

Об уширении спектральных линий.

(1) Holtsmark. Über die Verbreitung von Spektallinien, Ann. d. Phys. 58, p. 577, 1919).

Причины уширения спектральных линий могут быть весьма разнообразными, частью кинематического происхождения (поступательное и вращательное движение молекул), частью физического (затухание колебаний вследствие излучения или вследствие соударения молекул). Открытие явления расщепления спектральных линий в электрическом поле позволило Stark'у указать на этот эффект, как на один из факторов, существенно влияющих как на уширение линии, так и на распределение энергии внутри уширенной полосы. Stark не дал математической формулировки своей гипотезы, указав только на ряд фактов, качественно подтверждающих ее: линии, дающие сильное расщепление в электрическом поле, обладают и значительной шириной; если компоненты расщепленной линии располагаются ассиметрично по отношению к первоначальной, то и распределение энергии внутри уширенной линии обычно ассиметрично. Holtsmark облекает воззрения Stark'a в математическую форму. Ход рассуждений автора таков. Пусть имеется излучающий атом, окруженный N однотипными атомами. Электрические поля этих атомов вызывают расщепление линии, посылаемой излучающим атомом. Вследствие движения атомов результирующееся электрическое поле переменнo по величине и направлению, расщепленная линия практически сливается в полосу. Holtsmark ищет прежде всего вероятность того, что электрическое поле F^0 , действующее на излучающий атом, лежит в пределах между F_0 и $F_0 + dF_0$. Пользуясь частью приемом Маркова ¹⁾ Holtsmark решает задачу для некоторых частных случаев, практически наиболее существенных. В ходе решения задачи приходится вычислять потенциал в некоторой точке x, y, z , вызываемый s зарядами данного атома. Обозначая величину зарядов e_s , R_s —расстояние данного заряда до точки x, y, z имеем для потенциала

$$\Phi = \sum \frac{e_s}{R_s} \dots \dots \dots (1).$$

Пусть r — расстояние точки x, y, z от геометрического центра атома (начало координат), x_s, y_s, z_s координаты точечных зарядов e_s . Обозначая $xx_s + yy_s + zz_s = (W W_s)$

скалярн. произведением двух векторов и разлагая в ряд $\left\{ \frac{1}{R_s^2} \right\}^{-1}$ найдем из (1)

$$\Phi = \frac{\sum e_s}{r} - \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r}, \sum e_s \vartheta_s \right) - \frac{1}{2r^3} \left\{ \sum e_s r_s^2 \left(1 - \frac{\delta x^2}{r^2} \right) + \sum e_s y_s^2 \left(1 - \frac{\delta y^2}{r^2} \right) + \sum e_s z_s^2 \left(1 - \frac{\delta z^2}{r^2} \right) - \frac{6 \sum e_s x_s y_s x y}{r^2} - \frac{6 \sum e_s y_s z_s y z}{r^2} - \frac{6 \sum e_s z_s x_s z x}{r^2} \right\} \dots \dots (2).$$

Если $\sum e_s \neq 0$, то мы имеем дело со свободными зарядами, т.-е. ионами, если $\sum e_s = 0$, но $\sum e_s \vartheta_s \neq 0$ налицо случай диполя с определенным электрическим моментом, случай $\sum e_s = 0$, $\sum e_s \vartheta_s = 0$, $\sum e_s^2 \neq 0$ и т. д. соответствует нейтральному атому, *квадруполю*, как его называет Holtsmark. Для трех

¹⁾ А. А. Марков. Исчисление вероятностей. С.-Пб. 1908, с. 48.

указанных случаев и вычисляется вероятность поля F_0 . $W(F_0)$. Результат вычисления следующий

Ион

$$W(F_0)dF_0 = \frac{4}{3\pi} \beta^2 d\beta \left[1 - 0,4628\beta^2 + 0,1227\beta^4 - 0,02325\beta^6 - \dots \right] \quad (3)$$

где $\beta = \frac{F_0}{4,21 \pi e^3 n} \frac{1}{2}$, причем n — число молекул в 1 ест. е — заряд иона

$$\text{Диполь } W(F_0)dF_0 = \frac{4}{\pi} \frac{\beta^2 d\beta}{(1 + \beta^2)^2} \quad (4)$$

где $\beta = \frac{F_0}{4,54 m n}$, причем m — момент диполя

$$\text{Квадруполь } W(F_0)dF_0 = \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{\pi} \beta^2 d\beta \left[1 - 2,44\beta^2 + 11,25\beta^4 - 72\beta^6 - \dots \right] \quad (5)$$

где $\beta = \frac{F_0}{(11,49 n A^2)^{1/2}}$, причем $A = \sum e_s z_s^2 - \sum e_s y_s^2$ (атом представляется симметричным относительно одной оси). В присутствии поля F_0 линия с частотой ν_0 расщепляется таким образом, что интенсивность распределяется по некоторому закону

$$J(F, \nu) \cdot d\nu \quad (6).$$

Отсюда для распределения интенсивности в уширенной линии, вообще говоря, имеем

$$J d\nu = d\nu \int_0^\infty J(F, \nu) \cdot W(F) \cdot dF \quad (7)$$

Заменяя приближение закона (6) средней величиной, т.е. предполагая, что под влиянием электрического поля происходит только равномерное расширение спектральной линии, причем суммарная излучаемая энергия остается неизменной, Holtsmark пишет

$$\left. \begin{aligned} J(F, \nu) &= \frac{f}{2\nu m} \text{ внутри } 2 \nu m \\ J(F, \nu) &= 0 \text{ вне } 2 \nu m \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где $2\nu m$ — „ширина“ расщепленной линии, f — суммарная энергия. На основании (3), (4), (5), (7), (8) можно найти для всех трех рассматриваемых случаев распределение интенсивности внутри уширенной линии, а также половину ширины полосы, т.е. разницу между двумя частотами, соответствующими половине максимальной интенсивности линии. Holtsmark получает следующие значения для этой величины:

$$\left. \begin{aligned} \text{Ион} & \dots 3,25 c. n^2_{\beta} \epsilon \\ \text{Диполь} & \dots 4,54 c. n m \\ \text{Квадруполь} & \dots 17,2 c. n^4_{\beta} A \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где c — константа эффекта Stark'a. Таким образом только в случае диполей половина ширины линии прямо пропорциональна концентрации, в двух других случаях зависимость более сложная. Теория Holtsmark'a связывает уширение спектральных линий с весьма интересными физическими постоянными, в частном случае квадруполь, характеризующими строение атома или молекулы (константа A). Автор применяет свою теорию к существующим опыт-

ным данным, пользуясь моделями строения молекул Bohra, Debye'я и Sommerfelda. К сожалению опытные данные относительно эффекта Stark'a и уширения спектральных линий до сих пор крайне скудны и в большинстве случаев неточны. В тех случаях, где условия опыта таковы, что кинематические причины уширения линий не имеют преобладающего значения, автору удастся доказать удовлетворительное совпадение теории с опытом, по крайней мере в отношении порядка соответствующих величин.

С. Вавилов.