Доклады Академии Наук СССР
1949. Том LXIX, № 3

ФИЗИКА

О. Б. ФИРСОВ

ШИРИНА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ АТОМА С БОЛЬШИМ ГЛАВНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛОМ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 10 VIII 1949)

Расширение уровней энергии атома с большим главным квантовым числом трактуется как результат флуктуаций плотности газа, заключенного внутри электронной орбиты.

Если главное квантовое число n электрона в сильно возбужденном атоме очень велико и велика также плотность газа, окружающего атом, волновая функция электрона будет велика в области, где находится большое количество молекул газа, возмущающего его движение. Это возмущение нельзя описывать как столкновение атома с молекулами, подобно тому как это приближенно делается в теории ширины уровней с малым главным квантовым числом (по Лоренцу), так как длина волны Де Бройля возбужденного электрона в этом случае значительно больше эффективного размера области возмущающего поля молекул газа, а может быть даже больше среднего расстояния между ними.

Ферми [1] дал статистическую теорию смещения уровней энергии с большим n. Согласно этой теории смещение уровня обусловлено возмущением движения электрона молекулами инородного газа. Величина смещения уровней выражается через эффективное поперечное сечение упругого рассеяния медленных электронов в этом газе и через поляризуемость молекул возмущающего газа.

Формулу Ферми для смещения уровня энергии можно написать в виде:

$$\Delta E_n = \left(\pm \frac{h^2}{m}\sqrt{\pi\sigma} - 10e^2\alpha N^{1/3}\right)N, \qquad (1)$$

где ΔE_n — смещение уровня энергии с главным квантовым числом n, e — заряд и m — масса электрона, σ — эффективное поперечное сечение упругого рассеяния электронов с нулевой скоростью на молекулах возмущающего газа, α — поляризуемость молекул, N — число молекул газа в 1 см^3.

Это смещение энергии уровня, естественно, не зависит от сорта возмущаемого атома, так как для больших n все атомы можно считать водородоподобными. Оно не зависит также от n, которое должно быть только достаточно велико.

Однако измерения, выполненные различными авторами [2], производились при недостаточно больших значениях n и N. В этом случае следует учесть, что флуктуация плотности возмущающего газа происходит в области, где волновая функция электрона велика.

В качестве меры флуктуации плотности возмущающего газа можно принять относительное изменение числа его молекул в сфере радиуса r_n, за пределами которой волновая функция электрона начинает экспоненциально убывать. Если азимутальное квантовое число $l \ll n$, то

$$r_n \approx 2a_0 n^2, \tag{2}$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2$.

Среднее время, в течение которого число молекул в сфере радиуса r_n меняется на величину порядка средней квадратичной флуктуации, есть величина порядка $r_n/v = 2a_0n^2/v$, где v — средняя тепловая скорость молекул газа.

Это время значительно больше величины $\hbar/(E_n - E_{n+1}) \approx \hbar a_0 n^3/e^2$, так как

$$\frac{2a_0n^2}{v} \gg \frac{\hbar a_0 n^3}{e^2}, \quad \text{или } v \ll \frac{4{,}4\cdot 10^8}{n}\ \frac{\text{см}}{\text{сек.}}. \tag{3}$$

При обычных температурах $v \sim 10^5$ см/сек. и (3) выполняется до $n \approx 1000$. В этом случае изменения в смещении уровня энергии можно считать адиабатическими.

Величина смещения ΔE_n в (1) определяется плотностью газа N, которую следует считать величиной, приблизительно равной числу молекул, заключенных в сфере радиуса r_n, деленному на объем этой сферы.

Вероятность того, что число молекул в сфере радиуса r_n будет q, равна *:

$$\underset{\bar{q} >>> 1}{W(q)} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{q}}}\, e^{-(q-\bar{q})^2/2\bar{q}}, \tag{4}$$

где $\bar{q}$ — среднее число молекул в этой сфере — в силу (2) равно

$$\bar{q} = \frac{4}{3}\pi r_n^3 \bar{N} = \frac{32\pi}{3} a_0^3 n^6 \bar{N} \tag{5}$$

$\bar{N}$ — среднее число молекул в 1 см^3.

Так как второй член в (1) обычно на порядок меньше первого члена, для простоты $N^{1/3}$ можно считать постоянным, равным среднему значению.

Тогда, в силу (1), $\Delta E_n \approx \overline{\Delta E_n}\,\dfrac{q}{\bar{q}}$ и плотность вероятности в распределении ΔE_n будет

$$W(\Delta E_n) = \frac{\sqrt{\bar{q}}}{\overline{\Delta E_n}\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\bar{q}\,(\Delta E_n - \overline{\Delta E_n})^2}{2\,(\overline{\Delta E_n})^2}\right], \tag{6}$$

где $\overline{\Delta E_n}$ получается из (1), если считать $N = \bar{N}$.

В силу (6), полуширина уровня равна:

$$(\Delta E_n)_{1/2} = \overline{\Delta E_n}\,\frac{2{,}35}{\sqrt{\bar{q}}}. \tag{7}$$

---

* Точная формула, справедливая и для $\bar{q} \approx 1$, имеет вид:

$$W(q) = e^{-\bar{q}}\,\frac{(\bar{q})^q}{q!}. \tag{4a}$$

Подставляя значение $\bar{q}$ из (5), а $\overline{\Delta E_n}$ из (1), заменив в (1) N на $\bar{N}$, получим

$$(\Delta E_n)_{1/2} \approx \left(\frac{\hbar^2}{m}\sqrt{\pi\sigma} \pm 10\, e^2\alpha\, \bar{N}^{1/3}\right)\frac{0{,}4}{n^3}\sqrt{\frac{\bar{N}}{a_0^3}}\,. \tag{8}$$

Таким образом, полуширина уровней энергии с большим n при большой плотности возмущающего газа пропорциональна корню из плотности этого газа и обратно пропорциональна третьей степени главного квантового числа n. Если вместо (4) воспользоваться точной формулой (4а), то легко видеть, что при малых $\bar{q}$ имеет место асимметрия формы линии ($W(\Delta E_n)$) того же направления, как и смещение уровня. Наблюдаемая ширина спектральной линии складывается из ширин уровней, между которыми совершается оптический переход, плюс допплеровское уширение.

Это, в силу (8), должно привести к постоянной (т. е. не зависящей от n) ширине спектральной линии при очень больших n. Все это качественно подтверждается различными авторами ([2]) (определение зависимости ширины уровня $(\Delta E_n)_{1/2}$ от плотности газа не указывается).

Измерение ширины спектральных линий Na как функции n выполнено Фюхтбауэром ([3]), при возмущающем газе He Фюхтбауэр дает экспериментальную кривую этой зависимости, приведенную к температуре 0° и давлению 1 атм.

Для этого случая* $\pi\sigma = 1{,}3\cdot10^{-5}$ см^2 ([2]), и при $n = 10$ по формуле (8) получаем $(\Delta E_n)_{1/2} = 2{,}5\cdot10^{-16}$ эрг $= 1{,}6\cdot10^{-4}$ эв, что соответствует примерно 1,2 см$^{-1}$. Это значение в 1,5—2 раза меньше, чем на соответствующей кривой Фюхтбауэра (при сравнении мы вычитаем из кривой Фюхтбауэра постоянную составляющую ширины, обусловленную нижним уровнем, на который совершается переход).

К сожалению, Фюхтбауэр не указывает, при каких температуре и давлении производились измерения (ясно только, что температура была много выше, а давление, повидимому, меньше нормальных), и не указывает способа приведения к нормальным температуре и давлению.

Можно предполагать, что Фюхтбауэр считал ширину пропорциональной плотности газа, а не корню из плотности газа согласно (8), как это имеет место для смещения уровня (1) и, приближенно, для уширения линии вследствие столкновений. Тогда расхождение с экспериментом может быть обусловлено неправильным приведением к температуре 0° и давлению 1 атм. Хотя, например, выбор нами величины r_n также нельзя считать достаточно обоснованным.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
4 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Fermi, Nuovo cim., 11, 157 (1934). [2] H. Margenau and Watson, Rev. of Mod. Phys., 8, 22 (1936). [3] C. Füchtbauer, Phys. Zs., 35, 975 (1934)

* Вторым членом в формуле (1) пренебрегаем.