1 + \frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (10.90)$$

Комбинируя (10.82), (10.86) и (10.89), получаем

$$\gamma^2 = 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{k^2}. \quad (10.91)$$

Уравнение (10.90) дает релятивистские уровни энергии. Полученная формула неудобна для вычислений. Ее можно упростить, если обратить внимание на то, что α — малая величина.

Положим в (10.90)

$$S = n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}. \quad (10.92)$$

Тогда (10.90) перейдет в

$$\frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{S^2} \right]^{-\frac{1}{2}}; \quad (10.93)$$

разлагая (10.93) по степеням S , получим

$$\frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha Z}{S} \right)^2 + \frac{3}{8} \left(\frac{\alpha Z}{S} \right)^4 + \dots \quad (10.94)$$

Формулу (10.92) можно представить в виде

$$S = n' + k \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha Z}{k} \right)^2}, \quad (10.95)$$

Разлагая $\sqrt{1 - \left(\frac{\alpha Z}{k} \right)^2}$ по степеням $\frac{\alpha Z}{k}$, получим

$$S = n' + k - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^2}{k} + \dots = n - \frac{\alpha^2 Z^2}{2k} + \dots, \quad (10.96)$$

где n — целое квантовое число, равное $n' + k$.

В (10.94) значение $\frac{1}{S^2}$ определяется на основании (10.96) соотношением

$$\frac{1}{S^2} = \left(n - \frac{\alpha^2 Z^2}{2k} \right)^{-2} = n^{-2} \left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2kn} \right)^{-2} = \frac{1}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{nk} + \dots \right) \quad (10.97)$$

$$\frac{1}{S^4} = \frac{1}{n^4} + \dots \quad (10.98)$$

Пренебрегая степенями α выше четвертой, формулу (10.94) можно записать так:

$$\frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{k} \right) + \dots \quad (10.99)$$

и в силу (10.88)

$$\frac{\bar{W}}{m_0 c^2} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{k} \right) + \dots \quad (10.100)$$

и

$$\bar{W} = -\frac{\alpha^2 Z^2 m_0 c^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4 m_0 c^2}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{k} \right) + \dots \quad (10.101)$$

Первый член в правой части (10.101) дает энергетические уровни без релятивистской поправки [см. (10.48)], а второй член представляет собой релятивистскую поправку 1-го порядка.

Уравнение (10.101) можно еще представить в следующем виде:

$$\frac{\bar{W}}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} - \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right), \quad (10.102)$$

где

$$R = \frac{a^2 m_0 c^2}{2h}. \quad (10.103)$$

11. Релятивистские дублеты. Не применяя теории относительности, мы видели, что каждому значению n можно сопоставить совокупность значений k от 1 до n . Значение $k=0$ исключалось потому, что оно означало бы столкновение электрона с ядром. Энергия всех этих орбит для различных значений k , соответствующих заданному значению n , была одинакова.

В релятивистской теории уравнение (10.102) показывает, что энергии орбит, имеющих различные значения k при одном и том же n , уже более не одинаковы; мы получаем поэтому n различных уровней энергии, соответствующих заданному значению n , и разность частот этих уровней выражается в первом приближении соотношением

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 k}. \quad (10.104)$$

Так, например, если $n=1$, k может быть равно только 1. Следовательно, орбита в этом случае круговая и мы имеем только один уровень.

Если $n=2$, k может принимать следующие значения:

$k=2$ — круговая орбита
 $k=1$ — эллиптическая орбита с вращением перигелия } дублет.

При $n=3$, k принимает следующие значения:

$k=3$ — круговая орбита
 $k=2$ — эллиптическая орбита
 $k=1$ — эллиптическая орбита большего эксцентриситета } триплет.

Таким образом, ультрафиолетовая серия, представляемая формулой

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

дает дублет для $m=2$. Переходы с более высоких уровней дают только простые линии, потому что из-за чрезмерной близости этих уровней друг к другу их не удастся оптически разделить.

Серия Бальмера, которая задается формулой $\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$, где $m=3, 4, 5, \dots$ (электроны переходят с внешних орбит на уровень, характеризуемый значением $n=2$), дает дублеты, обусловленные разностью энергий уровней, для которых $n=2$. Сложное строение, обусловленное уровнями m , не наблюдается, так как последние чрезвычайно близки друг к другу. В водороде удастся наблюдать только эти дублеты, и расстояние между их составляющими, вычисленное по формуле (10.104),

оказывается в полном согласии с результатами измерений. Поэтому дублеты водорода называются иногда „релятивистскими“.

При переходе к спектрам элементов с большим атомным номером Z релятивистские поправки быстро возрастают и расщепление термов увеличивается. Так, например, расщепление дублета в случае ионизованного гелия будет в $Z^4 = 16$ раз больше, чем для водородного дублета, а в случае двукратно ионизованного лития оно будет еще больше.

Мы видели, что слои K, L, M, N, O соответствуют значениям 1, 2, 3, 4, 5 главного квантового числа. Отсюда следует, что мы имеем здесь большое число различных уровней энергии, и, следовательно, большое расстояние между простыми линиями, если принять во внимание релятивистскую поправку. Это имеет особенно большое значение при изучении рентгеновских спектров тяжелых элементов, но мы увидим, что нашу элементарную теорию нужно дополнить большим количеством поправок.

В случае рентгеновых лучей мы будем рассматривать переходы электронов между слоями K, L, M и т. д. Для рентгеновских линий была найдена формула, аналогичная (10.102), в которой только должно быть исправлено Z . Приближенно каждую орбиту можно считать кеплеровским эллипсом, находящимся в поле центрального заряда $(Z-s)e$, где s введено для того, чтобы учесть взаимодействие электронов; s называется *экранирующей постоянной*. Величина центрального заряда равна

$$Z'e = Ze - se. \quad (10.105)$$

Для разных уровней Z' будет иметь значение:
для орбиты K :

$$\left. \begin{array}{l} \text{для орбиты } L: \\ \text{для орбиты } L: \end{array} \right\} \begin{array}{l} Z_K' = Z - s_K \\ Z_L' = Z - s_L \end{array} \quad (10.106)$$

и т. д.

Эти эмпирические поправки вводятся для получения согласия с опытом; оказывается, что

$$\left. \begin{array}{l} s_K < 1 \\ s_L = 3,5 \\ s_M = 13 \end{array} \right\} \quad (10.107)$$

и т. д.

Большое число рентгеновских дублетов может быть весьма удовлетворительно представлено формулой (10.102), если ввести вместо Z эффективный атомный номер Z' . Их можно назвать тогда „рентгеновскими дублетами“, и расстояния между их составляющими будет пропорционально Z'^4 . Существуют, однако, другие рентгеновские дублеты, которые не могут быть объяснены указанным образом; можно показать, что они нерелятивистского происхождения. О них мы еще будем говорить.

12. Адиабатические инварианты и квантовые числа. Мы можем применять правила квантования только к адиабатическим инвариантам, так как необходимо, чтобы легкое возмущение не могло полностью уничтожить устойчивость, которой требуют правила квантования.

Предположим, что мы имеем невырожденную систему с n степенями свободы, характеризуемую координатами $q_1, q_2, \dots, q_n$ и моментами $p_1, p_2, \dots, p_n$. Если переменные разделяются, то уравнения можно проин-

тегрировать и каждая координата совершает периодическое движение с периодом τ_k . Кроме того предположим, что не имеют места соотношения вида

$$\sum a_k \nu_k = 0,$$

где $\nu_k = \frac{1}{\tau_k}$ и a_k — целые числа, положительные или отрицательные. Мы доказали для этого случая, что все интегралы

$$I_k = \int_{\tau_k} p_k dq_k$$

являются адиабатическими инвариантами и, следовательно, естественно написать

$$I_k = n_k h, \quad (10.108)$$

где n_k — целое число.

Как применять правила квантования при наличии вырождения? Возьмем для простоты $\tau_1 = \tau_2$. Тогда

$$I_1 = \int_{\tau_1} p_1 dq_1; \quad I_2 = \int_{\tau_2} p_2 dq_2$$

не являются в отдельности адиабатическими инвариантами. В этом случае можно только сказать, что

$$I_1 + I_2$$

представляет собой адиабатический инвариант.

В общем случае n разных периодов число адиабатических инвариантов равно n .

В качестве примера рассмотрим водородный атом. Здесь мы имеем только один период τ , потому что орбиты представляют собой замкнутые эллипсы и кроме того периоды переменных r и φ совпадают. Отсюда следует, что мы имеем *только один* адиабатический инвариант:

$$\int_{\tau} p_r dr + \int_{\tau} p_{\varphi} d\varphi = nh. \quad (10.109)$$

В этом случае нелогично вводить, как это часто делалось, второе условие:

$$\int p_{\varphi} d\varphi = kh. \quad (10.37)$$

Если учитывать для водорода требования теории относительности, или вводить закон силы, отличный от $\frac{1}{r^2}$, то периоды τ_1 для r и τ_2 для φ будут различны и тогда мы получим два адиабатических инварианта

$$\left. \begin{array}{l} I_1 = \int_{\tau_1} p_r dr = n'h; \\ I_2 = \int_{\tau_2} p_{\varphi} d\varphi = kh, \end{array} \right\} \quad (10.110)$$

для чего потребуется введение двух квантовых чисел.

Таким образом, в классической механике водородная орбита характеризуется только одним квантовым условием, а следовательно одним квантовым числом n . Это квантовое число определяет:

1. Энергию атома $= -\frac{Rh}{n^2}$.

2. Размеры большой полуоси a эллипса.

Ориентация плоскости орбиты или эксцентриситет эллипса не могут быть определены.

Момент количества движения атома p_φ не является адиабатическим инвариантом. Он может быть изменен действием другого электрона. Возьмем, например, электрон малой скорости, приближающийся к атому; в результате произойдет упругое столкновение электрона с атомом, и последний останется в том же квантовом состоянии. Можно только утверждать, что полная величина момента количества движения системы, состоящей из атома и электрона, останется неизменной, но нельзя утверждать неизменность момента атома. Форма и ориентация орбит атомов после такого процесса может полностью измениться, и было бы неправильно утверждать, что останется в силе соотношение

$$\int p_\varphi d\varphi = kh.$$

Следовательно, введение квантового числа k в этом случае является ошибочным.

Мы увидим, что, поместив атом в слабое магнитное поле, мы должны будем ввести два квантовых числа n и m , где m характеризует величину момента количества движения вокруг магнитного поля, но мы не будем нуждаться в азимутальных квантовых числах k . Зоммерфельд в случае так называемого „квантования в пространстве“ применяет три квантовых числа n , m и k . Но применение k в случае классических орбит водородного атома является ошибочным. Однако эти три квантовые числа необходимо вводить в тех случаях, когда одновременно учитываются действия магнитного поля и требования теории относительности.

Для случая слабых электрических полей потребуются квантовые числа $n_\pm$, n_z и m , где $n = n_\pm + n_z + |m|$, но квантовое число k попрежнему здесь не нужно.

Указанные затруднения обусловлены тем, что водородный атом в классической механике является существенно вырожденной системой. Выше упоминалось (глава VI, § 10), что при изучении возмущения вырожденной системы малыми добавочными силами, необходимо большое внимание уделить выбору координат. Этот выбор остается неопределенным для невозмущенной системы и должен фиксироваться характером возмущения. В следующем параграфе будут указаны координаты для изучения действия магнитного поля на водородный атом с кулоновским взаимодействием или с отклонением от него (т. е. без релятивистских поправок или соответственно с учетом последних). Квантовые условия будут сначала выведены для невозмущенной системы.

13. Явление Зеемана и пространственное квантование. При отсутствии магнитного поля электронные орбиты представляют собой плоские эллипсы и для их описания достаточно ввести полярные коор-

динаты r и φ . При наличии магнитного поля мы будем пользоваться сферическими координатами: r , θ и ψ (рис. 50).

В первом случае, т. е. при отсутствии магнитного поля, можно, следуя Зоммерфельду, написать, что

$$\oint p_r dr + \oint p_\varphi d\varphi = nh; \quad (10.111)$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = kh. \quad (10.112)$$

Второе условие будет иметь значение только, если имеет место возмущение движения центральными силами (например, отступление от закона Кулона).

Вводя для случая магнитного поля сферические координаты r , θ и ψ , получим три квантовых условия

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \oint p_r dr = n'h \\ I_2 &= \oint p_\theta d\theta = k'h \\ I_3 &= \oint p_\psi d\psi = \\ &= mh = 2\pi p_\psi, \end{aligned} \right\} \quad (10.113)$$

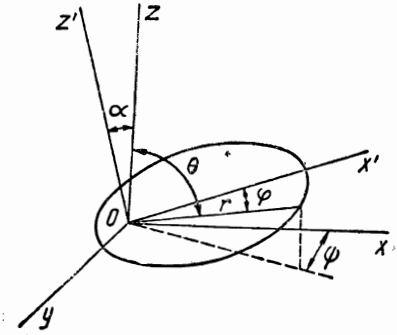


Рис. 50.

где p_ψ обозначает величину момента количества движения вокруг оси z :

$$p_\psi = p_\varphi \cos \alpha. \quad (10.114)$$

Мы желаем установить связь между n' , k' , m и n , k в предельном случае невозмущенного водородного атома. Эта связь без труда выводится из соотношения

$$2W_{\text{кин.}} = \sum p\dot{q} = p_r\dot{r} + p_\varphi\dot{\varphi} = p_r\dot{r} + p_\theta\dot{\theta} + p_\psi\dot{\psi}. \quad (10.115)$$

Интегрируя по времени, получим

$$2 \int W_{\text{кин.}} dt = \int \sum p dq = (n' + k) h = (n' + k' + m) h, \quad (10.116)$$

откуда

$$n = n' + k = n' + k' + m, \quad k = k' + m. \quad (10.117)$$

Квантовые числа k' и m должны быть целыми в возмущенной задаче и могут принимать любые значения для невозмущенного водородного атома.

При отсутствии магнитного поля периоды r и φ совпадают, откуда мы заключаем, что свойством адиабатической инвариантности обладает не каждый интеграл в отдельности, а только их сумма

$$\oint p_r dr + \oint p_\varphi d\varphi = nh. \quad (10.109)$$

Следовательно, здесь достаточно одного квантового числа n .

Если имеется магнитное поле, направленное вдоль оси z , то возникает вращение вокруг этой оси (вращение Лармора) с угловой скоростью

$$\omega_H = -\frac{e}{2m_0} H, \quad (10.118)$$

и мы получим теперь два различных периода. Первый τ_r относится к координатам r и θ , второй же τ_v характеризует вращение вокруг оси z ; оба периода связаны соотношением

$$\nu_r = \frac{1}{\tau_r} \quad \nu_v = \frac{1}{\tau_v} = \nu_r \pm \omega_H.$$

Следовательно, у нас теперь будут только два адиабатических инварианта:

$$I_1 + I_2 \quad \text{и} \quad I_3$$

и два квантовых числа

$$n' + k' = n - m \quad \text{и} \quad m. \quad (10.119)$$

Квантовое число m при заданном n может принимать любые целые значения в интервале

$$-n \leq m \leq +n. \quad (10.120)$$

При учете релятивистских поправок или для закона взаимодействия, отличного от закона Кулона, необходимо будет ввести дополнительно квантовое число k , которое принимает значения $k \leq n$; при этом значения m будут

$$-k \leq m \leq +k. \quad (10.121)$$

Если в (10.112) величина p_φ проквантована и равна $\frac{kh}{2\pi}$, то согласно (10.114)

$$\cos \alpha = \frac{m}{k}. \quad (10.121')$$

Это выражение приобретает смысл только при наличии возмущающего магнитного поля. В этом случае m представляет собой целое число. Энергия возмущенных орбит отличается от энергии невозмущенных орбит на величину, равную среднему значению энергии возмущения для этой орбиты. Таким образом, орбиты с разными значениями квантового числа m будут обладать различными дополнительными энергиями.

Предположим, например, что магнитное поле H направлено вдоль оси z . Магнитный момент $\mathfrak{M}$ вокруг оси z равен (см. гл. IX, § 6)

$$\mathfrak{M} = \kappa p_\varphi, \quad \text{где } \kappa = \frac{e}{2m_0} \quad \text{и} \quad p_\varphi = \frac{mh}{2\pi}, \quad (10.122)$$

а потому дополнительная энергия ΔW равна

$$\Delta W = -\mathfrak{M}H = -\frac{e}{2m_0} \frac{mh}{2\pi} H. \quad (10.123)$$

Следовательно, первоначальные уровни энергии изменятся на величины, являющиеся целыми кратными произведения $\frac{h}{2\pi}$ на ларморовскую

частоту. Уравнение (10.123) выражает изменения, вносимые магнитным полем в энергию системы.

Из (10.122) следует, что это равенство определяет элементарный магнитный момент, называемый *магнетоном Бора* μ_B , и, следовательно,

$$\mathfrak{M} = \mu_B m, \quad (10.124)$$

где μ_B выражается соотношением

$$\mu_B = \frac{\kappa h}{2\pi} = \frac{eh}{4\pi m_0} \text{ абс. эл.-ст. ед.} = 5584 \text{ гаусс} \cdot \text{см}^3 \text{ на гр.-мол.} \quad (10.125)$$

Вейсс из своих экспериментальных исследований определил элементарный магнитный момент, получивший название магнетона Вейсса μ_W , и нашел для него значение

$$\mu_W = 1123,5 \text{ гаусс} \cdot \text{см}^3 \approx \frac{\mu_B}{5}. \quad (10.126)$$

Относительно теоретического толкования вейссовского магнетона существуют некоторые сомнения.

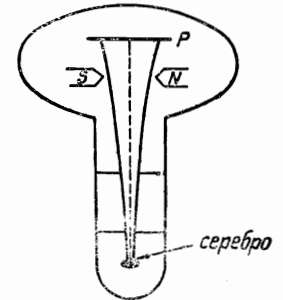
Приведем экспериментальное доказательство существования магнетона Бора.

Штерн и Герлах пропускали узкий пучок атомов серебра между полюсами электромагнита, после чего пучок попадал на пластинку P (рис. 51). Поле создавалось возможно более однородным. При отсутствии поля наблюдался след пучка (пятно), лежащий параллельно щелям. При включении поля пучок раздваивался симметрично и неотклоненное пятно полностью исчезало.

Зоммерфельд считал опыт Штерна и Герлаха доказательством существования пространственного квантования. Такое заключение не совсем точно, так как этот опыт дает только доказательство существования магнетона Бора без всяких указаний на его происхождение: магнитный момент может быть обусловлен как орбитальным вращением электрона, так и его вращением вокруг собственной оси. Подобная гипотеза будет рассмотрена дальше.

Рассмотрим, например, атомы щелочных металлов, у которых (так же, как у серебра) имеется один внешний электрон. Внутренние оболочки этих атомов не обладают магнитным моментом и, следовательно, магнитный момент атома обусловлен внешним электроном.

Если для объяснения опытных данных ввести понятие пространственного квантования, то тогда должны были бы наблюдаться три пятна, соответствующие на основании (10.121) значениям $m = -1, 0, +1$. Однако наблюдается только два пятна, а пятно, соответствующее неотклоненному пучку, отсутствует. Отсюда сделано было заключение, что m не может принимать значения 0; подобное представление неправильно. Появление только двух пятен нашло удовлетворительное объяснение несколько позже. Согласно новой теории, величина механического момента атома равна половине указанной раньше величины, а квантовое число m



опыт Штерна и Герлаха

Рис. 51.

может принимать только два значения $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; следовательно, могут появляться — в полном соответствии с результатом наблюдения — только два пятна. Весь момент атома обусловлен в случае атомов щелочных металлов вращением электрона вокруг самого себя.

Отсюда следует, что механический момент количества движения равен

$$S = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}, \quad (10.127)$$

но несмотря на это магнитный момент

$$\mathfrak{M} = \mu_B. \quad (10.128)$$

К этому вопросу мы еще вернемся позже.

14. Нормальное явление Зеемана. „Явлением Зеемана“ называется расщепление спектральных линий на несколько составляющих при помещении источника света в магнитное поле. Теория квант объясняет это явление как результат расщепления магнитным полем уровней энергии. Для его описания потребуется новое квантовое число m , характеризующее, как упоминалось выше, влияние магнитного поля.

Нормальное явление Зеемана наблюдалось на ряде простых линий. Если направление наблюдения совпадает с направлением магнитного поля H , то наблюдается дублет. Это явление называется „продольным эффектом Зеемана“.

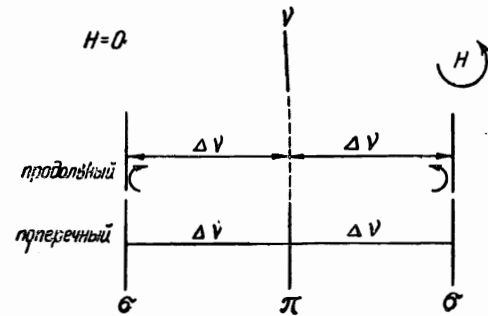


Рис. 52.

Эффектом Зеемана. Если направление наблюдения перпендикулярно к магнитному полю, то наблюдается триплет. Это явление носит название „поперечного эффекта Зеемана“.

В случае продольного эффекта Зеемана каждая линия дублета смещена на определенное расстояние $\Delta\nu$ от первоначального положения, одна в сторону меньших, другая — в сторону больших длин волн. Опыт также показывает, что обе компоненты поляризованы по кругу; направление вращения электрического вектора для обоих случаев указано на рис. 52, где направление тока, создающего магнитное поле, противоположно направлению движения часовой стрелки.

В продольном явлении Зеемана центральная линия триплета приходится на место, которое спектральная линия занимала при отсутствии поля, а боковые компоненты расположены симметрично от нее на том же расстоянии $\Delta\nu$, как и в случае дублета. Однако поляризованы они в этом случае иначе; все три линии поляризованы линейно; у центральной составляющей триплета электрический вектор параллелен полю (составляющая π), у боковых составляющих он перпендикулярен к полю (составляющие σ).

Расстояние $\Delta\nu$ равно $\frac{e}{4\pi m_0} H$, если H измерено в абс. эл.-ст. ед., и $\frac{e}{4\pi m_0 c} H$, если H измерено в абс. эл.-магн. ед. Если измерять ν в спектроскопических единицах (см^{-1}) и H в гауссах, то $\Delta\nu = \frac{e}{4\pi m_0 c^2} H$.

С точки зрения классической теории эти частоты соответствуют следующим движениям электрона в атоме: составляющая π , частота которой осталась без изменения, соответствует колебанию в направлении магнитного поля; составляющая с большей длиной волны ($\nu - \Delta\nu$) соответствует движению электрона по круговой орбите, перпендикулярной к полю и в направлении, противоположном направлению создающего это поле электрического тока; наконец, составляющая с меньшей длиной волны ($\nu + \Delta\nu$) соответствует такому же движению, но в противоположном направлении (рис. 53). Теория подобного действия магнитного поля была уже дана в связи с ларморовским вращением (см. главу IX), а также в связи с формулой (10.123).

Вычислим теперь квантованные уровни энергии в магнитном поле. В отсутствии магнитного поля мы имеем

$$h\nu_{21} = W_2 - W_1. \quad (10.129)$$

При наличии магнитного поля орбиты возмущаются, как указывалось раньше [см. уравнения (10.122) и (10.123)], и новое значение энергии будет

$$W_1' = W_1 - \frac{em_1 h}{4\pi m_0} H = W_1 - m_1 h \Delta\nu_H,$$

а для второй орбиты

$$W_2' = W_2 - \frac{em_2 h}{4\pi m_0} H = W_2 - m_2 h \Delta\nu_H, \quad (10.130)$$

откуда для новой частоты получится

$$\begin{aligned} \nu' &= \frac{1}{h} (W_2' - W_1') = \frac{1}{h} (W_2 - W_1) - (m_2 - m_1) \Delta\nu_H = \\ &= \nu_{21} - \Delta m \Delta\nu_H. \end{aligned} \quad (10.131)$$

На первый взгляд это соотношение дает больше линий, чем обычно наблюдается; для того, чтобы получить три линии нормального зеемановского триплета, необходимо предположить, что квантовое число m не может произвольно меняться, а что существует правило отбора

$$\Delta m = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (10.132)$$

Такое заключение выводится из опыта, но его можно также получить с помощью принципа соответствия. В классическом движении имеются, как мы только что видели, только 3 частоты; если обозначить через ω_0 частоту обращения по невозмущенной орбите, то частоты движения, возмущенного ларморовским вращением, будут

$$\omega_0, \quad \omega_0 + \omega_H, \quad \omega_0 - \omega_H.$$

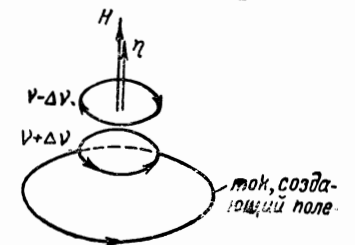


Рис. 53.

Бор утверждает, что квантовые частоты должны соответствовать частотам классической модели; мы выведем дальше точный закон этого соответствия. Но в настоящем случае получается следующий результат: изменение квантовых частот должно быть равно изменению классических частот, т. е.

$$\Delta\nu = \Delta\omega = \pm \omega_H \text{ или } 0,$$

откуда и получается правило отбора (10.132).

Далее Бор утверждает, что поляризация смещенных линий одинакова с поляризацией колебаний, соответствующих классической теории, т. е.

по классической теории по квантовой теории

$$\Delta\omega = 0$$

$$\Delta m = 0$$

{ линия π ; линейное колебание в направлении поля.

$$\Delta\omega = \pm \omega_H$$

$$\Delta m = \pm 1$$

{ линии σ , поляризованные по кругу в плоскости, перпендикулярной направлению поля.

ГЛАВА XI

ЯВЛЕНИЕ ШТАРКА (STARK) И ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ БОРА

1. Постановка задачи; выбор координат. Влияние электрического поля на спектральные линии было одновременно обнаружено Штарком и Ло Сурдо. Линии разделяются и дают большое количество составляющих для каждой первоначальной линии. Теория явления Штарка основывается на вычислении влияния внешнего электрического поля на движения электрона (например электрона в водородном атоме), происходящее по правилам классической механики.

Явление Штарка представляет собой предельный случай задачи о движении материальной точки (или электрона) в поле двух неподвижных притягивающих центров (или зарядов), соответствующий удалению одного из центров в бесконечность с одновременным увеличением заряда этого центра таким образом, чтобы создаваемое им электрическое поле оставалось постоянным.

Якоби (Jacobi) показал, что в задаче о притяжении к двум центрам переменные разделяются при введении эллиптических координат, если неподвижные центры принять за фокусы, а соединяющую их прямую — за ось симметрии. Так обстоит дело в случае плоского движения. Рассматривая движение в пространстве, необходимо ввести третью координату — азимут φ .

В предельном случае, дающем эффект Штарка, эллиптические координаты вырождаются в параболические с фокусом в ядре. За ось z примем направление внешнего электрического поля.

Предположим, что атом с одним внешним электроном находится в однородном электрическом поле, параллельном оси z ; ядро находится в начале координат O , точка P представляет мгновенное положение электрона (рис. 54). Обозначим расстояние OP через r , расстояние от точки P до оси z через ρ и угол между плоскостями xz и yz через φ . Введем теперь параболические координаты ξ и η с помощью соотношений

$$\xi = r + z \quad \eta = r - z; \quad (11.1)$$

откуда

$$r = \frac{1}{2}(\xi + \eta) \quad z = \frac{1}{2}(\xi - \eta) \quad (11.2)$$

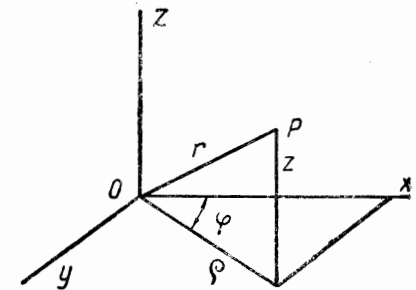


Рис. 54.

$$\text{и} \quad \varrho^2 = r^2 - z^2 = \xi\eta, \quad (11.3)$$

$$\text{откуда} \quad \varrho = \sqrt{\xi\eta} \quad (11.4)$$

$$\text{и} \quad x = \varrho \cos \varphi = \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi \quad (11.5)$$

$$y = \varrho \sin \varphi = \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi. \quad (11.6)$$

Для выяснения геометрического смысла этих координат рассмотрим случай

$$\xi = \xi_0 = \text{const}, \quad (11.7)$$

$$\text{откуда} \quad r = \xi_0 - z \quad (11.8)$$

$$\text{и} \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = (\xi_0 - z)^2 = \xi_0^2 - 2\xi_0 z + z^2; \quad (11.9)$$

следовательно

$$x^2 + y^2 = \xi_0^2 - 2\xi_0 z, \quad \varrho^2 = \xi_0^2 - 2\xi_0 z. \quad (11.10)$$

Таким образом, для $\xi = \xi_0 = \text{const}$ получается поверхность вращения вокруг оси z , сечение которой плоскостью ϱz представляет параболу с фокусом в O . Равным образом, рассматривая поверхность $\eta = \eta_0$, мы получаем

$$\varrho^2 = \eta_0^2 + 2\eta_0 z, \quad (11.11)$$

т. е. для $\eta = \eta_0$ имеем поверхность, аналогичную поверхности $\xi = \xi_0$, сечение которой плоскостью ϱz также представляет параболу. Для различных значений постоянных ξ_0 и η_0 получается два семейства парабол (рис. 55).

Положение электрона определяется пересечением двух кривых ξ, η и углом φ . Потенциальная энергия выразится формулой

$$W_{\text{пот.}} = -\frac{Ze^2}{r} + eEz, \quad (11.12)$$

где E — величина электрического поля, имеющего только одну составляющую, параллельную оси z .

2. Составление функции Гамильтона. Введя координаты ξ и η , получим

$$W_{\text{пот.}} = -\frac{2Ze^2}{\xi + \eta} + \frac{Ee}{2}(\xi - \eta) \quad (11.13)$$

или

$$W_{\text{пот.}} = -\frac{2Ze^2}{\xi + \eta} + \frac{eE}{2} \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi + \eta}. \quad (11.14)$$

Кинетическая энергия выражается формулой

$$W_{\text{кин.}} = \frac{m_0}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (11.15)$$

или

$$W_{\text{кин.}} = \frac{m_0}{2} (\dot{\varrho}^2 + \varrho^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2). \quad (11.16)$$

Для вычисления $\dot{\varrho}^2$ замечаем, что дифференцирование (11.3) по времени дает

$$2\varrho\dot{\varrho} = \dot{\xi}\eta + \xi\dot{\eta}, \quad (11.17)$$

откуда после возведения (11.17) в квадрат и деления на $4\varrho^2 = 4\xi\eta$ получится

$$\dot{\varrho}^2 = \frac{1}{4\varrho^2} (\dot{\xi}^2\eta^2 + \xi^2\dot{\eta}^2 + 2\xi\dot{\xi}\eta\dot{\eta}) = \frac{1}{4} \left(\frac{\dot{\xi}^2\eta^2}{\eta} + \frac{\eta\dot{\xi}^2}{\xi} \right) + \frac{1}{2} \dot{\xi}\dot{\eta}. \quad (11.18)$$

Далее, в силу (11.2)

$$\dot{z} = \frac{1}{2} (\dot{\xi} - \dot{\eta}),$$

откуда

$$\dot{z}^2 = \frac{1}{4} (\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 - 2\dot{\xi}\dot{\eta}). \quad (11.19)$$

Подставим (11.18) и (11.19) в (11.16):

$$W_{\text{кин.}} = \frac{m_0}{8} \left(\frac{\xi + \eta}{\eta} \dot{\eta}^2 + \frac{\xi + \eta}{\xi} \dot{\xi}^2 + 4\xi\eta\dot{\varphi}^2 \right). \quad (11.20)$$

Введя импульсы, с помощью соотношения

$$p = \frac{\partial W_{\text{кин.}}}{\partial \dot{q}},$$

получаем

$$p_{\xi} = \frac{m_0}{4} \frac{\xi + \eta}{\xi} \dot{\xi}, \quad p_{\eta} = \frac{m_0}{4} \frac{\xi + \eta}{\eta} \dot{\eta}, \quad p_{\varphi} = m_0 \xi \eta \dot{\varphi} = \text{const.} \quad (11.21)$$

Окончательно для функции Гамильтона получается

$$H(p, q) = \text{полной энергии} = W_{\text{кин.}} + W_{\text{пот.}}, \quad (11.22)$$

где $W_{\text{кин.}}$ на основании (11.21) выражена как функция от p_{ξ} , p_{η} , p_{φ} , ξ и η ; легко видеть, что

$$W_{\text{кин.}} = \frac{2}{m_0} \left\{ \frac{\xi}{\xi + \eta} p_{\xi}^2 + \frac{\eta}{\xi + \eta} p_{\eta}^2 + \frac{1}{4} \frac{\xi + \eta}{\xi + \eta} p_{\varphi}^2 \right\} \quad (11.23)$$

и, следовательно,

$$H = \frac{1}{\xi + \eta} \left\{ \frac{1}{2m_0} [4\xi p_{\xi}^2 + 4\eta p_{\eta}^2 + \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta}\right) p_{\varphi}^2] - 2Ze^2 + \frac{1}{2} eE(\xi^2 - \eta^2) \right\} = W. \quad (11.24)$$

В этом уравнении переменные разделяются, если положить

$$\frac{1}{2m_0} \left(4\xi p_\xi^2 + \frac{1}{\xi} p_\varphi^2 \right) - Ze^2 + \frac{1}{2} eE\xi^2 - W\xi = \text{const} = \alpha \quad (11.25)$$

и

$$\frac{1}{2m_0} \left(4\eta p_\eta^2 + \frac{1}{\eta} p_\varphi^2 \right) - Ze^2 - \frac{1}{2} eE\eta^2 - W\eta = \text{const} = -\alpha, \quad (11.26)$$

так как сумма последних двух выражений в силу (11.24) равна нулю.

3. Классическое движение. Для нахождения функции s имеем соотношения

$$p_\xi = \frac{\partial s}{\partial \xi} \quad \text{и} \quad p_\eta = \frac{\partial s}{\partial \eta}. \quad (11.27)$$

Функция s может быть представлена суммой

$$s = s_\xi + s_\eta, \quad (11.28)$$

где s_ξ определяется из уравнения (11.25), а s_η из уравнения (11.26). Интегрирование уравнений (11.25) и (11.26) аналогично решению уравнения Гамильтона в задаче релятивистской механики (гл. 8, §§ 6, 7, 8).

Соотношения (11.25) и (11.26) могут быть представлены в следующем виде:

$$p_\xi^2 = \frac{1}{2} Wm_0 + \frac{1}{2\xi} m_0 (\alpha + Ze^2) - \frac{1}{4\xi^2} p_\varphi^2 - \frac{1}{4} eEm_0\xi \quad (11.29)$$

$$p_\eta^2 = \frac{1}{2} Wm_0 + \frac{1}{2\eta} m_0 (-\alpha + Ze^2) - \frac{1}{4\eta^2} p_\varphi^2 + \frac{1}{4} eEm_0\eta \quad (11.30)$$

и, следовательно,

$$s_\xi = \int \sqrt{\frac{Wm_0}{2} + m_0 \frac{\alpha + Ze^2}{2\xi} - \frac{p_\varphi^2}{4\xi^2} - \frac{eEm_0}{4}} \xi \, d\xi \quad (11.31)$$

$$s_\eta = \int \sqrt{\frac{Wm_0}{2} + m_0 \frac{-\alpha + Ze^2}{2\eta} - \frac{p_\varphi^2}{4\eta^2} + \frac{eEm_0}{4}} \eta \, d\eta. \quad (11.31')$$

Подинтегральное выражение положительно только для значений переменной интегрирования, лежащих между корнями ξ_1 и ξ_2 подрадикального выражения. Интересующий нас случай соответствует отрицательным значениям W .

Оказывается, что в этом случае ξ и η совершают колебания между двумя положительными значениями и что электрон описывает сложную кривую, которая полностью заполняет объем тора, получающегося от вращения площади $ABCD$ вокруг оси z (рис. 56).

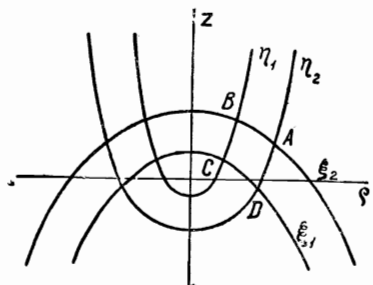


Рис. 56.

4. Квантовые условия. Оставляя в стороне подробности вычислений, приведем только общие результаты. Необходимо вычислить интегралы

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \oint p_\xi d\xi = n_1 h \\ I_2 &= \oint p_\eta d\eta = n_2 h \\ I_3 &= \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = m h. \end{aligned} \right\} \quad (11.32)$$

В случае исчезающего слабого поля периоды ξ , η и φ равны и тогда

$$\int_{\tau} 2W_{\text{кин.}} dt = M = I_1 + I_2 + |I_3|; \quad (11.33)$$

следовательно главное квантовое число равно

$$n = n_1 + n_2 + |m|.$$

Периоды, соответствующие I_1 , I_2 и I_3 , равны

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_3} + \nu_E \quad (11.34)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_3} - \nu_E \quad (11.35)$$

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2RZ^2}{n^3} + \frac{3E(n_1 - n_2)h}{8\pi^2 Zem_0} \quad (11.36)$$

$$\nu_E = \frac{3hE}{8\pi^2 Zem_0} n, \quad (11.37)$$

где ν_E — частота вращения вокруг оси z . Мы должны вычислить I_1 , выполняя интегрирование в (11.31) от ξ_1 до ξ_2 , затем от ξ_2 до ξ_1 , где ξ_1 и ξ_2 — корни подрадикального выражения. Это легко сделать с помощью интегрирования в плоскости комплексного переменного, которое аналогично вычислению произведенному нами в релятивистской задаче (глава VIII, § 8). Разложим радикал по степеням электрического поля E , которое по предположению вызывает лишь малое возмущение. Тогда получаются два интеграла, один из которых точно такого же типа, как вычисленный в гл. VIII; второй интеграл, содержащий E в первой степени, имеет бесконечно удаленный полюс; вычисление его также не представляет затруднений.

Окончательно получается

$$\begin{aligned} I_1 &= \pi i \left\{ \sqrt{-p_\varphi^2 - \frac{m_0(\alpha + Ze^2)}{2Wm_0}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{eEm_0}{4\sqrt{2mW^3}} \left[\frac{3m_0}{2W} (\alpha + Ze^2)^2 + p_\varphi^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (11.38)$$

и аналогичное выражение для I_2 , в котором нужно только написать $-\alpha$ вместо $+\alpha$ и $-E$ вместо $+E$.

Положим $I_1 = n_1 \hbar$, $I_2 = n_2 \hbar$, $2\pi p_\varphi = m \hbar$; исключив α из последних двух выражений, получим

$$W = -\frac{R h Z^2}{n^2} + \frac{3 h^2 E}{8 \pi^2 m_0 Z e} n (n_1 - n_2) - \frac{E^2 n^6 \hbar^6}{(2\pi)^6 Z^4 e^6 m_0^3} \left[\frac{17 n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9 m^2}{16 n^2} \right]. \quad (11.39)$$

Последнее выражение дает уровни энергии атома, находящегося во внешнем электрическом поле. Первый поправочный член

$$\frac{3 h^2 E}{8 \pi^2 m_0 Z e} n (n_1 - n_2)$$

обычно достаточен: мы получаем эффект Штарка первого порядка. Для чрезвычайно сильных электрических полей может оказаться необходимым также второй член. Первый поправочный член в выражении для энергии равен

$$\Delta W = \frac{3 h^2 E}{8 \pi^2 m_0 Z e} n (n_1 - n_2) \quad (11.40)$$

и, следовательно, спектральные термы изменяются на величину

$$\frac{\Delta W}{h} = \frac{3 h E}{8 \pi^2 m_0 Z e} n (n_1 - n_2). \quad (11.41)$$

5. Квантовые частоты. Вместо $n_1 - n_2$ можно ввести другое квантовое число s по формуле

$$n_1 - n_2 = s. \quad (11.42)$$

Легко видеть, что для эффекта Штарка первого порядка нужны только два квантовых числа n и s .

Введенные нами квантовые числа удовлетворяют следующим соотношениям

$$0 \leq n_1 \leq n; \quad 0 \leq n_2 \leq n; \quad |m| \leq n. \quad (11.43)$$

Значения $s = \pm n$ соответствуют линейным колебаниям, проходящим через ядро и, следовательно, они исключаются. Предположим, например, что

$$n_1 - n_2 = -n.$$

Тогда

$$n_2 = n + n_1,$$

но

$$|m| = n - (n_1 + n_2) = n - n_1 - n - n_1 = -2n_1.$$

Для того, чтобы это равенство удовлетворялось, нужно положить $n_1 = 0$ и $m = 0$. При $n_1 = 0$ отсутствуют колебания вдоль ξ . Электрон останется на прямой $\xi = r + z = 0$ и, следовательно, должен пройти через ядро.

Итак, изменение частоты спектральной линии равно на основании (11.41)

$$\Delta \nu = \frac{3 h E}{8 \pi^2 m_0 Z e} \delta (ns); \quad (11.44)$$

эта величина является в силу (11.37) целым кратным $\frac{1}{n} \nu_E$. Таким образом в явлении Штарка так же, как в явлении Зеемана, квантованные частоты изменяются на ту же величину, как и классические частоты.

Это соотношение можно получить с помощью принципа соответствия Бора. Принцип соответствия позволяет также вычислить интенсивности и поляризацию линий путем отождествления этих свойств у квантованных линий со свойствами соответствующих классических линий, отвечающих тому же смещению. Рассматривая невозмущенный атом водорода (глава X, § 12), мы подчеркивали, что не нужно вводить квантовое число k , так как оно не связано с адиабатическим инвариантом.

Это заключение легко здесь проверить. Числу k в теории явления Штарка приписываются дробные значения. Этим объясняется затруднительность релятивистской трактовки эффекта Штарка; здесь может быть получено только приближенное решение.

6. Элементарный вывод. Энергетические уровни в „эффекте Штарка первого порядка“ весьма просто получить путем применения общих результатов теории возмущений (глава VI, § 10). Дополнительный член в функции (11.39), представляющей энергию, равен среднему значению энергии возмущения, взятому по нормальному движению (кеплеровскому эллипсу).

Следовательно,

$$\Delta W = e E \bar{z}. \quad (11.45)$$

Но если α угол между осью z и нормалью ON к плоскости эллипса (рис. 57), то

$$\bar{z} = \bar{x}' \sin \alpha, \quad (11.46)$$

где $\bar{x}'$ — „центр тяжести“ электронной орбиты, т. е. среднее по времени для координаты x .

Для кеплеровской орбиты сравнительно элементарные вычисления дают

$$x' = \frac{3}{2} \varepsilon a, \quad (11.47)$$

где ε — эксцентриситет, $2a$ — большая ось (рис. 58).

Действительно, электрон движется по своей орбите гораздо быстрее, когда он ближе к центру притяжения O ; понятно поэтому, что центр тяжести орбиты удален от фокуса O .

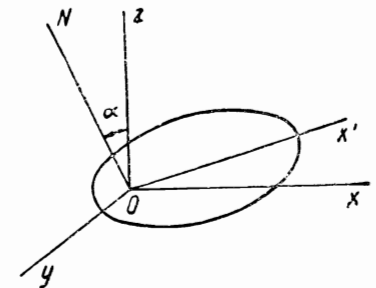


Рис. 57.

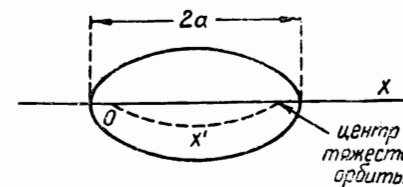


Рис. 58.

Далее, из условия квантования следует

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 Z e^2}, \quad (11.48)$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta W &= eE \sin \alpha \bar{x}' = eE \left(\frac{3}{2} \varepsilon \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 Z e^2} \right) \sin \alpha = \\ &= \frac{3}{8} \frac{n^2 h^2}{\pi^2 m_0 Z e^2} \varepsilon E \sin \alpha. \end{aligned} \quad (11.49)$$

Сравнение (11.49) с (11.40) дает

$$s = n \varepsilon \sin \alpha, \quad (11.50)$$

откуда

$$\varepsilon \sin \alpha = \frac{s}{n}, \quad (11.51)$$

причем последняя величина должна принимать целочисленные значения. Если, как обычно, ввести с помощью соотношений

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}} \quad \text{и} \quad \sin \alpha = \sqrt{1 - \frac{m^2}{k^2}} \quad (11.52)$$

квантовые числа k и m , то для s и k получается соотношение

$$k^4 + k^2(s^2 - m^2 - n^2) + n^2 m^2 = 0,$$

откуда для k получаются дробные значения.

7. Принцип соответствия Бора. Задача с одной степенью свободы. В настоящей главе часто упоминался принцип соответствия Бора и приводились различные его применения. Рассмотрим теперь этот вопрос более подробно.

В главах IV [уравнение (4.28)] и VI [уравнение (6.44)] мы видели, что частоты колебаний механической системы представляют собой частные производные от энергии по инвариантам I_k , т. е.

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial I_k}.$$

В случае системы с одной степенью свободы будет только одна частота и один адиабатический инвариант I , связанные друг с другом соотношением

$$\nu_{\text{кл}} = \frac{\partial W}{\partial I}. \quad (11.53)$$

С другой стороны, при переходе системы из состояния с энергией W_n в состояние с энергией $W_{n'}$, сопровождаемом изменением энергии

$$\Delta W = W_n - W_{n'}, \quad (11.54)$$

мы имеем выражение для частоты испускаемого при этом переходе излучения

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{1}{h} (W_n - W_{n'}) = \frac{1}{h} \Delta W. \quad (11.55)$$

При таком переходе инвариант I вместо значения nh принимает, на основании второго постулата Бора, значение $n'h$.

$$I = \int p dq = nh, \quad (11.56)$$

откуда

$$\Delta I = (n - n') h \quad (11.57)$$

и, следовательно, соотношение (11.55) можно выразить как функцию от W и I :

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{1}{h} \Delta W = (n - n') \frac{\Delta W}{\Delta I}. \quad (11.58)$$

С другой стороны, для высших гармонических составляющих, равно как и для основной частоты, в классической теории получается следующее общее выражение

$$\nu_{\text{кл}} = a \frac{\partial W}{\partial I}, \quad (11.59)$$

где a — произвольное целое положительное число.

Сравним теперь с помощью формул (11.58) и (11.59) классические частоты с квантовыми; квантовому переходу из состояния n в состояние n' соответствует классическая гармоническая составляющая $a = n - n'$. Можно положить

$$\begin{aligned} \nu_{\text{кв}} &= (n - n') \frac{\Delta W}{\Delta I} = (n - n') \frac{\int \frac{\partial W}{\partial I} dI}{\Delta I} = \\ &= (n - n') \frac{\int_{n'h}^{n'h} \nu_{\text{кл}} dI}{\Delta I} = (n - n') \bar{\nu}_{\text{кл}}, \end{aligned} \quad (11.60)$$

где $\nu_{\text{кл}}$ представляет среднее значение классической частоты, взятое по всем классическим движениям в пределах, определяемых числами n и n' .

Мы уже встретились с этим результатом в случае атома водорода для больших квантовых чисел и нашли, что классические и квантовые частоты бесконечно сближаются [см. формулы (10.61) — (10.64)].

Принцип соответствия Бора и заключается в утверждении, что каждой частоте $\nu_{\text{кв}}$ соответствует гармоническая составляющая $n - n'$; он утверждает далее, что другие свойства излучения частоты ν , испускаемого атомом (как, например, интенсивность, поляризация и т. д.), являются *приблизительно* такими же, какими по классической теории обладает гармоническая составляющая $(n - n') \nu_{\text{кл}}$. Принцип соответствия позволяет предсказать, что квантовые законы в пределе переходят в законы классической электродинамики.

8. Системы с несколькими степенями свободы. Предыдущие рассуждения можно также применить к системам с несколькими степенями свободы. Квантовое условие для частоты и здесь выражается формулой

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{1}{h} \Delta W \quad (11.61)$$

в случае перехода, в котором квантовые числа переходят от значений n_k к n'_k . Условия квантования выражаются соотношениями

$$I_k = n_k h \quad (11.62)$$

Изменение I_k равно

$$\Delta I_k = (n_k - n'_k) h = a_k h. \quad (11.63)$$

Рассмотрим классическую систему, например атом, обладающий периодами $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$ и соответствующими частотами $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$.

При вычислении электрического момента A атома для составляющей в направлении x получится выражение вида

$$A_x = f(w_1, w_2, \dots, w_k), \quad (11.64)$$

где f есть определенная функция угловых переменных w_k с периодом равным 1 по отношению к каждой из этих переменных (см. гл. IV). Переменные w_k являются линейными функциями времени:

$$w_k = \nu_k t + \beta_k. \quad (11.65)$$

Подобная функция может быть представлена рядом Фурье

$$A_x = \sum_{a_1 \dots a_n} C_{a_1 \dots a_n} e^{2\pi i(a_1 w_1 + a_2 w_2 + \dots + a_k w_k)}. \quad (11.66)$$

Общий член этого ряда выражается, следовательно, формулой вида

$$C_{a_1 \dots a_n} e^{2\pi i(a_1 \nu_1 + a_2 \nu_2 + \dots + a_k \nu_k) t + \text{const}}, \quad (11.67)$$

где a — целые положительные или отрицательные числа.

Отсюда получается совокупность членов с частотами

$$\nu = a_1 \nu_1 + a_2 \nu_2 + \dots + a_k \nu_k = \sum_i a_i \nu_i, \quad (11.68)$$

совпадающими с нашими классическими частотами, с которыми квантовые частоты будут находиться в определенном соответствии.

Согласно общей теории, полный дифференциал энергии равен

$$dW = \sum_i \frac{\partial W}{\partial I_i} dI_i = \sum_i \nu_i dI_i; \quad (11.69)$$

следовательно, при переходе квантовых чисел от значений n_k к n'_k произойдет конечное изменение энергии

$$\Delta W = \sum_i \int \nu_i dI_i, \quad (11.70)$$

откуда

$$\nu_{\text{кв}} = \frac{1}{h} \Delta W = \frac{1}{h} \sum_i \int \nu_i dI_i = \sum_i a_i \frac{\int \nu_i dI_i}{\Delta I_i} = \sum_i \nu_i, \quad (11.71)$$

где $a_i = n_i - n'_i$ есть изменение квантового числа n_i , в то время как ν_i представляет среднее значение классической частоты, взятое по всем промежуточным движениям. Согласно классической теории коэффициенты ряда Фурье определяют интенсивность и поляризацию излучения. Из принципа соответствия следует, что интенсивность и поляризация спектральной линии определенной частоты определяются коэффициентами $C_{a_1 \dots a_n}$

для соответствующей гармонической составляющей в классическом разложении Фурье. Естественно, этот результат является приближенным и мы не можем быть уверены в успехе во всех случаях. Однако можно установить, что если классическая интенсивность, определяемая величиной C^2 , равна нулю для начальной и конечной частоты и для всех промежуточных частот, то интенсивность соответствующей спектральной (квантовой) линии также равна нулю. Мы не можем также ручаться за результат в том случае, если промежуточные члены имеют значения, отличные от нуля.

Перейдем к изложению так называемых правил отбора, которые выводятся из принципа соответствия.

9. Правила отбора для квантового числа k . Напомним рассуждения в § 12 главы X, где было показано, что квантовое число k не играет никакой роли в случае невозмущенного водородного атома, вследствие наличия здесь существенного вырождения. Квантовое число k должно быть введено только в случае возмущения, вызывающего вращение эллипса в плоскости орбиты, как, например, в случае релятивистского обобщения задачи о водородном атоме.

Рассмотрим этот вопрос с точки зрения теории преобразований. При изучении релятивистского атома водорода мы ввели координаты r и θ и нашли [глава VIII, уравнение (8.99)], что

$$\frac{1}{r} = C(1 + \epsilon \cos \gamma \theta). \quad (11.72)$$

Этот результат позволяет ввести новую переменную $\varphi = \gamma \theta$, при чем r является периодической функцией от φ . Обыкновенные декартовы координаты $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ будут условно-периодическими функциями от φ и θ . Однако переменные φ и θ не являются истинными угловыми переменными в смысле определения главы VI, потому что они не представляют собой линейных функций времени и, следовательно, сопряженные с ними импульсы не являются постоянными. Для того, чтобы найти угловые переменные, обратимся к общим определениям. Эти переменные определяются преобразованием с производящей функцией s , удовлетворяющей дифференциальному уравнению в частных производных Гамильтона-Якоби. В подобной задаче s имеет следующий вид¹⁾:

$$s = I_1 \frac{\theta}{2\pi} + F(r, I_1, I_2). \quad (11.73)$$

¹⁾ Взьем, например, s согласно (8.82) и (8.83)

$$s = A\theta + \frac{1}{c} \int \sqrt{\frac{a}{r^2} + 2\frac{b}{r} + d} dr,$$

где $2\pi A = I_1$; коэффициенты a, b, d содержат I_1 и энергию W ; для того, чтобы получить (11.73), достаточно взять для W его выражение (8.124) как функцию от I_1 и I_2 .

Затем с помощью преобразования, примененного в главе VI [уравнение (6.39)] получаем угловые переменные

$$w_1 = \frac{\partial s}{\partial I_1} = \frac{\partial F}{\partial I_1} + \frac{\theta}{2\pi}, \quad w_2 = \frac{\partial s}{\partial I_2} = \frac{\partial F}{\partial I_2}. \quad (11.74)$$

Координаты x и y являются условно-периодическими функциями переменных w_1 и w_2 с периодом, равным 1, причем сами эти переменные представляют собой линейные функции времени

$$w_1 = \nu_1 t + \beta_1; \quad w_2 = \nu_2 t + \beta_2,$$

где ν_1 и ν_2 — обратные величины фундаментальных периодов; они равны $\frac{\partial W}{\partial I_1}$ и $\frac{\partial W}{\partial I_2}$ и связаны следующим общим соотношением:

$$\gamma \nu_1 = \nu_2; \quad \gamma = \sqrt{1 - \frac{4\pi^2 Z^2 e^4}{I_1^2 c^2}}, \quad (11.75)$$

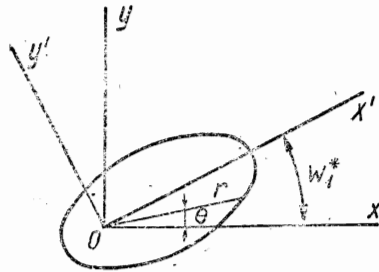


Рис. 59.

где γ — коэффициент, фигурирующий в формуле (11.72); γ равно единице для кеплеровского эллипса и несколько меньше единицы в релятивистском случае.

При общем рассмотрении (глава VI, § 10) вопроса о возмущении вырожденной системы мы нашли, что полезно специальным образом выбирать угловые координаты; одна из этих координат должна оставаться постоянной в невозмущенном движении (здесь для кеплеровского эллипса) и лишь медленно изменяться с течением времени в возмущенной системе.

Теперь легко найти эти переменные, равно как и соответствующие им частоты

$$\begin{aligned} w_1^* &= w_1 - w_2; & \nu_1^* &= \nu_1 - \nu_2 = \nu_2 \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) \\ w_2^* &= w_2; & \nu_2^* &= \nu_2. \end{aligned} \quad (11.76)$$

Чему равны сопряженные с ними импульсы? Ответ на этот вопрос дает формула (6.14), служащая для определения типа канонического преобразования; если координаты преобразуются линейно по формуле

$$Q_k = \sum_i a_{ik} q_i,$$

то тогда импульсы удовлетворяют соотношению

$$p_i = \sum_k a_{ik} P_k.$$

Здесь мы имеем только две координаты и

$$a_{11} = 1; \quad a_{21} = -1; \quad a_{12} = 0; \quad a_{22} = 1.$$

Импульсы, сопряженные с угловыми координатами w_1 и w_2 , обозначим I_1 и I_2 ; следовательно,

$$I_1^* = I_1, \quad I_2^* = I_1 + I_2; \quad I_2 = I_2^* - I_1^*. \quad (11.77)$$

Введя квантовые условия

$$I_1 = kh; \quad I_2 = n'h, \quad (11.78)$$

получим

$$I_2^* = (n' + k)h = nh; \quad I^* = kh.$$

Какой физический смысл имеют новые угловые переменные?

Мы можем описать движение следующим образом: в системе координат $x'y'$ (рис. 59) электрон описывает замкнутую орбиту, отличающуюся от эллипса только членами второго и высших порядков. Это движение соответствует изменению w_2^* с течением времени; r и x' (или x' и y') являются периодическими функциями w_2^* .

Эта орбита (так же, как и система координат $x'y'$) совершает медленное вращение относительно неподвижных осей xu ; это вращение характеризуется переменной w_1^* , представляющей собой угол между Ox и Ox' .

В невозмущенном движении w_1^* — постоянная и мы получаем неподвижный эллипс.

Мы подробно разобрали преобразование для случая релятивистского движения, но полученный результат является совершенно общим. Во всех тех случаях, где встречается движение последнего типа, можно ввести угловые переменные w_1^* и w_2^* ; импульс I_2^* , сопряженный с w_2^* , равен nh (n — главное квантовое число) и $I_1^* = kh$ (k — азимутальное квантовое число). Координата w_1^* представляет собой постоянную для невозмущенной орбиты (кеплеровского эллипса) и медленно изменяется в возмущенном движении.

Таким образом, x' и y' являются периодическими функциями от w_2^* и, следовательно, могут быть представлены с помощью ряда Фурье

$$x' + iy' = \sum_a C_a e^{2\pi i a w_2^*} = \sum_a C_a e^{2\pi i a (\nu_2 t + \beta_2)}. \quad (11.79)$$

Это выражение с комплексными коэффициентами C_a объединяет разложение для x' и y' , причем вещественная часть соответствует x' , а мнимая соответствует y' . Так как замкнутая кривая в системе координат $x'y'$ обладает сложным характером, то получается некоторое количество гармоник, выражаемых формулой (11.79). Коэффициенты C_a можно вычислить с достаточным приближением, считая орбиту эллипсом, потому что она представляет собой замкнутую кривую, лишь незначительно отличающуюся от эллипса. Координаты x и y получаются вслед за тем с помощью наложения вращения с постоянной угловой скоростью:

$$x + iy = e^{2\pi i (\nu_1 t + \beta_1)} (x' + iy') = \sum_a C_a e^{2\pi i (a\nu_2 + \nu_1) t + \beta_a}. \quad (11.80)$$

Мы видим, что классическое движение дает частоты $a\nu_2 + \nu_1$, где a — целое положительное или отрицательное число, или, если мы хотим го-

ворить только о положительных частотах,

$$a\nu_2 \pm \nu_1, \quad (11.81).$$

где a — целое положительное число.

Обращаясь к принципу соответствия, мы получаем следующий важный результат; коэффициент a при ν_2 соответствует изменению Δn главного квантового числа, определяемого соотношением $I_2^* = nh$. Коэффициент при ν_1 (равный ± 1) соответствует Δk , так как $I_1^* = kh$. Если в теории квант мы допускаем только те частоты, которые соответствуют классическим, то оказывается необходимым ввести правило отбора

$$\Delta k = \pm 1. \quad (11.82)$$

Далее можно высказать предположение, что интенсивность спектральных линий для квантового перехода

$$\Delta n = a; \quad \Delta k = \pm 1$$

приблизительно равна интенсивности соответствующего классического колебания, т. е. $(C_a)^2$.

10. Правила отбора для квантового числа m . Рассмотрим атом, помещенный в магнитное поле, как, например, в случае явления Зеемана.

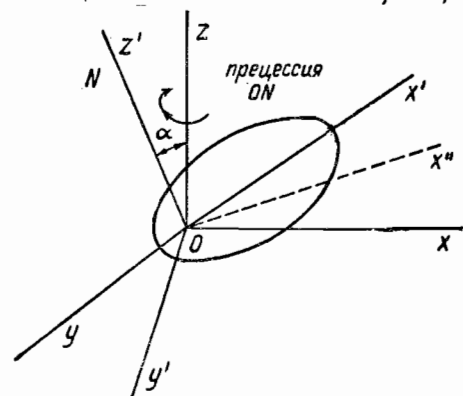


Рис. 60.

Мы видели, что в этом случае электрон описывает обычный эллипс в системе координат x', y', z' (Oz' — нормаль ON к плоскости орбиты) и что оси $x'y'z'$ вращаются с постоянной угловой скоростью вокруг направления магнитного поля, которое в рассматриваемом случае параллельно оси z .

Как и в предыдущем параграфе, можно ввести две угловые переменные w_1^* и w_2^* . Переменная w_2^* будет характеризовать движение электрона в плоскости $x'y'$, сопряженный импульс I_2^* равен nh (n — главное квантовое число). Другая угловая переменная w_1^* дает медленное вращение ON вокруг оси z с ларморовской скоростью

$$w_1^* = \nu_1 t; \quad 2\pi\nu_1 = \omega_H. \quad (11.83)$$

Сопряженный импульс I_1^* равен mh . Ось z' образует с Oz постоянный угол α .

Предположим, например, что ось Oy' лежит в плоскости xOy и что ось Ox' перпендикулярна к $z'Oy'$ и образует неизменный угол $\frac{\pi}{2} - \alpha$ с Oz .

Движение в плоскости $x'Oy'$ можно представить аналогично (11.79) в виде ряда

$$x' + iy' = \sum_a C_a e^{2\pi i a w_2^*} = \sum_a C_a e^{2\pi i a (\nu_2 t + \beta_2)}. \quad (11.84)$$

В неподвижной системе координат xyz будут происходить колебания вдоль оси z и в плоскости xOy . Для z получается

$$z = x' \sin \alpha = \sin \alpha \Re \sum_a C_a e^{2\pi i a (\nu_2 t + \beta_2)}, \quad (11.85)$$

где $\Re$ обозначает вещественную часть комплексной величины.

В плоскости xOy мы получим движение по замкнутой орбите; при отсутствии ларморовского вращения (отсутствие магнитного поля), обозначив через x'' проекцию Ox' на плоскость xOy , получим

$$x'' + iy' = \sum_a D_a e^{2\pi i a (\nu_2 t + \beta_2)}. \quad (11.86)$$

При наличии магнитного поля система координат $Ox''y'$ вращается вокруг O с постоянной угловой скоростью и для координат x и y получается разложение, аналогичное (11.80):

$$x + iy = e^{2\pi i (\nu_1 t + \beta_1)} (x'' + iy') = \sum_a D_a e^{2\pi i (a\nu_2 + \nu_1) t + \delta}. \quad (11.87)$$

Таким образом, классическая теория приводит к следующим результатам:

I. Колебание вдоль Oz с невозмущенными частотами $a\nu_2$.

II. Вращение в плоскости xOy с частотами $a\nu_2 + \nu_1$, где a — целое положительное или отрицательное число, или, что то же самое, с частотами $a\nu_2 \pm \nu_1$, где a — целое положительное число.

Теперь применить эти результаты к квантовым частотам весьма просто: a соответствует Δn , а коэффициент при ν_1 (ноль в случае I, ± 1 в случае II) соответствует Δm .

Отсюда получается правило отбора

$$\Delta m = 0 \text{ или } \pm 1.$$

Поляризация испускаемых линий должна соответствовать классическим колебаниям I или II, откуда вытекает следующее правило:

I. $\Delta m = 0$ дает линейное колебание в направлении магнитного поля.

II. $\Delta m = \pm 1$ дает круговое колебание в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю.

Эти результаты в точности соответствуют опытным данным, полученным при изучении явления Зеемана.

Принцип соответствия, предложенный Бором, был применен Крамерсом к вычислению интенсивностей различных составляющих эффекта Штарка в случае водородных линий $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$. Мы даем (рис. 61) сопоставление результатов вычисления (слева) с интенсивностями, найденными экспериментально (справа). Согласие весьма удовлетворительное как для наблю-

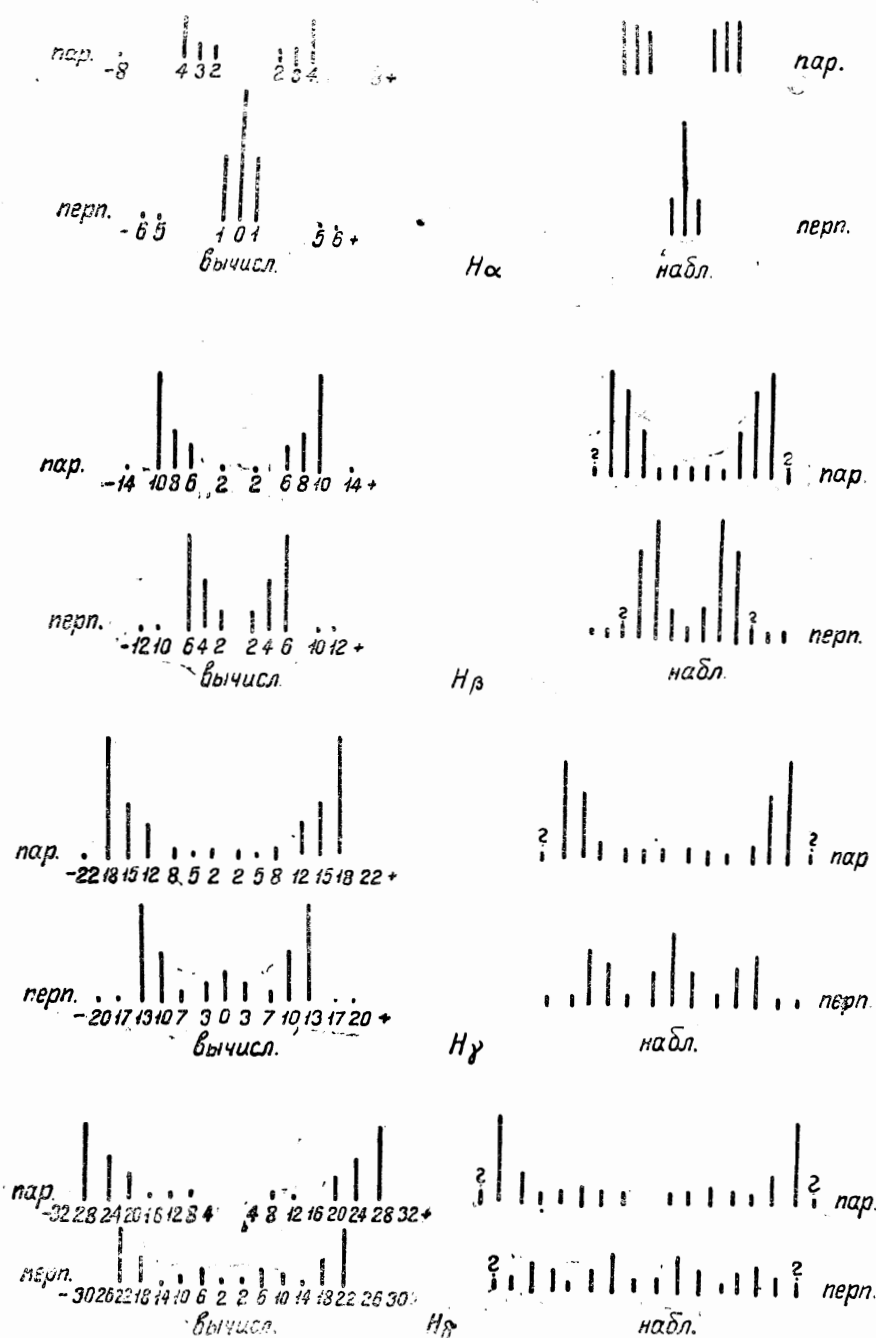


Рис. 61. Интенсивности в эффекте Штарка, по Крамерсу

дений параллельно электрическому полю, так и для измерений в направлении, перпендикулярном полю.

Итак принцип соответствия весьма удачно дополнял старую квантовую механику и позволял вполне удовлетворительно вычислять интенсивности. Новая квантовая механика, развившаяся впоследствии, включила принцип соответствия в число своих основных постулатов; результаты вычислений, производимых с помощью новой теории, значительно лучше тех, которые давала старая теория.

ГЛАВА XII

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ АТОМОВ. ПРОНИКАЮЩИЕ И НЕПРОНИКАЮЩИЕ ОРБИТЫ

1. Обобщение элементарной теории Бора и Зоммерфельда. Квантовая теория в форме, предложенной Зоммерфельдом, является, как мы видели, только первым приближением, не позволяющим объяснить все детали эксперимента. Так, например, в случае атома гелия, у которого в нормальном состоянии оба электрона находятся на орбитах 1_1^1 , характеризующихся одинаковыми значениями главного и азимутального квантовых чисел, вычисленное значение ионизационного потенциала не согласуется с полученным из опыта. Такие же трудности представляются при вычислении движений электронов по L , M ... и более высоким орбитам в сложных атомах. Вычислить эти движения невозможно не только из-за чрезвычайной их сложности, но и вследствие очевидной неприменимости теории.

Введение квантовых чисел, относящихся индивидуально к каждому электрону, может рассматриваться как оправданное опытом, в то время как теория дает совокупность квантовых чисел, относящихся к атому в целом.

Неменьшие трудности встречаются в задаче дисперсии. При распространении электромагнитной волны в газе необходимо прежде всего рассмотреть ее действие на изолированный атом с квантовыми частотами $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$. Аномальная дисперсия наблюдается, когда частота излучения близка к одной из собственных частот поглощения атома $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$. Старая квантовая теория приводила к ошибочному результату, так как она предсказывала явление аномальной дисперсии для света с частотой, равной частоте обращения электронов по орбите, которая не совпадает с частотой линий испускания. Исходя из классических соображений и пользуясь принципом соответствия, Крамерс нашел формулу дисперсии, заменив производные вида $\frac{\partial F}{\partial I}$ конечными разностями $\frac{\Delta F}{\Delta I} = \frac{F_1 - F_2}{(n_1 - n_2)h}$, где F — функция квантованных интегралов действия. Эта формула получила поразительное подтверждение и может быть просто получена с помощью новой квантовой механики. Сохранится ли и далее представление об электронных орбитах? Это представляется весьма сомнительным, так как никогда не наблюдались частоты движений по этим орбитам.

Тем не менее следующие принципы должны быть положены в основу всякой новой теории:

1. Соотношение $h\nu_{nm} = W_n - W_m$.

¹⁾ Символом n_k обозначается орбита с квантовыми числами n и k .

2. Принцип соответствия, утверждающий, что квантовые законы приближаются к законам классической механики, когда h стремится к нулю, и для больших значений квантовых чисел. Мы применим принцип соответствия к вычислению интенсивностей линий испускания, сравнивая их с соответствующими гармоническими составляющими в классическом движении.

3. Адиабатическая инвариантность квантовых состояний: если атом находится в определенном состоянии и подвергается действию электрического или магнитного поля, то он продолжает оставаться в прежнем состоянии.

Опыт показывает, что частоты спектральных линий могут быть представлены разностью двух термов, отождествляемых нами с уровнями энергии

$$h\nu_{nm} = W_n - W_m. \quad (12.1)$$

Энергия W_n данного уровня определяется эмпирической формулой Ридберга или Ритца

$$W_n = -\frac{Rh}{n^{*2}}, \quad (12.2)$$

где

$$n^* = n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2} \text{ или } n^* = n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}}. \quad (12.3)$$

δ_1 и δ_2 — функции квантового числа k . Формулы (12.2) и (12.3) установлены эмпирическим путем. Их теоретическое истолкование будет дано дальше. Простая спектральная серия состоит из линий, образованных комбинацией определенного термина W_m с другими W_n , соответствующими большим значениям энергии. Первый терм представляет собой границу серии и дает ионизационный потенциал. Следует иметь в виду, что спектры сложных атомов определяются терминами типа $\frac{R}{n^{*2}}$, где R — постоянная Ридберга, и поэтому мы предполагаем, что орбиты электронов в таком атоме аналогичны орбитам в водородном атоме. Для некоторых спектров $W_n = -\frac{R}{n^{*2}}$, а для других атомных спектров $W_n = -\frac{RZ^2}{n^{*2}}$, где Z принимает значения 1, 2, 3, ... Это значит, что центральный заряд равен Ze , и это представление подтверждается изучением опытных данных; так, например, спектры элементов Na , Mg^+ , Al^{++} и Si^{+++} , для которых Z соответственно равно 1, 2, 3, 4, состоят из дублетов одинакового типа. В каждом из этих случаев атомы обладают одним и тем же остовом и одним внешним электроном и отличаются друг от друга только результирующим центральным зарядом Ze . Тот же факт иллюстрируется спектрами Li , Be^+ , B^{++} и C^{+++} . В выражение для энергии могут аддитивно войти несколько членов, которые могут быть объяснены разными конфигурациями атомного остова. Например в случае Ne с одним наружным электроном могут оказаться различные конфигурации атомного остова Ne^+ .

В главе XVIII, § 4, мы познакомимся с этим типом спектров.

2. Атомы с заполненными внутренними оболочками и одним наружным электроном. Общая классификация спектров. Зоммерфельд допускает, что электрон движется по части своей траектории в электри-

ческом поле, отличающемся от кулоновского поля. Его орбита не будет замкнутым кеплеровским эллипсом, а будет лишь приближенно эллиптической, с прецессией перигелия. Для описания этого движения необходимы два квантовых условия:

$$\oint p_r dr = n'h, \quad (12.4)$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = kh, \quad (12.5)$$

где

$$n = n' + k. \quad (12.6)$$

Здесь n обозначает главное квантовое число; k характеризует тип орбиты и, следовательно, тип спектральной линии, так как по принципу соответствия форма орбиты определяет характер линии испускания; k не превышает n . Правило отбора для k дает: $\Delta k = \pm 1$, но не нуль.

Спектроскописты обозначили термы символами $s, p, d, f, g, h, \dots$; им соответствуют значения k , равные 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...; спектральным сериям даны следующие названия¹⁾:

Главная серия

$$(1, s) - (n, p)$$

или

$$(1_1) - (n_2),$$

где

$$n = 2, 3, 4.$$

Первая побочная (диффузная) серия

$$(2p) - (nd)$$

или

$$(2_2) - (n_3),$$

где

$$n = 3, 4, 5.$$

Вторая побочная (резкая) серия

$$(2p) - (ns)$$

или

$$(2_2) - (n_1),$$

где

$$n = 3, 4, 5.$$

Серия Бергмана

$$(3d) - (nf)$$

или

$$(3_3) - (n_4),$$

где

$$n = 4, 5, 6.$$

Нормальным состоянием для щелочных металлов и щелочно-земельных элементов является терм $1_1(1s)$; для других элементов им может быть, например, $2_2(2p)$.

¹⁾ Приведенные ниже значения главных квантовых чисел (первое число в скобках) представляют собой лишь условные величины: $n = 1$ для нижнего терма s , $n = 2$ для нижнего терма p и т. д. Они отличаются на целые числа от истинных главных квантовых чисел. В спектроскопии часто применяется эта условная нумерация n .

3. Непроникающие орбиты. Первые вычисления для непроникающих орбит были сделаны Зоммерфельдом. Для потенциальной энергии наружного электрона, находящегося в поле электронных оболочек, окружающих ядро, он берет выражение $-\frac{Z'e^2}{r} + V(r)$, где $Z'e$ — результирующий заряд атомного остова, а $V(r)$ — поправочный член к обычному кулоновскому потенциалу.

Этот член может быть вида $\frac{1}{r^n}$, где $n > 3$. Орбита плоская. Квантовые условия выражаются формулами:

$$I_\varphi = 2\pi p_\varphi = kh \quad (12.7)$$

$$I_r = (n - k)h = \oint p_r dr = \oint \sqrt{2m_0 W - \frac{I_\varphi^2}{4\pi^2 r^2} + 2m_0 \frac{Z'e^2}{r} - 2m_0 V(r)} dr,$$

где W — энергия наружного электрона. Зоммерфельд определяет форму $V(r)$ и вычисляет энергию. Но тот же результат был более просто получен Бором. Мы имеем общую формулу (4.28) или (6.44)

$$\delta W = \sum \nu_k \delta I_k, \quad (12.8)$$

определяющую разность энергий двух соседних состояний;

$$W_2 = W_1 + \delta W.$$

Сравним траекторию электрона в водородном атоме (невозмущенные кеплеровские эллипсы) с более сложными траекториями электрона в нашем атоме, движущегося по непроникающей орбите.

Формулу (12.8) можно применить к двум соседним кеплеровским эллипсам с частотами ν^* или к двум возмущенным орбитам, взяв соответствующие им истинные частоты. Предположим, что все орбиты обладают одинаковым моментом количества движения, т. е. одинаковым квантовым числом k , в силу чего уравнение (12.8) переходит в следующее:

$$\delta W = \nu^* \delta I_r. \quad (12.9)$$

Рассмотрим теперь невозмущенные кеплеровские эллипсы *тех же размеров и с той же энергией*, как и наши орбиты. Это значит, что их полные квантовые числа n_1^* и n_2^* определяются соотношениями

$$W_1 = -\frac{Rh}{n_1^{*2}} \text{ и } W_2 = -\frac{Rh}{n_2^{*2}}. \quad (12.10)$$

Числа n_1^* и n_2^* , относящиеся к фиктивным кеплеровским орбитам, не будут больше целыми числами.

Для кеплеровского эллипса имеет место соотношение

$$I^* = n^* h.$$

Применяя формулу (12.9) к двум кеплеровским эллипсам и к соответствующим им возмущенным движениям, мы получим

$$\delta W = \nu^* \delta I^* = \nu^* \delta I_r,$$

где ν^* — частота, соответствующая кеплеровскому эллипсу. Сравним теперь ν^* для орбиты невозмущенного электрона водородного атома

с ν_r для движения при наличии возмущения в сложном атоме. В первом приближении можно считать эти частоты совпадающими и положить

$$\nu_r = \nu^*. \quad (12.11)$$

Тогда

$$\delta I = \delta I^* \text{ или } I_r = I^* + c_1. \quad (12.12)$$

Далее в следующем приближении можно предположить, что для орбит, характеризующихся определенным значением k , возмущающая сила $V(r)$ отлична от нуля только в те моменты, когда электрон близок к атомному остову, и что в результате небольшой деформации траектории период τ_r , соответствующий координате r , уменьшается на постоянную величину

$$\tau_r - \tau^* = c_2; \quad \frac{1}{\nu_r} - \frac{1}{\nu^*} = c_2, \quad \delta(I_r - I^*) = \left(\frac{1}{\nu_r} - \frac{1}{\nu^*}\right) \delta W = c_2 \delta W. \quad (12.13)$$

Отсюда

$$I_r - I^* = c_1 + c_2 W$$

и, заменяя I и W их значениями, получаем

$$n - n^* = c_1 - \frac{c_2 R h}{n^{*2}}, \quad (12.14)$$

т. е. соотношение того же типа, как и эмпирическая формула Ритца, если положить в последней

$$\delta_1 = -c_1 \text{ и } \delta_2 = c_2 R h.$$

Приведенные вычисления относятся к непроникающим орбитам, для которых наименьшее расстояние от ядра все время превосходит размеры остова.

Это минимальное расстояние, как показывает уравнение (10.56), имеет порядок величины $a_1 \frac{k^2}{2Z}$ при условии $n > k + 1$ (a_1 — радиус водородной орбиты 1_1).

Атомные остовы имеют приблизительно следующие размеры

Li	Na	K	Rb	Cs
Be ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Sr ⁺	Ba ⁺
	от 1,5 a_1		до 3 a_1	
тогда для	$k \geq 3$		$k \geq 4$	

мы имеем непроникающие орбиты. Для меньших значений k мы получим проникающие орбиты.

4. Вычисление, принимающее во внимание поляризацию атомного остатка. Удовлетворительные результаты при вычислении уровней энергии непроникающих орбит получаются при учете поляризации атомного остова. Впервые это было указано Бором, Борном и Гейзенбергом, Шредингером и др. Как известно, атомный остов не обладает собствен-

ным электрическим моментом, но, попав в постоянное однородное поле F , он приобретает электрический момент $m = aF$, где a — коэффициент поляризации. Этот коэффициент появляется также и в других вычислениях, например, при вычислении диэлектрических постоянных и показателей преломления инертных газов.

Кроме того, он играет роль при изучении кристаллических решеток и связан с упругими и пьезоэлектрическими свойствами кристалла. Коэффициент поляризации входит также в коэффициент a уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа. Выясним же роль, которую коэффициент поляризации a играет в интересующем нас случае.

Наружный электрон создает электрическое поле напряженности $F = \frac{e}{r^2}$. Под действием этого поля в атомном остове индуцируется электрический момент $m = a \frac{e}{r^2}$, который в свою очередь создает возмущение, испытываемое электроном и характеризующееся потенциальной энергией

$$V(r) = \frac{me}{2r^2} = -\frac{ae^2}{2r^4}. \quad (12.15)$$

Последнее соотношение является, конечно, приближенным, потому что поле F неоднородно во всем пространстве, где находится атомный остов и кроме того оно не остается постоянным во времени.

Если обозначить через $Z'e$ результирующий заряд атомного остова, то энергия электрона, движущегося по невозмущенной (кеплеровской) орбите, равна

$$W_0 = -\frac{Z'^2 R h}{n^2}. \quad (12.16)$$

Наличие возмущающего потенциала изменяет энергию на величину ΔW , представляющую, как было показано выше, среднее значение возмущающего потенциала, взятое по невозмущенной орбите. Вычисление, произведенное Борном, дает ¹⁾

$$\Delta W = \overline{V(r)} = -\frac{R h}{a_1^3} \frac{3n^2 - k^2}{2n^5 k^5} Z'^4 a. \quad (12.17)$$

С другой стороны, пренебрегая δ_1 и δ_2 в степени выше первой, Борн получил, пользуясь формулой Ридберга:

$$W = W_0 + \delta W = -\frac{Z'^2 R h}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2} = -\frac{Z'^2 R h}{n^2} \left(1 - \frac{\delta_1}{n} - \frac{\delta_2}{n^3}\right)^2 \approx -\frac{Z'^2 R h}{n^2} \left(1 - \frac{2\delta_1}{n} - \frac{2\delta_2}{n^3}\right). \quad (12.18)$$

Сравнивая члены, содержащие $\frac{1}{n^3}$, в формулах (12.17) и (12.18), получаем

$$\delta_1 = -\frac{3Z'^2 a}{4a_1^3 k^5}. \quad (12.19)$$

¹⁾ N. Bohr, Ann. d. Phys. 71, 228, 1923. M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 23, 388, 1924.

Таким же образом сравнение членов, содержащих $\frac{1}{n^5}$, дает

$$\delta_2 = \frac{Z^2 \alpha}{4a_1^3 k^3} \quad (12.20)$$

или

$$-\frac{\delta_2}{\delta_1} = \frac{k^2}{3}. \quad (12.21)$$

Для сравнения этих результатов с опытными данными Борн берет значения δ_1 и δ_2 , найденные спектроскопистами из эмпирической формулы Ритца, и сравнивает их с δ_1 и δ_2 , вычисленными по формулам (12.19), (12.20) и (12.21).

Результаты этого сравнения приведены в нижеследующей таблице:

Термы	k (целое)	$\frac{k^2}{3}$	k (половинное)	$\frac{k^2}{3}$	Эмпирические значения $\frac{\delta_2}{\delta_1}$ для:											
					Li	Na	Mg ⁺	Al ⁺⁺	Si ⁺⁺⁺	K	Ca	Rb	Sr	Cs	Ba	
s	1	—	$\frac{1}{2}$	—	—	Проникающие орбиты					—	—	—	—	—	—
p	2	1,33	$\frac{3}{2}$	0,75	0,63	Проникающие орбиты					—	—	—	—	—	—
	3	3,00	$\frac{5}{2}$	2,08	—	2,4	2,2	2,6	2,4	3,2	—	2,8	—	—	—	—
f	4	5,33	$\frac{7}{2}$	4,08	—	3,2	3,6	3,6	4,8	3,9	6?	10?	4,7	5	—	—

Все орбиты, соответствующие $k = 1$ (а также, как указывалось выше, и ряд других орбит), являются проникающими орбитами, к которым изложенная теория неприменима. Совпадение величины $\frac{k^2}{3}$ с значением $\frac{\delta_2}{\delta_1}$, полученным из спектроскопических данных, не слишком удовлетворительно, хотя оно и может быть значительно улучшено выбором половинных значений k вместо целых.

Как известно, ионы Mg^+ , Al^{++} , Si^{+++} имеют одинаковое число наружных электронов с атомом Na и обладают одинаковой структурой; их спектры состоят из дублетов и походят на спектр натрия.

Точно также ион F^- должен обладать структурой редкого газа Ne или ионов Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} , Si^{++++} .

Борн и Гейзенберг считают более достоверными значения, вычисленные с помощью величин δ_1 (которые лучше известны, чем величины δ_2), и сравнивают их с α , вычисленными для атомов редких газов из показателей преломления, а для ионов F^- , Cl^- , J^- , Li^+ , Na^+ — из показателей преломления растворов их солей. Они нашли лучшее согласие, пользуясь половинными значениями k . В следую-

щей таблице даны значения $\alpha \cdot 10^{24}$, расположенные в следующем порядке:

1. Из спектров, пользуясь целыми значениями k .
2. Из спектров, пользуясь половинными значениями k .
3. Из показателей преломления.

Подчеркнуты те значения, которым отдано предпочтение Борном и Гейзенбергом.

Значения $\alpha \cdot 10^{24}$

	He	Li ⁺ 0,314 0,075 —0,14			
	0,202				
F^-	Ne	Na ⁺ 0,405 0,21 0,18	Mg ⁺⁺ 0,23 0,12	Al ⁺⁺⁺ 0,125 0,065	Si ⁺⁺⁺⁺ 0,083 0,043
0,99	0,392				
Cl^-	A	K ⁺ 1,63 0,87 1,1			
3,05	1,629				
Br^-	Kr	Rb ⁺ 2,74 1,42	Sr ⁺⁺		
4,17	2,46	1,81			
J^-	X	Cs ⁺ 6,5 3,36 2,79			
6,28	4,00				

Совпадение между значениями, вычисленными на основании разных опытных данных, весьма грубое.

5. Трактовка того же вопроса Шредингером. Шредингер¹⁾ пользуется методом, отличным от изложенного выше метода Борна. Прежде всего, он исходит непосредственно из опытных данных и сравнивает их с вычисленными разностями ΔW , не обращаясь к формуле Ритца. Иначе говоря, он пользуется (12.17), не вводя его в формулу Ритца.

¹⁾ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 77, 43, 1925.

Поляризация по вычислениям Шредингера

Атомный остаток типа гелия														
Термы	$n =$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
p	Li	2,94	2,48	2,38	2,37	2,44	2,56	2,43	2,74	3,53	2,99	3,64	2,25	
$k=2$	Be ⁺	0,833												
	B ⁺⁺	0,336												
	C ⁺⁺⁺	0,165												
Термы	Li	—	0,656	0,626	0,106	—0,28	—1,16	—13	—12					
d	Be ⁺	—	0,697	0,723										
$k=3$	B ⁺⁺	—	0,220											
	B ⁺⁺	—	0,107											
	C ⁺⁺⁺	—	0,062											
Термы	Li	—	—	—1,57	—8,68									
f	Be ⁺	—	—	0,164										
$k=4$	B ⁺⁺	—	—	—0,116										
	C ⁺⁺⁺	—	—											
Атомный остаток типа неона														
Термы	$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
d	Na	5,46	5,34	5,32	5,12	5,38	5,42	2,97	2,17	0,44	—1,03	—5,9	—3,8	+18(?)
$k=3$	Mg ⁺	4,12	4,14	4,14	4,11	4,12								
	Al ⁺⁺	3,08	3,04	3,01	2,97	2,95								
	Si ⁺⁺⁺	2,21	2,17	2,12	2,13	2,07								
Термы	Na	—	(1,2)?	(1)?	(отр.)?	—								
f	Mg ⁺	—	1,36	1,30	1,25	1,3								
$k=4$	Al ⁺⁺	—	0,81	0,86	0,75	0,76								
	Si ⁺⁺⁺	—	0,48	0,66	0,61	0,6								
Атомный остаток типа аргона														
$d(k=3)$	$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
$f(k=4)$	K	83,6	95,8	99,3	99,9	99,4	98,4	96,6		93,4	108			
	K	—	13,3	17,42	14,2	12,6	(0,4)?							
Атомный остаток типа криптона														
$d(k=3)$	$n =$													
$f(k=4)$	Rb	140,6	144,4	141,0	138,0	135,3	134,0	134,6		142				
	Rb	—	25,5	31,15	34,1	34,07								
Атомный остаток типа ксенона														
$d(k=3)$	$n =$													
$f(k=4)$	Cs	309,2	250	223,3	208	199	192,6	188,1		185,7	198,6	190,1		
	Cs	—	49,9	49,7	49,8	50,2	50,0	50,35		50,05	48,95	45,35		

Согласно (12.17)

$$\alpha = \frac{a_1^3}{R} \cdot \frac{2n^5 k^5}{3n^2 - k^2} \cdot \frac{1}{Z'^2} \cdot \frac{\Delta\nu}{Z'^2}, \quad (12.22)$$

где $\Delta\nu = \frac{\Delta W}{h}$ представляет разность между действительным термом и водородным термом.

Выбрав определенный уровень n_k , Шредингер вычисляет поляризацию α и, сравнивая результаты для различных уровней, он может определить, в каких случаях α — постоянная.

Вместо α Шредингер вводит величину α' :

$$\left. \begin{aligned} \alpha' &= \frac{Ra}{a_1^3} 10^{-5} = 10^{-5} \frac{2n^5 k^5}{3n^2 - k^2} \cdot \frac{1}{Z'^2} \cdot \frac{\Delta\nu}{Z'^2}; \\ \alpha &= \frac{\alpha' a_1^3}{R} 10^5 = \alpha' \cdot 0,137 \cdot 10^{-24}. \end{aligned} \right\} \quad (12.23)$$

Он пользуется целыми значениями k и утверждает, что применение половинных квантовых чисел не представляет никаких преимуществ.

Рассматривая таблицу, мы видим, что поляризация α' остается постоянной для первых членов каждой серии

$$p(k=2); \quad d(k=3) \quad \text{и} \quad f(k=4)$$

с возрастанием n ; однако, в некоторых случаях, она для высоких термов становится отрицательной. Но при переходе от одной серии к другой происходят значительные изменения α' , так что нельзя говорить о постоянстве этой величины при изменении k . На происхождение этих разностей проливают некоторый свет следующие замечания. Прежде всего, для больших значений k электрон остается на большом расстоянии от атомного остова, т. е. находится в наиболее однородном поле.

Но для $k=2$ или 3 электрон проходит вблизи ядра и гипотеза простой поляризации оказывается недостаточной. Далее, поляризация α связана с явлением дисперсии и не остается постоянной при частотеременных индуцирующих полях. Впрочем, атомным остовам типа благородных газов соответствуют лишь очень большие частоты (в крайней ультрафиолетовой и рентгеновской областях), так что в оптической области, нами рассматриваемой, можно не опасаться влияния дисперсии.

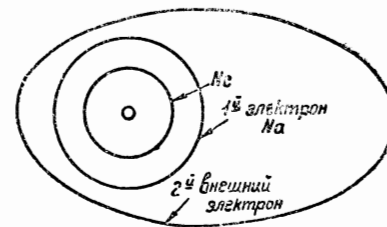


Рис. 62.

6. Спектр иона алюминия. Шредингер изучил также поляризацию атомных остовов типа Na (т. е. обладающих структурой атома Ne плюс один наружный электрон), обусловленную другим электроном, удаленным на большое расстояние. Таков случай Mg или Al⁺ (рис. 62).

Следующая таблица содержит значения поляризации α' , вычисленные из спектров Al⁺:

	$n=3$	4	5	6	7	8	9	10
Термы								
$d(k=3)$	30,9	23,5	21,7	20,4	20,0	19,7	19,6	18,6
$f(k=4)$	—	41	51	120	291	— 625	— 31	— 19,4
$g(k=5)$	—	—	29,3	28,8	29,4	29,5	28,3	28,3
Термы	$n=11$	12	13	14	15	16	17	18
$d(k=3)$	19,8	—	—	—	—	—	—	—
$f(k=4)$	— 13,5	— 10	— 7,9	— 6,2	— 5,5	— 5,4	?	— 4,2
$g(k=5)$	28,8	28,2	28,1	—	—	—	—	—

В серии g α' при возрастании n практически остается постоянным, но в серии f для первых 4 термов быстро возрастают положительные значения, после чего для пятого терма α' оказывается отрицательным, и с дальнейшим возрастанием n отрицательные значения α' уменьшаются по абсолютной величине. В серии f первые термы ($n=3$ до 7) получены из сравнения с аналогичными водородными термами с тем же квантовым числом n , между тем как для следующих термов оказалось лучше сравнивать их с водородными термами с квантовым числом $n-1$. Следовательно, оба терма 7_4 и 8_4 сравниваются с одним и тем же водородным термом. Мы можем сказать, что эти два терма соответствуют в действительности двум возможным колебаниям связанной системы, образованной внешним электроном и внутренним электроном типа эле-

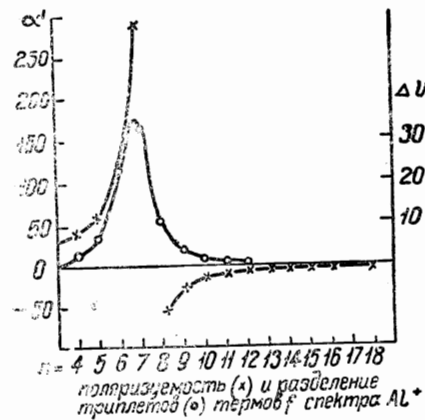


Рис. 63.

ктрона Na (рис. 62). Серия состоит из узких триплетов, за исключением аномальной области. Если изобразить графически зависимость поляризации и разделения триплетов от квантового числа n , то получатся кривые, обнаруживающие замечательную аналогию с кривыми, известными для аномального преломления и поглощения (рис. 63).

Обоим термам 7 и 8 Al^{+} соответствуют частоты

$$(3d) - (7f) = 45\,600\text{ см}^{-1}$$

$$(3d) - (8f) = 47\,700\text{ см}^{-1}$$

в то время как линия Al^{++} , соответствующая D -линии, имеет частоту $(1s) - (2p) = 53\,900\text{ см}^{-1}$, которая оказывается в соседстве с этими двумя линиями. На рис. 64 кривая изображает результаты для серий d, f, g ; она обнаруживает критическую частоту вблизи 46 000, в середине кривой аномального изменения α .

Аналогичные результаты были найдены Фоулером¹⁾ для спектра Si^{++} ; здесь критическая частота лежит около 66 000, в то время как частота линии типа D равна 71 740.

¹⁾ A. Fowler, Phil. Trans. (A) 225, 1, 1925.

7. Резюме обсуждения вопроса о непроникающих орбитах. Мы видели, что для орбит водородного типа в некулоновском поле

$$W = - \frac{Z'^2 R h}{(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2})^2} = - \frac{Z'^2 R h}{n^{*2}}, \quad (12.2)$$

где

$$\delta_1 = - \frac{3Z'^2 a_1}{4a_1^3 k^5}; \quad (12.19)$$

$Z'e$ — заряд атомного остова, k — азимутальное квантовое число орбиты наружного электрона, $a_1 = 0,532 \cdot 10^{-8}\text{ см}$.

Критические замечания Шредингера и Хартри сводятся к следующему.

В случае атомных остовов типа редких газов δ_1 изменяется значительно быстрее $\frac{1}{k^5}$ при переходе от одной серии к другой ($k=2, 3, 4$).

Эффективное значение α больше для орбит, проходящих вблизи ядра, т. е. для таких, у которых k мало, вследствие чего действительно предполагают, что эти орбиты могут очень близко подходить к ядру.

Некоторые заключения можно вывести из рассмотрения последовательности элементов Na, Mg^{+} , Al^{++} , Si^{+++} , для которых соответственно $Z'=1, 2, 3, 4$. При увеличении Z' , как легко предвидеть на основании уравнения (12.19), будет получаться отклонение, которое возрастает начиная с водородоподобной серии, и, следовательно, $|\delta_1|$ должно возрастать, благодаря чему n^* в уравнении (12.2) будет уменьшаться.

Отсюда получается критерий для наличия непроникающих орбит, как видно из таблицы на стр. 166.

Группа (a) показывает, что, с увеличением Z' , n^* также возрастает и стремится к указанному слева целому значению n . С другой стороны в группе (b) n^* уменьшается при возрастании Z' и, таким образом, не стремится к стоящему слева целому числу n . Здесь, следовательно, $|\delta_1|$ возрастает, а это обстоятельство находится в согласии с нашим критерием для непроникающих орбит. Поэтому орбиты в группе (a) должны быть отнесены к проникающим, а орбиты группы (b) к непроникающим.

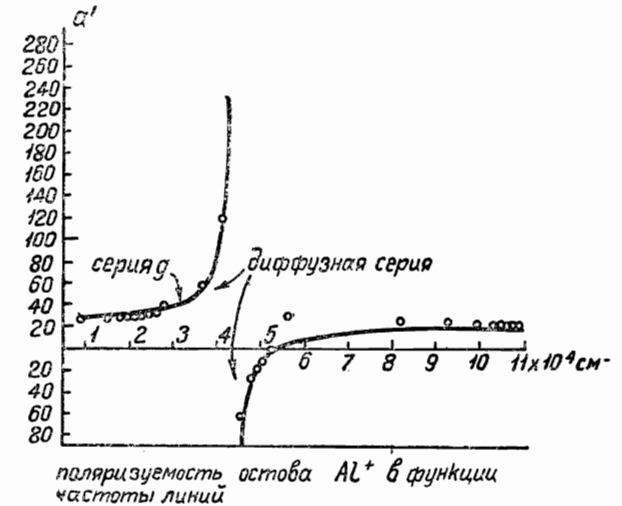


Рис. 64.

Эффективные квантовые числа n^* из формулы $W = -\frac{Z'^2 R h}{n^{*2}}$

Уровни n_k	Na $Z' = 1$	Mg ⁺ $Z' = 2$	Al ⁺⁺ $Z' = 3$	Si ⁺⁺⁺ $Z' = 4$
a	(3s) или 3 ₁	1,627	1,902	2,074
	(4s) " 4 ₁	2,642	2,92	3,092
	(5s) " 5 ₁	3,647	3,925	4,097
	(3p ₁) или 3 ₂	2,117	2,265	2,37
	(4p ₁) " 4 ₂	3,133	3,287	3,392
	(5p ₁) " 5 ₂	4,138	4,294	4,399
b	(3d) или 3 ₃	2,989	2,959	2,949
	(4d) " 4 ₃	3,987	3,951	3,938
	(5d) " 5 ₃	4,986	4,958	4,933
	(4f) или 4 ₄	3,9984	3,9965	3,9957
	(5f) " 5 ₄	4,9982	4,9959	4,9949
				3,9955

8. Проникающие орбиты. Общие замечания. На основании вычислений размеров остовов на стр. 158 и в соответствии с приведенным выше толкованием таблицы для n^* мы можем указать ряд проникающих орбит:

Li	Be ⁺	$s(k=1)?$		
Na, Mg ⁺	Al ⁺⁺ Si ⁺⁺⁺	$s(k=1)$	$p(k=2)$	
K	Ca ⁺	$s(k=1)$	$p(k=2)$	
Rb	Sr ⁺	$s(k=1)$	$p(k=2)$	$d(k=3)$
Cs	Ba ⁺	$s(k=1)$	$p(k=2)$	$d(k=3)$

Шредингер дал теорию проникающих орбит, введя сферическую проводящую оболочку определенного радиуса (в действительности же, когда электрон проникает внутрь оболочки, центральный заряд становится равным $(Z-1)e$ вместо Ze и благодаря этому оболочка немного расширяется). При этом предположении траектория оказывается состоящей из двух эллипсов: одного, внешнего, соответствующего движению в поле заряда $Z'e$, и другого—внутреннего, соответствующего движению в поле заряда Z , где $Z' = Z - p$ (p — заряд оболочки).

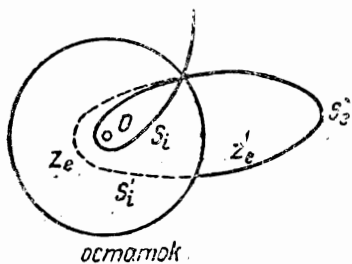


Рис. 65.

Вообще, главное квантовое число представляет собой целое число, относящееся ко всей орбите; благодаря консервативности сил, момент количества движения также остается постоянным и равным азимутальному квантовому числу k . Для того, чтобы применить эти соображения к интересующему нас случаю, мы должны сделать следующие допущения:

1. Орбиты, образующие оболочку, сохраняют неизменными свои главные квантовые числа.

2. Проникающие орбиты не обмениваются с оболочкой ни энергией, ни количеством движения.

Эти допущения противоречат законам классической механики, а наши правила квантования не дают объяснения сохранению квантовых чисел. Как было сказано выше, при квантовании, казалось бы, необходимо рассматривать систему как целое. Однако представляется возможным по аналогии с упругими ударами медленных электронов, не возмущающими атом и не нарушающими стабильность внутренней оболочки, допустить аналогичное положение и для рассматриваемых здесь проникающих орбит. В случае упругих ударов мы имеем дело с проникающими параболическими орбитами, в нашем же случае — с эллиптическими проникающими орбитами; имеются все основания предполагать, что оба случая принципиально не отличаются друг от друга.

Кроме того, на основании предыдущих рассуждений можно утверждать, что сохранение правила отбора для k ($\Delta k = \pm 1$) указывает на относительно простой характер движения.

Для энергии мы имеем

$$W = -\frac{Z'^2 R h}{n^{*2}} \quad (12.24)$$

полуось внешнего сегмента орбиты S_e равна теперь

$$a = a_1 \frac{n^{*2}}{Z'},$$

где n^* — дробное число.

(12.25)

Теперь видно, что n^* является просто численным коэффициентом в формуле (12.24) и не представляет собой квантового числа. Но если бы электрон двигался в поле центрального заряда $Z'e$ без всякой внутренней оболочки, то орбита представляла бы собой эллипс, соответствующий квантовому числу n^* ; внешний сегмент S_e является, следовательно, частью такого эллипса.

Рассмотрим действительные квантовые числа n и k для внутреннего сегмента S_i ; выше было показано, что k определяет параметр эллипса (рис. 66), а n — большую ось, которая прямо пропорциональна n^2 . Обратимся теперь к сравнению внутреннего сегмента S_i с орбитами, образующими оболочку. Предположим, что она состоит из совокупности орбит, обладающих заданным главным квантовым числом $\bar{n}$ и разными квантовыми числами k ($k = 1, 2, 3, \dots, \bar{n}$). Выделим среди орбит оболочки те из них, у которых k одинаково с азимутальным квантовым числом нашей проникающей орбиты. Очевидно, что главное квантовое число $\bar{n}$ проникающей орбиты должно быть больше n , так как электрон, движущийся по орбите S_e , выходит сквозь оболочку наружу, в то время как n относится исключительно к оболочке.

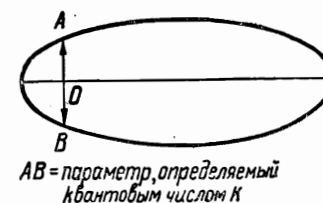


Рис. 66.

Вернемся к более подробному вычислению истинного квантового числа n , воспользовавшись интегралом классической механики:

$$n'h = (n - k)h = \int_{\bar{S}} p_r dr = \int_{\bar{S}_e} p_r dr + \int_{\bar{S}_i} p_r dr, \quad (12.26)$$

где $\bar{S}_e$ — наружный сегмент, а $\bar{S}_i$ — внутренний сегмент траектории электрона; ветвь $\bar{S}_i'$ дополняет тот эллипс, сегментом которого является $\bar{S}_e$.

Мы имеем тогда

$$(n^* - k)h = \int_{\bar{S}_e + \bar{S}_i'} p_r dr, \quad (12.27)$$

так как на основании (12.24) энергия внешней орбиты определяется значением n^* (эффективное квантовое число). Вычитая (12.27) из (12.26), получаем

$$(n - n^*)h = \int_{\bar{S}_i} p_r dr - \int_{\bar{S}_i'} p_r dr. \quad (12.28)$$

Мы пренебрегаем всяким другим взаимодействием между оболочкой и электроном; в частности, мы пренебрегаем изменением размеров оболочки при прохождении через нее электрона. Электрон почти полностью описывает внутренний эллипс; последний несколько отличается от орбиты с тем же азимутальным квантовым числом k и главным квантовым числом $\bar{n}$, т. е. от эллипса, по которому движется один из образующих оболочку электронов и для которого мы имеем

$$(\bar{n} - k)h = \int p_r dr, \quad (12.29)$$

Отсюда следует

$$\int_{\bar{S}_i} p_r dr = (\bar{n} - k)h + \varepsilon h, \quad (12.30)$$

где ε — малая величина.

На основании (12.28) и (12.30)

$$n - n^* = \bar{n} - k + \varepsilon - \frac{1}{h} \int_{\bar{S}_i'} p_r dr$$

или

$$n^* = n - \bar{n} + k + \frac{1}{h} \int_{\bar{S}_i'} p_r dr - \varepsilon, \quad (12.31)$$

где n^* — внешнее эффективное квантовое число, n — истинное главное квантовое число и $\bar{n}$ — квантовое число, характеризующее электрон оболочки; мы считаем члены $\frac{1}{h} \int_{\bar{S}_i'} p_r dr - \varepsilon$ малой поправкой. Следующая

таблица для проникающих орбит щелочных металлов может служить подтверждением результата, выраженного формулой (12.31).

Орбиты внутренней оболочки

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\bar{n} = 1$ (тип He)	2 (тип Ne)	3	4	5	
$\bar{n}_k$	1_1	$2_1, 2_2$	$3_1, 3_2$	$4_1, 4_2$	$5_1, 5_2$

Орбиты валентных электронов (в нормальном состоянии $s, k=1$)

$n_k = (2_1)$ (не прон.)	3_1	4_1	5_1	6_1
--------------------------	-------	-------	-------	-------

Эффективные квантовые числа уровней энергии: $n^* = n - \bar{n} + k$

$n^* =$	Na	K	Rb	Cs
для s ($k=1$)	2	2	2	2
" p ($k=2$)	3	3	3	3
" d ($k=3$)	(не проникающие)		4	4

Из наших соображений следует, что выражение $n - \bar{n} + k$ представляет только грубое приближение для n^* ; число n^* не является целым числом и $n - \bar{n} + k$ дает только значение наиболее близкого к n^* целого числа. Это заключение согласуется с эмпирическими данными, показывающими, что n^* из формулы $\frac{Rh}{n^{*2}}$ близко к 2, 3, 4 для уровней s, p или d . Отсюда становится понятным, каким образом n^* может оказаться меньше квантового числа, соответствующего более низкому уровню.

9. Более подробный расчет проникающих орбит ¹⁾. В работе Фюсса о проникающих орбитах изученная нами оболочка была заменена сферическим распределением электричества, создающим потенциал

$$V = -\frac{Z(r)e^2}{r}, \quad (12.32)$$

где $Z(r)$ представляет эффективный заряд на расстоянии r ; для малых r , $Z(r)$ близко к Ze , для больших r оно близко к $Z'e$. Отыщем выражение для атомов типа Na, Mg^+ , Al^{++} . Для них $Z - Z' = 10$.

Начнем с натрия. Полная энергия равна

$$W = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 \right) + U(r) \quad (12.33)$$

и, следовательно,

$$p_r^2 = 2m(W - U) - \frac{1}{r^2} p_\phi^2. \quad (12.34)$$

Для заданного азимутального квантового числа k , p_ϕ есть постоянная:

$$2\pi p_\phi = kh.$$

¹⁾ Fues, Zs. f. Physik 11, 364, 1922; 12, 1, 1922; 13, 211, 1922; Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 1923 и 1924; Proc. Roy. Soc. London (A) 106, 652, 1924.

Фюсс пишет для потенциальной энергии:

$$U = \frac{Q(r)}{2\pi r^2} - \frac{Z'e^2}{r}, \quad (12.35)$$

и тогда

$$p_r = \frac{\sqrt{P-Q}}{r},$$

где

$$P = 2m(Wr^2 + Z'e^2r) - p_\phi^2. \quad (12.36)$$

Задача сводится к отысканию функции $Q(r)$. По методу Фюсса вычисление ведется так, чтобы получить уровни энергии, соответствующие круговым орбитам $1_1(1s)$, $2_2(2p)$, $3_3(3d)$, $4_4(4f)$ и эллиптической орбите $3_2(3p)$. Тогда функция $Q(r)$ будет иметь вид, изображенный на рис. 67. Она может быть аппроксимирована с помощью отрезков парабол.

$$R = \frac{r}{a_1} = 0 \text{ до } 0,7 \quad Q = 2,0633 R^2 - 3,88 \quad R = 0,150$$

$$\begin{array}{ll} 0,7 \text{ „ } 1,4 & = 1,0714 R^2 - 2,4914 R - 0,636 \\ 1,4 \text{ „ } 2,0 & = 0,5167 R^2 - 1,1217 R - 1,4663 \\ 2,0 \text{ „ } 4,0 & = -0,1375 R^2 - 1,4145 R - 3,922 \\ 4,0 \text{ „ } 6,0 & = -0,058 R^2 - 0,75 R - 2,536 \\ 6,0 \text{ „ } \infty & = 0 \end{array}$$

Так как P в формуле (12.36) также имеет параболическую форму, то интегралы $\int p_r dr$ могут быть вычислены. Далее приведена таблица, в которой результаты

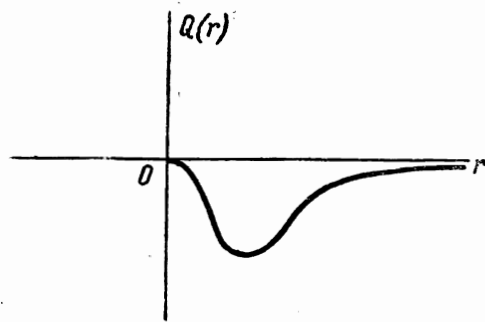


Рис. 67.

этого вычисления сопоставлены со всеми числами, соответствующими известным уровням. Так, например, для известного уровня n_k подставим найденное из опыта значение энергии W в (12.36) и вычислим интеграл

$$n'h = \int p_r dr.$$

Если теория верна, то мы должны получить

$$n'_{\text{выч}} = n - k.$$

Спектроскопическое

обозначение	1s	2s	3s	4s	2p	3p	4p	5p	3d	4d	5d	6d	4f
Уровень n_k	3 ₁	4 ₁	5 ₁	6 ₁	3 ₂	4 ₂	5 ₂	6 ₂	3 ₃	4 ₃	5 ₃	6 ₃	4 ₄
$n' = n - k$	2	3	4	5	1	2	3	4	0	1	2	3	0
$n'_{\text{выч}}$	2,02	2,95	3,94	4,93	0,98	1,94	2,88	3,88	0	1,01	2,02	3,03	0

Согласие весьма удовлетворительное (около 30%) как для проникающих, так и для непроникающих орбит. Приведенное выше рассуждение для натрия может быть обобщено на атомы аналогичного типа, как Mg^+ , Al^{++} ,...

Введем представление о сжатии всех оболочек при увеличении заряда ядра Ze . Значения Z для этих ионов равны $Z = Z_{Na} + 1, 2, \dots$ и т. д., а для Z' : $Z' = Z'_{Na} + 1, 2, \dots$. Величина $Z - Z' = 10$ есть постоянная. Основываясь на соображениях размерности, Фюсс берет для ионов вместо $Q(r)$ новую функцию $Q'(r) = \lambda Q\left(\frac{R}{\lambda}\right)$; λ определяется эмпирически путем изучения орбиты 2_2 . Вычисление значений n' производится так же, как и в предыдущем примере. Нижеследующая таблица позволяет сравнить $n'_{\text{выч}}$ с $n - k$

Уровень n_k	3 ₁	4 ₁	5 ₁	3 ₂	4 ₂	5 ₂
$n - k$	2	3	4	1	2	3
Na	2,02	2,95	3,94	0,98	1,94	2,88
Mg^+	1,97	2,92	3,90	1,00	1,93	2,93
Al^{++}	2,02	2,96	3,95	1,09	2,03	3,00

И теперь согласие весьма хорошее и подтверждает как принятое обозначение, так и существование проникающих орбит. Все эти результаты носят все же в сильной степени эмпирический характер; однако указание на законы соответствия между спектрами Na, Mg^+ и Al^{++} представляется весьма интересным.

Мы ввели в § 7 критерий, позволяющий отличить проникающие орбиты от непроникающих, предположив

$$\left| \frac{\delta_1}{\delta_2} \right| \begin{cases} \text{возрастает} \\ \text{убывает} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{для орбит} \\ \end{array} \right\} \begin{cases} \text{непроникающих} \\ \text{проникающих} \end{cases}$$

δ_1 представляет собой коэффициент в формуле

$$n^* = \text{целое число} + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}}.$$

Этот результат также был получен Фюссом.

Вычисления, проведенные в настоящей главе, носят весьма приближенный характер; однако они позволили составить представление о том, какие орбиты соответствуют разным спектральным термам. Новая квантовая механика позволила значительно усовершенствовать эту теорию и вычислить среднее распределение электронов между различными оболочками. Слетер (Slater), Хартри (Hartree) и другие с помощью волновой механики создали теорию, не содержащую никаких произвольных постоянных и приводящую к результатам, которые оказываются в хорошем согласии с опытом.

ГЛАВА XIII

СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ

1. Внутреннее квантовое число j . Все выведенные нами до сих пор формулы справедливы только для одиночных спектров за исключением спектра водорода. Для последнего объяснение дублетов дается релятивистской механикой.

В случае натрия, калия и т. д. мы имеем дело с дублетными спектрами, например, с хорошо известными D -линиями. Мы стремимся создать теорию, которая позволит объяснить происхождение как этих спектров, так и еще более сложных—мультиплетных спектров.

До сих пор мы ввели только три квантовых числа n , k , m , где n —главное квантовое число, k —вращательное (азимутальное) квантовое число, связанное с формой орбиты, и m —квантовое число, обусловленное пространственным квантованием, фигурирующее в нормальном явлении Зеемана и связанное с магнитной ориентацией орбит.

В случае натрия, калия и т. д. каждый уровень является двойным; к этому случаю релятивистская механика неприменима. Строение рентгеновских уровней K и L также нельзя объяснить этим способом. Мы должны, следовательно, ввести новое квантовое число j , которое должно обладать следующими свойствами:

1. Точно выражать расщепление линий в мультиплетах.
2. Каждая линия должна приводить к переходам, происходящим по общей схеме

$$nk \rightarrow n'k',$$

соответствующим средней линии, к которой прибавляются члены

$$\Delta j = 0 \text{ или } \pm 1. \quad (13.1)$$

Последнее условие вытекает из того, что j было сначала введено эмпирическим путем и тем же способом для него было найдено правило отбора. Мы дальше увидим, что характер правила отбора для квантового числа j указывает на его связь с вращением.

Ридберг нашел следующий эмпирический общий закон: если r степень мультиплетности уровней, то для данного атома и для данного спектра значения r все нечетные или все четные. Например, рассмотрим первую часть третьего периода таблицы Менделеева (см. табл. на след. стр.).

Спектры хрома, марганца и железа отличаются чрезвычайной сложностью, мультиплеты в них перекрываются так, что эти спектры разобраны не до конца. Для натрия, так же как и для всех щелочных металлов, $r = 2$. Спектры всех щелочно-земельных металлов состоят из простых линий ($r = 1$) и триплетов ($r = 3$).

	(18) Ne	(19) K	(20) Ca	(21) Sc	(22) Ti	(23) Va	(24) Cr	(25) Mn	(26) Fe
r	1	2	1	2	1				
	3		3	4	3	4	5	4	3
	5				5	6	7	6	5
								8	7

Таким образом, как только какая-либо оболочка (K , L , M , ...) достраивается, электроны этой оболочки не играют более никакой роли в постройке следующих оболочек.

Следует также заметить, что r —нечетное число в том случае, если общее число электронов четно и наоборот. С увеличением числа внешних электронов максимальное значение r также возрастает. Действительно, мы можем написать.

$$r_{\max} = n_0 + 1, \quad (13.2)$$

где n_0 —число внешних электронов. Однако для второй половины периода формула (13.2) дает слишком большое значение; оказывается, что здесь величина $r_{\max}$ определяется разностью между числом наружных электронов и числом электронов, необходимых для образования полной следующей оболочки.

Классификация линий в спектрах мультиплетов основывается на правиле Престона для явления Зеемана. Правило Престона устанавливает, что при действии магнитного поля на атом все линии, принадлежащие к определенной серии, дают один и тот же тип зеемановского мультиплета с одинаковым расщеплением. Следовательно, в явлении Зеемана играет роль k , определяющее тип серии, а не главное квантовое число n . Зеемановское расщепление в равной степени почти не зависит от полного электрического заряда Ze атома; эффект Зеемана, например, одинаков у всех щелочно-земельных металлов.

В качестве примера сложности спектров, которые могут быть распределены по мультиплетам, можно отметить, что Пашен нашел значения, соответствующие спектральным термам неона для 900 линий, пользуясь только следующими уровнями:

$$\begin{aligned} &4 \text{ уровня } s (k = 1) \\ &10 \text{ уровней } p (k = 2) \\ &12 \text{ уровней } d (k = 3) \end{aligned}$$

2. Значения j для одиночников, триплетов, квинтетов и т. д. Рассмотрим теперь, как ввести j для отличия разных уровней энергии, соответствующих данным значениям n . Разберем сначала случай нечетного r , т. е. случай одиночных линий, триплетов, квинтетов, септетов. Для указания значений j , дающих уровни энергии для разных значений

k и m , напомним, что дозволенными являются только такие переходы для которых

$$\Delta j = 0 \text{ или } \pm 1. \quad (13.1)$$

уровень	k	значения j			
		одиночки $r=1$	триплеты $r=3$	квинтеты $r=5$	септеты $r=7$
s	1	0	1	2	3
p	2	1	2 1 0	3 2 1	4 3 2
d	3	2	3 2 1	4 3 2 1 0	5 4 3 2 1
f	4	3	4 3 2	5 4 3 2 1 0	6 5 4 3 2 1 0
g	5	4	5 4 3	6 5 4 3 2	7 6 5 4 3 2 1
h	6		6 5 4	7 6 5 4 3	8 7 6 5 4 3 2

Характерной особенностью этой таблицы является то, что при повторном возрастании k на единицу максимальное значение j также возрастает на единицу; кроме того, с постепенным увеличением k число значений j возрастает с 1 до r .

Так как правило отбора устанавливается только величина изменения Δj , а не абсолютное значение j , то выбор последнего представляется несколько произвольным. Приведенная выше схема, являющаяся общепринятой, устанавливает в качестве начального значения j для s -термов ($k=1$)

$$j_s = \frac{r-1}{2}. \quad (13.3)$$

Дозволенные переходы ($\Delta j = 0, \pm 1$) указаны на таблице пунктиром, соединяющим различные уровни. Опытная проверка правильности такого способа будет приведена ниже. Простые термы дают, конечно, только одну линию. Тройные уровни обуславливают возникновение 3 или 6 линий:

1. Главная серия, состоящая из комбинаций уровней

$$1s - np \quad \Delta k = 1 \rightarrow 2,$$

дает переходы

$$\begin{array}{l} \text{начальный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n=1 \\ k=1 \end{array} \right. \\ \text{конечный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n \text{ переменное} \\ k=2 \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} j=1 \\ \swarrow \downarrow \searrow \\ j=2, 1, 0 \end{array}$$

приводящие к появлению триплетов. Величина термина определяется формулой ридберговского типа

$$\frac{Rh}{n^2},$$

где

$$\begin{array}{l} n_a^* = n + \delta_0, \quad j = a \\ n_b^* = n + \delta_1, \quad j = b. \end{array} \quad (13.4)$$

Разность термов, относящихся к одному n , но к разным j , выразится формулой:

$$\frac{Rh}{n_a^{*2}} - \frac{Rh}{n_b^{*2}} \approx 2Rh \frac{\delta_1 - \delta_0}{(n + \delta)^3}, \quad (13.5)$$

где $\bar{\delta}$ — среднее значение поправки к n . Тогда с переходом к более высоким термам серии, т. е. с увеличением n , расщепление трех уровней np ($j=2, 1, 0$) уменьшается и стремится к нулю; то же будет и с расщеплением в триплете, и в пределе линии сольются.

2. Вторая побочная серия соответствует переходам

$$2p - ns \quad \Delta k = 2 \rightarrow 1,$$

также дающим триплетные линии.

$$\begin{array}{l} \text{Начальный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n=2 \\ k=2 \end{array} \right. \\ \text{Конечный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n \text{ переменное} \\ k=1 \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} j=2, 1, 0 \\ \swarrow \downarrow \searrow \\ j=1 \end{array}$$

Величина расщепления зависит от уровней p , с которых переходит электрон; так как расщепление этих уровней есть величина неизменная, то расщепление линий, образующих мультиплеты, также будет постоянным

$$\Delta \nu = \text{const.}$$

3. Первая побочная серия.

К ней принадлежат переходы типа

$$2p - nd \quad \Delta k = 2 \rightarrow 3.$$

Из таблицы видно, что здесь получаются 6 линий

$$\begin{array}{l} \text{Начальный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n=2 \\ k=2 \end{array} \right. \\ \text{Конечный уровень } \left\{ \begin{array}{l} n \text{ переменное} \\ k=3 \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} j=2 \quad 1 \quad 0 \\ \swarrow \times \downarrow \searrow \\ j=3 \quad 2 \quad 1 \end{array}$$

Кроме уже упоминавшегося нами принципа отбора для j , из опыта следует, что необходимо удовлетворить также некоторым другим требованиям. Например линии типа $p_0 s_0$, как правило, не наблюдаются (значения j в дальнейшем будут указываться нижним индексом у букв s, p, d , характеризующих серию). Это указывает на отсутствие переходов, для которых

$$\Delta j = 0 \rightarrow 0.$$

Это правило оправдывается для всех правильных мультиплетов. Существуют, однако, мультиплеты, в которых в виде исключения наблюдался переход $\Delta j = 0 \rightarrow 0$.

3. Истолкование предыдущих результатов. Мы ввели новое квантовое число j несколько произвольным образом, приписав ему значения и выбирая изменения для этих значений так, чтобы получить нужные

уровни энергии. Выясним теперь, какие физические свойства атома обуславливают необходимость такого выбора.

Мы предполагаем, что в атоме каждый наружный электрон обладает собственным моментом количества движения (обусловленным его собственным вращением), величина которого равна

$$s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}. \quad (13.6)$$

Это — гипотеза вращающегося электрона, к которой мы позже возвратимся. В противоположность тому, что было сказано в предыдущих главах, мы теперь примем что момент количества движения электрона по орбите определяется не квантовым числом k , а новым квантовым числом l , равным

$$l = k - 1. \quad (13.7)$$

Это видоизменение наших формул произошло сначала эмпирическим путем. Никаких оснований для введения l обычная теория квант, которой мы здесь пользуемся, дать не может; новая — волновая механика — автоматически приводит к квантовому числу $l = k - 1$.

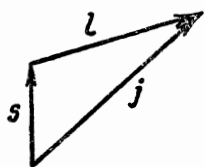


Рис. 68.

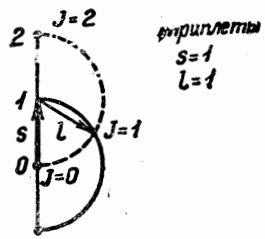


Рис. 69.

Итак теперь имеются два вектора s и l , выражающие величину моментов; l представляет собой сумму моментов вращения всех *наружных* электронов и, аналогично, s представляет сумму моментов, соответствующих собственному вращению, для совокупности *наружных* электронов. Эти вектора должны в сумме давать вектор j , длина которого (также как и векторов l и s) должна быть целым числом. Отсюда получается уравнение

$$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}, \quad (13.8)$$

где все три вектора должны удовлетворять условию целочисленности.

Для пояснения сказанного рассмотрим следующее геометрическое построение.

Мы предполагаем, что $s = 0$ для *одиночников* и $s = 1$ для *триплетов*. Рассмотрим последний случай; если из конца вектора $s = 1$, как центра, описать окружность радиусом l , то она пересечет окружности радиусов $j = 1, 2, 3, \dots$, описанные из начала s в точках, соответствующих таким значениям j , которые удовлетворяют уравнению (13.8) для данного целого значения l . Из рис. 69 видно, что в частном случае

$$s = 1 \quad l = 1$$

нашему уравнению удовлетворяют значения $j = 0, 1, 2$.

Для d -уровней

$$s = 1 \quad l = 2$$

диаграмма триплетов (рис. 70) дает

$$j = 1, 2, 3.$$

В случае *квинтета* (рис. 71) при сложении вектора l с вектором $s = 2$ получаются значения j , соответствующие

$$l - 2, l - 1, l, l + 1, l + 2,$$

если $l > 2$. Отсюда можно заключить, что для системы с заданным s , j заключено между значениями

$$|l - s| \leq j \leq l + s. \quad (13.9)$$

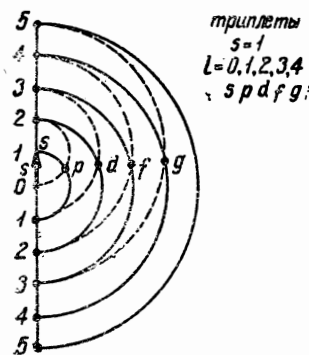


Рис. 70.

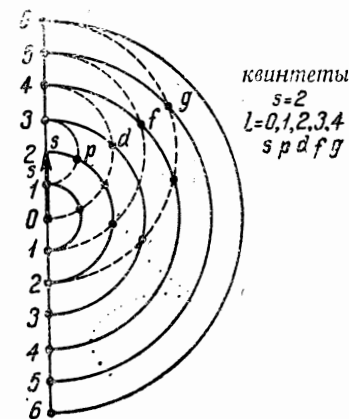


Рис. 71.

Наибольшее число уровней, т. е. максимальная мультиплетность, определяется соотношением

$$r_{\max} = 2s + 1. \quad (13.10)$$

Сделанный нами выбор для начала отсчета j приводит к наиболее простым результатам для правил отбора и явления Зеемана. Позднее мы подробно вернемся к этому вопросу.

Мы приписали каждому наружному электрону момент вращения, равный $\frac{1}{2}$. Для элементов с двумя наружными электронами, как щелочно-земельные элементы, он равен $\frac{1}{2}$ для каждого электрона. Если связь между электронами достаточно велика и векторы s_1 и s_2 для обоих электронов параллельны друг другу, то результирующему вектору s можно приписать значения

$$s = 1 \quad s = 0,$$

в зависимости от того, параллельны векторы друг другу, или антипараллельны.

Для $s = 1$ получаются триплетные спектры, а для $s = 0$ — одиночные спектры.

Дуговые спектры щелочно-земельных металлов можно объяснить с помощью триплетных термов

$$p_2 p_1 p_0; d_3 d_2 d_1; f_4 f_3 f_2$$

и одиночных термов

$$s_0, p_1, d_2, f_3.$$

Отныне будем к принятому до сих пор обозначению отдельных термов приписывать индекс, указывающий мультиплетность, например

$$^1S_0, ^3P_2, p_1, ^3p_0.$$

Уровня 3s_1 не существует у щелочно-земельных металлов. Объяснение этого будет дано позже. Лайман нашел комбинационные линии, обусловленные переходами с триплетных уровней на одиночные, удовлетворяющие принципу отбора для квантового числа j , значения которого приведены в таблице на стр. 174. Так, например, наблюдались комбинационные линии

$$^1P_1 - ^3D_1, ^1P_1 - ^3D_2, ^3P_1 - ^1D_2, ^3P_2 - ^1D_2,$$

соответствующие переходам

$$\Delta j = 0, \pm 1,$$

в то время как комбинационные линии

$$^1P_1 - ^3D_3, ^3P_0 - ^1D_2$$

не наблюдались, потому что соответствуют переходу

$$\Delta j = 2.$$

Точно также должна отсутствовать комбинационная линия

$$^1S_0 - ^3P_0,$$

соответствующая такому переходу, при котором

$$\Delta j = 0 \text{ при } j = 0.$$

Приведенные здесь экспериментальные данные имеют большое значение потому, что они дают возможность определить абсолютные значения квантового числа j , соответствующие найденным теоретически.

Гелий, обладающий двумя наружными электронами, должен давать спектр, аналогичный спектрам щелочно-земельных металлов. Однако в его спектре почти полностью отсутствуют комбинационные линии. Спектр нормального гелия содержит только простые линии. Ортогелий (соответствующий метастабильному состоянию атома гелия) дает триплетный спектр, в котором так же, как и в случае щелочно-земельных металлов, отсутствует терм s , но оба эти спектра (парагелия и ортогелия) независимы друг от друга и никакие комбинационные линии не наблю-

дались. Невозможность перехода ортогелия в нормальный гелий путем излучения и обуславливает метастабильность первого.

Отсутствие s -терма у щелочно-земельных металлов и гелия объясняется, как будет показано дальше (глава XVII), принципом исключения Паули.

У гелия наблюдалась только одна комбинационная линия, а именно ультрафиолетовая линия

$$^1S_0 - ^3P_1,$$

соответствующая обыкновенной комбинации $s - p$, дающей весьма интенсивную линию в случае щелочно-земельных металлов.

Как мы установили, для объяснения спектров щелочно-земельных металлов и гелия достаточно предположить, что s представляет сумму значений моментов двух наружных электронов, при чем для каждого электрона это значение равно $\frac{1}{2}$ и, следовательно,

$$s = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0. \end{cases}$$

Зоммерфельд сделал сначала попытку приписать квантовое число s вращению атомного остова, но впоследствии эта гипотеза была отброшена.

Границы одиночных и триплетных спектров одинаковы; значения для ионизационного потенциала, полученные из разных серий, совпадают. Следовательно, атомный остов должен обладать одинаковой энергией, т. е. одинаковым строением для совокупности всех серий.

4. Дублеты, квартеты и сексты. Рассмотрение структуры мультиплетов в предыдущем параграфе мы ограничили случаем нечетной мультиплетности

$$r = 1, 3, 5, \dots$$

Выясним теперь, какие значения j должны быть выбраны для объяснения дублетов, квартетов, секстетов, т. е.

$$r = 2, 4, 6.$$

Соответствующие значения j приведены в таблице на стр. 180.

Будем приписывать j только половинные значения, удовлетворяющие, как и в предыдущем случае, правилу отбора

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

Рассмотрим, например, спектр натрия. Его главная серия обусловлена переходами

$$1s - np; \Delta k = 1 \rightarrow 2$$

и состоит из дублетных линий. С возрастанием n расщепление дублетных уровней (np) уменьшается, стремясь к нулю.

Вторая побочная серия, обусловленная переходами

$$2p - ns; \Delta k = 2 \rightarrow 1,$$

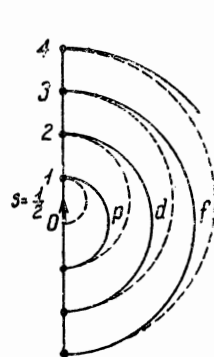
характеризуется неизменным расстоянием Δn между составляющими дублета.

		значения J		
орбиталь	K	дублеты	квадреты	секстет
s	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$
p	2	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}$
d	3	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}$
f	4	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}, \frac{21}{2}, \frac{23}{2}, \frac{25}{2}, \frac{27}{2}$
g	5	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}, \frac{21}{2}, \frac{23}{2}, \frac{25}{2}, \frac{27}{2}, \frac{29}{2}, \frac{31}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}, \frac{21}{2}, \frac{23}{2}, \frac{25}{2}, \frac{27}{2}, \frac{29}{2}, \frac{31}{2}, \frac{33}{2}, \frac{35}{2}, \frac{37}{2}, \frac{39}{2}$
h	6	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}, \frac{21}{2}, \frac{23}{2}, \frac{25}{2}, \frac{27}{2}, \frac{29}{2}, \frac{31}{2}, \frac{33}{2}, \frac{35}{2}, \frac{37}{2}, \frac{39}{2}, \frac{41}{2}, \frac{43}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}, \frac{21}{2}, \frac{23}{2}, \frac{25}{2}, \frac{27}{2}, \frac{29}{2}, \frac{31}{2}, \frac{33}{2}, \frac{35}{2}, \frac{37}{2}, \frac{39}{2}, \frac{41}{2}, \frac{43}{2}, \frac{45}{2}, \frac{47}{2}, \frac{49}{2}, \frac{51}{2}, \frac{53}{2}, \frac{55}{2}, \frac{57}{2}, \frac{59}{2}, \frac{61}{2}, \frac{63}{2}, \frac{65}{2}, \frac{67}{2}, \frac{69}{2}, \frac{71}{2}, \frac{73}{2}, \frac{75}{2}, \frac{77}{2}, \frac{79}{2}, \frac{81}{2}, \frac{83}{2}, \frac{85}{2}, \frac{87}{2}, \frac{89}{2}, \frac{91}{2}, \frac{93}{2}, \frac{95}{2}, \frac{97}{2}, \frac{99}{2}$

Первая побочная серия

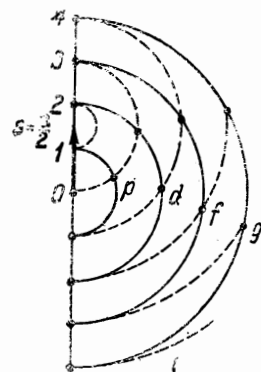
$$2p - nd; \Delta k = 2 \rightarrow 3$$

представляет собой триплетную серию. Это заключение можно вывести из нашей таблицы путем тех же рассуждений, которые были применены



Дублеты
 $s = \frac{1}{2}$
 $L = 0, 1, 2, 3$
 s, p, d, f

Рис. 72a.



Квадреты
 $s = \frac{3}{2}$
 $L = 0, 1, 2, 3, 4$
 s, p, d, f, g

Рис. 72b.

к триплетам. В качестве исходного, как и раньше, выбрано значение, соответствующее $k = 1$:

$$j = r - \frac{1}{2},$$

где j — полуцелое.

Квантовое число j должно удовлетворять векторному уравнению

$$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l},$$

полуцелое полуцелое целое

где s , как и в предыдущем случае, есть полный момент вращения электронов. К определению значений j можно применить геометрический метод (рис. 72 а и b).

Мы, видели, что применение принципа отбора

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (13.1)$$

дает для максимальной мультиплетности величину

$$r_{\max} = 2s + 1; \quad (13.10)$$

это условие остается, а j принимает все половинные значения между

$$|l - s| \leq j \leq l + s. \quad (13.11)$$

5. Проверка гипотезы вращающегося электрона. Нам удалось с помощью квантовых чисел, ранее введенных в нашу теорию, определить значения, которые принимает квантовое число j , и это позволило нам найти энергетические уровни, соответствующие наблюдаемым сложным спектрам.

Для этого нам пришлось привести в соответствие с величиной момента количества движения новое квантовое число s и предположить, что каждый наружный электрон обладает собственным вращением, момент которого равен

$$s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}. \quad (13.6)$$

Нам остается только подтвердить это заключение.

Рассмотрим атом, содержащий Z_e электронов, образующих „остов“, и Z' „наружных“ электронов. Тогда

$$Z = Z_e + Z'. \quad (13.12)$$

Мы видели, что результирующий момент s , относящийся ко всем наружным электронам, может принимать значения

$$s = \frac{1}{2} Z', \frac{1}{2} Z' - 1, \frac{1}{2} Z' - 2, \dots$$

в зависимости от того, будут ли все векторы s , относящиеся к отдельным электронам, направлены в одну сторону, или же один или несколько из этих векторов будут смотреть в противоположном направлении по отношению к остальным. При Z' четном результирующий вектор s принимает только целые значения. Мы видели, что максимальная мультиплетность равна

$$r_{\max} = 2s + 1 = Z' + 1$$

и, следовательно, r принимает значения

$$r = Z' + 1, Z' - 1, Z' - 3$$

Этот результат объясняет закон Ридберга.

Число Z_e „внутренних“ электронов всегда четное. Как будет показано ниже (гл. XVII), каждому уровню (n, l, m) принадлежат два электрона с противоположно направленными вращениями и результирующим моментом, равным нулю. Поэтому и результирующий момент вращения всех внутренних электронов равен нулю, вследствие чего нас должны интересовать только остальные $Z - Z_e$ электроны. Рассмотрим, например, таблицу значений r для элементов, начиная с неона ($Z_e = 18$), уже приводившуюся на стр. 173.

Атомы	K	Ca	Sc	Ti	Va	Cr	Mn
$Z' = Z - 18$	1	2	3	4	5	6	7
$Z' + 1 = r_{\max}$	2	3	4	5	6	7	8

Аналогичные таблицы могут быть составлены для каждого периода таблицы Менделеева. Это свидетельствует о том, что вектор s должен быть приписан наружным электронам, а не атомному остову. Раньше было показано, что ионизационный потенциал имеет одно значение для мультиплетных серий или простых линий. Это показывает, что во всех случаях мы имеем дело с одним остовом, т. е. что мультиплетность спектров не является свойством внутренних электронов или ядра.

6. Спектры ионизованных атомов. Если атом с Z' наружными электронами в нормальном состоянии потеряет P электронов, то вектор s будет равен

$$s = \frac{1}{2} (Z' - P), \frac{1}{2} (Z' - P) - 1, \dots \quad (13.13)$$

и тогда

$$r = Z' - P + 1, Z' - P - 1, \dots$$

Спектр такого ионизованного атома будет аналогичен спектру нейтрального атома с атомным номером $Z - P$ и будет смещен целиком в ультрафиолетовую область, благодаря появлению множителя $4R, 9R$ и т. д. перед постоянной Ридберга.

Так, например, спектры однократно ионизованных щелочных металлов принадлежат к типу спектров благородных газов, отличающихся чрезвычайной сложностью. Щелочно-земельные металлов, однократно-ионизованные, дадут дублетные спектры, аналогичные спектрам щелочных металлов и т. д.

Мы видели, что $r_{\max}$ с увеличением степени ионизации становится попеременно нечетным или четным.

Фоулер наблюдал у кремния спектры следующей мультиплетности

	Si	Si ⁺	Si ⁺⁺	Si ⁺⁺⁺
обозначается	Si I	Si II	Si III	Si IV
r	3	2	3	2

Спектр Si IV аналогичен спектру Na I.

Мы уже изучили смещение средних уровней спектров типа спектра натрия. Приведем теперь расщепление простого уровня (в см^{-1})

	Na I	Mg II	Al III	Si IV
Δp	17,18	91,55	238	410

Приведенные здесь факты подтверждают, что квантовое число s характеризует результирующую собственных вращений *внешних* электронов.

7. Толкование. Выше было установлено, что каждому электрону соответствуют два значения моментов:

а) Момент собственного вращения (спин), равный $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$.

б) Момент, связанный с движением электрона по орбите: $l = k - 1$; последний результат противоречит боровской модели, которая приводит к величине момента, равной k ; заметим, однако, что волновая механика дает $l = k - 1$.

Далее мы будем различать три типа связей в атоме:

1. Сильную связь между спинами внешних электронов, приводящую к тому, что спины могут быть только параллельны или антипараллельны.

2. Менее сильные связи между орбитальными моментами. Вообще, только моменты валентных электронов войдут в величину l результирующего момента, так как результирующий момент внутренних электронов равен нулю. В случае одного валентного электрона $l = k - 1$, при большем же их числе каждый электрон движется по своей орбите, совершающей прецессию вокруг результирующей

$$\vec{l} = \sum \vec{l}_n. \quad (13.14)$$

3. Наконец, слабую связь между обеими результирующими s и l , приводящую к вращению вокруг их общей результирующей j , сохраняющей неизменное направление в пространстве.

Предположив связь между s и l пропорциональной $\cos(\widehat{s, l})$, как это имело бы место в случае магнитного взаимодействия, мы для энергии связи получим

$$\frac{1}{h} \Delta W = a(s, l) sl \cos(\widehat{s, l}). \quad (13.15)$$

Далее

$$j^2 = l^2 + s^2 + 2ls \cos(\widehat{l, s}), \quad (13.16)$$

откуда

$$ls \cos(\widehat{l, s}) = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2} \quad (13.17)$$

и, наконец,

$$\frac{1}{h} \Delta W = \frac{a(s, l)}{2} (j^2 - s^2 - l^2), \quad (13.18)$$

где $a(s, l)$ — постоянная. Эмпирическим путем найдена следующая формула:

$$\frac{1}{h} \Delta W = \frac{a(s, l)}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]. \quad (13.19)$$

Такая зависимость может быть выведена с помощью новой квантовой механики, в которой вообще выражение j^2 , получавшееся в старой

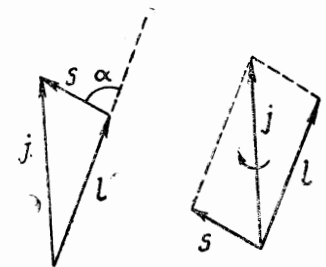


Рис. 73.

теории, обычно заменяется выражением $j(j+1)$. Постоянная $a(s, l)$ может быть найдена из опыта.

Выясним более подробно смысл этой формулы. Для данного мультиплета численные значения векторов s и l являются постоянными, но может изменяться угол между ними; следовательно, результирующая j может принимать любые значения между $(s-l)$ и $s+l$, причем j — целое или „половинное“ число, в зависимости от того, является ли само s целым или „половинным“.

Расщепление уровней на основании предыдущего должно выражаться формулой

$$\frac{1}{j} (\Delta W_j - \Delta W_{j-1}) = \frac{1}{j+1} (\Delta W_{j+1} - \Delta W_j) = ah. \quad (13.20)$$

Члены $s(s+1) - l(l+1)$, входящие в (13.19), были выбраны так, чтобы получилось правильное определение центра мультиплета. Пусть $h\nu_c$ — энергия центра; тогда наша формула переписется так:

$$\nu = \nu_c + \frac{\Delta W}{h} = \nu_c + \frac{1}{2} a(s, l) [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)], \quad (13.21)$$

где ν — оптический терм.

Заметим, что в случае невозмущенного атома мы имеем дело с вырожденной системой, где некоторые уровни могут совпадать; приложив слабое магнитное поле, мы расщепляем эти уровни, при чем число их оказывается равным $2j+1$. Поэтому в невозмущенном атоме уровню, характеризующему числом j , приписывается „статистический вес“

$$G_j = 2j + 1. \quad (13.22)$$

Центр мультиплета и средний энергетический уровень определяются условием

$$W_{\text{ср}} \sum G_j = \sum G_j W_j, \quad (13.23)$$

т. е.

$$\nu \sum G = \sum G_j \nu_j. \quad (13.24)$$

Элементарное вычисление показывает, что это условие выполняется для формулы (13.21) как для малых, так и больших значений l ; следует только помнить, что

$$|s-l| \leq j \leq s+l. \quad (13.9)$$

Наша формула представляет только первое приближение и поэтому дает некоторое расхождение с опытными данными, однако число уровней всегда правильно получается из нашей общей схемы.

Полное расщепление уровней равно

$$2a [j_{\text{max}} (j_{\text{max}} + 1) - j_{\text{min}} (j_{\text{min}} + 1)]. \quad (13.25)$$

8. Классификация мультиплетов. Мультиплеты разделяются на две группы: нормальные и обращенные — в зависимости от того, будет ли $a > 0$ или $a < 0$. В нормальном случае ($a > 0$) ν возрастает с увели-

чением j . Все обыкновенные спектры, как щелочных металлов (за исключением уровня s), щелочно-земельных металлов и т. д., обладают нормальными мультиплетами.

В обращенных мультиплетах ($a < 0$) частота ν уменьшается при возрастании j . Некоторые спектры, как, например, спектры марганца и железа, представляют сочетание нормальных и обращенных мультиплетов. Если все уровни — обращенные, то такой спектр очень трудно отличить от нормального. Некоторые уровни железа частично нормальны, а частично — обращенные. Для объяснения подобного явления формула рассмотренного нами вида непригодна.

ГЛАВА XIV

ЯВЛЕНИЕ ЗЕЕМАНА В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

1. Общие замечания. В одной из предыдущих глав (гл. X, § 14) мы рассмотрели влияние магнитного поля на движение электронов и познакомились с теорией простого явления Зеемана, в котором каждая линия расщепляется на три составляющих. Теперь мы распространим нашу теорию на другие случаи, когда зеемановское расщепление оказывается более сложным.

Мы воспользуемся правилом Престона, согласно которому законы расщепления одинаковы для одинаковых типов мультиплетов. Эти законы должны, следовательно, зависеть от значений j и k , но не должны зависеть от n и природы атома. Мы уже видели раньше, насколько полезно это правило при классификации сложных спектров по отдельным сериям мультиплетов.

Прежде чем пойти дальше, разделим подлежащие изучению явления на три группы в зависимости от величины нормального зеемановского расщепления. Три случая, которые нами будут рассмотрены, каждый в отдельности, следующие:

а) случай слабых полей

$$\Delta\nu_H \ll \Delta\nu_{\text{мульти}} \quad (14.1)$$

когда можно изучать расщепление каждой отдельной линии;

б) случай среднего поля

$$\Delta\nu_H \approx \Delta\nu_{\text{мульти}},$$

приводящий к очень сложным спектрам;

в) наконец, случай очень сильных полей

$$\Delta\nu_H \gg \Delta\nu_{\text{мульти}}. \quad (14.2)$$

В этом случае система линий, образующих данный мультиплет, разрешается в нормальный зеемановский триплет. Это явление известно под названием эффекта Пашена-Бака.

2. Слабые поля. Дробные числа Рунге. В случае слабых магнитных полей рассмотрим отдельно расщепление каждой линии.

Воспользуемся эмпирическим правилом Рунге (Runge) для величины расщепления, согласно которому

$$\Delta\nu = \frac{q}{r} \Delta\nu_H, \quad (14.3)$$

где $\Delta\nu$ — наблюдаемое расщепление, q и r — характеристические для наблюдаемой линии малые целые числа, $\Delta\nu_H$ — нормальное зеемановское

расщепление. Это правило применимо к каждой линии мультиплета. Оно применимо также к термам т. е.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta W_1}{h} &= \frac{q_1}{r_1} \Delta\nu_H \\ \frac{\Delta W_2}{h} &= \frac{q_2}{r_2} \Delta\nu_H \end{aligned} \right\} \quad (14.4)$$

и, следовательно,

$$\Delta\nu_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{h} (\Delta W_1 - \Delta W_2) = \left(\frac{q_1}{r_1} - \frac{q_2}{r_2} \right) \Delta\nu_H,$$

$$\Delta\nu_{1 \rightarrow 2} = \frac{q_1 r_2 - q_2 r_1}{r_1 r_2} \Delta\nu_H = \frac{q_1 r_2 - q_2 r_1}{r} \Delta\nu_H,$$

где $r = r_1 r_2$ называется знаменателем Рунге и имеет одно значение для всех составляющих мультиплета. Рассмотрим, например, линии натрия D_2 и D_1 . Для первой линии, соответствующей переходу

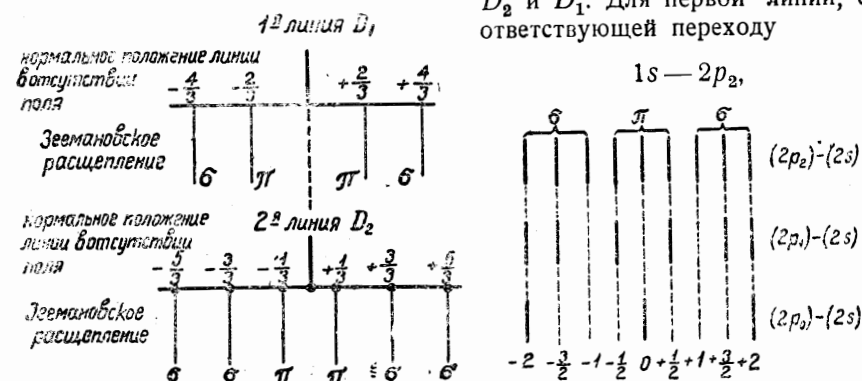


Рис. 74.

Рис. 75.

наблюдаемое расщепление так же, как и значения $\frac{q}{r}$, приведены в нижней части рис. 74. Обозначения π и σ , как указывалось в теории нормального явления Зеемана, относятся к состоянию поляризации. Точно также линия $D_1(1s) - (2p_1)$ расщепляется на 4 составляющие, для которых значения дробей Рунге указаны на диаграмме. Мы видим, что в обоих случаях знаменатель Рунге одинаков и равен 3. Этот результат остается в силе для всех дублетов типа

$$(1s) - (np) \text{ или } (2p) - (ns).$$

Другой пример: рассмотрим триплетные спектры, соответствующие переходам

$$(2p_0) - (2s), (2p_1) - (2s), (2p_2) - (2s).$$

Например, для зеленой линии ртути наблюдается для каждой компоненты расщепление, изображенное на рис. 75. Здесь знаменатель Рунге равен 2. Этот результат применим ко всем триплетам типа

(2p) — (ns). В заключение рассмотрим серию септетов (1s₃) — (n₃) в спектре хрома. Здесь знаменатель дроби Рунге равен 4: линии имеют компоненты

$$\pi \quad \pm 4\nu_0 \left(0, \frac{1}{4}, \frac{2}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

$$\sigma \quad \pm 4\nu_1 \left(\frac{4}{4}, \frac{5}{4}, \frac{6}{4}, \frac{7}{4}, \frac{8}{4}, \frac{9}{4}, \frac{10}{4}\right),$$

т. е. семь линий с поляризацией π и четырнадцать линий с поляризацией σ .

3. Слабые поля. Значение квантовых чисел s, l, j, m . При изучении нормальных мультиплетов мы охарактеризовали принятой нами модель атома. Мы ввели квантовые числа j, s, l , предполагая, что при отсутствии магнитного поля векторы s и l вращаются вокруг j как оси. При изучении нормального явления Зеемана мы встретились с вращением всего атома вокруг направления магнитного поля H , происходящим с ларморовской частотой. Естественно допустить такое вращение и для нашей модели. Такое допущение всецело вытекает из классической механики; действительно, атом, быстро вращающийся вокруг j , является подобием гироскопа; магнитное поле создает пару, приложенную к оси вращения гироскопа и равную $(\vec{M} \times \vec{H})$, где $\vec{M}$ — магнитный момент; эта пара и вызывает прецессию вокруг направления магнитного поля.

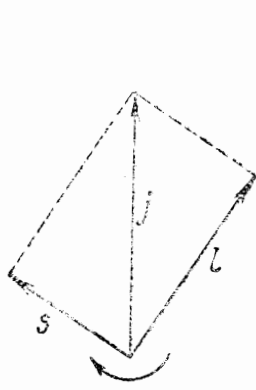


Рис. 76.

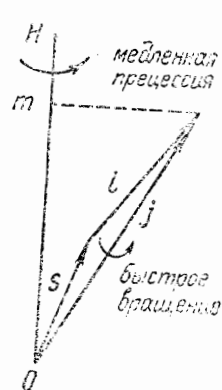


Рис. 77.

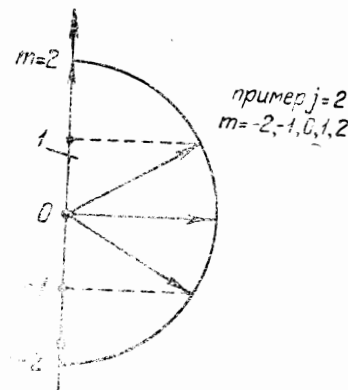


Рис. 78.

Введем новое квантовое число m , представляющее проекцию j на направление H , т. е. значение момента вращения атома вокруг OH . Мы предположим, что для j целых и m имеет целые значения, а для половинных j и m — тоже половинное.

Введем еще принцип отбора

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad (14.5)$$

при чем $\Delta m = 0$ дает линии с поляризацией π , а $\Delta m = \pm 1$ с поляризацией σ . Так как магнитное поле H может быть произвольно ориентировано относительно j , то m может принимать все значения

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j, \quad (14.6)$$

т. е. всего $2j+1$ значение (рис. 78).

Для $j = \frac{1}{2}$ возможны только две ориентации j : параллельно или антипараллельно H . Это соответствует случаю атома с одним внешним электроном (Na, K, ..., Ag) в нормальном состоянии s . Здесь мы находим объяснение опыта с серебром, где наблюдались только две указанные ориентации (гл. X, § 13).

Выясним теперь с помощью этих правил число зеемановских составляющих. Рассмотрим, например, линии натрия D_1 и D_2 . Для линии $D_1[(1s) - (2p_1)]$ j и m имеют следующие значения

$$s \quad j = \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

$$p_1 \quad j = \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

Здесь в соответствии с нашим принципом отбора получаются 4 составляющих: 2 с поляризацией π и 2 с поляризацией σ .

Для линии D_2 [переход $(1s) - (2p_2)]$ получается

$$s \quad j = \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

$$p \quad j = \frac{3}{2} \quad -\frac{3}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2} \quad +\frac{3}{2},$$

т. е. 6 составляющих: 4 с поляризацией σ и 2 с поляризацией π , в соответствии с нашим правилом отбора.

Заметим еще следующее: раньше указывалось, что переход из состояния, в котором $j = 0$, в другое состояние, для которого тоже $j = 0$, запрещен. Такое же правило было эмпирически найдено для m . Поэтому мы принимаем, что переход $m = 0 \rightarrow m = 0$ не может произойти.

4. Уровни энергии в аномальном явлении Зеемана. Множитель Ланде. Попробуем теперь вычислить термы при наличии магнитного поля. В нормальном явлении Зеемана изменение энергии, обусловленное магнитным полем, равно

$$\Delta W = -\mu_H \frac{eh}{4\pi m_0 c} H \text{ абс. эл.-магн. ед.}, \quad (14.7)$$

где W — энергия уровня в отсутствии поля, μ_H — составляющая магнитного момента атома в направлении H , выраженная в боровских магнетонах, и

$$\Delta \nu = \frac{\Delta W}{h} = \mu_H \Delta \nu_H; \quad \Delta \nu_H = -\frac{eH}{4\pi m_0 c}, \quad (14.8)$$

где $\Delta \nu_H$ — нормальное расщепление зеемановского триплета. В этом случае $\mu_H = m$, где m — составляющая момента количества движения в направлении H .

Полученный результат приведем в соответствие с опытными данными, положив

$$\mu_H = mg = \frac{q}{r}, \quad (14.9)$$

где поправочный коэффициент g называется *множителем Ланде*.

Произведение mg представляет рациональную дробь.

Какова связь между этим коэффициентом и скоростью прецессии атома, введенной в предыдущей главе? Ответ на этот вопрос дает вычисление, сделанное в главе IX [уравнения (9.60) и (9.61)].

Раньше мы показали, что в оба уравнения

$$\mathcal{M}_H = \kappa r \text{ и } \omega = -\kappa H \quad (14.10)$$

должен входить одинаковый коэффициент κ , где $\mathcal{M}_H$ — составляющая магнитного момента вдоль H , r — величина момента количества движения вокруг H и ω — угловая скорость прецессии.

Теперь на основании ранее введенных определений

$$r = \frac{mh}{2\pi} \quad \mathcal{M}_H = \mu_H \frac{eh}{4\pi m_0 c} = mg \frac{eh}{4\pi m_0 c}, \quad (14.11)$$

откуда

$$\kappa = \frac{\mathcal{M}_H}{r} = g \frac{e}{2m_0 c} \quad (14.12)$$

$$\omega = -\kappa H = -g \frac{eH}{2m_0 c} = g\omega_H,$$

где ω_H — нормальная ларморовская скорость.

Наша гипотеза будет заключаться в предположении, что угловая скорость прецессии равна скорости ларморовского вращения, умноженной на рациональный множитель g — множитель Ланде.

5. Экспериментальное значение множителя Ланде. Ланде нашел эмпирическим путем следующее выражение:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2j(j+1)} \left(\frac{r}{2} - k + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{r}{2} + k - \frac{1}{2} \right), \quad (14.13)$$

где r — мультиплетность серии, j и k — обыкновенные квантовые числа; на основании определений предыдущей главы:

$$r = 2s + 1, \quad k = l + 1, \quad \vec{j} = \vec{s} + \vec{l}, \quad (14.14)$$

так что можно положить

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2j(j+1)} (s-l)(s+l+1), \quad (14.15)$$

или

$$g = 1 + \frac{1}{2j(j+1)} [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]. \quad (14.15')$$

Последняя формула позволяет наиболее просто произвести сравнение с теоретическим выводом.

По определению

$$g = \frac{\mu_H}{m} \quad (14.16)$$

представляет отношение магнитного момента к механическому моменту атома (единицы — магнетон Бора и $\frac{h}{2\pi}$).

Возьмем в качестве примера атом, нормальное состояние которого характеризуется числами

$$k = 1, \quad l = 0, \quad j = s.$$

В этом случае

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2,$$

поэтому

$$\mu_H = 2m, \quad (14.17)$$

т. е. магнитный момент равен удвоенному механическому моменту. Этот результат имеет огромное значение для теоретического понимания магнит-

$j =$										$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$= j$						
$l = 0$	s	$\frac{0}{0}$	Сингулет $s = 0$							2	Дублет $s = \frac{1}{2}$							s	0					
1	p	1								$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$						p	1						
2	d	1								$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$						d	2						
3	f	1								$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$						f	3						
4	g	1								$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{9}$						g	4						
0	s	2	Триплет $s = 1$							2	Квартет $s = \frac{3}{2}$							s	0					
1	p	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$								$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$						p	1					
2	d	$\frac{1}{2}$ $\frac{7}{6}$ $\frac{4}{3}$								0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$						d	2				
3	f	$\frac{2}{3}$ $\frac{13}{12}$ $\frac{5}{4}$								$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{26}{21}$	$\frac{4}{3}$						f	3				
4	g	$\frac{3}{4}$ $\frac{21}{20}$ $\frac{6}{5}$								$\frac{4}{7}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{116}{99}$	$\frac{14}{11}$						g	4				
0	s	2	Квинтет $s = 1$							2	Секстет $s = \frac{5}{2}$							s	0					
1	p	$\frac{5}{2}$ $\frac{11}{6}$ $\frac{5}{3}$								$\frac{12}{5}$	$\frac{68}{35}$	$\frac{12}{7}$						p	1					
2	d	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$								$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$						d	2			
3	f	0 1 $\frac{5}{4}$ $\frac{27}{20}$ $\frac{7}{5}$								$\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\frac{16}{11}$						f	3		
4	g	$\frac{1}{3}$ $\frac{11}{12}$ $\frac{23}{20}$ $\frac{19}{15}$ $\frac{4}{3}$								0	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{102}{143}$	$\frac{18}{13}$						g	4		
0	s	2	Септет $s = 3$							2	Октет $s = \frac{7}{2}$							s	0					
1	p	$\frac{7}{3}$ $\frac{23}{12}$ $\frac{7}{4}$								$\frac{16}{7}$	$\frac{122}{63}$	$\frac{16}{9}$						p	1					
2	d	3 2 $\frac{7}{4}$ $\frac{33}{20}$ $\frac{8}{5}$								$\frac{14}{5}$	$\frac{72}{35}$	$\frac{38}{21}$	$\frac{56}{33}$	$\frac{18}{11}$						d	2			
3	f	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$								4 2	$\frac{12}{7}$	$\frac{34}{21}$	$\frac{52}{33}$	$\frac{222}{143}$	$\frac{20}{13}$						f	3		
4	g	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{6}$ $\frac{7}{6}$ $\frac{13}{10}$ $\frac{41}{30}$ $\frac{59}{42}$ $\frac{10}{7}$								$\frac{4}{3}$	$\frac{14}{15}$	$\frac{44}{35}$	$\frac{86}{63}$	$\frac{140}{99}$	$\frac{206}{143}$	$\frac{284}{195}$	$\frac{22}{15}$						g	4

Рис. 79.

ных свойств атомов. Как мы увидим, этот совершенно неожиданный результат является причиной предположения о том, что квантовое число s связано с собственным вращением электрона.

В качестве другого примера рассмотрим случай, когда s и l одинаково направлены. Тогда

$$j = s + l, \quad g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{s-l}{s+l} = \frac{2s+l}{j}.$$

Если далее, j и H также одинаково направлены, то

$$m = j, \quad \mu_H = mg = 2s + l. \quad (14.18)$$

Эти данные указывают на связь s и l с магнитными свойствами: вектору l соответствует нормальный магнитный момент, а вектору s — магнитный момент вдвое больше нормального. Таблица на стр. 191 содержит значения g для разных типов мультиплетов, вычисленные по формуле Ланде.

6. Правила сумм множителей g при заданном m . Ряд важных закономерностей, относящихся к явлению Зеемана в слабых или сильных полях, содержат сумму коэффициентов g , относящихся к заданному значению m .

Вычислим сначала эту сумму для случая слабых магнитных полей, когда величины g выражаются формулой Ланде. Возьмем атом, для которого l и s заданы, но угол между s и l (а, следовательно величина $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$) неизвестен, и определим возможные значения j при заданном m .

Если m равно нулю (или равно $\frac{1}{2}$ для „половинного“ j), то границы изменения j определяются правилом [глава XIII, § 3, уравнение (13.9)]:

$$|s-l| \leq j \leq s+l, \quad (14.19)$$

т. е.

$$\begin{aligned} \text{a) } l \leq s & \quad s-l \leq j \leq s+l \\ \text{b) } l \geq s & \quad l-s \leq j \leq s+l, \end{aligned}$$

Для $m \neq 0$ имеем дополнительное условие

$$|m| \leq j, \quad (14.20)$$

так что теперь нужно рассмотреть три случая:

Число N возможных значений j

$$\begin{aligned} \text{a) } |m| \leq |s-l| & \quad \begin{cases} s-l \leq j \leq s+l \\ l-s \leq j \leq s+l \end{cases} & \begin{matrix} 2l+1 \\ 2s+1 \end{matrix} \\ \text{b) } |m| > |s-l| & \quad |m| \leq j \leq s+l & l+s+1-|m|. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Перейдем к вычислению суммы множителей, соответствующих различным значениям j (при заданных s , l и m).

Вместо этой суммы можно вычислить среднее значение

$$\bar{g} = \frac{1}{N} \sum g;$$

на основании формулы (14.15) получается

$$\begin{aligned} \bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{N} \sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} \frac{(s-l)(s+l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \\ + \frac{(s-l)(s+l+1)}{2N} \sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} \frac{1}{j(j+1)}. \end{aligned} \quad (14.22)$$

Но

$$\frac{1}{j(j+1)} = \frac{1}{j} - \frac{1}{j+1},$$

следовательно,

$$\sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} \frac{1}{j(j+1)} = \frac{1}{j_{\min}} - \frac{1}{j_{\max}+1} = \frac{j_{\max}-j_{\min}+1}{j_{\min}(j_{\max}+1)} = \frac{N}{j_{\min}(j_{\max}+1)} \quad (14.23)$$

Тогда

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{(s-l)(s+l+1)}{2j_{\min}(j_{\max}+1)}; \quad (14.24)$$

но

$$j_{\max} = s+l,$$

откуда

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{s-l}{2j_{\min}}. \quad (14.25)$$

Мы видели, что в случае а)

$$j_{\min} = s-l$$

и, следовательно,

$$\bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2. \quad (14.26)$$

В случае б)

$$j_{\min} = -(s-l)$$

и

$$\bar{g} = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} = 1. \quad (14.27)$$

Результаты вычислений по этим формулам сравним с числами в таблице (стр. 191), дающими значения g для различных типов мультиплетов. Раньше было показано, что случаи а) и б) соответствуют $m=0$ или $\frac{1}{2}$ (для j целого или половинного) и, следовательно, j может принимать все значения между $|s-l|$ и $s+l$. Если l мало ($l=0$ для дублетов и триплетов; $l=0, 1$ для квартетов и квинтетов; $l=0, 1, 2$ для секстетов и септетов; $l=0, 1, 2, 3$ для октетов), число уровней не достигает своего максимального значения и мы получим $\bar{g}=2$, так, как это было вычислено для случая а). Для полных мультиплетных уровней ($l \geq s$) среднее значение g равно 1 (случай б).

В случае в), когда $|m| > |l-s|$,

$$j_{\min} = |m| \quad \text{и} \quad \bar{g} = \frac{3}{2} + \frac{s-l}{2|m|}. \quad (14.28)$$

Итак мы видим, что во всех случаях

А так как

$$1 \leq \bar{g} \leq 2. \quad (14.29)$$

$$\bar{g} = \frac{\bar{\mu}}{m},$$

то оказывается, что отношение магнитного момента к механическому равно 2 для уровней s и стремится к единице для уровней с $l > 0$. Это может быть истолковано так, что у уровней s весь момент должен быть приписан вращающемуся электрону, так как орбитальный момент равен нулю. Для уровней с $l > 0$ последний начинает преобладать и указанное отношение стремится к единице. Этот результат получается непосредственно из эмпирической формулы Ланде для множителя g , хорошо согласующейся с опытными данными. В качестве другого сравнения с опытом можно указать, что опыт Эйнштейна и де Хааза (de Haas) давал для отношения магнитного момента к механическому значения, колеблющиеся в пределах между 1,7 и 2,1.

7. Примеры применения множителя g . Вычислим расщепление $\Delta\nu = \Delta\nu_H (mg - m'g')$ некоторых линий, например натриевой линии $D_1(1s - 2p_1)$

j	g	m	mg
$s \quad \frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$
$p_1 \quad \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{3} \quad +\frac{1}{3}$

Величина g для уровня p_1 получена подстановкой в формулу (14.15) значений $s = \frac{1}{2}$, $l = 1$. В результате получаются линии, которые, как показано на стр. 187, в зависимости от того, будет ли $\Delta m = 0$ или $\Delta m = \pm 1$, окажутся поляризованными следующим образом:

$$-\frac{4}{\sigma} \quad -\frac{2}{\pi} \quad +\frac{2}{\pi} \quad +\frac{4}{\sigma}$$

Для натриевой линии D_2 величина g для уровня p_2 равна $g = \frac{4}{3}$ и мы получим

j	g	m	mg
$s \quad \frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$
$p_2 \quad \frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$-\frac{3}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2} \quad +\frac{3}{2}$	$-2 \quad -\frac{2}{3} \quad +\frac{2}{3} \quad +2$

с расщеплением на 6 линий

$$-\frac{5}{\sigma} \quad -\frac{3}{\sigma} \quad -\frac{1}{\pi} \quad +\frac{1}{\pi} \quad +\frac{3}{\sigma} \quad +\frac{5}{\sigma}$$

Обращаясь к триплетным спектрам, отметим следующее правило: не наблюдаются переходы, для которых в начальном и конечном состоянии $m = 0$. Приведем теперь теоретические результаты для триплетов

j	g	m	mg
$p_0^S \quad p_0$	0	0	0
s	1	2	$-2 \quad 0 \quad +2$
$p_1^S \quad p_1$	1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2} \quad 0 \quad +\frac{3}{2}$
s	1	2	$-2 \quad 0 \quad +2$
$p_2^S \quad p_2$	2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2} \quad 0 \quad +\frac{3}{2}$
s	1	2	$-2 \quad 0 \quad +2$

Мы видели, что эти линии, если откинуть запрещенные переходы, расщепляются соответственно на 2, 6 и 8 составляющих. Приведенные нами формулы для вычисления зеемановского расщепления мультиплетов в слабых полях дают весьма точные значения для нормальных мультиплетов

K, Ca, Sc, Ti, Va, Cr, Co, Mo, Mn, Fe.

Они неприменимы к

Na, Ar, Xe, Kr, Pb, Sn, Bi, Sb.

Далее мы изучим эти аномальные мультиплеты и найдем для них соответствующие правила. Расхождение в случае инертных газов может быть обусловлено одновременным переходом двух электронов.

8. Теоретический вывод формул для g . Постараемся теперь теоретически вывести формулы для расщепления уровней в слабом магнитном поле. Непосредственный вывод этих формул невозможен, но мы можем, по крайней мере, с помощью чертежа, наметить ход рассуждения.

Возьмем атом в отсутствии магнитного поля. Мы ввели прецессию векторов s и l вокруг j . Это значит, что мы предположили связь между s и l , т. е. что j может быть осью симметрии; далее мы определили величину магнитного момента μ для частного случая $l = 0$, при чем оказалось, что

$$\mu = 2s \quad (14.17)$$

и для другого частного случая, когда s и l параллельны, и тогда

$$\mu = 2s + l. \quad (14.18)$$

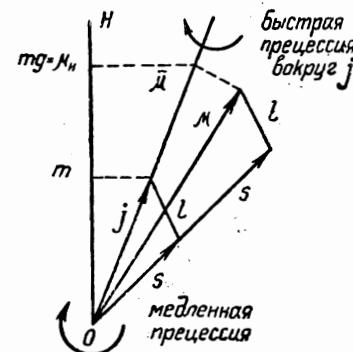


Рис. 79.

Следовательно, вполне разумно предположить, что магнитный момент выражается (в боровских магнетонах) следующим векторным уравнением:

$$\vec{\mu} = 2\vec{s} + \vec{l},$$

содержащим допущение об аномальной величине отношения $\frac{\mu}{m}$ для вектора s . Среднее значение $\bar{\mu}$ направлено вдоль j ; оно отличается от мгновенного направления вектора μ тем, что последний совершает прецессию вокруг j . Среднее значение $\bar{\mu}$ выражается формулой

$$\bar{\mu} = 2 \text{ проэкт. } s + \text{проэкт. } l = j + s \cos(\vec{s}, \vec{j}). \quad (14.30)$$

Далее

$$l^2 = j^2 + s^2 - 2js \cos(\vec{s}, \vec{j}),$$

где

$$\cos(\vec{s}, \vec{j}) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js},$$

откуда

$$g = \frac{\mu_H}{m} = \frac{\bar{\mu}}{j} = 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2}. \quad (14.31)$$

Наличие слабого магнитного поля вызовет только легкую прецессию всей системы вокруг H , так что останется справедливой формула для вычисления g . Разница между этой формулой и эмпирической формулой

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (14.32)$$

находит объяснение в новой квантовой механике. Согласно последней вместо величины j^2 , входящей в формулы старой теории, должно стоять произведение $j(j+1)$. Новая теория устраняет также затруднение, встретившееся нам при объяснении строения мультиплетов: величина момента количества движения электрона определяется не квантовым числом k , а числом $l = k - 1$.

9. Общие результаты для мультиплетов в слабых магнитных полях. Мы нашли, что для мультиплетов в отсутствии магнитного поля частота составляющих выражается следующей приближенной формулой:

$$\nu_j = \nu_c + \frac{1}{2} a(s, l) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)], \quad (13.21)$$

где ν_c — средняя частота мультиплета, $a(s, l)$ — постоянная.

При наличии магнитного поля H нужно прибавить член $mg\Delta\nu_H$, где $\Delta\nu_H$ — нормальное зеемановское расщепление. Тогда

$$\begin{aligned} \nu = \nu_c + \frac{1}{2} a(s, l) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] + \\ + m\Delta\nu_H \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]. \end{aligned} \quad (14.33)$$

Следует помнить, что энергия связи между s и l выражается соотношением

$$ha(s, l) s \cdot l \cos(\vec{s}, \vec{l}).$$

Постоянство $a(s, l)$ не оправдывается с особо большой точностью на опыте, но величина $\Delta\nu_H$ точно совпадает с полученной из опыта.

Выше мы отметили, что новая квантовая механика всегда вводит выражение $j(j+1)$ там, где старая теория вводила величину j^2 . Покажем это на весьма простом примере.

Для атома, у которого полный момент равен j , имеем соотношение

$$\mu_H = mg,$$

выражающее величину составляющей магнитного момента в направлении поля H , выраженную в боровских магнетонах. Для m можно взять все значения

$$-j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (\text{всего } 2j+1 \text{ значений}).$$

Вычислим теперь сумму

$$\sum_{m=-j}^{m=+j} \mu_H^2 = g^2 \sum_{m=-j}^{m=+j} m^2 = g^2 \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}.$$

Таким образом, среднее значение $\bar{\mu}_H^2$ равно

$$\bar{\mu}_H^2 = \frac{1}{2j+1} \sum \mu_H^2 = \frac{1}{3} g^2 j(j+1)$$

или

$$\bar{\mu}_H^2 = \frac{1}{3} \mu^2,$$

где

$$\mu^2 = g^2 j(j+1); \quad (14.34)$$

μ^2 может быть принято за квадрат магнитного момента атома.

В классической теории мы положили бы $\mu_H = jg \cos \alpha$, где α — угол между j и H ; для среднего значения, в результате усреднения $\cos^2 \alpha$ по всем направлениям j , получилось бы

$$\bar{\mu}_H^2 = j^2 g^2 \overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{3} j^2 g^2 = \frac{1}{3} \mu^2,$$

где $\mu^2 = j^2 g^2$. В теории квант в результате пространственного квантования получается та же формула, но с $j(j+1)$ вместо j^2 .

ГЛАВА XV

ЯВЛЕНИЕ ЗЕЕМАНА В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ. ЭФФЕКТ ПАШЕНА-БАКА

1. Общие замечания. В сильных магнитных полях расщепление линий достигает весьма большой величины. При увеличении напряженности поля все компоненты стремятся слиться в нормальный зеемановский триплет. Каждая система уровней мультиплета дает в очень сильном поле совокупность равноотстоящих термов с нормальным зеемановским расщеплением

$$\text{мультиплетный терм} \rightarrow \nu_c + M\Delta\nu_H; (M \text{ целое}) \quad (15.1)$$

между тем как правила отбора в пределе допускают только переходы $\Delta M = 0, \pm 1$, так что получается спектр, состоящий из нормальных зеемановских триплетов.

Поле, необходимое для получения полного эффекта, должно быть в некоторых случаях весьма сильным, как, например, в случае натриевых D -линий, для которых мультиплетный интервал равен $6\text{\AA}$. Этот дублет потребует для получения эффекта Пашена-Бака около 180 000 гауссов.

Между тем дублет лития ($\lambda = 6708\text{\AA}$) с интервалом в $0,13\text{\AA}$ обнаруживает эффект Пашена-Бака в полях в 4000 гауссов. В качестве критерия для суждения о том, является ли поле сильным, мы приняли условие $\Delta\nu_H \gg \Delta\nu_{\text{мульти}}$. Из приведенных выше примеров следует, что то поле, которое является сильным для одного уровня, может оказаться слабым полем для другого. Действительно, упомянутая здесь линия лития принималась сначала за исключение из правила Ланде для слабых полей, в то время как наблюдавшееся явление было эффектом Пашена-Бака. Поскольку данное поле может вызывать разные эффекты в разных мультиплетах, возможны интеркомбинационные переходы между термами Пашена-Бака и обыкновенными зеemannовскими термами.

Старая квантовая теория, предложенная Зоммерфельдом, не вводила нового квантового числа j для *водородного* атома. Она предполагала, что каждой линии соответствует особое значение k , так что исключалась возможность появления эффекта Пашена-Бака. Новая теория, вводящая представление о вращающемся электроны, а также релятивистские поправки, приписывает двум линиям одинаковое значение l и разные значения j , в результате чего получается дублетный спектр. В этом случае следует ожидать эффекта Пашена-Бака и в водороде; он действительно наблюдается.

Преобразование мультиплетных спектров, наблюдаемых в слабых полях, в спектры, обнаруживающие эффект Пашена-Бака, не может, конечно,

произойти внезапно; оно происходит путем постепенного увеличения Δu с возрастанием поля H , в результате которого линии, наконец, сливаются в нормальный зеемановский триплет для всего мультиплета. Если наблюдать линии в поле, напряженность которого возрастает, то может случиться, что некоторые линии стремятся к нормальному зеемановскому триплету, а другие стремятся к положениям, отстоящим на величину двух- или трехкратного зеемановского расщепления; в то же время их интенсивность стремится к нулю; при этом появляются или снова исчезают новые линии, приближающиеся к нормальному триплету. Эти новые

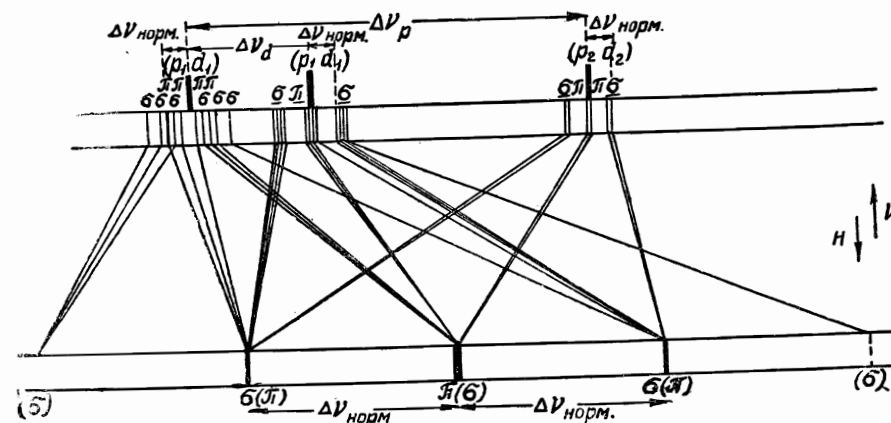


Рис. 80.

линии не удовлетворяют правилу отбора для j ($\Delta j = 0, \pm 1$). Действительно, в сильных полях квантовое число j в значительной степени утрачивает свой физический смысл. Рис. 80 соответствует триплету щелочно-земельных металлов.

2. **Результаты.** Правила Паули для сумм g . Обратимся к уровню энергии $\nu = \frac{1}{h} W$ атома, находящегося в возрастающем магнитном поле. Составляющие этого уровня выражаются следующей общей формулой:

$$v = v_0 + \Delta v_{\text{магн.}} + \Delta v_{\text{мульт.}} \quad (15.2)$$

$\Delta \mu_{\text{муль.}}$ с увеличением поля изменяется незначительно. Величина $\Delta \mu_{\text{магн.}}$, обусловленного магнитным полем, изменяется в зависимости от того, будет ли последнее слабым, умеренным или сильным. В слабых полях расщепление выражается, как мы видели в главе XIV, соотношением

$$\Delta v_{\text{magh.}} = mg\Delta v_H.$$

Для умеренных полей величину $\Delta\nu_{\text{магн.}}$ трудно вычислить теоретически. В сильных полях расщепление равно

$$\Delta v_{\text{max}} = M \Delta v_H,$$

где M — целое число; наблюдаются только такие линии, для которых $\Delta M = 0, \pm 1$. В приведенных ниже таблицах даны значения

$$mg = \frac{\Delta \nu_{\text{магн.}}}{\Delta \nu_H}$$

для расщепления в слабых полях и значения M для расщепления в сильных полях для различных членов дублетной и триплетной серий. Дважды подчеркнуты те величины, которые не изменяются при переходе от слабых полей к сильным полям.

Из этих таблиц можно вывести некоторые общие заключения.

1. Число термов остается неизменным в любых полях.
2. Расщепление термина $s (l=0)$ не изменяется.
3. Для термов с максимальным значением

$$m = \pm (l + s) = \pm j_{\text{max}},$$

для любого значения l расщепление не изменяется.

$$\text{Дублеты: } s = \frac{1}{2}.$$

Обыкновенный шрифт: $mg = \frac{\Delta \nu_{\text{магн.}}}{\Delta \nu_H}$ — слабые поля.

Жирный шрифт: $\frac{\Delta \nu_{\text{магн.}}}{\Delta \nu_H}$ — сильные поля; M — всегда целое.

Термы	j	l	Значения m							
			$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
s	$\frac{1}{2}$	0				$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			
p	$\frac{1}{2}$	1				$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0		
p	$\frac{3}{2}$	1			$-\frac{2}{3}$	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$		
d	$\frac{3}{2}$	2		$-\frac{6}{5}$	$-\frac{2}{5}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	0	$\frac{6}{5}$	$\frac{2}{5}$
d	$\frac{5}{2}$	2		$-\frac{3}{5}$	$-\frac{9}{5}$	$-\frac{3}{5}$	0	$\frac{3}{5}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{3}{5}$
f	$\frac{5}{2}$	3	$-\frac{15}{7}$	$-\frac{9}{7}$	$-\frac{9}{7}$	$-\frac{3}{7}$	$\frac{3}{7}$	0	$\frac{9}{7}$	$\frac{15}{7}$
f	$\frac{7}{2}$	3	$-\frac{4}{7}$	$-\frac{20}{7}$	$-\frac{12}{7}$	$-\frac{4}{7}$	0	$\frac{4}{7}$	$\frac{20}{7}$	$\frac{4}{7}$

4. Для всех термов с заданными l и m имеет место соотношение

$$\sum_{(\text{слабые поля})} mg = \sum_{(\text{сильные поля})} M$$

или, положив $M = mG$,

$$\sum g = \sum G; \quad (15.3)$$

в силу постоянства числа уровней

$$\bar{g} = \bar{G}. \quad (15.4)$$

5. Из 4 следует, что для заданных l , s и m среднее значение G так же, как и для g , соответственно трем возможным случаям выражается соотношениями:

$$|m| \leq |l-s| \begin{cases} \text{a) } l < s & \bar{G} = 2 \\ \text{b) } l \geq s & \bar{G} = 1 \end{cases}$$

$$\text{c) } |l-s| < |m| \leq |l+s| \quad \bar{G} = \frac{3}{2} + \frac{s-l}{2|m|}.$$

Триплеты: $s = 1$

Термы	j	l	Значения m							
			-4	-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
s	1	0				$-\frac{2}{2}$	$\frac{0}{2}$	$\frac{2}{2}$		
p	0	1				$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$		
p	1	1			$-\frac{3}{2}$	$-\frac{2}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	
p	2	1			$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{3}{2}$
d	1	2			$-\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	
d	2	2			$-\frac{7}{3}$	$-\frac{3}{3}$	$-\frac{7}{6}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{2}{3}$
d	3	2		$-\frac{4}{3}$	$-\frac{8}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0	$\frac{4}{3}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{4}{3}$
f	2	3			$-\frac{4}{3}$	$-\frac{3}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0	$\frac{4}{3}$	$\frac{1}{3}$
f	3	3		$-\frac{13}{4}$	$-\frac{13}{6}$	$-\frac{13}{12}$	0	$\frac{13}{12}$	$\frac{13}{6}$	$\frac{13}{4}$
f	4	3	$-\frac{5}{4}$	$-\frac{15}{4}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{4}$	0	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{4}$

Эти результаты непосредственно вытекают из рассуждений гл. XIV, § 6, уравнения (14.25)–(14.28).

Гейзенберг и Паули установили эти закономерности для нормальных мультиплетов для крайних случаев слабых и сильных полей. Однако они остаются справедливыми и для промежуточных полей, также как и для более сложных мультиплетов. Следовательно, зная значение M для сильных полей, с их помощью можно определить значения g для слабых полей. Указанные закономерности легко проверить на приведенных выше таблицах; возьмем, например, правило 4: сумма значений mg и сумма значений M должны совпадать для заданных l , s и m . Это соответствует числам, находящимся внутри четырехугольника, обведенного пунк-

$$\text{Квартеты: } s = \frac{3}{2}.$$

Значения $M = \frac{\Delta v_{\text{магн.}}}{\Delta v_H}$; Δv_H — нормальное зеемановское расщепление. Сильные поля.

(Нормальные мультиплеты).

Термы	j	l	З н а ч е н и я m									
			$-\frac{9}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
s {	$\frac{3}{2}$	0				-3	-1	1	3			
	$\frac{1}{2}$						-2	0				
p {	$\frac{3}{2}$	1				-3	-1	1	2			
	$\frac{5}{2}$				-4	-2	0	2	3	4		
d {	$\frac{1}{2}$	2					-2	-1				
	$\frac{3}{2}$					-3	-1	0	1			
	$\frac{5}{2}$				-4	-2	0	1	2	3		
	$\frac{7}{2}$			-5	-3	-1	1	2	3	4	5	
f {	$\frac{3}{2}$	3				-3	-2	-1	0			
	$\frac{5}{2}$				-4	-2	-1	0	1	2		
	$\frac{7}{2}$			-5	-3	-1	0	1	2	3	4	
	$\frac{9}{2}$		-6	-4	-2	0	1	2	3	4	5	6

тирной линией. Правило 3 является следствием правила 4 для того случая, когда имеется только один уровень.

Квинтеты: $s = 2$.

Термы	j	l	Значения m										
			-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
s {	2	0				-4	-2	0	2	4			
	1						-3	-1	1				
p {	2	1				-4	-2	0	2	3			
	3				-5	-3	-1	1	3	4	5		
d {	0	2					-3	-2					
	1						-1	0	0				
	2					-4	-2	0	1	2			
	3				-5	-3	-1	1	2	3	4		
f {	4			-6	-4	-2	0	2	3	4	5	6	
	1	3					-3	-2	-1				
	2					-4	-2	-1	0	1	2	3	
	3				-5	-3	-1	0	1	2	3	4	5
	4			-6	-4	-2	0	1	2	3	4	5	6
	5		-7	-5	-3	-1	1	2	3	4	5	6	7

Покажем далее, каким образом найти значения g для слабых полей, если известно G для сильных полей. Возьмем, например, дублетные уровни f ; j принимает здесь значения $\frac{7}{2}$ и $\frac{5}{2}$; вычислим $g(\frac{5}{2})$ и $g(\frac{7}{2})$ для слабых полей. Рассмотрим таблицу, считая значения M известными. Мы получаем по правилу 3:

$$m = \frac{7}{2}; \quad M = 4 \quad mg\left(\frac{7}{2}\right) = M,$$

следовательно,

$$g\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{M}{m} = \frac{8}{7}.$$

Рассмотрим теперь уровни, для которых $m = \frac{5}{2}$ и воспользуемся правилом 4:

$$m = \frac{5}{2}; \quad \sum M = 3 + 2 = 5 = \sum mg = \frac{5}{2} \left[g\left(\frac{5}{2}\right) + g\left(\frac{7}{2}\right) \right];$$

откуда

$$g\left(\frac{5}{2}\right) = 2 - g\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{6}{7}.$$

Аналогичное вычисление может быть выполнено и для более сложного мультиплетта, исходя из максимального значения m . Вычислив одно

из чисел g по правилу 3 и беря суммы, соответствующие $m_{\max} - 1$, $m_{\max} - 2$ и т. д., можно одно за другим вычислить остальные g .

Таблицы на 202 и 203 стр. дают значения M для квартетов и квинтетов. Эти таблицы, как и предыдущие для дублетов и триплетов, справедливы только для нормальных мультиплетов, т. е. для мультиплетов, у которых коэффициент a в формуле (13.21) положителен, так что энергия W возрастает с увеличением j .

Для обращенных мультиплетов ($a < 0$) соответствие между значениями M и j иное. Это можно получить, повернув таблицы вокруг столбца $m = 0$ (т. е. поменяв местами термы, стоящие от него слева и справа) и переменяв все знаки.

Каким образом были получены результаты, приведенные в этих таблицах? Наблюдения над полным эффектом Пашена-Бака дают только, что M — целое число, удовлетворяющее правилу отбора $\Delta M = 0, \pm 1$. Так как для квантового числа m имеет место такое же правило отбора, то тем самым ограничивается число возможностей; но этого еще недостаточно для определения всех значений M .

Для полного решения поставленной задачи нужно обратиться к линиям, обнаруживающим частичный эффект Пашена-Бака, и именно к таким, для которых поле можно считать слабым для одного уровня и сильным для другого. Наблюдаемые линии должны тогда подчиняться правилам отбора для j и m и это сильно облегчает классификацию.

3. Объяснение эффекта Пашена-Бака. Правила отбора. Вернемся к нашей атомной модели, для которой нами определены следующие квантовые числа: l , дающее величину орбитального момента наружных электронов, s , определяющее момент вращения (спин) внешних электронов и $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Последнее квантовое число, играющее столь важную роль в случае слабых полей, не имеет столь большого значения для сильных полей.

Для объяснения эффекта Пашена-Бака нужно предположить, что под действием очень сильных полей связь между l , s и полем становится сильнее связи между самими векторами.

Мы можем предположить, что l и s каждый в отдельности вращаются вокруг H ; l — с ларморовской частотой

$$\Delta\nu_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c},$$

а s — с двойной ларморовской частотой. Последнее предположение основывается на том факте, что отношение $\frac{m_l}{P}$

магнитного момента вращающегося электрона к его механическому моменту равно удвоенному значению отношения, которое мы применили при вычислении ларморовской частоты для орбитального движения (гл. XIV, § 5).

Изменение энергии электрона при включении поля равно

$$\Delta W = -H \left(\frac{e}{2m_0 c} \frac{h}{2\pi} m_l + \frac{e}{m_0 c} \frac{h}{2\pi} m_s \right), \quad (15.6)$$

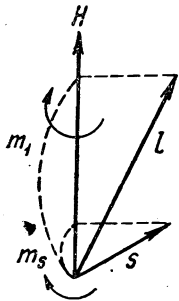


Рис. 81.

где m_l и m_s — проекции l и s на направление H . Отсюда видно, что магнитное квантовое число m равно сумме

$$m = m_l + m_s, \quad (15.7)$$

так что

$$\begin{aligned} \Delta\nu_1 &= \frac{\Delta W_1}{h} = \\ &= -\Delta\nu_H (m_l + 2m_s) = -\Delta\nu_H (m + m_s) = -M\Delta\nu_H, \end{aligned}$$

где

$$M = mG = m + m_s. \quad (15.8)$$

Мы имеем далее неравенства

$$-s \leq m_s \leq +s \quad -l \leq m_l \leq +l \quad (-j \leq m \leq +j). \quad (15.9)$$

На основании предыдущего мы должны и здесь получить все значения, приведенные в таблицах, без точного соответствия со значениями j , приведенными в левой части таблицы.

Поскольку в результате должны всегда получаться нормальные зеемановские триплеты, то отсюда вытекает принцип отбора:

$$\Delta M = \Delta(m + m_s) = 0, \pm 1, \quad (15.10)$$

а для того, чтобы получить правильные закономерности для поляризации, мы должны снова иметь

$$\Delta m_s = 0; \quad \Delta m = \Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (15.11)$$

4. Вычисление термов. Мы предпочли бы, однако, более точные результаты. Для слабых полей мы допускаем связь между s и l с энергией

$$\frac{\Delta W_2}{h} = \Delta\nu_2 = a(s, l) sl \cos(\vec{s}, \vec{l}) \quad (15.12)$$

и прецессионное вращение l и s вокруг j . В настоящем случае можно допустить отдельную прецессию s и l вокруг H , при чем скорость прецессии s вдвое больше скорости прецессии l . Вычисляем среднее значение $\cos(\vec{s}, \vec{l})$. Из сферического треугольника (см. рис. 82) получается

$$\begin{aligned} \cos(\vec{s}, \vec{l}) &= \\ &= \cos(\vec{s}, \vec{H}) \cos(\vec{l}, \vec{H}) + \sin(\vec{s}, \vec{H}) \sin(\vec{l}, \vec{H}) \cos \theta, \end{aligned}$$

где θ — угол между плоскостью sH и lH . Но среднее значение $\cos \theta$ равно нулю, откуда следует

$$\overline{\cos(\vec{s}, \vec{l})} = \cos(\vec{s}, \vec{H}) \cos(\vec{l}, \vec{H}) = \frac{m_s}{s} \frac{m_l}{l}, \quad (15.13)$$

в предположении такой связи между s и H и между l и H , что $(\vec{s}, \vec{H})$ и $(\vec{l}, \vec{H})$ остаются постоянными. Тогда

$$\Delta\nu_2 = a(s, l) m_s m_l, \quad (15.14)$$

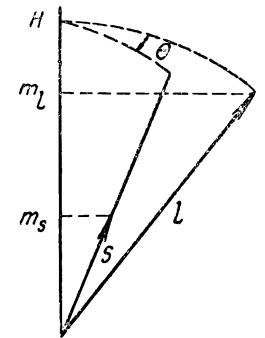


Рис. 82.

откуда и получается постоянное расщепление для тонкой структуры нормального зеемановского триплета.

Мы получили теорию, охватывающую действие как слабых, так и сильных полей на зеемановское расщепление.

а) Слабые поля

$$\nu = \nu_c + \frac{a(s, l)}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right] + m \Delta \nu_H \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]. \quad (15.15)$$

б) Сильные поля

$$\nu = \nu_c + a(s, l) m_s m_l - \Delta \nu_H (m + m_s), \quad (15.16)$$

где

$$\Delta \nu_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c},$$

ν_c — центр тяжести мультиплета.

5. Соответствие между случаями слабых и сильных полей. Мы видели, что вектор $\vec{j}$ играет фундаментальную роль в явлении Зеемана в слабых полях, но утрачивает свое значение для сильных полей. Постараемся установить соответствие между обоими случаями.

Рассмотрим таблицы для эффектов Зеемана и Пашена-Бака, содержащие расщепление нормальных мультиплетов, для которых

$$a(s, l) > 0. \quad (15.17)$$

В случае отсутствия магнитного поля $\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}$ и угол между s и $\vec{l}$ принимает такие значения, чтобы j так же, как и s , было целым или половинным числом. Мы видели, что в этом случае j принимает все значения, заключенные в следующих пределах:

$$|l-s| \leq j \leq l+s, \quad (15.18)$$

причем при $l < s$ мультиплет осуществляется неполностью, а при $l \geq s$ полностью.

Паули нашел следующие закономерности для сильных полей. Здесь необходимо рассмотреть два случая:

$$а) \quad m \geq s-l \quad m_s = j-l; \quad m_l = m-(j-l) \quad (15.19)$$

$$M = mG = m + m_s = m + j - l.$$

$$б) \quad m \leq s-l \quad m_s = m+j-s; \quad m_l = s-j \quad (15.20)$$

$$M = mG = m + m_s = 2m + j - s.$$

Случай а) можно проверить, обратившись к значениям M , стоящим в правой половине таблицы; для проверки же случая б) нужно взять числа, стоящие в левых половинах тех же таблиц.

Наконец, остаются еще *обращенные мультиплеты*. К ним можно применить те же правила, переменяя только знаки m , m_s и m_l .

6. Проверка правил суммирования для g и G . Из выведенных ранее формул следует постоянство суммы всех g

$$\sum g = \sum G, \quad (15.4)$$

причем

$$\bar{g} = \bar{G} = \begin{cases} 1 & \text{если } |m| \leq |l-s| \text{ при } \begin{cases} l < s \\ l \geq s \end{cases} \\ \frac{3}{2} + \frac{s-l}{2|m|} & \text{если } |l-s| < |m| \leq l+s, \end{cases} \quad (15.5)$$

где l , m и s считаются заданными. Кроме того из формул векторного сложения следует

$$\begin{aligned} \text{I)} & -s \leq m_s \leq s \\ \text{II)} & -l \leq m_l \leq l, \quad m_s + m_l = m. \end{aligned} \quad (15.21)$$

Мы получаем, таким образом, два условия, которые должны удовлетворяться одновременно. Если ввести только квантовое число m_s , то эти условия будут

$$-s \leq m_s \leq s \quad (15.22)$$

и

$$m-l \leq m_s \leq m+l. \quad (15.23)$$

Рассмотрим три случая:

а) предположим, что l и m весьма малы по сравнению с s . Условие (15.23) вводит существенное ограничение; мы должны положить

$$-s \leq m-l \text{ и } m+l \leq s$$

или

$$l-s \leq m \text{ и } m \leq s-l. \quad (15.24)$$

Это означает, что $l-s < s-l$, т. е. что $l < s$; предыдущие условия сводятся тогда к соотношению

$$|m| \leq s-l. \quad (15.25)$$

Выведенная нами для G формула (15.8) дает

$$m\bar{G} = m + \bar{m}_s$$

или

$$\bar{G} = 1 + \frac{\bar{m}_s}{m}, \quad (15.26)$$

а так как возможные значения m_s ограничены условием (15.23), то

$$m = m_s,$$

откуда

$$\bar{G} = 2. \quad (15.27)$$

б) Предположим, наоборот, что l велико, т. е. что условие (15.22) является более ограничивающим, чем (15.23). Это приводит к соотношениям

$$m-l \leq -s \text{ и } s \leq m+l \quad (15.28)$$

или

$$m \leq l-s \text{ и } -m \leq l-s;$$

откуда следует

$$|m| \leq l-s, \quad (15.29)$$

для чего необходимо $l \geq s$.

Здесь возможные значения $\overline{m}_s$ ограничены только условием (15.22) и, следовательно,

$$\overline{m}_s = 0. \quad (15.30)$$

Тогда по формуле (15.26)

$$\overline{G} = 1. \quad (15.31)$$

с) Промежуточный случай

$$m > 0 \quad -s < m - l \quad s < m + l \quad (15.32)$$

или

$$l - s < m \quad s - l < m; \quad (15.33)$$

отсюда

и, естественно,

$$m \leq s + l, \quad (15.34)$$

так как $s + l$ всегда представляет максимальное возможное значение m . Мы тогда должны одновременно удовлетворить соотношениям (15.22) и (15.23).

Эти условия показывают, что значения m_s заключены в следующих пределах:

$$m - l \leq m_s \leq s,$$

откуда следует, что

$$\overline{m}_s = \frac{m + s - l}{2} \quad (15.35)$$

и, следовательно,

$$\overline{G} = 1 + \frac{m + s - l}{2m} = \frac{3}{2} + \frac{s - l}{2m}. \quad (15.36)$$

Если

$$m < 0$$

и

$$m - l \leq -s,$$

а

$$m + l \leq s,$$

то такие же рассуждения приведут к подобному же результату:

$$\overline{G} = \frac{3}{2} + \frac{s - l}{2|m|}. \quad (15.37)$$

7. Другие правила сумм. Правила сумм, найденные Паули, относятся к множителю g . Они дают закон изменения $\Delta\nu_{\text{магн.}}$ в общей формуле § 2.

Ланде нашел аналогичные закономерности для изменений слагаемых, дающих мультиплетную структуру в общей формуле (15.2); для слабых полей эти величины выражаются формулой

$$\Delta\nu_{\text{мулт.}} = \gamma \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)], \quad (15.15)$$

которая для случая сильных полей переходит в формулу

$$\Delta\nu_{\text{мулт.}} = \Gamma \equiv a m_s m_l. \quad (15.16)$$

Взяв сумму всех значений γ и соответственно Γ , считая l , s и m заданными, мы получим *правило сохранения Ланде для сумм γ*

$$\sum \gamma = \sum \Gamma. \quad (15.38)$$

Интенсивности линий как в слабых, так и в сильных полях также подвергались изучению, и для них могут быть указаны формулы, в которые войдут квантовые числа s , l , m и j . Мы еще вернемся к этому вопросу.

8. Случаи, когда могут быть установлены формулы пригодные для любой напряженности магнитного поля H . Дублеты щелочных металлов. В. Фогт установил систему уравнений, основанных на классических представлениях и дающих удовлетворительное истолкование изменений, происходящих с натриевым дублетом для всех значений магнитного поля.

Впервые Зоммерфельд и Гейзенберг перевели эти уравнения на язык теории квант. Однако впоследствии пришлось отказаться от этой теории в ее первоначальной форме. Те же результаты были получены в новой квантовой механике с помощью представления о вращающемся электроне без введения какого либо произвольного коэффициента. Новая теория позволяет вычислить интенсивность и положение линий и подтверждает первоначальную формулу Фогта. Положение и расщепление линий выражаются соотношением

$$\nu = \nu_0 + \left(m \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{2m\gamma}{l + \frac{1}{2}} + \gamma^2} \right) \Delta\nu_H, \quad (15.39)$$

где

$$\gamma = \frac{\Delta\nu_d}{\Delta\nu_H},$$

$\Delta\nu_d$ —дублетное расщепление без поля, $\Delta\nu_H$ —нормальное зеемановское расщепление; ν_0 —центр тяжести мультиплета.

В случае *слабых полей* γ весьма велико и мы можем ограничиться приближением

$$\sqrt{1 + \frac{2m\gamma}{l + \frac{1}{2}} + \gamma^2} = \gamma \sqrt{1 + \frac{2m}{\gamma(l + \frac{1}{2})} + \frac{1}{\gamma^2}} = \gamma + \frac{m}{l + \frac{1}{2}}; \quad (15.40)$$

так как

$$\gamma \Delta\nu_H = \Delta\nu_d,$$

то из (15.39) и (15.40) получается:

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{2} \Delta\nu_d + \Delta\nu_H m \left(1 \pm \frac{1}{2l + 1} \right).$$

Формула Фогта приводит, следовательно, к такому выражению для множителя g :

$$g = 1 \pm \frac{1}{2l+1}.$$

Рассмотрим формулу Ланде для слабых полей [(14.15) или (15.15)]:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{(s-l)(s+l+1)}{2j(j+1)}.$$

В нашем случае

$$s = \frac{1}{2}, j = l \pm s.$$

Взяв первое значение $j = l + s$, получим

$$g = 1 + \frac{1}{2l+1}. \quad (15.41)$$

Положив теперь $j = l - s$, получим

$$g = 1 - \frac{1}{2l+1}. \quad (15.42)$$

Следовательно, в обоих случаях получается

$$g = 1 \pm \frac{1}{2l+1},$$

т. е. совпадение с формулой Фогта.

В случае *сильных полей* γ весьма мало и мы можем написать

$$\sqrt{1 + \frac{2m\gamma}{l + \frac{1}{2}} + \gamma^2} = 1 + \frac{m\gamma}{l + \frac{1}{2}} + \dots,$$

так что

$$\nu = \nu_c + \Delta\nu_H \left[\left(m \pm \frac{1}{2} \right) \pm \frac{1}{2} \frac{m\gamma}{l + \frac{1}{2}} \right]$$

и

$$\nu = \nu_c + \Delta\nu_H \left(m \pm \frac{1}{2} \right) \pm \frac{m}{2l+1} \Delta\nu_d. \quad (15.43)$$

Но для дублетов s , j и m принимают только половинные значения;

$$m \pm \frac{1}{2} = \text{целому числу}$$

и зеемановское расщепление выражается как

$$\text{целое число} \times \Delta\nu_H.$$

Следовательно, рассматриваемая теория применима также к эффекту Пашена-Бака.

Центр тяжести уровня в сильных полях не равен больше ν_c ; он получается из формулы (15.43), если в последней положить коэффициент при $\Delta\nu_H$ равным нулю, т. е.

$$m \pm \frac{1}{2} = 0$$

или

$$m = \mp \frac{1}{2}.$$

Формула (15.43) переходит тогда в следующую:

$$\nu = \nu_c \pm \frac{m}{2l+1} \Delta\nu_d = \nu_c - \frac{\Delta\nu_d}{2(2l+1)}. \quad (15.44)$$

Эта формула дает средний уровень в сильных полях. Рассмотрим, например, D -линии натрия, соответствующие переходам

$$s - p_1 \text{ и } s - p_2.$$

Уровень s ($l=0$) одиночный при отсутствии поля ($\Delta\nu_H=0$) и дает нормальный эффект Зеемана.

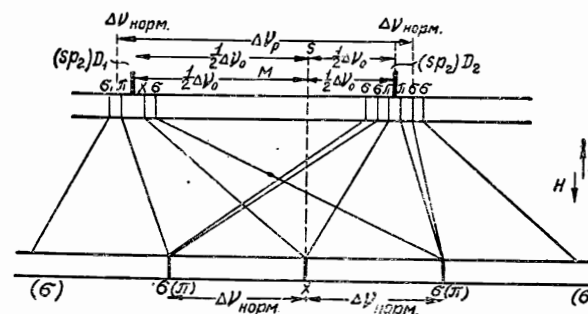


Рис. 83.

Уровни p ($l=1$) дублетные без поля; формула показывает, что центр зеемановского триплета в очень сильных полях смещен на величину

$$\frac{\Delta\nu_d}{2(2l+1)} = \frac{\Delta\nu_d}{6} \quad (15.45)$$

по отношению к центру ν_c дублета. Иллюстрацией сказанного является рис. 83, где также указано соответствие между натриевыми D -линиями, наблюдаемыми в слабых и сильных полях.

9. Сверхтонкая структура. В некоторых случаях сериальная линия расщепляется на несколько весьма тонких линий. В других случаях, когда такое расщепление не может быть наблюдеено, на него указывает то обстоятельство, что линии, представляющиеся тонкими при применении спектрографа с малой разрешающей силой, обнаруживают аномалии при увеличении разрешающей силы; например, при применении интерферометра Фабри (Fabry) и Перо (Pérot) и при постепенном увеличении разности хода интерференционные кольца представляются попеременно тонкими или размытыми.

Е. Бак и Гаудсмит¹⁾ изучили сверхтонкую структуру висмутовой линии $\lambda 4722 \text{ \AA}$ ($^2S - ^2P_2$). Они нашли, что эта линия имеет 6 составляющих.

¹⁾ E. Back und S. Goudsmit, ZS. f. Physik **43**, 321, 1927; **47**, 174, 1928 S. Goudsmit and R. F. Bacher. Phys. Rev. **34**, 1499, 1501, 1929.

К каким же результатам приведет теория, с успехом примененная к объяснению структуры мультиплетов, если предположить, что ядро обладает вращательным моментом, равным вектору $\vec{i}$? Если обозначить через j полный момент атома, то

$$\vec{j} = \vec{i} + \vec{j}. \quad (15.46)$$

Для висмута мы положим

$$i = 4,5; \quad (15.47)$$

мы знаем, что для 2S -уровня $j = \frac{1}{2}$ и, следовательно, $f = 4$ или 5 .

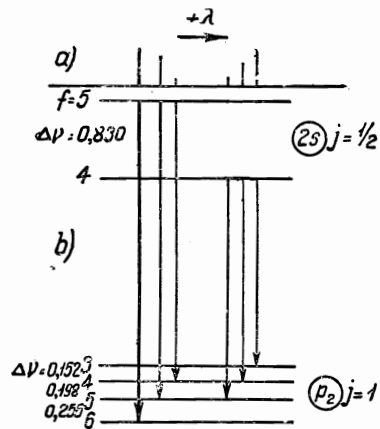


Рис. 84.

инт.	λ	ν
8	4722,652	21168,640
7	2,618	68,792
4	2,574	68,989
1	2,433	69,621
8	2,389	69,819
10	2,333	70,074

Для 2P_2 -уровня $j = \frac{3}{2}$, $i = 4,5$ и $f = 3, 4, 5$ или 6 .

Применяя принцип отбора

$$\Delta f = 0, \pm 1, \quad (15.48)$$

получим 6 линий (рис. 84).

Кроме того, мы вынуждены допустить, что переходы $\Delta f = 0 \rightarrow 0$ являются запрещенными. В нашем примере нет необходимости обязательно полагать $i = 4,5$; для объяснения появления шести составляющих; любое значение, удовлетворяющее соотношению

$$i = n_{\text{целое}} + \frac{1}{2} > j,$$

приводит к тому же результату. Необходимость такого выбора вытекает из наблюдений над явлением Зеемана для этой висмутовой линии.

Мы подразумевали, что при $H = 0$ связь между i и j становится весьма тесной. Предположим теперь, что в присутствии поля преобладание получает связь между векторами i или j и полем, в результате чего i и j каждый независимо прецессируют вокруг H . Мы можем применить к этому случаю соображения, аналогичные тем, кото-

рыми мы воспользовались для эффекта Пашена-Бака. Напишем, как обычно, для $H = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{\Delta W}{h} = A(i, j) ij \cos(\vec{i}, \vec{j}) = \\ &= \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)]. \end{aligned} \quad (15.49)$$

В присутствии поля, допуская независимую прецессию i и j , можно написать

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{2m_0c} H [m_j g(j) + m_i g(i)] + Aij \cos(\vec{i}, \vec{j}), \quad (15.50)$$

где m_i и m_j представляют проекции i и j на H ; $g(i)$ и $g(j)$ — множители Ланде, относящиеся к каждому из обоих векторов.

Среднее значение $\cos(\vec{i}, \vec{j})$ равно

$$\overline{\cos(\vec{i}, \vec{j})} = \cos(\vec{i}, \vec{H}) \cos(\vec{j}, \vec{H}) = \frac{m_i m_j}{ij} \quad (15.51)$$

и, следовательно,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_H [m_j g(j) + m_i g(i)] + A m_i m_j. \quad (15.52)$$

Эта формула, однако, ничего не говорит и из нее можно только вывести, что число новых уровней равно числу возможных значений m_i . С другой стороны на m_i наложено следующее ограничение.

$$-i \leq m_i \leq i. \quad (15.53)$$

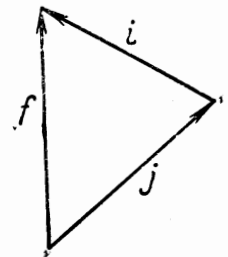


Рис. 85.

Упомянутая линия висмута $\lambda 4722 \text{ \AA}$ дает в магнитном поле обычное расщепление, только каждая составляющая сама распадается на *десять составляющих* (рис. 86). Это приводит нас к заключению, что

$$i = 4,5. \quad (15.47)$$

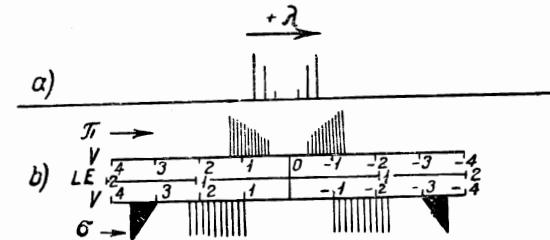


Рис. 86.

Бак и Гаудсмит пытались определить множитель Ланде $g(i)$. Точное определение затруднительно и они могли лишь прийти к заключению, что

$$g(i) = \frac{\mu}{m} < \frac{1}{20}. \quad (15.54)$$

Эти экспериментальные данные дают возможность приписать ядру квантовое число i . Если бы его следовало приписать электронам, то

магнитный момент (в боровских магнетонах) должен был бы быть порядка единицы. Магнитный момент ядра

$$\mu = mg(i) \quad (15.55)$$

должен быть порядка 10^{-3} .

Предложенная теория претендует только на объяснение результатов наблюдений у висмута; если допустить, что полученные результаты являются общими, то тогда можно высказать следующие соображения: мы предполагаем, что ядро совершает вращательное движение, характеризуемое квантовым числом i , которое должно быть аналогично квантовому числу s для электронов (вращение или спин электронов); l всегда представляет момент количества движения орбит; какой-нибудь уровень мультиплета, который мы считали раньше одиночным, теперь разделится на $2i + 1$ или $2j + 1$ уровня (сверхтонкая структура) в зависимости от того, будет ли $i < j$ или $j < i$. Результирующий полный момент f представляет геометрическую сумму i и j и должен подчиняться правилу отбора (15.48); без магнитного поля расстояние между уровнями должно выражаться формулой (15.49), откуда получается, что расстояние между уровнями $f + 1$ и f ,

$$\Delta\nu = \frac{A}{2} [(f + 1)(f + 2) - f(f + 1)] = A(f + 1), \quad (15.56)$$

пропорционально большему значению f (в данном случае $f + 1$); это правило оправдывается для всех уровней висмута, о которых шла речь выше. Уровень $^2P_{2/2}$, для которого

$$j = \frac{3}{2}, \quad i = 4, 5, \quad f = 6, 5, 4, 3,$$

даёт для A весьма постоянное значение.

Указанные соображения представляются наиболее простыми, если основываться на следующих гипотезах:

1. Сильная связь между спинами s_i отдельных электронов, приводящая к результирующему спину s .

2. Сильная связь между орбитальными моментами вращения l_i , дающими результирующий момент l .

3. Достаточно сильная связь между векторами s и l , ведущая к образованию результирующей j .

4. Связь между j , относящимся к электронам, с вектором i , представляющим момент вращения ядра, дающая полную результирующую f .

Можно было бы основываться на иных предположениях относительно связей, приводящих к другим формулам для мультиплетов; мы рассмотрим эти вопросы несколько позже в применении к строению обыкновенных мультиплетов. Теория сверхтонкой структуры разрабатывалась Гаудсмитом, изучившим линии кадмия, таллия, ионизованного таллия, нейтрального и ионизованного лантана.

ГЛАВА XVI

ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЭЛЕКТРОН

1. Основные положения. В предыдущей главе была введена гипотеза вращения (спина) электронов и вращению каждого электрона был приписан момент, равный

$$s = \frac{1}{2} \text{ в единицах } \frac{h}{2\pi}. \quad (16.1)$$

С помощью этой гипотезы оказалось возможным объяснить появление мультиплетных спектров и влияние магнитного поля на спектры. Были также приведены экспериментальные данные, позволяющие приписать это вращение наружным электронам, но мы не могли объяснить (если не считать объяснением необходимость получить результат, согласный с опытом) выбор определенного значения для этого момента. В настоящей главе мы ставим себе задачей показать, как можно попытаться оправдать этот выбор, а затем применить гипотезу вращающегося электрона к релятивистской теории водородного атома ¹⁾.

2. Вычисление магнито-механической аномалии магнитного момента и величина момента вращающейся сферы. Мы раньше доказали (гл. X, стр. 132), что при движении электрона (без собственного вращения) магнитный момент равен

$$\mu = j, \quad (16.2)$$

где μ выражено в магнетонах Бора, а j в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

Гаудсмит и Уленбек вычислили отношение $\frac{\mu}{j}$ для вращающейся заряженной сферы, пользуясь классической электродинамикой. Возникает, конечно, вопрос, законно ли распространение этих результатов на электрон; но полученные результаты достаточно важны для того, чтобы привести здесь вычисления этих авторов.

Возьмем сферу радиуса a , с поверхностной плотностью заряда σ , вращающуюся с угловой скоростью ω .

Полный заряд сферы равен

$$e = 4\pi a^2 \sigma. \quad (16.3)$$

¹⁾ Goudsmit and G. E. Uhlenbeck, Naturwiss. 13, 953, 1925; Nature 117, 264 1926; Physica 6, 273, 1926; J. Frenkel, ZS. f. Physik 37, 243, 1926; C. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) 115, 1, 1927; L. Thomas, Phil. Mag. 3, 1, 1927; Heisenberg und Jordan, ZS. f. Physik 37, 263, 1926.

Вычислим теперь магнитный момент M вращающейся сферы. Рассмотрим замкнутую электрическую цепь, охватывающую сферу. Сила тока i , протекающего в контуре, равна произведению заряда на частоту вращения

$$i = \sigma 2\pi a^2 \sin \theta d\theta \frac{\omega}{2\pi} = \sigma \omega a^2 \sin \theta d\theta.$$

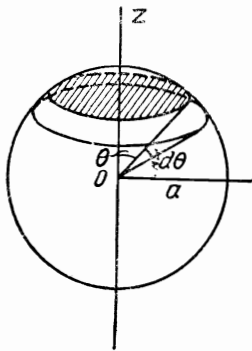


Рис. 87.

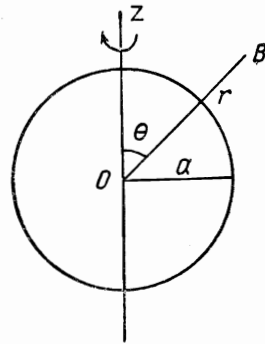


Рис. 88.

Площадь, охватываемая замкнутым контуром, равна

$$s = \pi a^2 \sin^2 \theta,$$

следовательно, магнитный момент этого контура равен

$$d\mathfrak{M} = is = \pi a^4 \sigma \omega \sin^3 \theta d\theta = \frac{1}{4} e a^2 \omega \sin^3 \theta d\theta.$$

Интегрированием найдем полный магнитный момент

$$\mathfrak{M} = \frac{e a^2 \omega}{4} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{1}{3} e a^2 \omega. \quad (16.4)$$

Электрическое поле в точке B (рис. 88) на расстоянии r от центра сферы направлено по r и равно

$$E = \frac{e}{r^2}. \quad (16.5)$$

Составляющая магнитного поля, перпендикулярная к направлению электрического поля, т. е. к r , равна

$$H_t = \frac{\mathfrak{M} \sin \theta}{r^3}, \quad (16.6)$$

где θ — угол между r и осью вращения. Вектор Пойнтинга в точке B равен

$$P = \frac{1}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}] = \frac{1}{4\pi} E H_t = \frac{1}{4\pi} \frac{e \mathfrak{M}}{r^5} \sin \theta \quad (16.7)$$

и направлен перпендикулярно к плоскости BOZ . Но вектор Пойнтинга определяет плотность количества движения в рассматриваемой точке. В элементе объема

$$d\tau = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr,$$

количество движения равно

$$dm = P d\tau = \frac{1}{2r^3} e \mathfrak{M} \sin^3 \theta d\theta dr. \quad (16.8)$$

Величина момента количества движения вокруг оси (оси вращения) равна

$$d\bar{M} = r \sin \theta dm = \frac{1}{2r^2} e \mathfrak{M} \sin^3 \theta d\theta dr. \quad (16.9)$$

Полный момент вокруг этой оси равен

$$\bar{M} = \int_0^\pi \int_a^\infty \frac{e \mathfrak{M}}{2r^2} \sin^3 \theta d\theta dr, \quad (16.10)$$

причем интегрирование производится по всему пространству вне сферы. Окончательно получается

$$\bar{M} = \frac{2e}{3a} \mathfrak{M}. \quad (16.11)$$

Согласно теории относительности, энергия какого-либо покоящегося тела равна $m_0 c^2$. Вычисление для заряженной сферы радиуса a дает для покоящейся массы

$$m_0 = \frac{2e^2}{3a}. \quad (16.12)$$

Это вычисление учитывает только электростатическую энергию и давление Пуанкаре. Воспользовавшись этим значением, получаем для $\bar{M}$ следующее окончательное выражение:

$$\bar{M} = \frac{m_0}{c} \mathfrak{M} \text{ эл.-ст. ед.} \quad (16.13)$$

вместо величины $\frac{2m_0}{c} \mathfrak{M}$, которая была найдена для орбитального движения электрона. Для перехода к электромагнитным единицам, которыми мы в дальнейшем будем пользоваться, необходимо обе части этого уравнения разделить на c .

3. Затруднения, возникающие при применении этого вычисления к вращающемуся электрону. Если принять для вращающегося электрона

$$\mathfrak{M} = \frac{eh}{4\pi m_0} = 1 \text{ магнетон Бора в эл.-ст. ед.}, \quad (16.14)$$

то момент вращения окажется равным $\bar{M} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, откуда получается $s = \frac{1}{2}$ в соответствии с тем значением, которое мы вынуждены

были выбрать при обсуждении строения мультиплетов. Таким образом это вычисление подкрепляет гипотезу вращающегося электрона.

Мы имеем теперь все данные для вычисления угловой скорости ω , при которой электрон приобретает указанный магнитный момент. Из (16.4) и (16.14) следует

$$\mathfrak{M} = \frac{eh}{4\pi m_0} = \frac{ea^2\omega}{3}. \quad (16.15)$$

Но согласно (16.12)

$$\frac{e}{m_0} = \frac{3a}{2e};$$

следовательно линейная скорость на поверхности сферического электрона равна

$$a\omega = \frac{9h}{8\pi e^2}, \quad (16.16)$$

где $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$, $e = 1,591 \cdot 10^{-20}$ эл.-магн. ед.

Отсюда получается

$$a\omega = 9 \cdot 10^{12} \text{ см/сек.}$$

Скорость света c равна $3 \cdot 10^{10}$ см/сек и мы получаем следующий замечательный результат:

$$a\omega = 300c.$$

Подобный результат ставит под сомнение правильность проделанных вычислений. Ведь нам очень мало известно о полях и физических законах в непосредственной близости от электрона. Однако вполне достоверным является то обстоятельство, что для вращающегося электрона отношение $\frac{\mathfrak{M}}{M}$ вдвое больше соответствующего отношения для орбитального движения — независимо от того, правильно ли приведенное выше вычисление или нет.

4 Покоящийся электрон. Рассмотрим электрон, покоящийся относительно некоторой координатной системы, но при этом вращающийся вокруг оси, проходящей через его центр, с магнитным моментом

$$\mathfrak{M} = s \frac{h}{2\pi} \frac{e}{m_0 c} \text{ эл.-магн. ед.} \quad (16.14)$$

и вращательным моментом $s \frac{h}{2\pi}$ (спин).

В магнитном поле H ось вращения электрона начнет совершать прецессию вокруг H с угловой скоростью

$$\omega = -\frac{e}{m_0 c} H \quad (16.17)$$

равной удвоенной скорости ларморовской прецессии, как этого требует опыт и развитая нами теория [гл. XIV, ур-ние (17)]. Магнитная энергия в этом случае равна (рис. 89):

$$W_{\text{магн.}} = -\mathfrak{M}H \cos \alpha = \omega s \frac{h}{2\pi} \cos \alpha. \quad (16.18)$$

Но в атомах мы имеем дело не с покоящимися, а с движущимися электронами. Каким образом вычислить магнитное поле H , действующее на электрон и магнитную энергию электрона?

Магнитное поле $\vec{H}_0$, измеряемое наблюдателем O_0 , относительно которого электрон покоится, отлично от магнитного поля H_1 , измеряемого наблюдателем O_1 , который движется относительно электрона со скоростью v . Если последняя постоянна, то теория относительности сразу дает ответ на поставленный выше ответ. Лорентц и Эйнштейн вывели общие формулы преобразования, выражающие H_1 , как функцию от v , H_0 и электрического поля E_0 (в координатной системе наблюдателя O_0)

$$\vec{H}_1 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left\{ \vec{H}_0 - \frac{1}{c} (\vec{v} \times \vec{E}_0) \right\}, \quad (16.19)$$

где

$$v = \beta c.$$

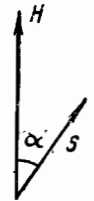


Рис. 89.

Указанный выше результат относится только к наблюдателям, движущимся с постоянной скоростью, но наш электрон, находясь во внешнем электромагнитном поле, движется так, что скорость его не остается постоянной. Он приводится в движение электромагнитными силами и обладает ускорением. Трудность заключается в вычислении магнитного поля в координатной системе, движущейся с электроном, т. е. обладающей по отношению к внешнему полю тем же ускорением, как и сам электрон.

Эта задача была впервые решена Томасом для специального случая электромагнитного поля, существующего вокруг водородного ядра; в следующем параграфе мы познакомимся с относящимися сюда вычислениями. Затем Томас и Френкель независимо друг от друга дали общее решение для случая произвольного поля. Если $\vec{\mathfrak{M}}$ обозначает магнитный момент вращающегося электрона, $\vec{H}_0$ — магнитное поле для неподвижного наблюдателя, $\vec{H}'$ — ту часть магнитного поля, которая обусловлена движением и равна

$$\vec{H}' = -\frac{1}{c} (\vec{v} \times \vec{E}_0), \quad (16.20)$$

то выражение для магнитной энергии принимает вид

$$W = -\vec{\mathfrak{M}} \cdot \vec{H}_0 - \frac{1}{2} \vec{\mathfrak{M}} \cdot \vec{H}'. \quad (16.21)$$

Коэффициент $\frac{1}{2}$ во втором члене был первоначально получен Томасом и обусловлен ускорением электрона; как легко понять, этот коэффициент принимает столь простое численное значение потому, что ускорение электрона пропорционально произведению $\frac{e}{m_0}$ на величину электрического поля, в то время как отношение магнитного момента к моменту механическому также равно $\frac{e}{m_0}$; предыдущая формула не может удовлетворяться при произвольном значении магнитного момента электрона, а будет иметь место только при том значении, которое было нами выбрано.

5. Вращение Томаса. Рассмотрим теперь случай электрона, движущегося по квантовой орбите. Необходимо учесть одновременное действие внешнего магнитного поля H_0 и дополнительного магнитного поля, которое — в силу относительности движения ядра и электрона — будем считать обусловленным вращением ядра вокруг электрона. Предположим, что ядро находится в начале O системы координат, у которой оси x и y лежат в плоскости орбиты; пусть P_1 — положение электрона в момент t , v_1 — его скорость; ось Ox расположим параллельно v_1 . Применим преобразование Лорентца к системе координат, движущейся со скоростью v_1 . Это позволит нам от системы отсчета $(Oxyt)$ перейти к системе $(Ox_1y_1t_1)$.

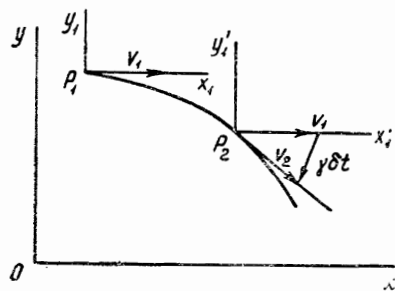


Рис. 90.

В новой координатной системе электрон будет покоиться в момент t . В момент $t + \delta t$ он окажется в P_2 ; при этом ему было сообщено ускорение $\vec{\delta}$, удовлетворяющее соотношению

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_1 + \vec{\gamma} \delta t. \quad (16.22)$$

Введем новую систему координат $(O_2x_2y_2t_2)$, в которой электрон представляется покоящимся в момент $t + \delta t$. Мы предполагаем, что скорость прецессии ω может быть измерена не в системе отсчета O_1 или O_2 , а только в той системе отсчета, в которой электрон представляется неизменно покоящимся. Только при этом условии наше вычисление прецессии для покоящегося электрона, обусловленной магнитным полем, будет верным.

Применение формулы преобразования Лорентца к системе координат O_1 , движущейся со скоростью v_1 в направлении оси x , дает

$$x = a_1 x_1 - a_1 v_1 t_1; \quad y = y_1; \quad t = a_1 t_1 - a_1 \frac{v_1}{c^2} x_1, \quad (16.23)$$

где

$$v_1 = \beta_1 c; \quad a_1 = (1 - \beta_1^2)^{-\frac{1}{2}}.$$

Преобразования Лорентца для координатной системы O_2 , движущейся со скоростью v_2 , составляющие которой вдоль старых осей равны v_{2x} и v_{2y} , имеют следующий вид

$$\left. \begin{aligned} x &= x_2 + \frac{v_{2x}}{v_2^2} (a_2 - 1) (x_2 v_{2x} + y_2 v_{2y}) - a_2 v_{2x} t_2; \\ y &= y_2 + \frac{v_{2y}}{v_2^2} (a_2 - 1) (x_2 v_{2x} + y_2 v_{2y}) - a_2 v_{2y} t_2; \\ t &= a_2 t_2 - \frac{a_2}{c^2} (x_2 v_{2x} + y_2 v_{2y}), \end{aligned} \right\} \quad (16.24)$$

где $v_2^2 = v_{2x}^2 + v_{2y}^2 = \beta_2^2 c^2$ и $a_2 = (1 - \beta_2^2)^{-\frac{1}{2}}$.

Предположим, что

$$\left. \begin{aligned} v_{2x} &= v_{1x} + \varepsilon_x, \\ v_{2y} &= \varepsilon_y, \end{aligned} \right\} \quad (16.25)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \gamma_x \delta t, \\ \varepsilon_y &= \gamma_y \delta t, \end{aligned} \right\}$$

бесконечно малые величины. Тогда в первом приближении мы можем написать

$$v_2^2 = v_{1x}^2 + 2\varepsilon_x,$$

$$\begin{aligned} a_2 &= \left(1 - \frac{v_{1x}^2}{c^2} - 2 \frac{v_{1x} \varepsilon_x}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = a_1 \left(1 - \frac{2\varepsilon_x v_{1x}}{c^2 - v_{1x}^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = \\ &= a_1 \left(1 + \frac{\varepsilon_x v_{1x}}{c^2 - v_{1x}^2}\right) = a_1 \left(1 + \frac{a_1^2}{c^2} \varepsilon_x v_{1x}\right). \end{aligned} \quad (16.26)$$

Преобразуем выражения (16.24), сохранив только члены первого порядка:

$$\left. \begin{aligned} \alpha) \quad x &= a_1 x_2 \left(1 + a_1^2 \frac{v_{1x} \varepsilon_x}{c^2}\right) + \\ &+ (a_1 - 1) \frac{\varepsilon_y}{v_x} y_2 - a_1 t_2 \left(v_x + \varepsilon_x + a_1^2 \frac{v_x^2}{c^2} \varepsilon_x\right) = a_1 x_1 - a_1 v_x t, \\ \beta) \quad y &= (a_1 - 1) \frac{\varepsilon_y}{v_x} x_2 + y_2 - a_1 \varepsilon_y t_2 = y_1, \\ \gamma) \quad t &= a_1 t_2 \left(1 + a_1^2 \frac{v_x}{c^2} \varepsilon_x\right) - \frac{a_1}{c^2} \left[x_2 \left(v_x + \varepsilon_x + a_1^2 \frac{v_x^2}{c^2} \varepsilon_x\right) + y_2 \varepsilon_y\right] = \\ &= a_1 t_1 - a_1 \frac{v_x}{c^2} x_1. \end{aligned} \right\} \quad (16.27)$$

Мы произвели преобразование от координат $(Oxyt)$ к координатам $(O_1x_1y_1t_1)$. В действительности же нас интересует преобразование от $(O_1x_1y_1t_1)$ к $(O_2x_2y_2t_2)$. Для решения этой задачи исключим из уравнений (16.27) x_1, y_1, t_1 ; для этого почленно сложим уравнение (α) с уравнением (γ) , умноженным на v_x , откуда получится x_1 , и уравнение (γ) с уравнением (α) , умноженным на $\frac{v_x}{c^2}$, откуда получится t_1 :

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x_2 - y_2 \frac{\varepsilon_y}{v_x} (a_1 - 1) - a_1^2 \varepsilon_x t_2, \\ y_1 &= x_2 \frac{\varepsilon_y}{v_x} (a_1 - 1) + y_2 - a_1 \varepsilon_y t_2, \\ t_1 &= t_2 - \frac{1}{c^2} (a_1^2 \varepsilon_x x_2 + a_1 \varepsilon_y y_2). \end{aligned} \right\} \quad (16.28)$$

Рассмотрим две системы координат, имеющие общее начало, причем оси одной из них повернуты на угол $d\theta$ относительно осей другой. Тогда (рис. 91)

$$x_1 = x_2 - y_2 d\theta, \quad y_1 = x_2 d\theta + y_2.$$

Это бесконечно малое преобразование можно рассматривать как преобразование Лорентца для случая, когда относительная скорость имеет составляющие $a_1^2 \varepsilon_x$ и $a_1 \varepsilon_y$ и когда кроме того имеется поворот на угол

$$d\theta = (a_1 - 1) \frac{\varepsilon_y}{v_x}, \quad (16.29)$$

представляющий собой *томасовское вращение*; такой результат получается по тому, что скорости в релятивистской механике не аддитивны.

В пределе для очень малых скоростей получается $a_1 = 1$ и преобразование Лорентца соответствует случаю

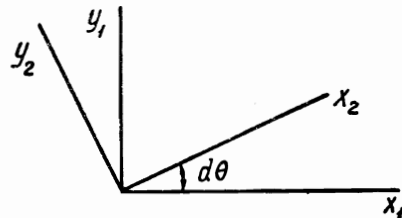


Рис. 91.

$\varepsilon_x = \gamma_x dt$, $\varepsilon_y = \gamma_y dt$,
а *томасовское вращение* равно нулю, т. е. в этом случае скорости становятся аддитивными.

Рассмотрим скорость томасовского вращения

$$d\theta = (a_1 - 1) \frac{\varepsilon_y}{v_x} = (a_1 - 1) \frac{\gamma_y dt}{v_x},$$

откуда

$$\omega_{Th} = \frac{d\theta}{dt} = (a_1 - 1) \frac{\gamma_y}{v_x}. \quad (16.30)$$

Для не слишком больших скоростей a_1 можно разложить в ряд

$$a_1 = \left(1 - \frac{v_x^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{v_x^2}{c^2}$$

и тогда

$$\omega_{Th} = \frac{v_x \gamma_y}{2c^2} \quad (16.31)$$

или в общем виде

$$\omega_{Th} = -\frac{1}{2c^2} [\vec{\gamma} \times \vec{v}]. \quad (16.32)$$

6. Вычисление энергии. Возвратимся снова к вращающемуся электрону. Мы ввели такое преобразование координат, при котором электрон покоится в специально выбранной нами системе O_1 или O_2 . Мы видели, что если в таком случае приложить магнитное поле H , то результатом явится прецессия вокруг H со скоростью ω , определяемой формулой (16.17). Перепишем эту формулу, сохраняя в знаменателе множитель c для того, чтобы выражать напряженность H в гауссах:

$$\omega = -\frac{e}{m_0 c} H. \quad (16.17)$$

Таким образом, томасовское вращение можно считать эквивалентным вращению, обусловленному полем.

$$H_{Th} = -\frac{m_0 c}{e} \omega_{Th} = \frac{m_0}{2ec} [\vec{\gamma} \times \vec{v}]. \quad (16.33)$$

На этом основании в формуле (16.21) мы приписали аномальную величину фиктивного магнитного поля, действующего на орбитальный электрон, влиянию ускорения. Последующие вычисления подтвердят это обстоятельство.

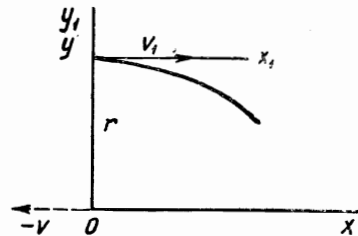


Рис. 92.

Рассмотрим электрон в системе отсчета $(O_1 x_1 y_1 t_1)$; в этой системе координат на него действует магнитное поле двойного происхождения:

1. Наблюдателю, неподвижному относительно электрона, ядро с зарядом Ze представляется вращающимся вокруг него со скоростью $-\vec{v}$ (рис. 92). Это вращение эквивалентно появлению электрического тока

$$\vec{i} = -Ze \frac{\vec{v}}{c} \text{ эл.-магн. ед.}$$

Величина поля равна

$$\vec{H}' = \frac{1}{r^3} [\vec{i} \times \vec{r}] = \frac{Ze}{cr^3} [\vec{r} \times \vec{v}]. \quad (16.34)$$

Это поле полностью совпадает с тем, которое вычислено нами в (16.20) с помощью теории относительности. Действительно, мы имеем электрическое поле $E_0 = \frac{Ze}{r^2}$ в покоящейся системе координат; так как это поле направлено вдоль $\vec{r}_0$, то

$$\vec{E}_0 = \frac{Ze}{r^3} \vec{r} \quad \vec{H}' = -\frac{1}{c} (\vec{v} \times \vec{E}_0) = \frac{Ze}{cr^3} [\vec{r} \times \vec{v}].$$

2. На электрон действует также фиктивное магнитное поле Томаса (16.33), обусловленное ускорением $\vec{\gamma}$ электрона. Последнее направлено вдоль r и равно

$$\gamma = -\frac{Ze^2}{r^2} \frac{1}{m_0}$$

или в векторной форме

$$\vec{\gamma} = -\frac{Ze^2}{m_0 r^3} \vec{r}$$

и тогда

$$\vec{H}_{Th} = -\frac{Ze}{2r^3 c} [\vec{r} \times \vec{v}] = -\frac{1}{2} \vec{H}'. \quad (16.35)$$

Полное магнитное поле перпендикулярно плоскости орбиты и равно

$$\vec{H} = \frac{1}{2} \vec{H}' = \frac{Ze}{2r^3 c} [\vec{r} \times \vec{v}]. \quad (16.36)$$

Появление здесь множителя $\frac{1}{2}$ является тем существенным обстоятельством, о котором мы говорили в связи с формулой (16.21). Вычисление орбитального момента электрона дает

$$[\vec{r} \times \vec{v}] = \frac{h}{2\pi m_0} \vec{k}, \quad (16.37)$$

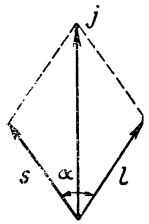
где k — азимутальное квантовое число. Магнитная энергия будет тогда равна

$$W_{\text{магн.}} = -\mathfrak{M} H \cos \alpha.$$

Но мы имеем следующие значения: магнитный момент

$$\mathfrak{M} = \frac{he}{2\pi m_0 c} s, \quad (16.38)$$

магнитное поле [на основании (16.36) и (16.37)]



откуда

$$H = \frac{Z}{cr^3} \frac{he}{4\pi m_0} k, \quad (16.39)$$

$$W_{\text{магн.}} = -\frac{e^2 h^2 Z}{8\pi^2 m_0^2 c^2} \frac{\cos \alpha}{r^3} k s. \quad (16.40)$$

Из рис. 93 следует

$$\cos \alpha = \cos(\vec{s}, \vec{k}) = \frac{j^2 - s^2 - k^2}{2sk}. \quad (16.41)$$

Рис. 93.

Вычислим теперь среднее значение $\frac{1}{r^3}$ для квантованной орбиты. Для боровского эллипса

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{d}. \quad (16.42)$$

Большая и малая полуоси равны соответственно

$$a = \frac{d}{1 - \varepsilon}, \quad b = \frac{d}{1 + \varepsilon}.$$

Среднее значение $\frac{1}{r^n}$ за период T равно

$$\overline{\frac{1}{r^n}} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dt}{r^n}.$$

Но, как известно, момент $mr^2\dot{\varphi} = \text{const}$ и

$$\oint r^2 \dot{\varphi} dt = 2S,$$

где S — площадь эллипса. Тогда $r^2\dot{\varphi} = \frac{2S}{T} = \frac{2\pi ab}{T}$ или

$$\frac{1}{T} \frac{dt}{r^2} = \frac{1}{2\pi ab} d\varphi$$

и, следовательно,

$$\overline{\frac{1}{r^n}} = \frac{1}{2\pi ab} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{r^{n-2}}. \quad (16.43)$$

После подстановки $\frac{1}{r}$ из (16.42) простое вычисление дает

$$\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right) = \frac{1}{ab}; \quad \left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \frac{1}{b^3}; \quad \left(\overline{\frac{1}{r^4}}\right) = \frac{a}{b^5} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right), \dots \quad (16.44)$$

Но для боровской орбиты

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2 Z} nk, \quad (16.45)$$

откуда

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \left(\frac{4\pi^2 m_0 e^2 Z}{h^2 nk}\right)^3. \quad (16.46)$$

Тогда на основании (16.40), (16.41) и (16.46) среднее значение магнитной энергии равно

$$W_{\text{магн.}} = \frac{4\pi^4 m_0 e^8}{c^2 h^4} \frac{Z^4}{n^3} \frac{j^2 - s^2 - k^2}{k^3} = \frac{1}{2} R h \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \frac{j^2 - s^2 - k^2}{k^3}, \quad (16.47)$$

где R и α имеют обычные в релятивистской теории водородного атома значения

$$Rh = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2}; \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}. \quad (16.48)$$

7. Теория водородного атома с учетом спина электрона. Посмотрим теперь, какие изменения вносит в формулы, выведенные для водородного атома, гипотеза вращающегося электрона. Это вычисление представляется весьма сложной задачей для атомов с большим числом электронов и мы должны будем ограничиться только первым шагом в направлении к ее решению.

В качестве исходного пункта возьмем релятивистскую формулу Зоммерфельда для водородного атома

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (16.49)$$

где n' — радиальное квантовое число, k — азимутальное квантовое число, α и R связаны соотношением

$$m_0 c^2 = \frac{2Rh}{\alpha^2}, \quad n = n' + k. \quad (16.50)$$

Если применять эту формулу только в случае видимых спектров, т. е. полагать $Z = 1, 2, 3, 4, \dots$ то поправка $\alpha^2 Z^2$ будет малой величиной и знаменатель можно разложить в ряд

$$S = n' + k - \frac{\alpha^2 Z^2}{2k} + \dots$$

Но разворачивая в ряд правую часть формулы Зоммерфельда, мы нашли (гл. X, ур-ние 102)

$$\frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} - \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \dots \quad (16.51)$$

Возмущение, обусловленное вращением электрона, весьма мало; сравнивая формулы (16.51) и (16.47), мы видим, что эта новая поправка порядка величины релятивистской поправки. Как известно, энергия возмущенного движения равна энергии невозмущенного движения плюс значение энергии возмущения, усредненное по невозмущенному движению¹⁾.

¹⁾ Мы могли получить написанную выше релятивистскую формулу, вычислив среднее значение релятивистской поправки к функции Гамильтона по невозмущенному кеплеровскому эллипсу. Это вычисление сведется к вычислению среднего значения $\frac{1}{r^3}$, как проделано на стр. 224.

Этот результат показывает, что нет необходимости в точном вычислении возмущенной орбиты при учете спина и поправок теории относительности. Нужно только к невозмущенной энергии (16.51) прибавить среднее значение членов, связанных с магнитной энергией электрона. Это среднее значение было вычислено в предыдущем параграфе [(16.41) — (16.47)]. Полная энергия электрона будет тогда равна

$$\frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} + \frac{Ra^2Z^4}{n^3} \left(-\frac{1}{k} + \frac{3}{4n} + \frac{j^2 - s^2 - k^2}{2k^3} \right). \quad (16.52)$$

Интересно отметить, что коэффициент при поправочном члене, обусловленном спином, тождествен с коэффициентом при члене, выражающем релятивистскую поправку.

Здесь, как и раньше, мы введем изменение, которого требует новая квантовая механика, а именно выражение $\frac{j^2 - s^2 - k^2}{k^3}$ заменим следующим:

$$\frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)},$$

где $l = k - 1$. Окончательно получается

$$\frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} + \frac{Ra^2Z^4}{n^3} \left[\frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} \right] + \dots \quad (16.53)$$

Соответствующее вычисление в новой квантовой механике впервые было сделано Гейзенбергом и Иорданом; при этом они заимствуют существующие результаты вычислений Томаса.

8. Несколько замечаний относительно водородного атома. Так как у водорода имеется только один электрон, то спин s равен $\frac{1}{2}$, откуда для полного момента получается

$$j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (16.54)$$

Косинус угла между l и s в старой квантовой теории выражается формулой

$$\cos \alpha = \frac{j^2 - s^2 - l^2}{2sl} = \pm 1.$$

Переходя к новой квантовой механике, мы не знаем, как определить $\cos \alpha$. Вычислим числитель для двух значений j . Если $j = l + \frac{1}{2}$, то

$$j(j+1) - s(s+1) - l(l+1) = l, \quad (16.55)$$

а если $j = l - \frac{1}{2}$, то

$$j(j+1) - s(s+1) - l(l+1) = -(l+1). \quad (16.56)$$

Мы предполагаем, что в обоих случаях вектор s направлен параллельно или антипараллельно вектору l . К этому результату приводят как старая теория квант, так и новая квантовая механика.

Выражение, стоящее в скобках в формуле (16.53) упрощается, если $j = l + \frac{1}{2}$ или $j = l - \frac{1}{2}$. Действительно, в этом случае

$$\begin{aligned} \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} &= \frac{1}{2j(l + \frac{1}{2})} - \frac{1}{j} + \frac{3}{4n} = \\ &= -\frac{1}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n}, \end{aligned} \quad (16.57)$$

а в случае $j = l - \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} &= \\ &= -\frac{1}{2(j + \frac{1}{2})(l+1)} - \frac{1}{j+1} + \frac{3}{4n} = -\frac{1}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n}. \end{aligned}$$

Следовательно, этот результат не зависит от ориентации спина электрона.

Для того, чтобы выяснить, какое изменение вносит спин в старую формулу, рассмотрим случай, когда $n = 3$. По старой схеме Зоммерфельда, учитывавшей только релятивистскую поправку, получались три уровня: $k = 1, 2, 3$, как показано в левой части рис. 94.

По новой схеме получаются два наложенных друг на друга уровня, совпадающих с первоначальными зоммерфельдовскими уровнями. Эти уровни, как показано в правой части рис. 94, имеют те же самые квантовые числа j , но разные l . Пунктирные прямые соответствуют $l + \frac{1}{2} =$

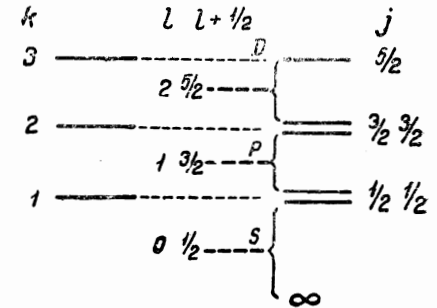


Рис. 94.

$= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ и представляют

собой уровни, определяемые релятивистской формулой, в которую входят половинные числа, т. е.

$$\frac{Ra^2Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right).$$

9. Новые результаты. К каким новым результатам приводит введение в теорию Зоммерфельда вращающегося электрона? Прежде всего, получаются новые уровни, но они точно совпадают со старыми.

Вспомним, однако, что зоммерфельдовская теория допускает только такие переходы, которые удовлетворяют правилу отбора $\Delta k = \pm 1$.

В теории Гаудсмита-Уленбека мы будем пользоваться правилом отбора $\Delta j = \pm 1$ и 0. Это дает в соответствии с опытными данными новые возможные линии.

Рассмотрим, например, линию $\lambda 4686 \text{ \AA}$ в спектре однократно-ионизованного гелия He^+ ; она связана с переходом $n = 4 \rightarrow n = 3$. Всего

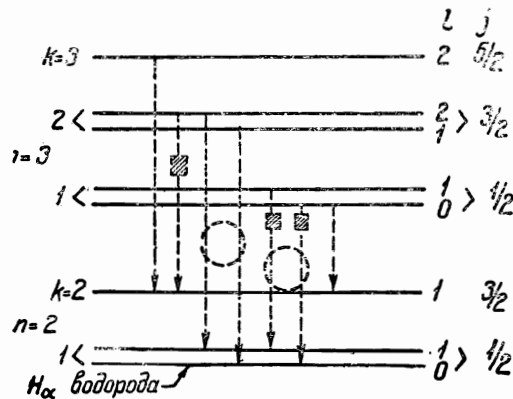


Рис. 95.

имеется 13 линий, из них 5 двойных, т. е. итого 8 линий вместо 5, предсказанных старой теорией. Пашен получил хорошие результаты и для вычисленных интенсивностей. Опять рассмотрим водородную линию H_α (рис. 95). Линии, отмеченные квадратиками, являлись запрещенными по старому правилу отбора $\Delta k = \pm 1$, но разрешаются правилом отбора $\Delta j = 0, \pm 1$. Мы имеем 7 линий, из них две совпадающие, которые отмечены кружочками. Старая теория предсказывала только 3 линии. Новые линии наблюдались, но полная уверенность в этом все-таки отсутствует. Существование дополнительных линий объясняет, почему старые измерения ширины линий H_α не согласовались с величиной, вычисленной по релятивистской теории. Зоммерфельд¹⁾ пытался вычислить интенсивность, пользуясь правилами интенсивностей Доргело, но не получил хороших результатов; это объясняется тем, что нижний уровень $n = 2$ метастабильный т. е. переход с этого уровня на уровень $n = 1$ запрещен.

$$\left. \begin{array}{l} n = 2 \quad l = 0 \quad j = \frac{1}{2} \\ n = 1 \quad l = 0 \quad j = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Delta l = 0 \rightarrow 0 \text{ запрещено.}$$

10. Явление Зеемана. Старая теория допускала для водородных линий только нормальное явление Зеемана. Мы же ожидаем встретиться здесь, как и в спектрах щелочных металлов, с аномальным явлением Зеемана. Изучим, например, две наиболее яркие линии H_α . При 5000 гауссах получается частичный эффект Пашена-Бака на уровнях $l = 2$, которые становятся нормальными, хотя поведение уровней $l = 1$ продолжает оставаться аномальным. В поле 10 000 гауссов наступает полный эффект Пашена-Бака и получаются нормальные триплеты.

Вычисление, произведенное Гейзенбергом и Иорданом, приводит к формуле Фогта. Важным результатом новой теории является объяснение сходства щелочных и водородных дублетов. Раньше было отмечено то странное обстоятельство, что щелочные дублеты объясняются наличием магнитной связи векторов s и l , образующих результирующий вектор j ,

¹⁾ Sommerfeld. Three lectures on atomic physics. Methuen, London, 1926; Sommerfeld und Unsöld, ZS. f. Physik 33, 256, 1926; Hansen, Ann. d. Phys. 78, 598, 1925.

в то время как водородные дублеты рассматривались как дублеты релятивистские. Приведенные выше вычисления показывают, что оба случая объясняются совершенно одинаково, так как новые уровни совпадают с релятивистскими, и все различие заключается в правилах отбора.

Вернемся теперь к вопросу о дублетах щелочных металлов, а затем о рентгеновских дублетах и посмотрим, как применяются в этом случае новые представления.

11. Спектры щелочных металлов. Можно воспользоваться нашей общей формулой, имея в виду, что мы должны получить не формулу Ридберга, а формулу ритцевского типа; для этого положим

$$n^* = n - \delta_k. \quad (16.58)$$

Вернемся к вычислению среднего значения $\frac{Z}{r^3}$, которое необходимо как для релятивистских поправок, так и для поправок, связанных с наличием спина [см. §§ 6, 7, ур-ния (16.37) — (16.48)].

Для щелочных металлов за исключением лития орбиты S и P оказываются проникающими. Мы видели (гл. XII, стр. 166), что в этом случае электрон пробегает по части внешнего эллипса, затем проникает во внутренние оболочки атомного остова и там описывает почти полностью другой эллипс. Кажущаяся величина заряда ядра различна для этих двух ветвей траектории.

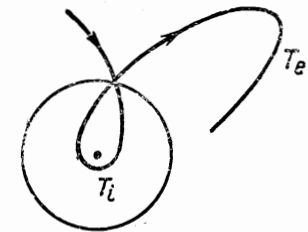


Рис. 96.

Для того, чтобы произвести приближенное вычисление, предположим, что полная орбита состоит из:

- части внешнего эллипса с периодом T_e и центральным зарядом Z_e ; этот эллипс соответствует квантовому числу n_e (дробное число);
- части внутреннего эллипса, описываемого полностью за время T_i вокруг центрального заряда Z_i , соответствующего квантовому числу n_i .

Так как на электрон действуют только центральные силы, то момент количества движения постоянен и азимутальное квантовое число k имеет одно значение для обеих ветвей орбиты.

Тогда для среднего значения $\frac{Z}{r^3}$ получается по определению среднего значения

$$\left(\frac{Z}{r^3} \right) = \frac{1}{T_e + T_i} \left[T_e \left(\frac{Z_e}{r^3} \right) + T_i \left(\frac{Z_i}{r^3} \right) \right]. \quad (16.59)$$

Но для водородной орбиты мы нашли [(16.46)]

$$\left(\frac{Z}{r^3} \right) = \frac{AZ^4}{n^3 k^3}, \quad (16.60)$$

где A — численный коэффициент.

По закону Кеплера

$$\frac{T_e Z_e^2}{n_e^3} = \frac{T_i Z_i^2}{n_i^3}. \quad (16.61)$$

Предположим теперь, что

$$Z_e \ll Z_i \text{ и } T_e \gg T_i.$$

Тогда из (16.59), (16.60) и (16.61) вместо (11.60) получается приближенное выражение

$$\left(\frac{\bar{Z}}{r^3}\right) = \frac{A}{T_e + T_i} \frac{T_e Z_e^2}{n_e^3 k^3} (Z_e^2 + Z_i^2) \approx \frac{A}{T_e} \frac{T_e Z_e^2 Z_i^2}{n_e^3 k^3} = \frac{A Z_e^2 Z_i^2}{n_e^3 k^3}. \quad (16.62)$$

Заметим, что эффективное квантовое число n_e для внешней ветви и есть n^* [ур-ние (16.58)], которое входит в выражение для уровня энергии; это непосредственно вытекает из рассуждений гл. XII. Новая квантовая механика приводит вместо (16.53) к такому результату:

$$\frac{W}{h} = -\frac{RZ_e^2}{(n-\delta_k)^2} + \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_e^2}{(n-\delta_k)^3} \left[\frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} \right]. \quad (16.63)$$

Релятивистскую поправку, зависящую только от l (или k), можно ввести в поправку Ритца δ_k (1). Для заданного n различные значения l (или k) дадут различные уровни, между тем как различные значения j обусловят расщепление уровней на мультиплеты.

Допущенные нами приближения ограничивают приложения этой формулы только системами с одним внешним электроном, как, например, в случае щелочных металлов. Для последних $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Вычисление выражения, стоящего в скобках в общей формуле, производится так же, как и для водорода [§ 8, ур-ние (16.57)]; расстояние между уровнями $j = l + \frac{1}{2}$ и $l - \frac{1}{2}$ равно для щелочных металлов

$$\frac{\Delta W}{h} = \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_e^2}{(n-\delta_k)^3} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l+1} \right) = \frac{R\alpha^2 Z_i^2 Z_e^2}{(n-\delta)^3 l(l+1)}. \quad (16.64)$$

Это выражение было эмпирически открыто Ланде, но он не мог дать ему удовлетворительного истолкования.

Явление Зеемана не приводит ни к каким затруднениям, потому что общие рассуждения о мультиплетах щелочно-земельных металлов (гл. XII) и являлись исходным пунктом для гипотезы вращающегося электрона.

ГЛАВА XVII

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА. ПРИНЦИП ПАУЛИ

1. Рентгеновские спектры. Дублеты экранирования и релятивистские дублеты. Эмпирические данные, относящиеся к спектроскопии рентгеновских лучей, играют весьма важную роль в создании теории строения атома. Вычисление взаимодействий внутренних электронов весьма сложно, но, основываясь на опытных данных, можно выдвинуть несколько простых гипотез: по крайней мере в первом грубом приближении можно представить себе атом, состоящим из электронных оболочек, которые соответствуют значению главного квантового числа $n=1, 2, 3, \dots$ как для оптических уровней водорода. Действительно, рентгеновские спектры проще оптических. Линии данной рентгеновской серии заключены внутри спектральной области, которая меньше расстояния между двумя соседними сериями, поэтому различные серии здесь не перекрывают друг друга, как это бывает в оптических спектрах и не возникает никаких сомнений относительно того, какой серии принадлежит данная линия.

Вследствие этого мы предполагаем, что электроны в атоме сгруппированы в *последовательные оболочки*, обозначаемые буквами $K, L, M, N, O, P, \dots$ и заполняющиеся электронами по мере того, как мы проходим периодическую систему элементов. Конечно, орбиты электронов, принадлежащих разным группам, могут друг с другом переплетаться, но каждая оболочка соответствует группе электронов с одинаковым главным квантовым числом n , принимающим значения 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно для уровней K, L, M, N, O, P .

Движение каждого электрона в атоме определяется так же, как и для случая оптических электронов, совокупностью квантовых чисел n, k (или $l = k - 1$) и $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

$$\text{Спин электрона } \vec{s} = \frac{1}{2}, \text{ так что } j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (17.1)$$

Для вычисления энергии электронов будем считать орбиту электрона водородоподобной и воспользуемся результатами вычислений, проведенных для оптического электрона.

Для водородного атома мы получили с учетом поправок на теорию относительности и спин формулу (16.53)

$$\frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} + \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left\{ \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}} + \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right\}, \quad (17.2)$$

релятивистское член, обусловленный спином

1) Называемую, обычно, квантовым дефектом. (Прим. пер.)

которая при $s = \frac{1}{2}$ переходит в (16.57)

$$\nu = \frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} + \frac{Ra^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right). \quad (17.3)$$

Зоммерфельд, пользуясь только релятивистской механикой, получил сперва формулу, являющуюся первым приближением

$$\nu = \frac{W}{h} = -\frac{RZ^2}{n^2} + \frac{Ra^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{k_2} \right). \quad (17.4)$$

Может показаться, что эффект спина, выражаемый формулой (17.3), совпадает с релятивистским эффектом (17.4). Однако на каждый релятивистский уровень формулы (17.4), который мы получим, полагая $k_2 = 1, 2, 3, \dots$ [это соответствовало бы $j + \frac{1}{2} = 1, 2, 3, \dots$ в формуле (17.3)], приходится два различных уровня, связанных со спином, потому что

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad j + \frac{1}{2} = k_2 = \begin{cases} l+1 \\ l \end{cases}. \quad (17.5)$$

Это раздвоение уровней было отмечено в связи с водородным спектром (гл. XVI, § 8). Действительно, для каждого значения $j + \frac{1}{2}$ получаются два совпадающих уровня с орбитальными моментами, равными

$$l = \begin{cases} j - \frac{1}{2} \\ j + \frac{1}{2} \end{cases} = \begin{cases} k_2 - 1 \\ k_2 \end{cases} \quad (17.6)$$

Но мы знаем, что l является азимутальным квантовым числом и поэтому связано с параметром орбиты, причем орбиты с одинаковым l имеют одинаковый вид вблизи ядра. В случае проникающих орбит l определит тогда соответствующую поправку, т. е. влияние внутренних электронов, в результате чего наш уровень расщепится на два уровня, соответствующие двум значениям l .

Таким образом, гипотеза магнитного (вращающегося) электрона приводит в этом вопросе к результату, который не находил совершенно объяснения в старой, чисто релятивистской теории.

Введем эту поправку формальным образом, заменяя Z выражением вида $Z - b$, где b выражает эффект экранирования и зависит от l .

Формулу (17.4) можно тогда представить в следующем виде:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{W}{Rh} = \left(\frac{Z}{n} - b \right)^2 - \alpha^2 \left(\frac{Z-d}{n} \right)^4 \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{k_2} \right) + \dots, \quad (17.7)$$

где b и d — функции от l .

В эмпирических формулах, найденных раньше чем была развита изложенная здесь теория, вместо символов l и k_2 фигурируют величины

$$k_2 = j + \frac{1}{2} \\ k_1 = l + 1 = \begin{cases} k_2 + 1 \\ k_2 \end{cases}, \quad (17.8)$$

где k_2 представляет значения старого квантового числа k , которые дают расщепление релятивистского дублета в старой схеме уровней n ; k_1 вводится для различия между двумя уровнями, обусловленного различным экранированием. Иначе говоря, первоначальный релятивистский уровень разделяется на два уровня, соответствующие двум значениям k_1 — в полном согласии с изложенными выше теоретическими результатами, полученными с помощью представления о спине электрона.

k_2 подчиняется правилу отбора $\Delta j = \Delta k_2 = 0, \pm 1$, а k_1 следует правилу отбора $\Delta k_1 = \pm 1$ (но не нуль).

При переходе от одной оболочки к другой необходимо ввести другую поправку на экранирование $a(n)$, которая будет функцией n . Мы можем теперь написать следующую общую формулу:

$$\begin{aligned} \frac{\nu}{R} = & \left[\frac{Z}{n} - a(Z, n) - b(n, k_1) \right]^2 + \alpha^2 \left[\frac{Z - d(n, k_1, k_2)}{n} \right]^4 \left(\frac{n}{k_2} - \frac{3}{4} \right) + \\ & + \frac{\alpha^4 (Z-d)^4}{n^8} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{n}{k_2} \right)^3 + \frac{3}{4} \left(\frac{n}{k_2} \right)^2 - \frac{3}{2} \frac{n}{k_2} + \frac{5}{8} \right] + \\ & + \frac{\alpha^6 (Z-d)^6}{n^8} \left[\frac{1}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^5 + \frac{3}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^4 + \frac{1}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^3 - \right. \\ & \left. - \frac{15}{8} \left(\frac{n}{k_2} \right)^2 + \frac{15}{8} \frac{n}{k_2} - \frac{35}{64} \right] + \dots \end{aligned} \quad (17.9)$$

В этой формуле третье и четвертое слагаемые получены разложением в ряд первоначальной релятивистской формулы Зоммерфельда, в которой множители Z^4, Z^6 заменены величинами $(Z-d)^4$ и $(Z-d)^6$.

Полученные нами результаты представлены на рис. 97 (стр. 234).

Каждая горизонтальная прямая представляет уровень энергии атома. Все нарисованные уровни имеются только в наиболее тяжелых атомах. Короткие вертикальные штрихи обозначают заполненные уровни между Em (86) и X (54). Двойные штрихи относятся к уровням, появляющимся в группе элементов от X (54) до Kr (36). Вертикальные стрелки служат для указания переходов, дающих излучение спектральных линий. На схеме можно видеть, что эти переходы подчиняются правилам отбора

$$\Delta k_1 = \pm 1, \Delta k_2 = 0, \pm 1.$$

С целью изучения релятивистского дублета рассмотрим два уровня n, k_1, k_2 и $n, k_1, k_2 - 1$. Согласно (17.9) расстояние между ними равно

$$\frac{\Delta \nu}{R} = \alpha^2 \frac{(Z-d)^4}{n^3} \frac{1}{k_2(k_2-1)} + \dots, \quad (17.10)$$

где $\bar{d}$ представляет среднее из $d(n, k_1, k_2)$ и $d(n, k_1, k_2 - 1)$. Расстояние весьма мало для малых Z (водород или гелий), но дальше оно растет пропорционально $(Z-d)^4$. Этот результат показывает, что релятивистский дублет является обобщением тонкой структуры оптических линий. Приведем несколько примеров релятивистских дублетов: $L_{II}, L_{III}, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$.

Аналогично, мы получим дублеты экранирования, рассматривая уровни $n, k_1 - 1, k_2$ и n, k_1, k_2 . С помощью (17.9) находим для разности этих двух уровней величину

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = b(n, k_1 - 1) - b(n, k_1) + \dots, \quad (17.11)$$

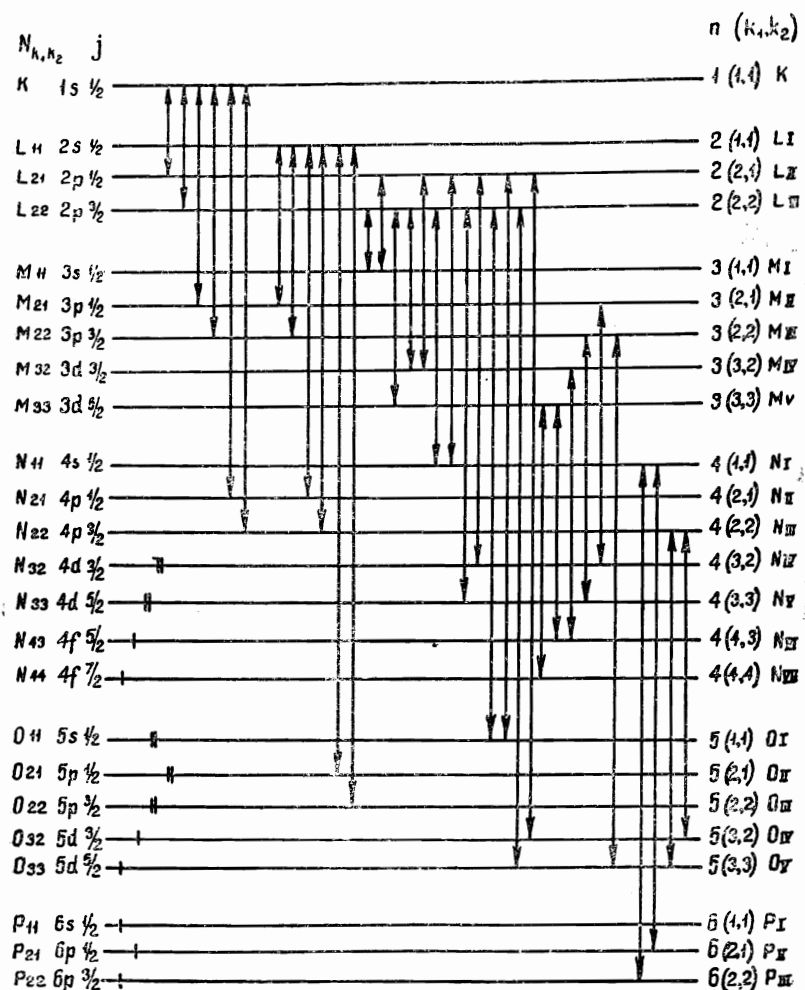


Рис. 97.

которая в противоположность случаю релятивистских дублетов почти совершенно не зависит от Z . Укажем ряд примеров дублетов экранирования:

$$L_I L_{II}, M_I M_{II}, M_{III} M_{IV} \text{ и т. д.}$$

Венцель нашел следующий эмпирический результат:

$$b(n, k_1) = \frac{0,58 k_1 (k_1 - 1)}{2}; \quad (17.12)$$

откуда

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = b(n, k_1 - 1) - b(n, k_1) = 0,58 (k_1 - 1); \quad (17.13)$$

последнее соотношение можно также получить вычислением в случае для проникающей орбиты ¹⁾.

Поправку $a(Z, n)$ следует толковать, как обусловленную сжатием наружных оболочек, происходящим при удалении электрона с нижнего уровня. При этом центральный заряд для этих оболочек как бы увеличивается на единицу.

Закон Мозеля $\sqrt{\frac{\nu}{R}} \approx Z$ представляет, очевидно, лишь первое грубое приближение к рассмотренной теории.

2. Принцип исключения Паули. Принцип Паули позволяет истолковать ряд таких опытных данных, которые без него не находили никакого объяснения. Обратимся к структуре электронных оболочек $K, L, M, N, \dots$, которым соответствуют квантовые числа $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; как подтверждается изучением рентгеновских спектров, заполненные оболочки содержат соответственно $N = 2, 8, 18, 32$ электрона. Этот результат может быть выражен следующим общим соотношением: если N — максимальное число электронов в оболочке с квантовым числом n , то

$$N = 2n^2. \quad (17.14)$$

Стонер детализировал этот результат путем тщательного изучения процесса застройки электронных оболочек. Рассмотрим в оболочке n группу n_k ($0 < k \leq n$); оказывается, что максимальное число электронов в такой группе равно

$$2(2k - 1) = 2(2l + 1). \quad (17.15)$$

Формула (17.15) согласуется с (17.14), как показывает соотношение

$$2 \sum_{k=1}^{n} (2k - 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2. \quad (17.16)$$

Величина $2(2l + 1)$ представляет число подгрупп, на которые группа распадается в магнитном поле. Предположим, например, что имеется очень сильное магнитное поле; тогда каждый электрон будет проквантован в направлении поля. Раньше были введены квантовые числа n, l, m_s и m_l , где m_s и m_l представляют проекцию на направление поля H векторов s и l . Как известно, m_s принимает только два значения: $\pm \frac{1}{2}$, а m_l принимает $2l + 1$ различных значений: $-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$. Таким образом комбинации квантовых чисел n_k в маг-

¹⁾ G. Wentzel, ZS. f. Phys. 16, 46, 1923; Ann. d. Phys. 76, 803, 1925.

нитном поле соответствуют $2(2l+1)$ различных термов. Принцип Паули заключается в следующем: в каждом квантовом состоянии, определяемом четырьмя квантовыми числами, не может находиться более одного электрона.

С помощью этого принципа выясняется смысл формулы (17.15), а также приобретают вполне определенное значение термины: „свободные“ и „занятые“ орбиты.

Выбор четырех величин, характеризующих квантовое состояние, до некоторой степени зависит от обстоятельств. Например, в сильном поле „связь“ каждого из векторов s и l с полем важнее связи между ними, и здесь в качестве четырех квантовых чисел можно выбрать n, l, m_s, m_l . С другой стороны, в слабом магнитном поле, связь между l и s может оказаться значительно сильнее связи каждого из этих векторов с полем, так что теперь можно воспользоваться их результирующей $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$; это эквивалентно утверждению, что магнитное поле, создаваемое орбитальным движением электрона, сильнее внешнего поля, вследствие чего мы берем проекцию s на l ; в этом случае нашими четырьмя квантовыми числами будут n, l, j, m , при чем последнее представляет собой проекцию j на направление поля, а само $j = l \pm \frac{1}{2}$. Первоначально, эмпирически была принята эта система или эквивалентная ей система $n, k_1 = l + 1, k_2 = j + \frac{1}{2}, m$. Так как

$$j = l \pm \frac{1}{2},$$

то

$$k_2 = \begin{cases} l+1 \\ l \end{cases} = \begin{cases} k_1 \\ k_1 - 1 \end{cases}$$

3. Таблица Менделеева. Рассмотрим теперь, как указанные соображения могут быть применены к атомам периодической системы в нормальном состоянии. У водорода и ионизованного гелия в нормальном состоянии имеется один электрон $n_k = 1_1$. Испускание спектра происходит при переходе электрона с более высоких уровней n_k .

В случае атомов, содержащих несколько электронов, обозначим через $l^{(q)}$ и $s^{(q)}$ орбитальный момент и спин q -го электрона и сохраним обозначения s и l (без индексов) для результирующих моментов совокупности всех электронов атома:

$$\vec{l} = \sum_q \vec{l}^{(q)}, \quad \vec{s} = \sum_q \vec{s}^{(q)}.$$

Результирующая s имеет чрезвычайно большое значение, так как она определяет мультиплетность r уровней по формуле

$$r = 2s + 1.$$

Рассмотрим сначала нормальный атом гелия с двумя электронами 1_1 ; их орбитальные моменты $l^{(1)}$ и $l^{(2)}$ равны нулю, а спины направлены в противоположные стороны; тем самым удовлетворяется принцип Паули;

для уничтожения вырождения введем магнитное поле; тогда

$$\begin{aligned} \text{электрон 1 } n=1 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad m_s &= +\frac{1}{2} \\ \text{„ 2 } n=1 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad m_s &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Благодаря противоположной ориентации спинов не все четыре квантовые числа имеют одинаковые значения. Обратимся к нормальному состоянию парагелия; спектр парагелия характеризуется противоположной ориентацией спинов, благодаря чему результирующий спин s оказывается равным нулю и получается спектр, состоящий из одиночников ($r=1$); нормальное состояние соответствует терму $S(l=0)^1$; в возбужденном парагелии один электрон будет в состоянии 1_1 , а другой — в каком-либо состоянии n_k .

Метастабильный гелий, или ортогелий, характеризуется одинаковой ориентацией спинов, вследствие чего их результирующая s равна 1, откуда получаются триплетные термы ($r=3$).

В основном состоянии, соответствующем минимуму энергии, оба электрона не могут находиться на орбитах 1_1 , так как в этом случае они обладали бы четырьмя одинаковыми квантовыми числами, что противоречило бы принципу Паули. Действительно, повторяя рассуждения, относившиеся к случаю парагелия, предположим, что имеется магнитное поле, уничтожающее вырождение (обусловленное тем, что $l^{(1)} = l^{(2)} = 0$); тогда для обоих электронов получается $n=1, l=0, m_l=0, m_s = +\frac{1}{2}$.

Мы должны, следовательно, допустить, что первый электрон находится на орбите 1_1 ($n^{(1)}=1, l^{(1)}=0$), в то время как второй электрон находится на орбите 2_1 ($n^{(2)}=2, l^{(2)}=0$) или 2_2 ($n^{(2)}=2, l^{(2)}=1$). Основным термом будет не $S(l=0)$, а $P(l=1)$.

С указанным обстоятельством мы уже встретились в § 3, гл. XIII, при обсуждении спектра гелия; с таким же положением приходится иметь дело у всех щелочно-земельных металлов, у которых остовы обладают структурой благородного газа (результатирующие l и s равны нулю) и кроме того имеются два валентных электрона; здесь тоже в спектре одиночников основным термом является терм 1S , в то время как триплетный спектр начинается термом 3P ; два валентных электрона сообщают сходство с атомом гелия.

У нормального лития имеются два электрона 1_1 ($n_{k_1, k_2} = 1_{10}$ и 1_{11}), образующие K -группу, и один электрон 2_1 , начинающий собою группу L . У бериллия имеются два электрона 1_1 и два электрона 2_1 ; символически представим это следующим образом: $2(1_1) + 2(2_1)$; бериллий является первым представителем семейства щелочно-земельных металлов.

В S^+ обладают одинаковой структурой $2(1_1) + 2(2_1) + 1(2_2)$, причем наиболее низким уровнем оптического электрона является не S -уровень ($n=2, k_1=1$), а уровень P ($n=2, k_1=2$).

Переходя к неону, мы находим оболочки K и L полностью построенными:

$$2(1_1) + 2(2_1) + 2(2_{21}) + 4(2_{22}).$$

¹⁾ Обозначения $S, P, D, F, G, \dots$ приняты для термов, у которых соответственно $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ (или $k_1=1, 2, 3, 4, 5$), где l есть результирующая для совокупности всех электронов атома.

Обращаясь к элементам третьего периода, мы обнаруживаем, что следующие электроны располагаются в оболочке *M*, а оболочки *K* и *L* заполнены как в случае *Ne*. Так получается

$$\text{Na} = \text{Ne} + 1(3_1); \text{Mg} = \text{Ne} + 2(3_1); \text{Al} = \text{Ne} + 2(3_1) + 1(3_{21}).$$

Заметим, что у *Al* энергетически наиболее низким (т. е. соответствующим нормальному состоянию) является не уровень *S*, а *P*-уровень ($k_1 = 2$).

Перейдем к последнему элементу третьей группы; у аргона электроны расположены следующим образом:

$$\text{Ar} = \text{Ne} + 2(3_1) + 2(3_{21}) + 4(3_{22}).$$

Полная группа *M* должна содержать еще десять электронов, но те восемь, которые она уже содержит, образуют устойчивую систему, аналогичную *L*-группе неона.

В четвертом периоде или первом большом периоде, как его иногда называют, возникают некоторые осложнения. Иногда электроны оказываются в *N*-группе, хотя еще не укомплектована *M*-группа, потому что для малых значений *Z* уровень 4_1 энергетически лежит ниже уровня 3_3 ; с увеличением *Z* они меняются местами. Благодаря этому оказывается, что

$$\text{K} = \text{Ar} + 1(4_1), \text{Ca} = \text{Ar} + 2(4_1).$$

Сравнивая *Ca* с *Be* и *Mg*, мы находим структуру, характерную для щелочно-земельных металлов, т. е. законченную группу плюс два *s*-электрона.

В группе железа уровни 3_3 энергетически опускаются все ниже и ниже уровней 4_1 . В этой области каждый атом может принимать несколько форм в зависимости от того, попадают ли электроны на уровни 3_3 или 4_1 , в результате чего атом обладает несколькими валентностями. Также благодаря тому, что эти уровни не полностью укомплектованы, результирующий момент оказывается большим, чем обуславливается появление парамагнетизма у этих элементов.

Так, например, у *Ni* имеются 8 электронов 3_3 (в полностью достроенной оболочке их должно быть 10) и два электрона 4_1 . Медь должна существовать в следующих двух формах:

	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	
<i>Cu</i>	2	2—6	2—6—10	1	одновалентная
	2	2—6	2—6—9	2	двувалентная.

Цинк также должен существовать в двух формах.

В пятом периоде (или втором большом периоде) происходит заполнение уровней 4_3 и 5_1 . В группе редких земель в шестом периоде все новые электроны попадают на уровень 4_4 , в то время как уровни 5_3 и 6_1 остаются без изменения. Этим объясняется весьма близкое сходство в химических свойствах элементов этой группы (см. табл. на стр. 239).

ГРУППЫ ЭЛЕКТРОНОВ В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ АТОМА

Символ n_{k_1} ; $k_1 = l + 1$

Элементы	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃	7 ₁ 7 ₂
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
6 C	2	2 2					
10 Ne	2	2 6					
11 Na	2	2 6	1				
12 Mg	2	2 6	2				
13 Al	2	2 6	2 1				
14 Si	2	2 6	2 2				
18 Ar	2	2 6	2 6				
19 K	2	2 6	2 6	1			
20 Ca	2	2 6	2 6	2			
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2			
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1 ← а также 9(3 ₃) + 2(4 ₁)			
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37 Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38 Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39 Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40 Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
47 Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48 Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49 In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50 Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
54 Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55 Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56 Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57 La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58 Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
59 Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
71 Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72 Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
79 Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80 Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81 Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82 Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
86 Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88 Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
118	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 10	2 6

ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА ПО КУРТИНУ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

стройки $N' = N_{\max} - N$ электронов, то результирующий момент такой же, как в заполненной группе, к которой добавлено N' электронов.

При приближении N к $N_{\max}$ мы получим следующие возможные значения s :

$$s = \frac{1}{2} (N_{\max} - N), \frac{1}{2} (N_{\max} - N) - 1, \dots$$

и для соответствующих мультиплетностей

$$r = (N_{\max} - N) + 1, (N_{\max} - N) - 1, \dots$$

Рассмотрим, например, элементы в малых периодах ($n=2$ или 3), где $N_{\max}=8$, т. е. 2 электрона: $k_1=1, k_2=1$; 2 электрона: $k_1=2, k_2=1$; 4 электрона: $k_1=2, k_2=2$; мы получим следующую таблицу:

$N =$	1	2	3	4	5	6	7	8
элементы	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
мультиплетность r	2	1	2	1	2	1	2	1
		3		3	4	3		(3)

(3)

Мы получаем, таким образом, полную интерпретацию тех таблиц, примеры которых были приведены в начале гл. XIII.

Для благородных газов можно ожидать, что $s=0, r=1$. Полное s для нормального атома действительно равно нулю, но эти атомы могут также существовать в метастабильных формах, когда один электрон удален из достроенной группы и находится на внешней орбите; тогда $s=1, r=3$. Недостроенные оболочки дают, если N мало, нормальные мультиплеты, с возрастанием j уровни энергии также повышаются; для N близкого к $N_{\max}$ получаются *обращенные мультиплеты*, у которых уровни понижаются с возрастанием j . Это обстоятельство было выяснено Зоммерфельдом и Хундом. В качестве примера приведем N, P, As, Sb, Bi (хотя еще не имеется достаточно убедительных экспериментальных данных). Хунд изучил достройку группы 3_d в элементах от Sc до Ni.

ГЛАВА XVIII

СЛОЖНЫЕ СПЕКТРЫ. ВОПРОСЫ СВЯЗИ

1. Типы связей. Рассмотрим теперь более сложные спектры; для них будут годны те же самые общие представления, как и для нормальных мультиплетов. Возьмем атом с N электронами. Каждый электрон характеризуется двумя векторами:

1. Спин $s^{(p)} = 1/2$.

2. Орбитальным моментом $l^{(p)} = k_1^{(p)} - 1 = 0, 1, 2, \dots$. В сильном магнитном поле ориентация векторов относительно направления поля задается квантовыми числами

$$m_s^{(p)} = \pm \frac{1}{2} \text{ и } m_l^{(p)} = -l^{(p)}, -l^{(p)} + 1, \dots + l^{(p)}.$$

Разберем подробно как осуществляется связь в слабых полях ¹⁾.

Обозначим буквами j, s и l без индексов векторы, относящиеся к атому в целом. Структура мультиплетов обуславливается различной связью этих векторов.

Рассмотрим сначала простой случай атома, имеющего сверх заполненных уровней два электрона. Для заполненных уровней очевидно $s=0, l=0$ и $j=0$. Примером таких атомов являются атомы *щелочно-земельных* металлов, состоящие из остова со структурой благородного газа и двух электронов n_1 , а также атомы элементов группы углерода.

Заполненные уровни	Валентный электрон	Возбужденный оптический электрон
C = He + 2(2 ₁)	+ 1(2 ₂)	+ } 1(n _{R1})
Si = Ne + 2(3 ₁)	+ 1(3 ₂)	
Ge = Ar + 10(3 ₃) + 2(4 ₁)	+ 1(4 ₂)	
Sn = Kr + 10(4 ₃) + 2(5 ₁)	+ 1(5 ₂)	
Pb = X + 14(4 ₄) + 10(5 ₃) + 2(6 ₁)	+ 1(6 ₂)	

Пусть буквами $s^{(1)}$ и $l^{(1)}$ обозначены векторы, относящиеся к валентному электрону, а буквами $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$ — векторы второго (оптического) электрона. Каким образом связаны между собой эти четыре вектора?

I. В отсутствии магнитного поля или в весьма слабом магнитном поле представляется большое число возможностей, из которых Гаудсмит выбрал следующие:

$$[(s_1 s_2) (l_1 l_2)] = [s l] = j, \quad (18.1)$$

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Physik 32, 841, 1925; S. Goudsmit, ZS. f. Physik 32, 794, 1925; A. Sommerfeld, Phys. ZS. 26, 70, 1925; F. Hund, ZS. f. Physik 33, 345, 1925; 34, 296, 1925; S. Goudsmit und Uhlenbeck, ZS. f. Physik 25, 618, 1926; Back und Goudsmit, ZS. f. Physik 40, 530, 1926; R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. 12, 330, 1926.

т. е. мы принимаем здесь сильную связь ($s_1 s_2$), которая дает результирующую s , сильную связь ($l_1 l_2$), приводящую к результирующей l и слабую связь $[s l]$, которая дает результирующую j . Этот тип связи мы назвали *нормальной связью*. В таком случае получаются следующие правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (18.2)$$

II. Другие виды связи могут быть обусловлены тем, что $(s_1 l_1) = j_1$ и $(s_2 l_2) = j_2$ представляют сильную связь. Тогда можно получить

$$[(s_1 l_1) (s_2 l_2)] = [j_1 j_2] = j \quad (18.3)$$

с правилами отбора

$$\Delta j_2 = 0, \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (18.4)$$

III. Аналогично может получиться

$$[(s_1 l_1) s_2] l_2 = [(j_1 s_2) l_2] = j, \quad \Delta l_2 = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (18.5)$$

IV. Или

$$[(s_1 l_1) l_2] s_2 = [(j_1 l_2) s_2] = j, \quad \Delta l_2 = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (18.6)$$

Применим эти соображения к предыдущим примерам. Предположим, что

$$s_1 = \frac{1}{2}, \quad s_2 = \frac{1}{2}, \quad l_1 = 1, \quad l_2 = 0. \quad (18.7)$$

Связи, изображаемые схемами II, III и IV, перестают отличаться друг от друга при $l_2 = 0$, т. е., если второй электрон занимает s -уровень.

Если представить себе связь типа I, то результирующая может принимать значения $s = \begin{cases} 0 & \text{одиночный уровень} \\ 1 & \text{триплетный} \end{cases}$, а результирующая $l = l_1 = 1$; так что атом оказывается в состоянии P . Для j получаем $[s l] = 0, 1, 2$ и, пользуясь обозначением nP_j Ресселя (Russell) и Саундерса (Saunders), напомним

$s = 0$ дает одиночный уровень 1P_1 ;

$s = 1$ дает триплетный уровень $^3P_{0,1,2}$.

Подобная классификация полностью совпадает с экспериментальными результатами для Si, но не для Sn и Pb, где, скорее появляются два дублета вместо простой линии и триплета. Опыт дает

Термы:	j	Si	Sn	Pb	j	i_1
1P_1	1		628		1	
$^3P_{0,1,2}$	2	1037		1252	2	$\frac{3}{2}$
	1	195	3715			
	0	77				
			273	12900		
				327	1	$\frac{1}{2}$
					0	

Числа в этой схеме указывают значения Δv разностей между рассматриваемыми уровнями.

Посмотрим, можно ли объяснить спектр Sn и Pb, пользуясь схемой связи типа II. Согласно (18.5) и (18.7) имеем тогда $[(s_1 l_1) s_2] = [j_1 s_2] = j$; следовательно

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= \frac{3}{2} & j &= \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases} \\ j_1 &= \frac{1}{2} & j &= \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (18.8)$$

Расщепление Δv можно вычислить для этого типа связи так же, как и для нормальной связи. Гаудсмит приходит к классификации уровней по значениям j путем следующего вычисления: рассмотрим случай, когда $l_2 = 0$; допустим наличие сильной связи $(s_1 l_1) = j_1$, слабой связи между s_1 и s_2 и полное отсутствие связи между s_2 и l_1 . Тогда расщепление уровней или разность энергий выразится формулой

$$\Delta W = -a s_1 s_2 \cos(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad (a > 0). \quad (18.9)$$

Знак — обычно наблюдается в случае связи между спинами, которые стремятся установиться параллельно друг другу: $\uparrow\uparrow$ Энергия оказывается меньше для $s = 1$ (триплетный уровень), т. е. для случая параллельности s_1 и s_2 , чем для $s = 0$, когда s_1 и s_2 антипараллельны; в качестве примера укажем атомы щелочно-земельных металлов; см. также разбор Si на стр. 244. Вычислим для этого типа среднее значение:

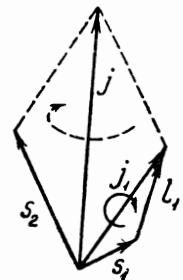


Рис. 100.

$$\overline{\cos(\vec{s}_1, \vec{s}_2)} = [\cos(\vec{s}_1, \vec{j}_1) \cos(\vec{s}_2, \vec{j}_1)]. \quad (18.10)$$

Углы $(\vec{s}_1, \vec{j}_1)$ и $(\vec{s}_2, \vec{j}_1)$ постоянные. Из треугольников $s_1 l_1 j_1$ и $s_2 j_1 j$ получаем

$$\cos(\vec{s}_1, \vec{j}_1) = \frac{j_1^2 + s_1^2 - l_1^2}{2s_1 j_1} \quad \cos(\vec{s}_2, \vec{j}_1) = \frac{j^2 - s_2^2 - j_1^2}{2s_2 j_1}. \quad (18.11)$$

Тогда на основании (18.9), (18.10) и (18.11)

$$\Delta W = \frac{-a(j_1^2 + s_1^2 - l_1^2)(j^2 - s_2^2 - j_1^2)}{4j_1^2}$$

или в соответствии с результатами волновой механики

$$\Delta W = \frac{-a[j_1(j_1+1) + s_1(s_1+1) - l_1(l_1+1)][j(j+1) - s_2(s_2+1) - j_1(j_1+1)]}{4j_1(j_1+1)}. \quad (18.12)$$

Подставив в (18.12) $l_1 = 1$, $s_1 = s_2 = 1/2$ и вместо j_1 и j значения из формул (18.8), получим для расщепления уровней

$$\left. \begin{aligned} j_1 = \frac{3}{2}, j = \begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}; \Delta W = -a \begin{cases} \frac{1}{4} \\ -\frac{5}{12} \end{cases} \\ j_1 = \frac{1}{2}, j = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}; \Delta W = -a \begin{cases} -\frac{1}{12} \\ \frac{1}{4} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (18.13)$$

Эти формулы не учитывают связи между l_1 и s_1 и, следовательно, мы по ним не определяем среднего расстояния между уровнями $j_1 = 1/2$ и $j_1 = 3/2$; первые два значения дают расстояния уровней $j = 2, 1$ от гипотетического уровня $j_1 = 3/2$; другие два значения ΔW представляют расстояние уровней $j = 1, 0$ от среднего уровня $j_1 = 1/2$.

Эти значения совпадают с экспериментальными данными для Sn и Pb и это дает возможность непосредственной проверки значений j_1 , вводимых эмпирическим путем.

Формула (18.12) была получена для случая $l_2 = 0$. Возможно также найти формулу для $l_2 \neq 0$, но легко видеть, что вычисления здесь значительно сложнее.

2. Явление Зеемана в слабых полях. Мы уже видели, что в том простом случае, когда имеется сильное магнитное поле, связь между различными векторами не играет никакой роли, и остается только связь их с полем; расщепление сводится тогда к нормальному триплету и мы наблюдаем явление Пашена-Бака. Посмотрим теперь, как с нашей моделью можно вычислить влияние слабого магнитного поля, не вызывающего в атоме больших возмущений. Поставим себе задачу вычислить значения g , т. е. множители Ланде для различных схем связи.

Пусть векторы X и Y в сумме дают Z :

$$\vec{Z} = \vec{X} + \vec{Y}$$

и благодаря взаимной связи совершают прецессию вокруг Z . Предположим, что вектору X соответствует магнитный момент $\mathcal{M}_x = Xg_x$, а вектору Y — магнитный момент $\mathcal{M}_y = Yg_y$, и мы желаем вычислить $\mathcal{M}_z = Zg_z$.

Пусть, например, X есть вектор s ; мы имеем $g_x = 2$; если Y есть вектор l , то $g_y = 1$. В других случаях g_x и g_y могут получать более сложные значения. Средний магнитный момент $\mathcal{M}_z$ определяется суммой проекций $\mathcal{M}_x$ и $\mathcal{M}_y$ на направление Z , откуда

$$g_z Z = g_x X \cos \alpha + g_y Y \cos \beta. \quad (18.14)$$

$$Y^2 = X^2 + Z^2 - 2ZX \cos \alpha$$

$$X^2 = Y^2 + Z^2 - 2YZ \cos \beta,$$

$$g_z = g_x \frac{X^2 - Y^2 + Z^2}{2Z^2} + g_y \frac{-X^2 + Y^2 + Z^2}{2Z^2}. \quad (18.15)$$

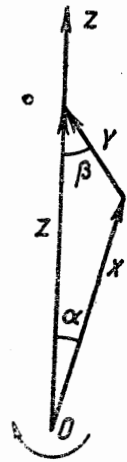


Рис. 101.

Далее

откуда

Последнюю формулу для приведения ее в соответствие с результатами волновой механики перепишем в следующем виде:

$$g_z = g_x \frac{X(X+1) - Y(Y+1) + Z(Z+1)}{2Z(Z+1)} + g_y \frac{-X(X+1) + Y(Y+1) + Z(Z+1)}{2Z(Z+1)}. \quad (18.16)$$

Раньше мы вычислили g для нормальных мультиплетов, пользуясь результатами волновой механики. Для случая I (нормальный случай)

$$[(s_1 s_2) (l_1 l_2)] = [s l] = j$$

мы получили формулу Ланде

$$g(j) = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (18.17)$$

Применив те же самые соображения к случаю II

$$[(s_1 l_1) (s_2 l_2)] = (j_1 j_2) = j,$$

получим

$$g(j) = \frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2j(j+1)} g_1(j_1) + \frac{j(j+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2j(j+1)} g_2(j_2), \quad (18.18)$$

где $g_1(j_1)$ и $g_2(j_2)$, очевидно, представляют величины типа (18.17). Для случая III

$$[(s_1 l_1) s_2] l_2 = [j_1 s_2] l_2 = [s' l_2] = j$$

и получается аналогичным образом

$$g = \frac{j(j+1) + s'(s'+1) - l_2(l_2+1)}{2j(j+1)} g' + \frac{j(j+1) - s'(s'+1) + l_2(l_2+1)}{2j(j+1)} g(l_2), \quad (18.19)$$

где

$$g' = \frac{s'(s'+1) + j_1(j_1+1) - s_2(s_2+1)}{2s'(s'+1)} g_1(j_1) + \frac{s'(s'+1) - j_1(j_1+1) + s_2(s_2+1)}{2s'(s'+1)} g(s_2). \quad (18.20)$$

Для s -векторов $g = 2$, для l -векторов $g = 1$, т. е. $g(l_2) = 1$, $g(s_2) = 2$.

Точно таким же образом, хотя и в результате более сложных вычислений, можно получить множитель Ланде и для схемы связи IV.

Следующая таблица Гаудсмита и Бака позволяет судить об успехе применения этих соображений:

	j	g вычисл. случай I	Sn	Pb	g вычисл. случай II	g вычисл. случай III, IV
Внешний электрон на орбите S (p -термы атома в целом)	1	1	1,125	1,15	1,17	Те же значения, как и II
	2	1,5	1,5	1,5	1,5	
	1	1,5	1,375	1,35	1,33	
	0	0	0	0	0	
Орбита P (d -термы)	1	1,5	1,5	1,5	1,5	Неправильные значения
	2	1,5	1,45	1,233	1,17	
		1,0	1,05	1,267	1,33	
Орбита D (f -термы)	3	1,08	1,167	1,116	1,11	III—неправильн., IV—близкие к II
	1	0,5	0,64	0,86	0,83	
	2	1,17	1,13	1,25	1,29	
		0,67	0,86	0,8	0,77	

Резюмируя результаты применения схем связи к объяснению структуры мультиплетов, мы можем сделать несколько общих замечаний. Природа связи не влияет на число уровней. Она изменяет группировку уровней и правила отбора, она изменяет также величину расщепления в слабых магнитных полях, потому что расщепление зависит непосредственно от общей структуры мультиплета, образованного рассматриваемыми уровнями. При отсутствии ясно выраженной связи могут получиться в слабых магнитных полях расщепления, не подчиняющиеся простым закономерностям, установленным Ланде. Однако в том случае, когда связь является вполне определенной, можно найти множители Ланде g , пользуясь специальными формулами.

Сильное магнитное поле уничтожает связь между отдельными векторами и дает нормальный триплет (эффект Пашена-Бака).

3. Правило Паули $\sum g = \text{const}$. Правило

$$\sum g = \text{const} \quad (18.21)$$

всегда справедливо, даже для случая очень сложных спектров, для заданного значения $l^{(2)}$ внешнего электрона и заданной проекции m полного момента. Предположим, что величины $n^{(p)}$ и $l^{(p)}$ известны для каждого из электронов 1, 2, ..., p , ..., N , так же как и сумма

$$m = \sum_p (m_s^{(p)} + m_l^{(p)}),$$

т. е. полное значение момента (спин + орбитальное движение) вокруг поля H для всех электронов. Тогда $\sum g = \text{const}$ для всех значений

поля, причем суммирование распространяется на все комбинации $m_s^{(p)}$ и $m_l^{(p)}$, дающие в сумме m ; с другой стороны

$$\frac{\Delta W}{h} = mg\Delta\nu_H \quad (18.22)$$

где $\Delta\nu_H$ — нормальное зеемановское расщепление, так что если $\sum g = \text{const}$, то величина $\frac{1}{h} \sum \Delta W$ пропорциональна полю H .

Это правило подтверждается таблицей на стр. 248: связи I, II и спектры Sn, Pb дают значения g , сумма которых всегда та же, например 4 для уровней P .

4. Спектр и строение благородных газов. У атома благородного газа в нормальном состоянии все группы полностью застроены. Оптический спектр возникает при возбуждении атома, когда один электрон удаляется из законченной группы и переходит на более высокий уровень. Рассмотрим вопрос о спектрах благородных газов так же, как и случай щелочно-земельных металлов, т. е. как случай атомов, у которых кроме законченных групп имеются два внешних электрона.

Обратимся к стонеровской таблице предыдущей главы на стр. 241, где указано число электронов с квантовыми числами $n_{k_1 k_2}$ ($k_1 = l_1 + 1$, $k_2 = j + \frac{1}{2}$).

Внешние уровни принадлежат всегда к типу n_{21} и n_{22} соответственно с двумя и четырьмя электронами, при чем n принимает у разных газов последовательно значения 2, 3, 4, 5, 6. Поскольку мы имеем дело только с заполненными группами, для атома в целом $l = 0$, $s = 0$ и $j = 0$. Изучим теперь спектр, возникающий при возбуждении одного электрона. Остаточный положительный ион приобретает момент, равный моменту удаленного электрона. Если электрон перешел на уровень n_{21} , то у атомного остова будет $l^{(1)} = 1$, $s^{(1)} = \frac{1}{2}$ и $j^{(1)} = \frac{1}{2}$, но если электрон перешел на уровень n_{22} , то тогда для остова получим $l^{(1)} = 1$, $s^{(1)} = \frac{1}{2}$ и $j^{(1)} = \frac{3}{2}$.

Таким образом, в возбужденном атоме мы имеем дело с остовом, характеризуемым векторами $s^{(1)}$ и $l^{(1)}$, связанными определенным образом с векторами $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$ внешнего электрона; мы приходим, следовательно, к задаче, аналогичной уже изученной нами, — задаче о системе, состоящей из остова со структурой благородного газа и двух наружных электронов.

Рассмотрим в качестве примера неон. В нем один электрон с уровня 2_{21} или 2_{22} может перейти на расположенную вне атомного остова наружную орбиту $n_{k_1 k_2}$. Для $n = 3$ электрон будет находиться относительно близко от ядра, но если $n > 3$, то его можно считать находящимся на большом расстоянии от остова. Границы серий соответствуют бесконечно большим значениям n . У неона имеются две серии, расстояние между границами которых соответствует теоретически вычисленному интервалу между рентгеновскими уровнями L_{21} и L_{22} , т. е. между уровнями 2_{21} и 2_{22} . Но, как было выше указано, этим двум уровням соответствуют два значения $j^{(1)}: \frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$. Таким образом, для границ серий, т. е. когда n

велико и электрон находится на большом расстоянии от атомного остова, мы должны иметь связь

$$(s^{(1)} l^{(1)}) = j^{(1)} \text{ и } (s^{(2)} l^{(2)}) = j^{(2)}, \quad (18.23)$$

представляющую схему II Гаудсмита (18.3). Это предположение к тому же и естественно, так как можно думать, что для электрона, находящегося на орбите, весьма удаленной от атомного остатка, связь указанного типа будет сильнее связи типа $(s^{(1)} s^{(2)}) = s$ или $(l^{(1)} l^{(2)}) = l$, представляющей схему I Гаудсмита или то, что мы назвали связью „нормального“ мультиплета. Если же электрон находится вблизи атомного остатка, то доминирующее значение приобретет нормальная связь, так что получаются две классификации термов.

Предположим сначала, что электрон находится на орбите $n_{k_1 k_2}$ вблизи атомного остатка; пусть $n = 3$, $k_1 = l^{(2)} + 1$. Применяя схему нормальной связи, получаем

$$(s^{(1)} s^{(2)}) = s = \begin{cases} 0 & \text{одиночники} \\ 1 & \text{триплеты} \end{cases}$$

$$(l^{(1)} l^{(2)}) = l = \begin{cases} l^{(2)} - 1 \\ l^{(2)} \\ l^{(2)} + 1 \end{cases} \quad \text{так как } l^{(1)} = 1, \quad (18.24)$$

откуда для l получаются следующие значения:

	$l = 0$	1	2	3	4	для атома в целом
	S	P	D	F	G	
$l^{(2)} = 0$	—	1				
1	0	1	2			
2	—	1	2	3		
3	—	—	2	3	4	

Следовательно, для каждого значения $l^{(2)}$, т. е. для каждой орбиты наружного электрона получаются различные результаты, соответствующие различным ориентациям $l^{(1)}$ по отношению к $l^{(2)}$.

Приведенные здесь соображения можно проверить сравнением с множителями g Ланде, полученными опытным путем из явления Зеемана в слабых полях (см. первую таблицу на стр. 251).

Указанная таблица позволяет также проверить гипотезу Паули о постоянстве суммы $\sum g$. Вычисленные и наблюдаемые значения g несколько разнятся между собой, но зато совпадают суммы g (при заданных $l^{(2)}$ и j).

Применение для нормальной связи правил отбора, указанных в § 1 [уравнение (18.2)]: $\Delta l^{(2)} = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ (но не $0 \rightarrow 0$) дает указание на существование метастабильных конфигураций у неона.

В нормальном состоянии неона $j = 0$ и $l^{(2)} = 1$; следовательно, электрон может вернуться в такое положение только в том случае, если он

попадет с уровня, у которого $l^{(2)} = 0$ или 2 и $j = 1$. Обратясь к нашей таблице мы видим, что обратный переход возможен для электрона с уровней s_2 и s_4 (а также с тех уровней, для которых $l^{(2)} = 2$), но что с s_3 или s_5 и всех уровней, для которых $l^{(2)} = 1$, переход невозможен. Таким образом, s_3 и s_5 представляют метастабильные состояния. Экспериментально это было подтверждено Пашеном и Доргело.

$l^{(2)}$	l	s	Старое обозначение Пашена	Рессель и Сан-дерс	Нормальные значения g	Опытные значения g $n = 3$			
				$^r L_j$	$j = 0$	1	2	3	
0	1	0	s_2	$^1 P_1$		1			1,03
		1	s_3	$^3 P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		1,46
1	0	0	p_1	$^1 S_0$	$\frac{0}{0}$				
		1	p_{10}	$^3 S_1$		2			1,98
	1	0	p_5	$^1 P_1$		1			0,99
		1	p_3	$^3 P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		1,34
	2	0	p_8	$^1 D_2$			1		1,14
		1	p_7	$^3 D_{1,2,3}$		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$	0,67
									1,23
									$\frac{4}{3}$

Перейдем теперь к тому случаю, когда наружный электрон удален от положительного иона ($n > 3$). Мы получаем тогда связь типа II.

$$(s^{(1)} l^{(1)}) = j^{(1)} \quad (s^{(2)} l^{(2)}) = j^{(2)} \quad (18.25)$$

и приходим к системе термов, отличной от пашеновской классификации термов

$$\left. \begin{aligned} j^{(1)} &= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \quad j^{(2)} = l^{(2)} - \frac{1}{2}, \quad l^{(2)} + \frac{1}{2}; \\ j &= (j^{(1)} j^{(2)}) = l^{(2)} - 1, \quad l^{(2)}, \quad l^{(2)} + 1 \end{aligned} \right\} \quad (18.26)$$

$j^{(1)} = \frac{1}{2}$ (граница L_{21})					$j^{(1)} = \frac{3}{2}$ (граница L_{22})				
$l^{(2)}$	$j = 0$	1	2	3	0	1	2	3	4
0	s_3	s_2				s_4	s_5		
1	p_1	$p_2 p_5$	p_4			$p_7 p_{10}$	$p_6 p_8$	p_9	
2		s_1^I	$s_1^{II} s_1^{IV}$	s_1^{III}	d_6	$d_2 d_5$	$d_1^{II} d_3$	$d_1^I d_4$	d_4^I

Система уровней, полученных для $l^{(2)} = 0$, чрезвычайно проста и мы можем сравнить результаты упорядочения уровней по двум схемам, соответствующим рассмотренным нами схемам связи. Легко убедиться, что благородные газы являются близким аналогом изученных ранее Si, Sn, Pb (§ 1, стр. 244).

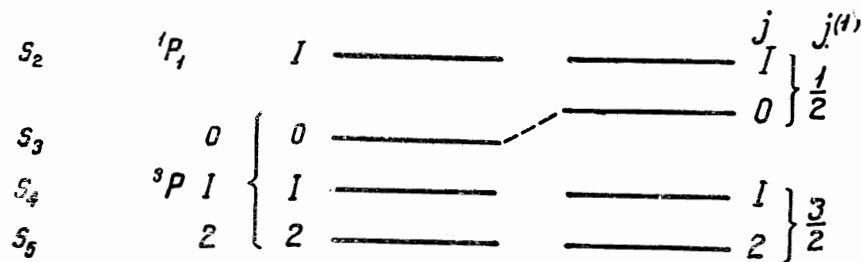


Рис. 102.

Эти мультиплеты являются обращенными; уровни энергии W уменьшаются с возрастанием j , но по схеме связи I одиночный уровень лежит выше триплетного; в случае связи II положение уровней соответствует указанному на диаграмме (рис. 102).

5. Одновременный переход двух электронов. Не все линии дугового спектра щелочно-земельных металлов укладываются в системы одиночников и нормальных триплетов. Подобные линии были изучены Ресселем и Саундерсом, которые ввели „штрихованные“ или смещенные термы. В случае щелочно-земельных металлов испускание нормального спектра происходит при таком расположении электронов:

остаток благородного газа + 1 электрон n_{11} ($k_1 = 1$, $l^{(1)} = 0$, $j^{(1)} = \frac{1}{2}$) + 1 внешний электрон.

Другие спектры получаются комбинированием со смещенными термами, для которых расположение электронов таково:

остаток благородного газа + 1 электрон n_{xx} + 1 внешний электрон.

Электрон n_{xx} может, например, находиться на орбите $k_1 = 3$, $l^{(1)} = 2$, $j^{(1)} = \frac{1}{2}$; в этом случае происходит одновременное возбуждение двух электронов. Подобные термы наблюдали Гетце (Götze) и др. Подробно же их изучили Рессель и Саундерс ¹⁾, Грин и Петерсен ²⁾. Рессель и Саундерс дают классификацию термов, приведенную в таблице на стр. 253.

Значения j указаны индексами (нижние индексы в обозначениях Ресселя и Саундерса). Для системы одиночных линий

$$s = 0 \quad (18.27)$$

Для $l^{(2)} = 0$ имеем:

$$l = (l^{(1)} l^{(2)}) = 2 \quad j = (ls) = 2 \quad {}^1D_2$$

¹⁾ Russell and Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

²⁾ Green and Petersen, Astrophys. Journ. **60**, 301, 1924.

Для $l^{(2)} = 1$ имеем:

$$l = 1, 2, 3 \quad j = l = 1, 2, 3 \quad {}^1P_1 \quad {}^1D_2 \quad {}^1F_3 \quad (18.28)$$

Для $l^{(2)} = 2$ имеем:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \quad j = l = 0, 1, 2, 3, 4 \quad \text{и т. д.}$$

Первый электрон	Внешний электрон	Одиночные термы $s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$					Триплетные термы $s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$				
$l^{(1)} = 2$	$l^{(2)} = 0$										
	1	1P_1	1D_2	1F_3				${}^3P_{012}$	${}^3D_{123}$	${}^3F_{234}$	
	2	1S_0	1P_1	1D_2	1F_3	1G_4	3S_1	${}^3P_{012}$	${}^3D_{123}$	${}^3F_{234}$	${}^3G_{345}$
	$l =$	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4

Для системы триплетов $s = 1$ и, следовательно,

$$j = (ls) = l - 1, l, l + 1. \quad (18.29)$$

Термы, найденные Гетце, были триплетными с $s = 1$ и $l = 1$.

Более подробное изучение показывает, что к одновременному переходу двух электронов следует применять специальные правила отбора ¹⁾

Для одного из электронов

$$\Delta l^{(1)} = 0, \pm 2,$$

для второго

$$\Delta l^{(2)} = \pm 1. \quad (18.30)$$

При этом становится возможным испускание линий, обусловленных переходами между смещенными (штрихованными) ($l^{(1)} = 2$) и нормальными ($l^{(1)} = 0$) термами, равно как и переходы между смещенными уровнями (при сохранении $l^{(1)}$ постоянным).

Попытаемся найти обобщение этих правил. Конечно, условие $\Delta j = 0, \pm 1$ должно сохраниться, а для квантового числа l может быть следует предположить, что $\sum \Delta l^{(i)} = \text{нечетному числу} = \pm 1, \pm 3$, где более вероятным представляется значение ± 1 . Рассмотрим группу валентных электронов, так как внутренние оболочки не представляют здесь интереса. Мы получим две последовательности:

Обыкновенные, несмещенные термы

$$a) \sum_i l^{(i)} - l = \text{четному числу} = 0, 2, 4 \dots$$

Смещенные термы

$$b) \sum_i l^{(i)} - l = \text{нечетному числу} = 1, 3, 5 \dots$$

(18.31)

¹⁾ Heisenberg, ZS. f. Physik **32**, 841, 1925.

$\sum_i l^{(i)}$ представляет арифметическую сумму чисел $l^{(i)}$, в то время как l является модулем геометрической суммы векторов $l^{(i)}$.

К первому классу принадлежат обыкновенные спектры, когда все наружные электроны, за исключением одного, находятся на орбитах, для которых $l=0$ ($k_1=1$) и только у одного электрона $l^{(i)} \neq 0$, откуда $\sum l^{(i)} = l^{(i)} = l$.

Примером уровней, принадлежащих к классу b , являются штрихованные уровни щелочно-земельных металлов, о которых мы только-что говорили.

Для переходов $a \rightarrow a$ или $b \rightarrow b$

$$\sum \Delta l^{(i)} - \Delta l = \text{четному числу}, \quad (18.32)$$

так как мы имеем здесь дело с разностью двух четных или нечетных чисел; применение нашего правила отбора дает

$$\Delta l = \text{нечетному числу} = \pm 1, \pm 3, \dots,$$

при чем переход ± 1 следует считать гораздо более вероятным, чем переходы $\pm 3, \pm 5$. Для переходов $a \rightarrow b$ или $b \rightarrow a$

$$\sum \Delta l^{(i)} - \Delta l = \text{нечетному числу} \quad (18.33)$$

и правило отбора дает здесь $\Delta l = \text{четному числу} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Однако, нет достаточного числа примеров, которые позволили бы вполне уверенно применять общее правило ¹⁾.

Принцип Паули вводит другие ограничения: невозможно существование двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Например, если мы рассмотрим схему на стр. 253 для случая

$$l^{(1)} = 2, \quad l^{(2)} = 2, \quad m_s^{(1)} = m_s^{(2)} = \frac{1}{2}$$

(последняя строка триплетных термов ${}^3S_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}, {}^3F_{2,3,4}, {}^3G_{3,4,5}, \dots$), то оказывается, что все эти термы могут существовать только при $n^{(2)} \neq n^{(1)}$ и некоторые из них исчезают при $n^{(2)} = n^{(1)}$, как, например, термы ${}^3G_{3,4,5}$, где $s=1$, т. е. $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ — параллельны; символ G показывает, что $l=4$, т. е. $l^{(1)}$ и $l^{(2)}$ параллельны.

Подобного рода общие соображения были применены Хундом ²⁾ к теоретическому изучению группы железа и К. Бекертом (Beckert) и Каталаном (Catalan) ³⁾ к группе палладия.

ГЛАВА XIX

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

1. Правила Эйнштейна. В весьма важной работе ¹⁾ Эйнштейн изучил законы поглощения и испускания света квантованным атомом. Рассмотрим атом, который может существовать в ряде состояний, характеризуемых совокупностью квантовых чисел n, l, m, j ; для упрощения записи обозначим совокупность квантовых чисел одним символом n . Пусть далее $W_1, W_2, \dots, W_n, \dots, W_{n'}, \dots$ будут уровни энергии атома; предположим далее, что на атом действует поле (электрическое или магнитное), которое полностью расщепляет все уровни и уничтожает, таким образом, вырождение. Если атом находится внутри оболочки, нагретой до температуры T , то, как показывает статистическая физика, состоянию с энергией W_n соответствует вероятность

$$P_n = C e^{-\frac{W_n}{kT}}. \quad (19.1)$$

Это значит, что если внутри оболочки имеется всего N атомов, то в среднем всегда $N_n = NP_n$ будет находиться в состоянии W_n . Оболочка, находящаяся при температуре T , будет также заполнена излучением, спектральное распределение которого выражается хорошо известным законом Планка; плотность энергии излучения dE в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$ равна

$$dE = e_\nu d\nu; \quad e_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (19.2)$$

С течением времени атомы, находящиеся внутри оболочки, будут испускать и поглощать излучение по указанным выше квантовым законам; при обмене энергией между атомами и излучением должны сохраняться соотношения (19.1) и (19.2), поскольку они выражают законы изотермического равновесия. Это обстоятельство позволяет нам уточнить механизм поглощения и испускания. Рассмотрим например, переходы из состояния W_n в состояние $W_{n'}$ и обратно; частота ν участвующего в этих переходах излучения равна

$$h\nu = W_{n'} - W_n, \quad (19.3)$$

если предположить, что $W_{n'} > W_n$.

¹⁾ Einstein, Phys. ZS. 18, 21, 1917.

¹⁾ Об этих вопросах см. A. Sommerfeld, Three lectures on atomic physics. 1926.

²⁾ F. Hund, ZS. f. Physik 33, 345, 1925.

³⁾ K. Beckert und M. Catalan, ZS. f. Physik 35, 779, 1926.

Относительно поглощения энергии (переход $n \rightarrow n'$) мы должны, очевидно, предположить, что вероятность его тем больше, чем интенсивнее падающее на атом излучение частоты ν ; представим поэтому вероятность перехода $n \rightarrow n'$ формулой

$$P_{n \rightarrow n'} = N_n B_{nn'} \varrho, \quad (19.4)$$

где $B_{nn'}$ представляет собой величину, о которой будет сказано дальше, N_n — число атомов в состоянии n .

Испускание света происходит при переходе $n' \rightarrow n$; при полном отсутствии внешнего излучения это испускание будет происходить с определенной вероятностью $A_{n'n}$; но в интересующем нас случае атом находится внутри оболочки, заполненной излучением, вследствие чего вероятность испускания может измениться; предположим, что эта вероятность выражается формулой

$$P_{n' \rightarrow n} = N_{n'} (A_{n'n} + B_{n'n} \varrho), \quad (19.5)$$

содержащей два неопределенных пока коэффициента $A_{n'n}$ и $B_{n'n}$; первый член соответствует так называемому спонтанному излучению, между тем как второй соответствует испусканию, вызванному падающим излучением ϱ частоты ν , равной испускаемой частоте.

Далее, если N_n , $N_{n'}$ определяются выражениями (19.1), то условие изотермического равновесия требует, чтобы ϱ выражалось формулой (19.2). Действительно, состояние равновесия характеризуется тем, что для него акты поглощения и испускания в среднем происходят одинаково часто и, следовательно, величины N_n и $N_{n'}$, характеризующие числа атомов в обоих состояниях, остаются постоянными: таким образом получается

$$P_{n'n} = P_{nn'},$$

или в силу (19.1), (19.4), (19.5)

$$e^{-\frac{W_n}{kT}} B_{nn'} \varrho = e^{-\frac{W_{n'}}{kT}} (A_{n'n} + B_{n'n} \varrho). \quad (19.6)$$

Умножив обе части равенства на $e^{\frac{W_{n'}}{kT}}$, воспользуемся соотношением (19.3) для замены $e^{\frac{W_{n'} - W_n}{kT}}$ величиной $e^{\frac{h\nu}{kT}}$; определяя отсюда ϱ , получим

$$\varrho = \frac{A_{n'n}}{B_{nn'} e^{\frac{h\nu}{kT}} - B_{n'n}}. \quad (19.7)$$

Для определения коэффициентов воспользуемся следующим обстоятельством: при бесконечном увеличении температуры плотность ϱ также

должна бесконечно возрастать; но $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ стремится к единице; для того чтобы ϱ обращалось при этом в бесконечность, нужно, чтобы

$$B_{nn'} = B_{n'n}. \quad (19.8)$$

Сравнивая теперь формулу (19.7) с формулой Планка (19.8), мы для полного их совпадения должны положить

$$\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (19.9)$$

Последнее соотношение может показаться несколько необычным; однако более глубокое статистическое исследование отчетливо выясняет ту роль, которую оно играет.

Таким образом, для выяснения всех условий испускания или поглощения света достаточно знать один коэффициент $A_{n'n}$. Выясним, как определяется интенсивность линии испускания. Посредством какого-либо физического агента (искры, разряда) возбуждается определенное число атомов, переходящих в состояние $W_{n'}$, затем измеряется относительная интенсивность различных линий, испускаемых атомом при его переходе в нормальное состояние. Пусть $N_{n'}$ обозначает число возбужденных атомов, $A_{n'n}$, $A_{n'm}$, $A_{n'l}$ — величины, пропорциональные вероятностям перехода в различные состояния с меньшими энергиями W_n , W_m , W_l ; пусть оболочка, заключающая атомы, находится при низкой температуре и не освещается; ϱ (ν) практически равно нулю и испускание света происходит только путем спонтанного перехода; вероятности испускания будут

$$N_{n'} A_{n'n} \quad N_{n'} A_{n'm} \dots$$

а интенсивность линий

$$N_{n'} A_{n'n} h\nu_{n'n} \quad N_{n'} A_{n'm} h\nu_{n'm}. \quad (19.10)$$

Интенсивность линии поглощения, очевидно, может быть представлена формулой

$$N_n B_{nn'} h\nu_{nn'} = N_n A_{n'n} \frac{c^3}{8\pi\nu_{nn'}^2}, \quad (19.11)$$

где N_n число атомов в состоянии с энергией W_n .

Необходимо еще рассмотреть случай совпадения различных уровней, как это происходит в атоме в отсутствие внешнего поля. Состояние атома при наличии слабого поля характеризуется квантовыми числами n , l , j , m , где m может принимать $2j+1$ значение от $-j$ до $+j$. При исчезновении поля $2j+1$ уровень энергии совпадает и мы получаем один уровень $W(n, l, j)$, которому необходимо приписать статистический вес

$$G_j = 2j + 1. \quad (19.12)$$

Как определить коэффициент $A(n', l', j'; n, l, j)$ для переходов между двумя такими мультиплетными уровнями? Мы введем принцип спектра-

скопической устойчивости, по которому (в согласии с опытом) при уменьшении внешнего поля вплоть до нуля не происходит резкого изменения интенсивности спектральных линий.

Пусть $A(n', l', j', m'; n, l, j, m)$ обозначает коэффициент, относящийся к уровням, разделенным внешним полем H ; среди этих коэффициентов некоторые равны нулю в силу правил отбора для квантового числа m ; отличные от нуля A соответствуют $m' = m$ или $m \pm 1$. Мы будем определять $A(n', l', j'; n, l, j)$ из условия спектроскопической устойчивости:

$$G_j A(n', l', j'; n, l, j) = \sum_m \sum_{m'} A(n', l', j', m'; n, l, j, m). \quad (19.13)$$

Если принять во внимание эти определения, то вероятности переходов (19.4) и (19.5) примут следующий вид: испускание

$$P(n', l', j'; n, l, j) = \quad (19.14)$$

$$= N_n G_j [A(n', l', j'; n, l, j)] + B(n', l', j'; n, l, j) \rho];$$

поглощение

$$P(n, l, j; n', l', j') = N_n G_j B(n, l, j; n', l', j') \rho \quad (19.15)$$

и соотношения Эйнштейна (19.8) и (19.9) переходят в

$$G_j B(n, l, j; n', l', j') = G_j B(n', l', j'; n, l, j) = G_j A(n', l', j'; n, l, j) \frac{c^3}{8\pi h \nu^3}. \quad (19.16)$$

Эти общие соотношения окажутся нам весьма полезны в дальнейшем.

2. Слабое магнитное поле. Интенсивность линий, расщепленных в явлении Зеемана. Вывод интенсивностей спектральных линий мы начнем с классического способа вычисления, затем воспользуемся принципом соответствия; значком c будем снабжать величины, вычисленные с помощью классической теории.

Рассмотрим электрон, описывающий орбиту в плоскости xy (рис. 103), перпендикулярной к направлению OA ; или, для общности,

предположим, что имеется атом, у которого результирующее количество движения j направлено вдоль OA . В отсутствие поля такой атом при переходе, для которого $\Delta j = 0$, испускает излучение, поляризованное вдоль OA ; обозначим через C его интенсивность; представим колебание с помощью выражения

$$E_A = \sqrt{C} \cos \omega t. \quad (19.17)$$

Рис. 103.

Для перехода типа $\Delta j = \pm 1$ излучение поляризовано по кругу в плоскости xy ; пусть C' обозначает его интенсивность; колебание в этом случае можно представить вращающимся вектором типа

$$E_y = \sqrt{\frac{C'}{2}} \cos \omega t, \quad E_z = \pm \sqrt{\frac{C'}{2}} \sin \omega t. \quad (19.18)$$

Предположим теперь, что устанавливается слабое магнитное поле, направленное вдоль Oz ; пусть θ обозначает угол между OA и Oz :

$$\cos \theta = \frac{m}{j}. \quad (19.19)$$

Благодаря пространственному квантованию влияние магнитного поля сведется к созданию медленной прецессии атома вокруг Oz , результатом чего явится разделение светового луча на несколько составляющих: одну — поляризованную вдоль Oz (интенсивность C_0) и две — C_{+1} , C_{-1} — поляризованные по кругу в плоскости xOy , перпендикулярной к Oz ; нижние индексы $0, \pm 1$ соответствуют изменениям Δm в квантовой теории.

Для обеспечения спектроскопической устойчивости, т. е. непрерывности между излучением, испускаемым при наличии поля или при его отсутствии, необходимо написать два условия:

1. Испускаемый свет в среднем не поляризован:

$$\bar{C}_0 = \bar{C}_{+1} = \bar{C}_{-1}, \quad (19.20)$$

где средние значения берутся по всем углам θ (т. е. по всем значениям m).

2. Интенсивность света, испускаемого при переходе, для которого Δj постоянно, не зависит от ориентации; в зависимости от ориентации θ эта интенсивность по-разному будет распределяться между составляющими C_0 , C_{+1} и C_{-1} , но суммарная интенсивность не должна при этом изменяться:

$$C_0 + C_{+1} + C_{-1} = C(j) \text{ независимо от } m. \quad (19.21)$$

Мы получим более полные результаты, если воспользуемся формулами (19.17) и (19.18) для выяснения того, как колебания C и C' можно разложить на колебания C_0 и $C_{\pm 1}$. При этом необходимо различать два случая:

а) $\Delta j = 0$, интенсивность C , колебания типа (19.17) вдоль OA .

Это колебание можно разложить на $\sqrt{C} \cos \theta \cos \omega t$ вдоль Oz и прямолинейное колебание $\sqrt{C} \sin \theta \cos \omega t$ вдоль Ox ; последнее в свою очередь можно разложить на два круговых равных, но противоположных, колебания в плоскости xOy ; тогда мы получим

интенсивность прямолинейного колебания вдоль Oz ,

$$C_0 = C \cos^2 \theta, \quad (19.22)$$

интенсивность круговых колебаний в плоскости xOy :

$$C_{\pm 1} = \frac{1}{2} C \sin^2 \theta.$$

б) $\Delta j = \pm 1$, интенсивность C' , круговое колебание типа (19.18) в плоскости BOy .

Проектируя это колебание на направление Oz , получим прямолинейное колебание $\sqrt{\frac{C'}{2}} \sin \theta \sin \omega t$ и, следовательно, интенсивность прямолинейного колебания вдоль Oz :

$$C_0 = \frac{C'}{2} \sin^2 \theta. \quad (19.23)$$

Проекция на плоскость xOy дает эллиптическое колебание

$$\pm E_x = \sqrt{\frac{C'}{2}} \cos \theta \sin \omega t = \alpha \sin \omega t - \beta \sin \omega t;$$

$$E_y = \sqrt{\frac{C'}{2}} \cos \omega t = \alpha \cos \omega t + \beta \cos \omega t,$$

которое можно разложить на два круговых колебания с амплитудами α и β ; из написанных формул сразу получается

$$\alpha = \sqrt{\frac{C'}{2}} \frac{1 + \cos \theta}{2}; \quad \beta = \sqrt{\frac{C'}{2}} \frac{1 - \cos \theta}{2}.$$

$2\alpha^2$ и $2\beta^2$ дают искомую интенсивность двух круговых колебаний в плоскости xOy :

$$C_{\pm 1} = \frac{1}{4} C' (1 + \cos \theta)^2, \quad C_{\mp 1} = \frac{1}{4} C' (1 - \cos \theta)^2. \quad (19.24)$$

Эти формулы были получены Зоммерфельдом и Гейзенбергом и носят приближенный характер, так как при изменении m и j , сопровождающем переход из одного стационарного состояния в другое, θ также меняется; в виду этого пришлось бы более или менее произвольным путем образовать среднее значение $\cos \theta$ и $\cos^2 \theta$ между начальной и конечной орбитами. Однако, одно следствие является совершенно бесспорным: вообразим переход, при котором j и m не изменяются; $\cos \theta$ остается неизменным и формулы должны быть точными; в частности из формулы (19.22) следует

$$\Delta j = 0, \Delta m = 0 \rightarrow 0, \\ \cos \theta = \frac{m}{j} = 0,$$

следовательно,

$$C_0 = 0;$$

этот результат хорошо известен из изучения явления Зеемана.

3. Обобщение с помощью принципа соответствия. Попытаемся обобщить полученные результаты, руководствуясь принципом соответствия. Наши результаты будут справедливы только для случая естественного возбуждения; рассмотрим коэффициенты Эйнштейна $A(m, j; m', j')$, где m', j' могут принимать только следующие значения: $m' = m$ или $m \pm 1$, $j' = j$ или $j \pm 1$, в противном случае коэффициент A должен тождественно обращаться в нуль.

Отметим прежде всего, что зеемановский мультиплет не обладает общей поляризацией; это заключение представляет собой обобщение (19.20), принимающего вид

$$\sum_m A(m, j; m', j') = \sum_m A(m, j; m+1, j') = \\ = \sum_m A(m, j; m-1, j'); \quad (19.25)$$

эти условия должны выполняться для всех пар значений j и j' .

Рассмотрим теперь условие (19.21); полная интенсивность линии, испускаемой при переходе $j \rightarrow j'$, не должна зависеть от ориентации; это

условие разобьется здесь на два, в зависимости от того, рассматриваем ли мы ориентацию начальной орбиты (квантовое число m) или конечной (квантовое число m'), откуда получается

$$A(m, j; m, j') + A(m, j; m+1, j') + A(m, j; m-1, j') = \\ = A(j, j') \quad (19.26)$$

$$A(m', j; m', j') + A(m'-1, j; m', j') + A(m'+1, j; m', j') = \\ = \bar{A}(j, j'). \quad (19.27)$$

Оба коэффициента $A(j, j')$ и $\bar{A}(j, j')$ не зависят больше от квантовых чисел m . В формулах (19.26) и (19.27) некоторые $A(m, j; m', j')$ обращаются в нуль, так как m и m' должны удовлетворять условиям

$$|m| \leq j, \quad |m'| \leq j'. \quad (19.28)$$

Кроме того коэффициенты $A(j, j')$ и $\bar{A}(j, j')$ не являются независимыми; просуммировав выражения (19.26) по всем значениям m (числом $2j+1$), получим $(2j+1) A(j, j')$; такое же суммирование выражений (19.27) по всем значениям m' дает $(2j'+1) \bar{A}(j, j')$. Оба эти выражения, очевидно, должны быть равны друг другу, потому что при отсутствии поля они представляют полную интенсивность линии, получающейся при переходе $j \rightarrow j'$

$$(2j+1) A(j, j') = (2j'+1) \bar{A}(j, j'). \quad (19.29)$$

Тогда возникает следующая задача: найти коэффициенты $A(m, j; m', j')$, удовлетворяющие соотношениям (19.25) — (19.29), являющимся обобщением формул предыдущего параграфа.

Эти формулы следует изменить для того, чтобы симметрично ввести начальное и конечное состояния; всюду, где, например, имеется $\cos^2 \theta$, мы введем

$$\frac{m(m+1)}{j(j+1)}, \quad \frac{m^2}{j(j+1)}, \quad \frac{m(m-1)}{j(j+1)}$$

для переходов $j \rightarrow j$, когда $m \rightarrow m+1$, $m \rightarrow m$, $m \rightarrow m-1$.

В случае переходов $j \rightarrow j \pm 1$ формулы (19.24) содержат кроме $\cos^2 \theta$ также и $\cos \theta$ и поэтому преобразование их несколько сложнее. Общие формулы имеют следующий окончательный вид:

$$j \rightarrow j \left\{ \begin{array}{l} A(m, j; m \pm 1, j) = A(j, j) \frac{(j \mp m)(j \pm m + 1)}{2j(j+1)} \\ A(m, j; m, j) = A(j, j) \frac{m^2}{j(j+1)} \end{array} \right\} \quad (19.30)$$

Первая из этих формул подходит к нашему типу, так как в случае $m \rightarrow m+1$ она дает

$$\frac{(j-m)(j+m+1)}{2j(j+1)} = \frac{j(j+1) - m(m+1)}{2j(j+1)} \approx \frac{1 - \cos^2 \theta}{2}.$$

В других случаях получаются формулы

$$j \rightarrow j+1 \left\{ \begin{array}{l} A(m, j; m \pm 1, j+1) = \\ = A(j, j+1) \frac{(j \pm m+2)(j \pm m+1)}{2(j+1)(2j+3)} \\ A(m, j; m, j+1) = A(j, j+1) \frac{(j+1)^2 - m^2}{(j+1)(2j+3)} \end{array} \right\} \quad (19.31)$$

$$j \rightarrow j-1 \left\{ \begin{array}{l} A(m, j; m \pm 1, j-1) = \\ = A(j, j-1) \frac{(j \mp m)(j \mp m-1)}{2j(2j-1)} \\ A(m, j; m, j-1) = A(j, j-1) \frac{j^2 - m^2}{j(2j-1)} \end{array} \right\} \quad (19.32)$$

Сделаем несколько замечаний относительно полученных результатов.

1. При больших значениях m и j выведенные здесь формулы переходят в формулы предыдущего параграфа.

2. Интенсивности обращаются в нуль в тех случаях, когда должны удовлетворяться условия (19.28). Это легко показать на нескольких примерах:

Первая формула (19.30). Если $m=j$, то $m+1$ было бы больше j ; множитель $j-m$ обеспечивает в этом случае обращение в нуль величины A . То же произойдет и для $m=-j$ при переходе $m \rightarrow m-1$.

Первая формула (19.32). Для перехода $m \rightarrow m+1$ интенсивность должна исчезнуть, если $m=j-1$ или j , так как конечное состояние является запрещенным; это и происходит в действительности, благодаря наличию множителя $(j-m)(j-m-1)$; то же следует сказать о переходах $m \rightarrow m-1$ и $m=-j$ или $-j+1$.

3. Переходы, у которых для m имеет место изменение $0 \rightarrow 0$, являются запрещенными, если $j \rightarrow j$, как показывает вторая из формул (19.30).

4. Интенсивность не зависит от абсолютного значения m и кроме того всегда $A(m, j; m', j') = A(-m, j, -m', j')$; это значит, что орбиты, образующие с направлением магнитного поля равные углы, лежащие по разные стороны перпендикуляра к полю, эквивалентны. Этот результат непосредственно вытекает из наших формул. Для переходов $m \rightarrow m$ в формулы входит только m^2 ; для переходов $m \rightarrow m+1$ мы имеем $m' = m+1$; $-m' = (-m)-1$; легко показать, что формулы инвариантны по отношению к замене m на $-m$ и $m+1$ на $m-1$.

Указанные формулы пригодны только для слабых магнитных полей, не разрушающих связи между векторами s и l , складывающимися в один вектор j , который при этом совершает прецессию вокруг направления поля.

Те же формулы применимы к случаю, когда такая же прецессия обусловлена действием какого-либо другого физического агента, например весьма слабого электрического поля.

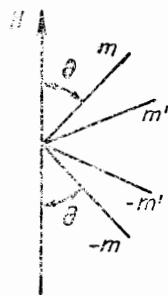


Рис. 104.

4. Интенсивность составляющих мультиплета в отсутствие поля. Формулы предыдущего параграфа позволяют определить интенсивность различных линий, на которые расщепляется слабым полем сложная линия. Для полноты результатов необходимо вычислить интенсивность этих мультиплетных линий в отсутствие поля. Эту задачу можно разрешить до конца в наиболее простом случае, допуская:

1. Нормальное возбуждение, при котором число атомов, находящихся в данном квантовом состоянии (s, l, j) , пропорционально весу $G_j = 2j+1$ этого состояния.

2. Нормальные мультиплеты, следующие правилам Ланде с обычными множителями g в слабых магнитных полях.

3. Кроме того мультиплеты должны быть хорошо разделены, так, чтобы группы линий, соответствующих одинаковым переходам, были бы хорошо отличны от других групп и не перекрывали бы их.

4. Комбинационные линии должны обладать исчезающе малой интенсивностью. Эти линии получаются при переходах, сопровождающихся изменением вектора s ; например, у щелочно-земельных металлов имеются два ряда уровней: одиночные уровни (для которых $s=0$) и триплетные уровни ($s=1$); комбинационные линии соответствуют переходу с одиночного уровня на один из триплетных уровней, или обратно; эти линии менее интенсивны, чем обыкновенные линии и вообще малочисленны; мы не будем совершенно принимать их во внимание.

Наша модель атома всегда содержит два вектора s и l , вращающиеся вокруг своей результирующей j ; спин электронов s не имеет непосредственного отношения к испусканию атомом электромагнитной волны; последняя скорее обусловлена орбитальными движениями электрона и непосредственно связана с изменениями вектора l , представляющего орбитальный момент количества движения, как уже неоднократно упоминалось; значения $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ соответствуют уровням $S, P, D, F, G, \dots$; каждый из этих уровней является мультиплетным, потому что каждому углу между s и l соответствует особое значение j и уровень, несколько отличающийся от других.

Серийная линия соответствует изменению $\Delta l = \pm 1$ квантового числа l (и одновременно изменению $n \rightarrow n'$ главного квантового числа); эта линия представляет собой мультиплет, составляющие которого различаются характером перехода $j \rightarrow j'$.

Начнем с почти классического вычисления, аналогичного приведенному в § 2 и впервые указанному Зоммерфельдом и Гейзенбергом. Переход $\Delta l = 0$ соответствует прямолинейному колебанию вдоль Ol , интенсивность которого мы обозначим символом C' . Переход $\Delta l = \pm 1$ соответствует круговому колебанию интенсивности C в плоскости, перпендикулярной Ol .

Как упоминалось выше, изменение l является существенным фактором, определяющим испускание излучения; допустим, что интенсивности S и C' известны и не зависят от ориентации векторов s, l , т. е. от значения j .

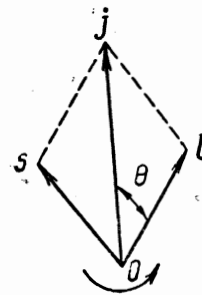


Рис. 105.

Но j определяет систему отсчета, так как мы должны вычисленные интенсивности относить к j и к плоскости, перпендикулярной к j ; эти вычисления аналогичны приведенным в § 2 [уравнения с (19.22) по (19.24)] и дают

$$\Delta l = 0, \quad C_0 = C' \cos^2 \theta, \quad C_{\pm 1} = \frac{C'}{2} \sin^2 \theta, \quad (19.33)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad C_0 = \frac{C}{2} \sin^2 \theta, \quad C_{\pm 1} = \frac{C}{4} (1 \pm \cos \theta)^2. \quad (19.34)$$

Что же касается угла θ , то теперь он определяется соотношением

$$\cos \theta = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2jl}. \quad (19.35)$$

C_0 — интенсивность колебания в направлении Oj (получаемого при $\Delta j = 0$) и $C_{\pm 1}$ — интенсивности кругового колебания в плоскости, перпендикулярной Oj ($\Delta j = \pm 1$).

Полная интенсивность равна

$$C_0 + C_{+1} + C_{-1} = \begin{cases} C' & \text{если } \Delta l = 0 \\ C & \text{если } \Delta l = \pm 1, \end{cases} \quad (19.36)$$

потому что на основании нашей гипотезы она является только функцией от Δl и не зависит от j .

Эти формулы также, как и соотношения § 2, представляют только довольно грубое приближение; при переходе электрона с одного уровня на другой $\cos \theta$ изменяется, потому что изменяется j и l ; следовательно, формулы (19.33) и (19.34) перестают быть годными. Однако из них следует такой результат: переходу $\Delta l = 0, \Delta j = 0$ на основании (19.33) соответствует интенсивность $C_0 = C' \cos^2 \theta$; следовательно, если l и s равны и противоположно направлены, то

$$\cos \theta = \frac{j^2}{2jl} = \frac{j}{2l};$$

последнее выражение обращается в нуль при $j = 0$; отсюда следует, что переход $l \rightarrow l$ и $j = 0 \rightarrow 0$ является *запрещенным*; последнее обстоятельство было уже отмечено нами при анализе эмпирического материала, относящегося к нормальным мультиплетным спектрам.

5. Обобщение с помощью принципа соответствия; точные формулы. Мы должны теперь уточнить полученные ранее результаты и найти коэффициенты Эйнштейна $A(n, j, l; n', j', l')$ для различных переходов; в дальнейшем мы не будем писать индексов n и n' ; если G_j — вес уровня j , то общая интенсивность излучения равна $G_j A(j, l; j', l')$, при условии, что уровень j', l' лежит ниже уровня j, l ; интенсивность линии поглощения равна $G_{j'} B(j', l'; j, l)$ и мы имеем соотношение Эйнштейна [§ 1, уравнение (19.16)]

$$G_{j'} B(j', l'; j, l) = G_j B(j, l; j', l') = G_j A(j, l; j', l') \frac{c^3}{8\pi h \nu^3}. \quad (19.37)$$

Напишем сначала соотношения (19.36), распадающиеся на две группы в зависимости от того, производить ли суммирование интенсивностей ли-

ний, получающихся при переходе с заданного уровня j , или при переходе на заданный уровень j' .

Рассмотрим сначала линии испускания, получающиеся при переходе с уровня j, l на уровень $j+1, l'$; j, l' и $j-1, l'$; эта сумма, аналогичная (19.36), не должна зависеть от j и должна быть функцией только l, l' ; тогда для $A(l, l') G_j$ получается

$$A(j, l; j+1, l') + A(j, l; j, l') + A(j, l; j-1, l') = A(l, l'); \quad (19.38)$$

здесь сокращен общий множитель G_j .

Напишем аналогичное выражение для суммы интенсивностей линий испускания, получающихся при переходе на уровень

$$G_{j'+1} A(j'+1, l; j', l') + G_{j'} A(j', l; j', l') + G_{j'-1} A(j'-1, l; j', l') = G_{j'} \bar{A}(l, l'). \quad (19.39)$$

Если ввести интенсивности линий поглощения, то получится

$$B(j'+1, l; j', l') + B(j', l; j', l') + B(j'-1, l; j', l') = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \bar{A}(l, l') = \bar{B}(l, l'),$$

потому что множитель $\frac{c^3}{8\pi h \nu^3}$ приблизительно постоянен для различных линий одного мультиплета.

Дальше мы познакомимся с некоторыми приложениями этих формул. Исходя из соотношений (19.38) и (19.39) оказывается возможным вывести ряд формул для интенсивностей мультиплетов, оказывающихся обобщением приближенных результатов предыдущего параграфа.

Введем следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} P(j) &= (j+l)(j+l+1) - s(s+1) = (-s+j+l)(s+1+j+l) \\ Q(j) &= s(s+1) - (j-l)(j-l+1) = (s-j+l)(s+1+j-l) \\ R(j) &= j(j+1) + l(l+1) - s(s+1) \end{aligned} \right\} \quad (19.40)$$

Выпишем сначала формулы для интенсивностей J линий и значений эйнштейновских коэффициентов A (для перехода к оптическим интенсивностям их нужно умножить на $h\nu$).

$$\Delta l = \pm 1 \left\{ \begin{aligned} J_{-1} &= G_j A(j, l; j-1, l-1) = C \frac{P(j)P(j-1)}{4jl} \\ J_0 &= G_j A(j, l; j, l-1) = C \frac{2j+1}{4j(j+1)l} P(j)Q(j) \\ J_{+1} &= G_{j-1} A(j-1, l; j, l-1) = C \frac{Q(j)Q(j-1)}{4jl} \end{aligned} \right\} \quad (19.41)$$

$$\Delta l = 0 \left\{ \begin{array}{l} J_0 = G_j A(j, l; j, l) = \\ = \frac{C'}{4} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{2j+1}{j(j+1)} R^2(j) \\ J_{\pm 1} = G_j A(j, l; j-1, l) = \\ = C' \frac{2l+1}{l+1} \frac{P(j)Q(j-1)}{4jl} \end{array} \right\} \quad (19.42)$$

Сделаем несколько замечаний для выяснения точного значения этих результатов.

1. Полученные формулы симметричны как по отношению к начальному, так и конечному состоянию; отметим в частности, что здесь выписаны только формулы, относящиеся к переходам, для которых $\Delta l = -1$; формулы для переходов $\Delta l = +1$ получаются из них непосредственно перестановкой начального и конечного состояний; например,

$$G_j A(j, l; j-1, l-1) = G_{j-1} A(j-1, l-1; j, l);$$

если один переход дает линию испускания, то другой соответствует линии поглощения.

2. Эти формулы удовлетворяют требованию, чтобы допускались только те уровни, для которых имеет место соотношение

$$|s-l| \leq j \leq s+l; \quad |s-l'| \leq j' \leq s+l';$$

например, вторая формула (19.41) должна обращаться в нуль для $j=s+l$, потому что $j'=j$ было бы меньше $s+l'=s+l-1$; это происходит благодаря наличию в формуле полинома Q . Эта же формула должна обращаться в нуль, если $s > l$ и $j=s-l$ по аналогичным причинам; достигается же это присутствием полинома P .

Такой же проверке можно подвергать и другие формулы.

3. Указанные формулы удовлетворяют условиям (19.38) и (19.39); например,

$$J(j, l; j+1, l-1) + J(j, l; j, l-1) + J(j, l; j-1, l-1) = (2j+1)(2l-1)C; \quad (19.43)$$

этот результат выводится непосредственно из формул (19.41); нужно только не забыть увеличить j на единицу в последней формуле (19.41).

4. Интенсивность равна нулю для переходов $\Delta j = 0 \rightarrow 0$.

Это правило, подчеркнутое Зоммерфельдом в нормальных спектрах, послужило нам для нормировки значений j . Мы должны его проверить на наших формулах. Прежде всего заметим, что j , являющееся результирующей s и l , может обратиться в нуль только в том случае, если s и l равны друг другу по абсолютной величине. А так как для $s=l$ и $j=0$ получается $P(j)=0$, $Q(j)=2l$, $R(j)=0$, то формулы (19.41) дают тогда

$$\left. \begin{array}{l} \Delta l = -1, \quad J_0 = C \frac{PQ}{4lj} = \frac{0}{0} = 0 \\ \Delta l = 0, \quad J_0 = C' \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{R^2}{J} = 0. \end{array} \right\} \quad (19.44)$$

Первое соотношение представляется неопределенным, но это не так; легко убедиться в том, что правая часть равна нулю, переходя к предельному значению $j=0$; надежнее пользоваться здесь правилом суммирования (19.43); в этой формуле нужно вычеркнуть последний член (переход $\Delta j = 0, -1$), потому что j всегда является положительным числом; первый член дает

$$J(0, l; 1, l-1) = C \frac{Q(1)Q(0)}{4l} = C \frac{(2l-1)4l}{4l} = (2l-1)C;$$

второй член представляет J_0 , которое нужно определить; следовательно, на основании (19.43) сумма трех членов равна $(2l-1)C$, потому что $j=0$; так как этой величине равен первый член, то, следовательно, второй член J_0 должен быть равен нулю¹⁾.

6. Сравнение с опытом. Заметим здесь, что мы отбросили комбинации с той целью чтобы сохранить простую формулу для правил суммирования (19.38) и (19.39). Если комбинационные линии обладают заметной интенсивностью, то их нужно при суммировании принимать во внимание, вследствие чего результаты весьма усложняются.

К хорошему согласию с опытом приводят формулы для нормальных мультиплетов со слабым расщеплением. Приведем здесь несколько примеров, когда правила суммирования (называемые правилами Бургера и Доргело) оказываются достаточными для вычисления интенсивностей. Эти правила, выражаемые формулами (19.38) и (19.39) или (19.43), показывают, что сумма интенсивностей линий, испускаемых при переходе с определенного уровня (или при переходе на определенный уровень), пропорциональна весу уровня $(2j+1)$.

Возьмем в качестве простого случая D -линию натрия, получающуюся при переходе $P \rightarrow S$:

$$\text{начальные уровни } P \left\{ \begin{array}{l} l=1 \left\{ \begin{array}{l} j=\frac{1}{2} \quad G_j=2j+1=2 \\ j=\frac{3}{2} \quad G_j=2j+1=4 \end{array} \right. \\ s=\frac{1}{2} \end{array} \right.$$

$$\text{одиночный конечный уровень } S \quad l=0 \quad s=\frac{1}{2} \quad j=\frac{1}{2}.$$

Суммы, получаемые с помощью наших формул, относятся к отдельным линиям; поэтому интенсивности линий D должны относиться друг

¹⁾ Формулы интенсивности:

H. B. Dorgelo, ZS. f. Physik 22, 170, 1924.

H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Physik 23, 258, 1924.

H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht, 1924.

L. S. Ornstein, Proc. Phys. Soc. London 37, 334, 1925.

A. Sommerfeld, ZS. f. techn. Physik 6, 2, 1925. Three lectures on atomic physics, Methuen, London 1926.

L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Physik 24, 410, 1924.

F. W. Oudt, ZS. f. Physik 33, 656, 1925.

H. Jacob, Naturwiss. 13, 906, 1925.

A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 76, 284, 1925.

D. Coster und S. Goudsmit, Naturwiss. 13, 11, 1925.

R. de L. Kronig, ZS. f. Physik 31, 885, 1925; 33, 261, 1925.

A. Sommerfeld und W. Hönig, Berl. Ber., 141, 1925.

P. N. Russel, Proc. Nat. Acad. 11, 314, 322, 1925.

Кроме того, представляется разумным ввести правила сумм, представляющие собой соединение правил (19.26), (19.27) и (19.38), (19.39):

$$\sum_{\substack{m_s + m_l = m \\ m'_s + m'_l = m + 1, m \text{ или } m - 1}} A(m_s, m_l, l; m'_s, m'_l, l') = A(l, l'). \quad (19.46)$$

Эта сумма дает все составляющие, получающиеся при переходе на уровень с заданным l (m произвольное) и с уровнями l' , различным образом ориентированных (m' произвольное),

Аналогично, для суммы составляющих, получающихся при переходе с уровня, для которого l задано, имеем:

$$\sum_{\substack{m_s + m_l = m' + 1, m' \text{ или } m' - 1 \\ m'_s + m'_l = m'}} A(m_s, m_l, l; m'_s, m'_l, l') = A(l, l'). \quad (19.47)$$

Коэффициенты $A(l, l')$ и $A(l', l)$ будут те же, как и для мультиплетов в отсутствие поля, и правила (19.46) и (19.47) должны были бы годиться для всех полей.

Попытки проверки этих формул слишком немногочисленны для того, чтобы можно было составить определенное мнение об их пригодности.

Мы изложили с эмпирической точки зрения несколько нестрогие соображения, позволившие открыть правила интенсивностей. Здесь также, как и в теории явления Зеемана и сложных спектров, новая квантовая механика позволяет вывести все результаты, полученные эмпирически, и соединить в одно целое все факты.

Весь этот сложный комплекс может быть выведен из основных принципов новой квантовой механики.

ЛИТЕРАТУРА

Общие сочинения по теории квант

N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig. 1923; Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. Braunschweig 1924; Abhandlungen über Atombau, 1913—1916, Braunschweig 1924.

A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I Band, 5-е изд., Braunschweig 1931 (готовится русское издание).

M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Springer 1924 (есть перевод).

Back und Lande, Zeemaneffekt und Multiplett-Struktur, Springer 1925.

L. Pauling and S. Goussmit, The structure of line spectra, Mc Graw Hill N.-Y. 1930.

A. Н. Теренин, Введение в спектроскопию.

С. Э. Фриш, Атомные спектры, ГТИ, 1934.

По новой квантовой механике

A. Зоммерфельд, Волновая механика, ГТИ, 1934.

Я. И. Френкель, Волновая механика.

Л. де Бройль, Введение в волновую механику.

П. А. М. Дирак, Основы квантовой механики.

M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Springer 1930.

H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2-е изд., 1931. Congrès Solvay Bruxelles, 1928, Gauthier-Villars, Paris.

В. А. Фок, Начала квантовой механики.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	5

Глава первая

Роль аналитической механики. Уравнения Лагранжа. Принцип наименьшего действия.

1. Определение количества движения	7
2. Функция Лагранжа; уравнения движения	8
3. Принцип наименьшего действия	10
4. Некоторые обобщения	11

Глава вторая

Формула Больцмана. Термодинамические приложения.

1. Периодические движения	14
2. Интегральный инвариант Пуанкаре	14
3. Термодинамическая аналогия; различие между теплотой и механической работой	16
4. Применение предыдущих определений к системам общего вида	17
5. Очень медленные изменения; формула Больцмана	18

Глава третья

Адиабатические инварианты Эренфеста. Некоторые примеры.

1. Адиабатическое изменение	19
2. Гармоническое движение	19
3. Маятник переменной длины	21
4. Колебания струны	23
5. Вращающаяся система	24
6. Электрический колебательный контур	24
7. Закон смещения Вина (Wien) для абсолютно черного тела	26

Глава четвертая

Адиабатические инварианты Эренфеста для условно-периодических систем.

1. Условно-периодические системы. Почти-периоды	28
2. Примеры почти-периодов	29
3. Невырожденная система; применение формулы Больцмана	31
4. Точное определение адиабатических изменений для условно-периодических систем	32
5. Адиабатические инварианты для невырожденных систем	34
6. Системы вырожденные	34

Глава пятая

Уравнения Гамильтона. Аналогия между классической динамикой и геометрической оптикой.

лучи в геометрической оптике	37
поверхности в механике	38
она и уравнение в частных производных	40

4. Уравнения движения в форме (канонической) Гамильтона	41
5. Консервативные системы; частный случай уравнений Гамильтона-Якоби	43
6. Разделяющиеся переменные	44
7. Условно-периодические системы	46
8. Геометрическое представление „действия“ S , как волновой поверхности	46

Глава шестая

Теория преобразований.

1. Канонические преобразования	50
2. Несколько общих примеров канонических преобразований	51
3. Уравнения Гамильтона с точки зрения теории преобразований	53
4. Уравнение Гамильтона-Якоби для консервативных систем	54
5. Периодические и условно-периодические системы	55
6. Геометрическое истолкование	57
7. Адиабатическая инвариантность интегралов действия	59
8. Исследование Лауэ по вопросу об адиабатическом изменении условно-периодических систем	62
9. Приближенные методы. Невырожденные системы	63
10. Вырожденные системы. Существенное вырождение	67
11. Общие замечания. Примеры	70

Глава седьмая

Уравнения Максвелла. Вариационный принцип в электродинамике.

1. Уравнения Максвелла. Вектор-потенциал	73
2. Запаздывающие потенциалы	75
3. Вариационный принцип	77
4. Движение заряженных частиц в электромагнитном поле. Функция Лагранжа для движущегося электрона	79
5. Уравнения Лагранжа для электронов	81

Глава восьмая

Релятивистская механика.

1. Масса и количество движения	84
2. Функция Лагранжа	86
3. Функция Лагранжа для движения электрона в электромагнитном поле	88
4. Общие соотношения	89
5. Функция Гамильтона	90
6. Релятивистское движение электрона под действием притяжения к центру	92
7. Различные типы движений. Розеточная траектория Зоммерфельда	94
8. Вычисление перигодов I_1 и I_2 функции s	96

Глава девятая

Теория Лармора.

1. Движение электрона в электромагнитном поле	100
2. Движение электрона во вращающейся системе координат без магнитного поля	102
3. Вращение Лармора	103
4. Простой случай	
5. Адиабатические инварианты и квантовые числа	
6. Отношение магнитного момента к моменту количества движе-	

Глава десятая

Теория квант.

1. Общие замечания	110
2. Принцип соответствия Бора	110
3. Модель атома	112
4. Правила квантования Бора	114
5. Экспериментальные доказательства первого постулата Бора	115
6. Водородный атом; элементарная теория	116
7. Пример применения принципа соответствия	121
8. Серия Бальмера и другие примеры	123
9. Движение ядра	124
10. Водородный атом с релятивистской поправкой	125
11. Релятивистские дублеты	127
12. Адиабатические инварианты и квантовые числа	128
13. Явление Зеемана и пространственное квантование	130
14. Нормальное явление Зеемана	134

Глава одиннадцатая

Явление Штарка и принцип соответствия Бора

1. Постановка задачи; выбор координат	137
2. Составление функции Гамильтона	138
3. Классическое движение	140
4. Квантовые условия	141
5. Квантовые частоты	142
6. Элементарный вывод	143
7. Принцип соответствия Бора	144
8. Системы с несколькими степенями свободы	145
9. Правила отбора для квантового числа k	147
10. Правила отбора для квантового числа m	150

Глава двенадцатая

Оптические спектры сложных атомов. Проникающие и непроникающие орбиты.

1. Обобщение элементарной теории Бора и Зоммерфельда	154
2. Атомы с заполненными внутренними оболочками и одним наружным электроном. Общая классификация спектров	155
3. Непроникающие орбиты	156
4. Вычисление, принимающее во внимание поляризацию атомного остатка	158
5. Траектория того же вопроса Шрёдингером	161
6. Спектр иона алюминия	163
7. Резюме обсуждения вопроса о непроникающих орбитах	165
8. Проникающие орбиты. Общие замечания	166
9. Более подробный расчет проникающих орбит	169

Глава тринадцатая

Структура мультиплетов.

1. Внутреннее квантовое число j	172
2. Значения j для одиночников, триплетов, квинтетов и т. д.	173
3. Истолкование предыдущих результатов	175
4. Дублеты, квартеты и секстеты	179
5. Проверка гипотезы вращающегося электрона	180
6. Спектры ионизованных атомов	182
7. Толкование	183
8. Классификация мультиплетов	184

Глава четырнадцатая

Явление Зеемана в слабых магнитных полях.

Стр.

1. Общие замечания	186
2. Слабые поля. Дробные числа Рунге	186
3. Слабые поля. Значение квантовых чисел s, l, j, m	188
4. Уровни энергии в аномальном явлении Зеемана. Множитель Ланде	189
5. Экспериментальное значение множителя Ланде	190
6. Правила сумм множителей g при заданном m	192
7. Примеры применения множителя g	194
8. Теоретический вывод формул для g	195
9. Общие результаты для мультиплетов в слабых магнитных полях	196

Глава пятнадцатая

Явление Зеемана в сильных магнитных полях. Эффект Пашена-Бака

1. Общие замечания	198
2. Результаты. Правила Паули для сумм g	199
3. Объяснение эффекта Пашена-Бака. Правила отбора	204
4. Вычисление термов	205
5. Соответствие между случаями слабых и сильных полей	206
6. Проверка правил суммирования для g и G	206
7. Другие правила сумм	208
8. Случаи, когда могут быть установлены формулы, пригодные для любой напряженности магнитного поля. Дублеты щелочных металлов	209
9. Сверхтонкая структура	211

Глава шестнадцатая

Вращающийся электрон.

1. Основные положения	215
2. Вычисление магнито-механической аномалии и величина момента вращающейся сферы	215
3. Затруднения, возникающие при применении этого вычисления к вращающемуся электрону	217
4. Покоящийся электрон	218
5. Вращение Томаса	220
6. Вычисление энергии	222
7. Теория водородного атома с учетом спина электрона	225
8. Несколько замечаний относительно водородного атома	226
9. Новые результаты	227
10. Явление Зеемана	228
11. Спектры щелочных металлов	229

Глава семнадцатая

Рентгеновские спектры. Периодическая система элементов Менделеева. Принцип Паули.

1. Рентгеновские спектры. Дублеты экранирования и релятивистские дублеты	231
2. Принцип исключения Паули	235
3. Таблица Менделеева	236
4. Построенные и нестроенные оболочки; мультиплетность термов	241

Глава восемнадцатая

Сложные спектры. Вопросы связи.

1. Типы связей	243
2. Явление Зеемана в слабых полях	246
3. Правило Паули $\Sigma g = \text{const}$	

Стр.

4. Спектр и строение благородных газов	249
5. Одновременный переход двух электронов	252

Глава девятнадцатая

Интенсивность спектральных линий.

1. Правила Эйнштейна	255
2. Слабое магнитное поле. Интенсивность линий, расщепленных в явлении Зеемана	258
3. Обобщение с помощью принципа соответствия	260
4. Интенсивность составляющих мультиплета в отсутствии поля	263
5. Обобщение с помощью принципа соответствия; точные формулы	264
6. Сравнение с опытом	267
7. Сильные магнитные поля; эффект Пашена-Бака	269
Литература	270

4 р. 25 к.

Т 47-5-4

Сдано в набор 23 октября 1934 г.
Поступило к печати 5 июня 1935 г.
Формат бумаги 62 × 94.
Количество бум. листов 85/8.
Авторских листов 21,07.
Количество печатных знаков в 1 бум. листе 109824.
Леноблгостант № 16413.

Редактор Ельяшевич.
Техн. редактор Р. В. Эмдина.

Заказ № 1354
Тираж 5000 экз.
ОЛТИ №