Доклады Академии Наук СССР
1948. Том LIX, № 4

ФИЗИКА

В. С. МИЛИЯНЧУК

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОЛЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА СМЕЩЕНИЕ ТЕРМОВ В ГАЗОВЫХ РАЗРЯДАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 8 XII 1947)

Теория Дебая (1) и Гольстмарка (1) при вычислении межмолекулярного электрического поля ограничивается однородным средним полем, вследствие чего влияние межмолекулярных полей приводит к однородному эффекту Штарка и дает изменение интенсивности спонтанных линий и правила отбора для „вынужденных“ линий, которые получаются в однородном поле. Ограниченность теории Гольстмарка сказывается, между прочим, в неспособности объяснить результаты Бартельса (3) относительно смещения термов натрия в дуге: предположение Бартельса о том, что выводы теории эффекта Штарка вообще применимы лишь к низким состояниям, противоречит результатам Ольберса (4), который показал, что теория соответствует эксперименту и для высоких термов.

В настоящей работе изучается возможность объяснить смещение термов в дуге как результат влияния неоднородного электрического поля. Работа ограничивается только пространственной неоднородностью.

1. Рассмотрим атом во внешнем неоднородном поле $\vec{F}(x, y, z)$. Начало системы координат выберем в центре массы излучающего атома и разложим напряженность поля в ряд:

$$\vec{F}(x, y, z)=\vec{F}(0)+\left(\frac{\partial \vec{F}}{\partial x}\right)_0 x+\left(\frac{\partial \vec{F}}{\partial y}\right)_0 y+\left(\frac{\partial \vec{F}}{\partial z}\right)_0 z+\ldots \qquad (1)$$

Часть $\vec{F}(0)$ назовем для краткости „однородным“ полем, а остальную часть — „неоднородным“ полем. Если в (1) ограничиться „однородным“ полем, то, исключая водород, для смещения термов получим квадратный эффект Штарка, а для „вынужденных“ линий одноэлектронного атома правила отбора (5): $\Delta L=0, \pm 2$; $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$, тогда как „неоднородное“ поле дает правила отбора для „вынужденных“ линий: $\Delta L=\pm 1, \pm 3$; $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Таким образом, существование серий $2P=mP$ указывает на влияние „однородного“ поля $\vec{F}(0)$.

Из общего указания Бартельса об интенсивности линий серий $2P-mP$ можно сделать вывод, что напряженность „однородного“ поля порядка 10^2 V/см, тогда как из смещения линий, предположив, что имеется квадратный эффект Штарка, можно оценить напряженность в 10^3-10^4 V/см. Расхождение между оценками напряженности поля из интенсивности „вынужденных“ линий и из смещения линий встречается также у Пашена (6) в подобных условиях.

2. Если выбрать систему координат так, чтобы $(\partial F_x/\partial y)_0=(\partial F_y/\partial z)_0=(\partial F_z/\partial x)_0=0$ и учесть условие $(\operatorname{div}\vec{F})_0=0$, то энергию возмущения можно написать в виде:

$$\Phi=e\left\{\frac{1}{2}[F_x(0)-iF_y(0)](x+iy)+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}[F_x(0)+iF_y(0)](x-iy)+F_z(0)z\right\}+$$

$$+\frac{1}{8}e\left\{\left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x}\right)_0-\left(\frac{\partial F_y}{\partial y}\right)_0\right][(x+iy)^2+(x-iy)^2]+\right.$$

$$\left.+4\left(\frac{\partial F_z}{\partial z}\right)_0\left[z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2)\right]\right\}+\ldots \tag{2}$$

Предположив, в согласии с предыдущим, „однородное“ поле слабым, можно ограничиться эффектом первого порядка.

Если имеется вырожденное или квази-вырожденное состояние, то нулевое приближение возмущенной собственной функции принимает форму:

$$\psi_{k\nu}=\sum_i \alpha_{\nu i}\psi_{ki}, \tag{3}$$

где ψ_{ki} — невозмущенные собственные функции, принадлежащие собственному значению E_k либо собственным значениям $E_{k1}, E_{k2}, \ldots$, разность которых мала в сравнении с расщеплением уровня E_{ki} во внешнем поле $\vec{F}$ и между которыми, согласно (2), возможны квадрупольные переходы. Для исходных собственных функций действительны соотношения:

$$(\psi_{k\nu}, \Phi\psi_{k\mu})=0, \quad \nu\neq\mu. \tag{4}$$

Таким образом, первое приближение собственного значения можно написать в виде:

$$E_{k\nu}^{(1)}=(\psi_{k\nu}^{(0)}, \Phi\psi_{k\nu})=\sum_i\sum_l \alpha_{\nu i}\alpha_{\nu l}(\psi_{ki}, \Phi\psi_{kl}). \tag{5}$$

Из (2) следует, что $(\psi_{ki}, \Phi\psi_{kl})$ — квадрупольные моменты. Из правил отбора для квадрупольных моментов [7] следует, что $E_{k\nu}^{(1)}\neq 0$, если $J\geqslant 1$. Следовательно, в „неоднородном“ поле получается эффект первого порядка, тогда как однородное поле дает квадратный эффект Штарка. Нормально в межмолекулярном поле накладываются эффект „однородного“ и эффект „неоднородного“ поля.

Из вычислений для частных случаев следует, что, за исключением термов, для которых $J=3/2$, термы расщеплены двусторонне и асимметрично, чем отличаются как от линейного, так и от квадратного эффекта Штарка. Терм $J=3/2$ расщеплен симметрично.

Если расщепление в „неоднородном“ поле значительно больше дублетного расщепления (в „сильном“ поле), уровень ^2P расщеплен асимметрично.

Квадрупольные моменты в случае нормальных мультиплетов принимают вид:

$$(Q)_{n', L', J', M'}^{n, L, J, M}=A_{n', L'}^{n, L}\cdot\beta_{L', J'}^{L, J}\cdot\alpha_{J', M'}^{J, M}; \quad Q=(x\pm iy)^2,\ z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2). \tag{6}$$

Если E_{k1}, $E_{k2}, \ldots$ принадлежат одному и тому же мультиплету, то (5) можно выписать в виде:

$$E_{k\gamma}^{(1)} = A(n, L) \sum_{i} \sum_{l} \alpha_{\gamma i} \alpha_{\gamma l} \overline{\Phi}_{L, J', M'}^{L, J, M}; \quad \overline{\Phi}_{L, J', M'}^{L, J, M} = \frac{1}{A(n, L)} (\psi_{ki} \Phi \psi_{kl}), \tag{7}$$

где $A(n, L)$ зависит только от главного и азимутального квантовых чисел. Таким образом, величина расщепления возрастает с главным квантовым числом пропорционально $A(n, L)$. Если E_{k1} и E_{k2} принадлежат одному и тому же дублету, то для одноэлектронного атома получается простым вычислением:

$$A(n, L) = (\overline{r^2})_{n, L}. \tag{8}$$

Следовательно, смещение в „неоднородном" поле возрастает в приближении пропорционально n^4.

Теория квадратного эффекта Штарка, подтвержденная экспериментальными результатами Ольберса для спектра натрия, дает рост смещения, пропорциональный n^7. Бартельс нашел в дуге натрия рост смещения термов P, пропорциональный n^3. Если учесть возможные усложнения при экспериментальном определении смещения термов и неопределенность межмолекулярного „неоднородного" поля, то придем к выводу, что согласие между теорией эффекта „неоднородного" поля и результатами Бартельса очень хорошее.

3. Наконец, покажем, что предположение о влиянии „неоднородного" поля на атомные спектры в газовых разрядах не приводит к какому-либо противоречию. Ограничимся при этом элементарным рассмотрением, которое все-таки дает возможность сделать некоторые общие выводы и оценить порядок величины эффекта.

а) Предположим, что электрическое поле создается одной частицей с зарядом $e_1 = \pm e$. Пусть положение этой частицы определяется радиусом-вектором $\vec{d}(\xi, \eta, \zeta)$, направление которого примем за положительное направление оси z. Тогда получим:

$$\Phi = \mp \frac{e^2}{d^2} z \mp \frac{e^2}{d^3} \left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right] \mp \ldots \tag{9}$$

Смещение для квадратного эффекта Штарка $\Delta E^{(2)}$ получается из формулы Унзельда ([8]). Для смещении в осесимметричном „неоднородном" поле ([9]) получим:

$$\Delta E^{(1)} = \mp h \, \mathrm{Ry} \left(\frac{a_0}{d} \right)^3 \frac{n^2}{4z^2 (2L-1)(2L+3)} [5n^2 + 1 - 3L(L+1)] \times \\ \times [L(L+1) - 3M_L^2], \tag{10}$$

где Ry — постоянная Ридберга, a_0 — радиус первой орбиты Бора.

Таким образом, порядок отношения величин смещения в „однородном" и „неоднородном" поле одной частицы есть:

$$\frac{\Delta E^{(2)}}{\Delta E^{(1)}} \sim \frac{a_0}{d} \frac{h \, \mathrm{Ry}}{E(n, L) - E(n, L+1)}$$

или

$$\frac{\Delta E^{(2)}}{\Delta E^{(1)}} \sim \frac{a_0}{d} \frac{h \, \mathrm{Ry}}{E(n, L) - E(n, L-1)}. \tag{11}$$

Следовательно, для случая поля, созданного одной частицей, для низких термов, если принять $a_0/d \sim 10^{-3}$, эффект „неоднородного" поля может быть сильнее. Для высших термов основное смещение в этом случае даст квадратный „однородный“ эффект Штарка.

б) Так как напряженность поля и ее производные очень быстро уменьшаются с расстоянием, заметное поле дают те заряженные частицы, расстояние которых от излучающего атома мало. Предположим, что в соседстве с излучающим атомов находится $2n$ заряженных частиц, положение которых определяется радиусами-векторами $\vec{d}_i(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$. Тогда энергия возмущения будет:

$$\Phi = -\sum_{i=1}^{2n} \frac{ee_i}{d_i^3}(\vec{r}, \vec{d}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2n} \frac{ee_i}{d_i^5}\left[r^2 d_i^2 - 3(\vec{r}, \vec{d}_i)^2\right] + \ldots \tag{12}$$

Предположим далее, что заряженные частицы расположены приблизительно симметрично так, что $\vec{d}_k \sim -\vec{d}_i$. Тогда для одинаково заряженных частиц ($e_k = e_i$) в нуль обращается „однородное“ поле, а для разноименных ($e_k = -e_i$) — „неоднородное“.

Обобщая этот вывод, можно утверждать, что одинаково заряженные частицы усиливают „неоднородное“ поле и ослабляют „однородное“ поле. Наоборот, частицы с зарядами разных знаков усиливают „однородное“ и ослабляют „неоднородное“ поле. Таким образом можно обосновать то, что в работах Бартельса и Пашена „однородное“ поле—слабое, а „неоднородное“ — сильное.

в) Для проверки проведены приближенные вычисления расстояний заряженных частиц от возбужденных атомов, необходимых для того, чтобы получить смещения термов, найденные Бартельсом. Если допустить, что „неоднородное“ поле создается одной заряженной частицей и принять в (10) $M_L = \pm 1$, то d/a_0 изменяется от 1140 для $n=9$ до 1460 для $n=19$. Для $M_L = 0$ d/a_0 возрастает от 900 при $n=9$ до 1160 при $n=19$. Если „неоднородное“ поле создается большим числом заряженных частиц, то d/a_0 будет большое. Средний радиус атома a_n возрастает от $a_9 = 120\,a_0$ до $a_{19} = 540\,a_0$. Следовательно, необходимые расстояния заряженных частиц в несколько раз больше радиуса атома. Найденный этим способом порядок величин расстояний заряженных частиц от возбужденного атома совпадает с тем, что дает кинетическая теория.

Таким образом, смещение термов, пропорциональное n^4, доказывает существование эффекта неоднородного поля в газовых разрядах.

Львовский государственный университет

Поступило
8 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Debay, Phys. Z., **20**, 160 (1919). [2] J. Holstmark, Ann. d. Phys., **53**, 577 (1919); Phys. Z., **25**, 73 (1923); Z. f. Phys., **32**, 803 (1925). [3] H. Bartels, Z. f. Phys., **79**, 345 (1932). [4] W. Olbers, Ann. d. Phys., **33**, 708 (1938). [5] B. Milianczuk, Acta Phys. Polon., **3**, 124 (1934). [6] F. Paschen, Berl. Ber., 135 (1926). [7] A. Rubinowicz, Z. f. Phys., **61**, 338 (1930). [8] A. Unsöld, Ann. d. Phys., **82**, 355 (1927).