

ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ГАЗАХ

*В. Вейскопф, Берлин **

I. Общая часть

В предлагаемой статье сопоставлены важнейшие факторы, ведущие к уширению спектральных линий в газах. Основное внимание сосредоточено на теоретической стороне; экспериментальный материал, вообще говоря, рассматривается только в связи с теорией и не претендует на полноту.

С точки зрения современных теоретических представлений можно без труда понять почти все случаи уширения линий в газах и притом вполне однозначным образом. В качестве причин уширения спектральных линий, которые согласно условию частот Бора должны были бы быть бесконечно узкими, назовем:

1. Затухание виртуального осциллятора из-за его собственного излучения; оно является причиной естественной ширины линий.

2. Смещение частот при движении излучающего атома согласно принципу Допплера.

3. Взаимное влияние атомов; здесь различают: а) лорентцово затухание вследствие соударений, которое мы в дальнейшем для краткости будем называть ударным затуханием; б) уширение и смещение линий в силовых полях соседних атомов. При этом нужно различать, являются ли взаимодействующие атомы идентичными или принадлежат различным элементам. В первом случае говорят об в) уширении из-за связи между атомами.

Приведенные причины уширения большей частью действуют одновременно. Можно, однако, почти во всех случаях создать условия, при которых существенна одна из причин уширения, или, по меньшей мере, указать область частот, в пределах которых действует только одна из причин.

Большей частью бывает необходимо рассматривать отдельно линии поглощения и линии испускания. В обоих случаях толщина слоя газа оказывает решающее влияние на форму линии. Величина абсорбции определяется коэффициентом поглощения k , функ-

* Статья написана во время пребывания автора в Украинском физико-техническом институте в Харькове.

ной частоты ω (мы пользуемся циклической частотой, равной числу колебаний в 2π сек.). При пробегании пути в одну длину волны λ амплитуда волны с частотой ω уменьшается в $e^{-2\lambda(\omega)}$ раз (следует принять во внимание, что величина $\lambda = \frac{c}{\omega n}$ зависит еще и от коэффициента преломления n , т. е. мерой поглощения является произведение nk). Поглощение $A(\omega)d\omega$ слоем толщины l в интервале частот между ω и $\omega + d\omega$ будет:

$$A(\omega)d\omega = \left(1 - e^{-\frac{4\pi n k(\omega)l}{\lambda_0}}\right) d\omega; \quad \lambda_0 = \frac{c}{\omega} \quad (1)$$

для небольших l и, следовательно, для бесконечно тонкого слоя интенсивность поглощающего света пропорциональна nk .

Целесообразно и форму линии испускания приводить к бесконечно тонкому слою, так как слои конечной толщины меняют форму линии вторичным поглощением. Зависимость интенсивности от частоты есть некоторая функция $I_E d\omega = I_E(\omega) d\omega$ для интервала между ω и $\omega + d\omega$.

В дальнейшем под формой линии поглощения или испускания (если нет специальных оговорок) будет всегда пониматься форма, соответствующая бесконечно тонкому слою.

Для теории ширины спектральных линий абсолютная величина интенсивности часто бывает не так важна, как отношение интенсивностей различных частот. Мы понимаем под относительным распределением интенсивностей поглощения или испускания функцию частоты ω , которая с точностью до постоянной имеет вид nk или I_E . Постоянную выбирают обычно так, чтобы полная интенсивность, т. е. интеграл по всей линии, была равна единице. В большинстве случаев уширения не оказывают влияния на полную интенсивность линий, которая определяется коэффициентами Эйнштейна.

Форма линии испускания I_E зависит от условий возбуждения. Если, например, возбуждение вызывается освещением, то при отсутствии всяких возмущающих действий (эффект Доплера, столкновения) линия испускания существенно зависит от формы освещающей линии. Интерес представляет только такая форма I_E , которая обусловлена тепловым возбуждением или эквивалентным ему, например равномерным возбуждением во всем интервале частот линии непрерывным спектром или электрическим столкновением и т. д.

В очень многих случаях зависимость nk и I_E от частоты одинакова; обе функции тогда пропорциональны одна другой. Это можно обосновать, исходя из закона Кирхгоффа, если можно показать что установление теплового равновесия ничего не меняет в ходе этих функций. Для обычных опытов с поглощением тепловое равновесие не имеет места, так что закон Кирхгоффа непосредственно неприменим.

Мы предполагаем, что в непосредственной близости от рассматриваемой линии нет других линий, так что вопросы, свя-

занные с близко друг от друга лежащими линиями, нами исключаются из рассмотрения.

Функции I_E и nk или, короче, $I(\omega)$ имеют в точке ω_0 резко выраженный максимум и быстро спадают по обе стороны от ω_0 . Ширину δ -линии определяют уравнением:

$$I(\omega_0 \pm \delta) = \frac{1}{2} I(\omega_0). \quad (2)$$

У асимметричной линии получаются две ширины — фиолетовая и красная, соответствующие знаку $+$ или $-$ в (2). Если выражать ширину линии в длинах волн, получим:

$$\delta\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0^2} \delta. \quad (3)$$

Наблюдаемая в действительности ширина линии может быть значительно больше, чем δ , которая определена нами только для

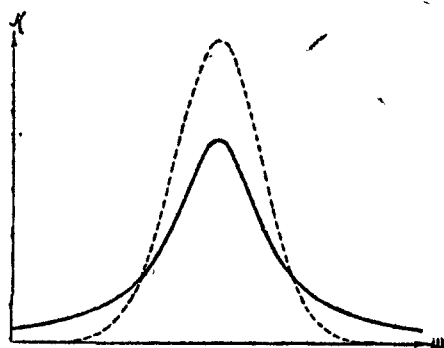


Рис 1. Распределение дисперсии (—) и Доплера (---) с равными ширинами и равными полными интенсивностями.

формы линии, приведенной к бесконечно тонкому слою. Многие авторы понимают под шириной линии расстояние δ' двух частот, интенсивность которых $I(\omega)$ вдвое меньше интенсивности в максимуме. Для симметричной линии тогда имеет место $\delta' = 2\delta$.

Наиболее часто встречающиеся формы линий суть так называемая дисперсионная форма:

$$I(\omega) = \frac{C\delta}{(\omega_0 - \omega)^2 + \delta^2} \quad (4)$$

и доплеровская (рис. 1):

$$I(\omega) = \frac{C'}{\delta} e^{-\frac{\ln 2}{\delta^2} (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (5)$$

Постоянные C и C' выбраны таким образом, что полная интенсивность не зависит явно от ширины δ .

Экспериментальное изменение формы линии может быть произведено двумя способами. Первый метод — непосредственное фотометрирование линии, полученной при помощи спектрографа большой разрешающей способности. Назовем его прямым методом. Второй — косвенный метод можно применять, когда ход формы линии в общем известен теоретически и нужно только найти константы. В этом случае достаточно измерить полное положение света от какого-нибудь источника с известным распределением интенсивности слоем исследуемого газа. Пусть $I_E(\omega)$ — распределение интенсивности по частоте в источнике света, $k(\omega)$ — коэффициент поглощения абсорбируемого газа и l — тол-

щина слоя рис. 1. Тогда полное поглощение — отношение поглощенной интенсивности к падающей — равно

$$A = \frac{\int I_E(\omega) \left(1 - e^{-\frac{4\pi k(\omega)}{\lambda_0} l}\right) d\omega}{\int I_E(\omega) d\omega} \quad (6)$$

Величина A есть функция l и констант, определяющих ход I_E и nk . Если часть констант известна, можно другие определить измерением A при различных толщинах слоя газа 36, 50, 77, 59.

Когда источник света имеет непрерывный спектр, так что на протяжении частот поглощающей линии $I_E = \text{const}$, A называют общим поглощением спектральной линии (Ладенбург и Райхе ³⁷). С другой стороны, можно взять в качестве источника света светящийся слой точно такой же среды, как и поглощающая; тогда имеет место так называемое линейное поглощение, при котором линия абсорбции имеет форму абсорбируемой линии.

Зависимость общего и линейного поглощения от постоянных доплеровского и дисперсионного распределения можно найти у Ладенбурга и Леви ³⁸.

Другие также косвенные методы определения ширины линии основаны на магнитооптических эффектах вблизи спектральной линии (Шютц ³⁹). Вращение плоскости поляризации в магнитном поле зависит при заданной форме линии от ее ширины. Так как допущения о форме линий испускания и поглощения обычно не вполне отвечают действительности, эти косвенные методы заведомо содержат источники ошибок, способные сильно исказить результат.

Различают две группы уширений линий. В главе II рассматриваются уширения, присущие изучению изолированного атома; они не зависят от плотности газа. Глава III содержит описание уширений, зависящих от плотности и обусловленных взаимным влиянием атомов.

II. Естественная ширина линий и уширение Доплера

1. Естественная ширина линий

Электрический диполь, совершая гармонические колебания, на основании классической теории, испытывает затухание вследствие излучения энергии. Энергия осциллятора убывает экспоненциально:

$$E = E_0 e^{-\gamma t}, \quad (1)$$

где

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{mc^3} \cdot \omega_0^2, \quad (2)$$

ω_0 — собственная частота осциллятора.

Это затухание ведет к тому, что излучение оказывается не строго монохроматическим. Разложение амплитуды

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

дает для коэффициентов интеграла Фурье:

$$A(t) = A_0 \int_{-\infty}^{+\infty} a(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

$$a(\omega) = \frac{A_0}{4\pi} \left[\frac{e^{i\varphi}}{i(\omega - \omega_0) - \frac{\gamma}{2}} - \frac{e^{-i\varphi}}{i(\omega + \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} \right].$$

Вблизи середины линии можно пренебречь вторым членом. Тогда для распределения интенсивности излучения по разным длинам волн получается:

$$I_E(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (3)$$

Чтобы вычислить естественную форму линии поглощения, рассмотрим множество одинаковых осцилляторов с плотностью N в 1 см^3 . Разумеется, эта плотность должна быть достаточно малой, чтобы можно было пренебречь взаимодействием осцилляторов. В этих осцилляторах возбуждаются падающим светом частоты ω вынужденные колебания с амплитудой

$$A_x(t) = \frac{e \frac{F}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \cdot \sin(\omega t + \varphi_x) \approx \frac{\frac{eF}{2m\omega_0}}{\omega_0 - \omega + \left(\frac{i\gamma}{2}\right)} \sin(\omega t + \varphi_x),$$

где $F \sin(\omega t + \varphi_x)$ — напряженность поля в том месте, где находится x -й осциллятор. Здесь, как и в дальнейшем, мы пользуемся приближениями, которые допустимы лишь вблизи ω_0 . Для работы W действующей силы в одну секунду имеем:

$$W = \frac{\frac{e^2 F^2}{2\omega_0 m} \cdot \omega \cdot \frac{\gamma}{2}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}.$$

$WNdx$ дает энергию, поглощенную единицей поверхности плоского слоя толщиной dx . Следовательно, для уменьшения потока энергии S через этот элемент поверхности получим:

$$-\frac{dS}{dx} = NW,$$

но

$$S = \frac{F^2 c}{8\pi}.$$

где

$$F = F_0 \cdot e^{-\frac{2\pi}{\lambda_0} nk\tau}$$

для волны, распространяющейся в направлении x ; отсюда:

$$nk(\omega) = \frac{\frac{2\pi e^2}{\omega_0 m} \cdot N \cdot \frac{\gamma}{2}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}. \quad (4)$$

$nk(\omega)$ пропорционально $I_F(\omega)$.

Естественная ширина δ_n линии, таким образом, по классической теории равна $\frac{\gamma}{2}$. Согласно (1), γ определяет интенсивность отдачи энергии излучением, так что классическая ширина линии пропорциональна интенсивности линии. Если выразить ширину в Å:

$$\delta_n = \frac{2\pi c}{\omega^2} \cdot \frac{\gamma}{2} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ Å}, \quad (5)$$

то она оказывается независимой от λ и одинаковой для всех спектральных линий.

Чтобы ввести естественную ширину линии в квантовую теорию, были испробованы два разных пути. Старая квантовая теория пыталась связать затухание осциллятора при помощи принципа соответствия с вероятностью перехода. Классическое время затухания по (1) равно $\tau = \frac{1}{\gamma}$. Оно приравнялось средней продолжительности жизни τ атома на верхнем уровне спектральной линии. Таким образом при сохранении формы линии (3) и (4) вместо классической величины γ брали обратную величину средней продолжительности жизни.

Однако этот результат, на основании теории света Дирака, находится в противоречии с выводами квантовой механики. Из этой теории следует ширина линии на основании следующих представлений (Слэтер⁶⁰, Вейскопф и Вигнер⁷¹): уровни атома принимаются не бесконечно резкими (см. II). Поэтому вследствие „размазывания“ термов переходу с одного терма на другой будет соответствовать нерезкая спектральная линия, и мы получим конечную ширину линии.

„Размазанность“ термов находит себе объяснение в соотношении неопределенности Гейзенберга между энергией и временем. Конечная продолжительность жизни τ терма вызывает неопределенность его энергии порядка $\Delta T \sim \frac{1}{\tau}$. Поэтому естественно принять, что распределение весов термов T (выраженных в частотах) вокруг центра тяжести T_n всех термов определяется аналогично (3) и (4):

$$G_n(T) = \frac{\gamma_n}{2\pi} \frac{1}{(T_n - T)^2 + \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2}.$$

Множитель $\frac{\gamma_n}{2\pi}$ выбран таким образом, что сумма весов одного уровня равна 1. γ_n должно равняться обратному значению $\frac{1}{\tau_n}$ средней продолжительности жизни n -го терма. Поэтому

$$\gamma_n = 3 \sum_m f_{nm} \frac{g_m}{g_n} \cdot \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{nm}^2}{mc^2}, \quad \omega_{nm} = T_n - T_m, \quad (6)$$

где f_{nm} равно числу дисперсионных электронов при переходе $n \rightarrow m$ и g_n, g_m определяют статистический вес уровней n и m , ω_{nm} — боровская частота перехода $n \rightarrow m$. Суммировать нужно по всем уровням m , лежащим ниже n . Таким образом указание уровня определяет энергию атома не вполне, $g_n(T) dT$ указывает вероятность того, что энергия находится между T и $T + dT$.

Если при перескоке с уровня n на уровень m' испускается разность энергий до и после перескока, то ширина спектральной линии $n \rightarrow n'$ определится шириной обоих уровней. Простое рассуждение показывает, что вероятность испускания частоты ω при перескоке $n \rightarrow n'$ равна

$$I(\omega) = \int_0^\infty G_n(T) G_{n'}(T - \omega) dT,$$

$$I(\omega) = \frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega_{nn'} - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2}\right)^2},$$

где $\omega_{nn'}$ — частота для Бора перехода $n \rightarrow n'$. Таким образом мы опять получаем дисперсионное распределение ширины

$$\delta_n = \frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2}. \quad (7)$$

Она равна полусумме ширины начального и конечного уровней и может быть вычислена из атомных данных на основании (6). Линия с небольшой вероятностью перехода может (в отличие от классической теории) быть сравнительно широкой, если только с одного из ее уровней возможны интенсивные переходы.

Если мы имеем дело с резонансной линией, нижний уровень которой (нормальный) n' не имеет ширины благодаря бесконечной продолжительности жизни, тогда как с ее верхнего уровня n возможен лишь один перескок, то на основании (6) получаем:

$$\delta_n = C \cdot \frac{\gamma}{2}, \quad C = 3 f_{nn'} \frac{g_{n'}}{g_n}, \quad (8)$$

где C — множитель, на который нужно помножить классическую ширину, чтобы получить квантово-теоретическую. Для обеих D -линий натрия он почти равен 1.

Предыдущие рассуждения верны лишь тогда, когда плотность светового потока в том месте, где находится атом, невелика. Ввиду того что свет вызывает поглощение и вынужденное испускание, средняя продолжительность жизни уровня

уменьшается, что ведет к его уширению. Это относится также и к нормальному уровню. Однако уширение нормального уровня при нормальных плотностях светового потока в видимой части спектра очень мало. Оно относится к естественному уширению линии (при отсутствии освещения), как вероятность вынужденного световой волной перехода к вероятности самопроизвольного перехода. Ею можно поэтому пренебрегать до тех пор, пока число возбужденных атомов мало по сравнению с числом невозбужденных или пока между плотностью светового потока и поглощенной энергией существует пропорциональность. Плотность излучения должна достигнуть величины

$$\sigma(\omega) = \frac{2h\omega^3}{\pi c^3},$$

чтобы вызвать уширение такого же порядка, какое влечет за собою естественное затухание. Это соответствует для видимой части черного излучения температуре около 30 тыс. градусов.

Развитые здесь представления допускают дальнейшие выводы относительно частот последовательных перескоков атома. Пусть атом находится на некотором уровне, с которого он может достичь нормального двумя перескоками (рис. 2). Если при первом перескоке AB испускается такая частота, что атом достигает уровня, лежащего ниже, чем центр тяжести терма B , то при следующем перескоке частота BC должна быть меньше средней, так как атом не может менять своей энергии „внутри“ терма. Поэтому частоты последовательных перескоков не независимы друг от друга; они так между собою связаны, что уширение сумм всех последовательно испускаемых частот определяется уширением начального уровня A . Это следует, впрочем, и из закона сохранения энергии, который требует, чтобы „размазанность“ энергии в начале и в конце процесса была одна и та же. В начале она определяется шириной уровня начального состояния, в конце энергия атома строго определена — атом находится в нормальном состоянии, поэтому энергия испускания — сумма испускаемых частот — должна иметь уширение начального состояния.

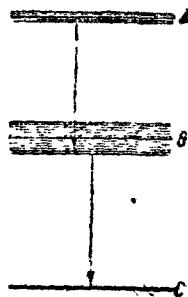


Рис. 2.

При помощи теории лучеиспускания Дирака можно показать, что эти рассуждения находятся в согласии с квантовой механикой ⁷³. Здесь мы укажем лишь вкратце сущность метода.

Теория рассматривает атом и излучаемое поле, как две квантово-механические системы, находящиеся в слабой связи друг с другом; вид связи заимствован из теории Максвелла. Излучаемое поле представлено бесконечным числом независимых осцилляторов, которые соответствуют электромагнитным собственным частотам замкнутой полости, внутри которой заключен атом. Благодаря связи состояния перестают быть стационар-

нымп. Вероятность найти атом на одном из его уровней будет функцией времени вида $e^{-\gamma t}$. При помощи теории возмущения с некоторыми упрощениями можно вычислить, с какой вероятностью будут возбуждены отдельные осцилляторы замкнутой полости, т. е. в каком состоянии находится излучаемое поле после испускания. Это распределение вероятности по осцилляторам разных частот дает естественную ширину в согласии с указанными результатами.

Исключение представляют случаи, когда среди последовательно расположенных уровней энергии есть близкие (разница не больше естественной ширины линий). Тут теория приводит к другим результатам, чем картина нерезких уровней. Это имеет место именно у гармонического осциллятора * (у действительных атомов совпадение двух энергетических уровней — в пределах нужной точности; разница уровней меньше естественного уширения вряд ли осуществляется). Наглядная картина нерезких уровней дает возможность ожидать ширину линий тем большую, чем выше исходный уровень, так как вероятность перехода пропорциональна номеру терма. Вычисление, однако, показывает, что ширина повсюду одна и та же и совпадает с классической.

Несоответствие наглядной картины результатов вычислений получается потому, что в этих особых случаях нельзя каждый испускаемый квант отнести к определенному перескоку атома; определенный квант может получиться при всех перескоках, разность энергии которых с точностью до уширения линии равна его частоте. Благодаря этой неопределенности возникающий резонанс требует иной математической обработки и ведет к иным результатам.

Интересно отметить, что уже при очень небольшой агармоничности осциллятора опять можно пользоваться старой картиной, и поэтому ширина линий при переходах с верхних уровней должна была бы быть значительно больше, чем у гармонического осциллятора. Это обстоятельство могло бы, пожалуй, быть проверено на опыте.

2. Уширение Допплера

Если атом движется относительно наблюдателя прямолинейно со скоростью v и испускает при этом свет частоты ω_0 , то эта частота для наблюдателя представляется смещенной на

$$\Delta\omega = -\omega_0 \cdot \frac{\xi}{c}, \quad (9)$$

где ξ — проекция v на направление наблюдения. Если допустить, что все атомы газа испускают строго монохроматический свет частоты ω_0 , то вследствие термического движения будет наблю-

* В этом случае Паули подозревал уже в 1926 г. необходимость особого рассмотрения (см. *Handbuch der Physik*, Geiger-Scheel, Bd. 23).

даться уширенная линия. На основании максвелловского закона распределения вероятность того, что ξ лежит между ξ и $\xi + d\xi$, равна

$$V \sqrt{\frac{m}{2\pi RT}} e^{-\frac{m\xi^2}{2RT}} d\xi, \quad (10)$$

где R — газовая постоянная и m — молекулярный вес.

Относительное распределение интенсивности в линии будет поэтому

$$I(\omega) = \text{const } e^{-\frac{m}{2RT} \frac{c^2}{\omega_0^2} (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (11)$$

Это так называемое распределение Доплера с шириной

$$\delta_d = V \ln 2 \frac{\omega_0}{c} V \frac{2RT}{m}. \quad (12)$$

Разумеется, точно такая же форма линии получается и для линии поглощения, если принять, что атомы поглощают строго определенную частоту ω_0 . В действительности, поглощение и испускание атомов вследствие естественной ширины линий не строго монохроматичны, однако (11) справедливы с большим приближением, так как ширина Доплера в видимой и ультрафиолетовой части спектра значительно больше естественной ширины. Так, например, для тяжелого атома ртути ширина Доплера для линии $\lambda = 2537$ при 300° абс.: $\delta_d = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, т. е. больше чем в 20 раз превышает естественную ширину. Он составит порядка естественной ширины при практически на осуществимой температуре в $0,75^\circ$ абс.

Если выразить ширину Доплера в длинах волн:

$$\delta_d^\lambda = V \ln 2 \frac{\lambda}{c} V \frac{2RT}{m},$$

то видно, что она убывает с длиной волны. Так как естественная ширина линий от длины волны не зависит, то для очень коротких волн соотношение между шириной Доплера и естественной шириной изменится. Так, ширина Доплера для длины волны в $100 \text{ \AA}$ уже при комнатной температуре равна естественной ширине $\delta_d^\lambda = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ (для ртути). Поэтому мы можем, наоборот, в рентгеновской области пренебречь шириной Доплера по сравнению с естественной шириной. На этом основании Эренберг, Марк и Сузих^{9,1} пытаются измерить естественную ширину линий в рентгеновской области, однако без определенного успеха, так как неразрешенная тонкая структура рентгеновских линий вызывала кажущееся уширение.

Точная форма линии, уширенной вследствие явления Доплера, получается, если принять во внимание „естественную“ ширину линии следующим образом: естественное распределение интенсивности (3) лучепускающего атома сдвигается при дви-

жении атома на $\Delta = \frac{v}{c} \omega$, так что середина линии приходится уже не на частоту ω_0 , а $\omega_0 + \Delta$. Таким образом для распределения интенсивностей получим:

$$I(\omega) = \frac{\delta_n}{b\sqrt{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}}}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \delta_n^2} d\Delta, \quad \left. \vphantom{I(\omega)} \right\} \quad (13)$$

где

$$b = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{m}} = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \delta_d,$$

δ_d — ширина Допплера, δ_n — естественная ширина, измеряемые полуразностью частот, интенсивности которых одинаковы и равны половине максимальной интенсивности (соответствующей частоте ω_0).

Постоянные подобраны так, что полная интенсивность равна 1. Линия поглощения имеет ту же форму. В этом случае Δ является смещением частоты падающего света ω относительно атома поглощающего газа.

Вообще выражение (13) представляет собою соединение естественного распределения интенсивности с явлением Допплера и поэтому применимо и для случая совместного действия явления Допплера и затухания, вызванного соударением; уширения из-за этих обоих явлений могут уже в видимой части спектра быть одного порядка. К сожалению, интеграл (13) не берется в конечном виде. В предельных случаях $\delta_n \ll b$ или $\delta_n \gg b$; $I(\omega)$ переходит, конечно, в выражение для распределения интенсивности Допплера или в естественное (называемое также дисперсионным). Нужно отметить, что в случае $|\omega - \omega_0| \ll b$ (т. е. для краев линии) интеграл может быть представлен в виде хорошо сходящегося ряда.

Обозначая

$$\omega - \omega_0 = \Delta\omega,$$

получаем:

$$I(\Delta\omega) = \frac{\text{const}}{(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2} \int_0^\infty \left(1 + \frac{3\Delta^2}{(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2} + \dots\right) e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}} d\Delta$$

и после интегрирования

$$I(\Delta\omega) = \frac{\text{const}}{(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{b^2}{(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2} + \dots\right). \quad (14)$$

Для частот, настолько отдаленных от середины линии, что $(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2 \gg b^2$ имеет место дисперсионное распределение, и явление Допплера совсем незаметно. Уклонение от дисперсионного распределения для $\Delta\omega \sim 12 b$ меньше 1%.

Одновременное явление дисперсионного распределения интенсивности и распределения Допплера (13) было впервые учтено

Фохтом ⁶³. И в новой литературе ссылаются на его формулы, хотя они, при их общности, мало пригодны для практического применения. Он вычисляет комплексный показатель преломления газа, причем вынужден для получения явных функций ограничиться небольшими плотностями. Но как раз тут-то и допустимо вычисление абсорбции и испускания в виде сложения действия отдельных атомов. Это простое вычисление произвели Мандерслут ⁴¹, Рейхе ⁵⁵ и Земанский ⁷¹. Весьма подробную дискуссию интеграла (13)* можно найти у Гельда ⁴² и Паннекука ⁵⁴.

3. Измерения естественной ширины и уширения вследствие явления Доплера

Измерение естественной ширины в видимой области затрудняется тем, что она всецело перекрывается значительно большим уширением Доплера. Поэтому Минковский ⁴⁷ попытался измерить распределение интенсивности D -линий натрия на краях („крыльях“) линий, где распределение по преимуществу дисперсионное. Для того чтобы получить заметное поглощение для частот, отдаленных от середины линии, он воспользовался абсорбционной трубкой длиной в 1 м. Применение больших плотностей паров повлекло бы за собою действие и других причин уширений (ударное затухание и уширение из-за взаимодействия одинаковых атомов).

Если размеры трубки подобраны так, что те частоты, для которых явление Доплера еще заметно, совершенно поглощаются, то поглощение остальных частот определяется только естественным затуханием. Это затухание можно вычислить или непосредственно из измерения линии на основании (3) или же, из полного поглощения по (6) (глава I), которое при этих обстоятельствах ничем не отличается от полного поглощения без явления Доплера. Минковский получил для обеих D -линий $\delta_n = 0,63 \cdot 10^6$, что находится в полном соответствии с формулой (8), на основании которой $\delta_n = 0,64 \cdot 10^6$.

Измерения Минковского были произведены при давлениях между 0,0046 мм и 0,01 мм. При более низких давлениях точный промер формы линии был невозможен вследствие небольшой дисперсии спектрального аппарата; при больших давлениях замечалось отклонение от указанного результата, ширина увеличивалась с давлением. Минковский объяснял это взаимодействием атомов; мы покажем дальше, что это — результат ударного затухания.

Аналогичным образом Шюц ⁵³ и Вейнгероу ⁷⁶ измеряли естественную ширину D -линий на ее „крыльях“ при помощи магнито-оптических явлений и получили при достаточно низких давлениях согласие с теорией. Затем Шюц ⁵³ нашел, что есте-

* Таблицу численных значений интеграла можно найти у М. Борна. „Оптика“, 1933, стр. 486.

ственная ширина голубой линии цезия равна 0,24 ширины линии классического осциллятора; сравнительно большая ширина вызвана, несмотря на маленькое значение f ($f = 2,7 \cdot 10^{-7}$), интенсивными переходами с верхнего уровня $7^2P - 7^2S$ и $7^2P - 5^2D$.

Для того чтобы испытать пригодность формулы, выведенной из теории квантов, нужно взять переходы, не ведущие к нормальному уровню, и тем самым проверить влияние ширины обоих уровней. Это удалось сделать Унзольду⁶⁸ на линиях Бальмера в спектре солнца. В некоторых частях солнечной атмосферы давление так мало, что другие уширения, кроме естественного и доплеровского, не играют роли; явление Допплера не мешает вследствие длинного абсорбционного пути, по той же причине, что и у Минковского. Найденная ширина в пределах ошибок находится в согласии с (7). Недавно Шюц⁶⁹ исследовал влияние нижнего уровня на ширину линий испускания неона. Резонансная линия неона $\lambda = 736 \text{ \AA}$ получается вследствие перехода $s_2 - p_0$, $cf \sim \frac{1}{2}$; продолжительность жизни резонансного уровня s_2 из-за большой частоты перехода очень коротка сравнительно с жизнью уровней, соответствующих видимой части спектра. Поэтому Шюц исследовал распределение интенсивности для линий видимой части $p_1 - s_2$, причем все s_2 , кроме резонансного уровня s_2 , являются метастабильными состояниями. Все линии дают распределение Допплера, и только линии $p_1 - s_2$ имеют дисперсионное распределение, обусловленное большой шириной уровня s_2 .

Первые измерения доплеровской ширины принадлежат Майкельсону⁴⁷. Они были обработаны Шенроком⁵⁶ и найдены в согласии с теорией. Эти измерения, а также измерения Бюссона и Фабри⁵ указывают на пропорциональность ширины величине

$\sqrt{\frac{T}{m}}$, поскольку удается избежать других причин уширения.

При значительных давлениях прежде всего обнаруживаются ударные уширения и у линий водорода — уширения вследствие Штарк-эффекта.

Уширение Допплера следует совсем другим закономерностям, чем в (11), в том случае, если движение атомов не тепловое. Так, например, Блэккетт и Франк³ наблюдали сильное уширение линий Бальмера (водородного атома) при возбуждении молекул H_2 электронными соударениями. Благодаря соударениям молекула диссоциирует на возбужденный и невозбужденный атомы, кинетическая энергия которых равна разности энергии соударения и работы диссоциации. Скорость возбужденного атома может оказаться значительно больше скорости теплового движения, так что линия испускания чрезвычайно уширяется благодаря явлению Допплера. Экспериментальные результаты Блэккетта и Франка подтверждают это толкование, хотя его количественная проверка невозможна, так как энергия электрона после прохождения через газ довольно неопределенна. Авторы получили ширину, не зависящую от температуры и равную

$\delta = 0,12 \text{ \AA}$ (средняя скорость 40 V, давление газа 0,06 мм), тогда как „тепловая“ ширина Доплера равнялась 0,04 Å. При меньшей энергии электрона была заметна некоторая зависимость от температуры, так как тепловое движение при таких условиях уже дает себя знать.

Форму линии можно определить с большей точностью, если диссоциация молекул вызвана не электронным ударом, а светом, потому что в этом случае полученная молекулой энергия в точности известна и равна $h\nu$. Возбужденные продукты диссоциации имеют все равную скорость v , так что все смещения линии между 0 и $\omega_0 \frac{v}{c}$ представлены с одинаковой вероятностью. Линия имеет форму четырехугольника шириною $\omega_0 \frac{v}{c}$, которая еще перекрывается термической шириной Доплера. Этот случай был исследован Гугнесом и Франком³⁰ в парах NaJ. Молекула при помощи ультрафиолетового света разделялась на атом иода и возбужденный атом натрия, линия которого давала аномальную ширину. Форма линии не могла быть изменена.

III. Молекулярные взаимодействия

1. Введение

В этой главе мы рассмотрим уширения, обусловленные взаимодействием атомов; в противоположность ранее рассмотренным уширениям, они зависят от плотности газа. Спектр излучения атома изменяется силовыми полями соседних атомов; частота и амплитуда поэтому уже непостоянны во времени. Пусть $A(t)$ и $\omega_0(t)$ есть амплитуда и собственная частота атома как функции времени; тогда колебание осциллятора в атоме, вызывающее это излучение, будет:

$$A(t) \cdot e^{i \int_0^t \omega_0(\tau) d\tau} \quad (1)$$

Относительное распределение интенсивностей $I_E(\omega)$ в излучении определяется разложением Фурье этого колебания:

$$I_E(\omega) = \text{const} \left| \int_0^T A(t) e^{i \int_0^t \omega_0(\tau) d\tau} e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (2)$$

Если промежуток времени T , в котором мы исследуем функции $A(t)$ и $\omega_0(t)$, выбрать достаточно большим, так что атом испытывает почти все возможные в этом газе влияния, то распределение интенсивностей (2) будет в среднем одинаковым у всех атомов и, таким образом, будет представлять наиболее общее выражение для формы линии испускания.

Рассмотрим теперь линию поглощения. Мы утверждаем, что

она имеет ту же форму (2), если взаимодействия атомов те же, как и при испускании. В самом деле, представим себе эти воздействия замененными какими-нибудь внешними силами, действующими на осциллятор, влияние которых не зависит от температуры, и установим затем термодинамическое равновесие. Тогда обусловленная этими внешними силами форма линии должна быть одинаковой при поглощении и испускании. Таким образом форма линий поглощения всегда может быть сведена к форме линий испускания, получающейся, когда на атомы действует такое же силовое поле.

Для установления формы линии необходимо, следовательно, определить изменение собственной частоты ω_0 и амплитуды A под влиянием силовых полей соседних атомов. Здесь важно отметить, что форма линии определяется не только различными значениями, которые принимает с течением времени собственная частота ω_0 . Ошибочно было бы полагать, например, что интенсивность $I(\omega)d\omega$ пропорциональна вероятности нахождения ω_0 между ω и $\omega + d\omega$ или пропорциональна квадрату амплитуды колебания, когда ω_0 лежала между ω и $\omega + d\omega$. Действительная форма линии, которая получается на основании разложения Фурье (2) колебательного процесса (1), может содержать частоты, которые не являются собственными частотами излучающего осциллятора.

Если, однако, ω_0 изменяется так медленно, что произведение изменений $\Delta\omega_0$ на время $\Delta\tau$, в течение которого они происходят, $\Delta\omega_0\Delta\tau$, мало по сравнению с 1, то разложение Фурье дает в основном только такие значения частоты, которые принимала ω_0 , с интенсивностью, соответствующей их статистическому весу и квадрату их амплитуды. Мы определим поэтому кроме распределения интенсивности (2) еще и распределение статистических весов $H(\omega_0)$.

$H(\omega_0)d\omega_0$ есть относительная вероятность того, что собственная частота лежит между ω_0 и $\omega_0 + d\omega_0$, помноженная на средний квадрат амплитуды в этой области частот. Вообще говоря, фактическая форма линии $I(\omega)$ совершенно отлична от $H(\omega_0)$; только если выполнено условие $\Delta\omega_0\Delta\tau \ll 1$, справедливо условие $I(\omega) \sim H(\omega_0)$. $H(\omega_0)$ дает, следовательно, действительное распределение интенсивности при бесконечно медленном движении атомов. $H(\omega_0)$ в основном не зависит от температуры, так как безразлично, быстро или медленно следуют друг за другом различные значения ω_0 . Слабая температурная зависимость может возникнуть лишь постольку, поскольку при столкновениях при больших импульсах получают большие смещения частоты. $I(\omega)$, очевидно, напротив, вообще сильно зависит от температуры. Чем скорее протекают изменения ω_0 , тем шире распределение интенсивностей.

В большинстве случаев легче определить теоретически $H(\omega_0)$. Затем уже можно оценить и внести изменения, вызванные движением атомов.

Распределение интенсивностей (2) получено в предположении

классической теории света. Мы покажем ниже, что и квантовая механика при известных допущениях ⁷¹ ведет к тому же разложению Фурье. При движении атома в области влияния других атомов термы изменяют свои значения. Собственная частота ω_0 атома в момент времени t дается тогда разностью обоих термов, соответствующих спектральной линии, в предположении, что изменения термов достаточно медленны по сравнению со световыми колебаниями, что имеет место при нормальных температурах. Далее, мы предполагаем, что при достаточно малом изменении термов амплитуда A не изменяется или изменяется только адиабатически, т. е. что не имеют места переносы энергии возбуждения или другие неадиабатические процессы.

Мы должны в этом случае показать, что излучение атома имеет распределение интенсивностей (2). Уравнение Шредингера для поступательного движения атома в поле действия соседних атомов есть

$$\Delta\psi_a(Er) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V_n(r)) \psi_n(E, r) = 0, \quad (3)$$

если другие атомы предполагать покоящимися. $\psi_n(E, r)$ зависит от координат центра тяжести r , от энергии движения E и от состояния n возбуждения электрона. Таким же образом зависит потенциал $V(r)$ от n . Интенсивность излучения при переходе $n \rightarrow n'$ при одновременном изменении кинетической энергии E на E' пропорциональна

$$|\int q \varphi_n(q) \psi_n(E, r) \overline{\varphi_{n'}(q) \psi_{n'}(E', r)} dq dr|^2,$$

где $\varphi_n(q)$ есть собственная функция электрона атома в состоянии n , а q — координаты электрона.

Частота излучения при этом переходе есть

$$\omega = \omega_{nn'} + \frac{2\pi(E - E')}{h}, \quad (4)$$

причем $\omega_{nn'}$ есть боровская частота атомного перехода $n \rightarrow n'$. Мы принимаем, что матричный элемент электрона

$$A_{nn'} = \int q \varphi_n(q) \overline{\varphi_{n'}(q)} dq$$

не зависит от r также и в местах измененного потенциала. Это предположение эквивалентно ранее сделанному предположению о постоянстве амплитуды A . Тогда интенсивность дается выражением:

$$I(\omega) = \text{const} |A_{nn'} \int \psi_n(E', r) \overline{\psi_{n'}(E', r)} dr|^2, \quad (5)$$

причем ω определяется из (4). Мы покажем теперь, что (5) тождественно (2).

Для упрощения рассмотрим уравнение Шредингера (3) как одномерное и примем, кроме того, что атом проникает только сквозь наружные слои соседних атомов, что чаще всего имеет место. Тогда (3) можно решить по приближенному способу Вел-

целя-Бриллюэна, и мы получаем:

$$\psi_n(E, x) = \frac{\text{const}}{\sqrt{p_n}} e^{-\frac{2\pi i}{n} \int_0^x p_n dx}; \quad = \sqrt{2m [(E - V_n(x))]},$$

x есть координата центра тяжести атома.

Уравнение (5) дает тогда:

$$I(\omega) = \text{const} \left| \int \frac{1}{\sqrt{p_n p'_n}} e^{\frac{2\pi i}{h} \int_0^x (p_n - p'_n) dx} dx \right|^2.$$

Это тождественно с (2), если положить $dx = vdt$, $(p_n - p'_n)v \sim T_n - T'_n$ и $\sqrt{pp'} \sim mv$, что имеет место при наших предположениях, причем $T = E - V_n$; $v = \frac{p}{m}$ и, кроме того, принять во внимание, что

$$\omega_0(t) = \omega_{nn'} + \frac{2\pi}{h} [V_n(x) - V_{n'}(x)],$$

где x есть положение атома в момент t .

Из этого расчета видно, что отклонение от правила частот Бора, которое влечет за собой распределение интенсивностей (2), соответствует преобразованию световой энергии в энергию кинетическую. После излучения или поглощения частоты, не равной разности атомных термов, атом находится в другом состоянии движения: этот процесс совершенно аналогичен возникновению полосатых спектров двухатомных молекул при одновременном изменении электронного и колебательного состояний. Совокупность термов состоит там из электронных термов, на которые с обеих сторон накладывается сплошной спектр ядерных колебаний. Таким же образом полученное на основании (2) уширение линии, вызванное, например, ударным затуханием, возникает благодаря тому, что с обеих сторон электронного терма накладывается сплошной спектр поступательного движения атома. Спаданию интенсивности в уширенной линии с обеих сторон боровской частоты соответствует в аналогичном полосатом спектре следующий из принципа Франка-Кондона¹², факт, что интенсивности полос тем слабее, чем больше квантовый перескок ядерного колебания, чем больше, следовательно, перенос энергии между светом и колебательной энергией ядра.

Следует указать на то, что Ольденберг⁵¹ исследовал возможность уширения линии вследствие отдачи или поглощения энергии пролетающего мимо атома. Он обосновывал это открытыми им сплошными полосами, появляющимися с обеих сторон линии поглощения при прибавлении инородного газа под достаточным давлением. У некоторых благородных газов этот спектр обнаруживал даже полосатую структуру, что Ольденберг приписал образованию молекул ртути — благородного газа. Согласно вышесказанному, рассматриваемые здесь уширения (в особенности

ударное затухание) также относятся к рассмотренной Ольденбергом категории.

Наблюдаемые им явления представляют собой как бы переход между уширениями благодаря полям соседних атомов (ударное затухание) и полосами электронных колебаний. При ударном затухании атом только короткое время находится под влиянием соседнего атома; в опытах Ольденберга он отчасти задерживается и совершает некоторые колебания, ведущие к полосатой структуре; наконец, в двухатомных молекулах связь очень прочная и поэтому спектр строго дискретный.

Мы рассмотрим ниже сначала ударное затухание, которое можно вывести из весьма общих представлений о роде взаимодействий между атомами. Затем мы рассмотрим изменения, следующие из точного знания потенциальных полей (асимметрии и смещения), далее — влияние однородных атомов друг на друга, вызывающее уширение вследствие взаимодействия, и, наконец, влияние молекулярных электрических полей, ведущих к уширению вследствие Штарк-эффекта.

2. Ударное затухание

Наиболее сильное взаимодействие атомов газа имеет место при соударении. Как известно, невозможно точно установить время удара, так как влияние начинает сказываться уже на больших расстояниях. Мы, однако, предположим в дальнейшем плотность газа настолько малой, что время, в течение которого атом летит свободно и не подвергается посторонним влияниям, значительно больше того, в течение которого он находится под влиянием соседних атомов. Время удара примем малым по сравнению со временем полета, радиус удара — малым по сравнению со свободным пробегом.

Действия соударений на излучение атома разнообразны: так, соударение может прекратить излучение. Экспериментальным доказательством этого является тушение резонансной флуоресценции при добавлении газа, где прекращение колебаний светящихся атомов в присутствии постороннего газа ясно видно. Таким образом, как показал уже Г. А. Лоренц⁴², возникает уширение линии. Разложение Фурье для колебания с частотой ω_0 , которое через время τ прекращается, дает распределение интенсивности

$$I(\omega) = \text{const} \left| \int_{t_0}^{t_0 + \tau} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt \right|^2 = \frac{2 \text{ const}}{(\omega_0 - \omega)^2} [1 - \cos(\omega_0 - \omega)\tau].$$

τ есть время между двумя соударениями; вероятность того, что оно лежит между τ и $\tau + d\tau$, равна $\frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau$, где τ_0 — среднее время между двумя соударениями.

Таким образом распределение интенсивности выражается так:

$$I(\omega) = \text{const} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}}{(\omega_0 - \omega)^2} [1 - \cos(\omega_0 - \omega)\tau] d\tau = \\ = \text{const} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}. \quad (6)$$

Мы получаем дисперсионное распределение с шириною

$$\delta_s = \frac{1}{\tau_0},$$

так что ширина равна (в циклических частотах) числу соударений в секунду.

Вычисление будет точнее, если принять во внимание, что амплитуда колебания вследствие естественного затухания уменьшается. Тогда получается:

$$I(\omega) = \text{const} \frac{(\delta_s + \delta_n)^2}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\delta_s + \delta_n)^2}.$$

Таким образом естественная ширина и ударное затухание складываются.

Одновременное влияние явления Допплера обсуждалось в предыдущей главе. Распределение интенсивности определяется интегралом*

$$I(\omega) = \text{const} \int \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}} d\Delta}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + (\delta_s + \delta_n)^2}, \quad (7)$$

где

$$b = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{m}}.$$

При $|\omega - \omega_0| \gg b$ существенна только форма линии, обусловленная ударным затуханием (гл. II, п. 2). Среднее число соударений в секунду $\frac{1}{\tau_0}$ вычисляется по кинетической теории газов в предположении, что давление постороннего газа значительно

* Собственно говоря, следовало бы учесть эффект Допплера уже в функции $\omega_0(t)$ в (2), так как собственная частота после каждого удара при изменении направления движения атома меняет свою величину для неподвижного наблюдателя. Эти изменения частоты должны дать в разложении Фурье дополнительное уширение помимо обычного доплеровского уширения (на эту возможность обратил мое внимание Ф. Г. Гаутерманс). Вычисление показывает, что это дополнительное уширение всегда мало по сравнению с ударным уширением. Дело в том, что эффект Допплера меняет после удара только частоту, а не фазу. Это дополнительное уширение имеет поэтому лишь теоретическое значение, так как фаза меняется при соударении, меняющем направление движения, во всяком случае, а это вызывает значительно большее уширение.

выше, чем давление основного газа, так что ударами между двумя одинаковыми излучающими атомами можно пренебречь:

$$\frac{1}{\tau_0} = \pi \rho^2 N v = 2 \rho^2 N \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_1 m_2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}. \quad (8)$$

Здесь v есть относительная скорость соударяющихся атомов, m_1 — масса светящегося, m_2 — инородного атома. Если нет постороннего газа, то следует положить $m_1 = m_2$. N есть число атомов в кубических сантиметрах и ρ — характерный для этого процесса оптический диаметр. Он равен расстоянию между центрами атомов во время соударения, т. е. сумме радиусов обеих частиц.

О диаметре соударения теоретически нельзя много сказать, так как мы не знаем механизма тушения. Во всяком случае, он должен быть по крайней мере равен эффективному диаметру соответствующего тушения резонансной флуоресценции. Он может быть больше, ибо, как мы сейчас увидим, возможны еще и другие влияния соударений. В большинстве случаев он значительно больше, чем газокинетический диаметр, что по Штерну и Фольмеру⁶⁵ обуславливается уже хотя бы тем обстоятельством, что „оптический радиус“ определяется радиусом атома в возбужденном состоянии, который всегда больше нормального.

Что уширение, обусловленное столкновениями, вызывается не только прекращением колебаний при ударе, стало очевидным с того момента, когда оно было обнаружено при добавлении газов, нетушащих резонансную флуоресценцию. Так, например, D -линии натрия в одинаковой мере уширяются при прибавлении азота и гелия, в то время как азот сильно тушит резонансную флуоресценцию D -линий, а гелий — совсем не тушит.

Механизм ударного затухания при нетушащих газах можно представить себе следующим образом (Ленц⁴⁰, Кальман и Лондон³⁵, квантово-теоретическое вычисление см. у Вейскопфа⁷¹): собственная частота атома, имеющая в невозмущенном состоянии значение ω_0 , изменяется в течение времени соударения Δt , но после соударения вновь принимает первоначальное значение ω_0 . Изменение, однако, настолько сильно, что фаза после соударения уже не совпадает с фазой, которую бы имело колебание, если бы не было возмущения. Сдвиг фазы дается выражением:

$$\theta = \int_{\Delta t} \Delta \omega_0(t) dt.$$

Изменение $\Delta \omega_0$ как функции времени должно быть проинтегрировано по времени соударения. Если теперь разложить по Фурье это возмущенное во время соударения колебание, то величина сдвига в течение короткого промежутка времени Δt будет несущественна, если время свободного пробега $\tau \ll \Delta t$, тогда как сдвиг фаз будет играть большую роль. Результат разложения Фурье будет тогда тот же, как при разложении чисто монохро-

матического колебания с частотой ω_0 , которое после каждого свободного пробега меняет свою фазу скачком. Это разложение дает, как легко увидеть, как раз такой же результат, ту же ширину и форму линии, как ранее рассмотренное прерванное колебание.

То, что фаза достаточно сильно изменяется несмотря на короткое время соударения, видно из следующего примерного расчета. Время удара при нормальных температурах и эффективных сечениях равно приблизительно 10^{-13} сек. Так как видимые частоты приблизительно равны 10^{15} , то уже средний сдвиг частоты на 1% достаточен, чтобы изменить фазу на π .

Имеющий значение для этого механизма радиус удара дается тогда расстоянием, на котором должны пролететь друг мимо друга два атома, чтобы испытать еще заметный сдвиг фаз. Легко понять, что и здесь радиусы больше газокинетических. Если изменение частоты $\Delta\omega_0(r)$ дано как функция расстояния r соударяющихся атомов и если мы примем, что изменением направления при пролете у края сферы заметного действия можно пренебречь, то оптический диаметр ρ определяется условием, чтобы при пролете по прямой на расстоянии ρ от соседнего атома фаза изменялась на ~ 1 . Следовательно, должно быть:

$$\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\omega_0(r) dt \sim 1 \quad r = \sqrt{v^2 t^2 + \rho^2},$$

где v есть средняя относительная скорость соударяющихся частиц. Интеграл может иметь бесконечные пределы, так как вне времени соударения изменений не происходит. Таким образом, чтобы вычислить ρ , должна быть известна только функция $\Delta\omega_0(r)$, которую можно примерно определить.

Мы рассмотрим сначала удар двух однородных атомов. Для этого можно вычислить по классической теории средние изменения частоты двух одинаковых осцилляторов, связанных только дипольным взаимодействием. Мы имеем:

$$|\Delta\omega_0| = \frac{K}{r^3}, \quad K = \frac{1}{4} \frac{e^2}{m\omega_0} f^2 \quad (9)$$

(для того чтобы внести поправку в классический расчет следует умножить на величину f соответствующей линии m — масса электрона).

Тогда из

$$\theta = \int \frac{K dt}{\sqrt{(v^2 t^2 + \rho^2)^3}} \sim 1$$

мы получаем

$$\rho \approx \sqrt{\frac{2K}{v}}. \quad (10)$$

Если подставить сюда, например, значения для натриевой D_1 -линии при 500° , то получим оптический диаметр удара равным $3,5 \cdot 10^{-7}$ см. Линия Hg — 2537 дает при комнатной температуре $1,43 \cdot 10^{-7}$ см. Эти значительные величины эффективных

радиусов обусловлены резонансным действием одинаковых атомов. Эффективное сечение πr^2 обратно пропорционально скорости. Но уширение, обусловленное ударным затуханием согласно (8), пропорционально произведению $\tau r^2 v$, так что, поскольку затухание фактически вызывается лишь дипольным взаимодействием одинаковых атомов, ширина линии не зависит от температуры, а только от плотности. Мы получаем тогда по (8) и (10) для величины уширения линии в однородном газе:

$$\delta_s = \frac{\pi}{2} \frac{r^2}{m \omega_0} f N. \quad (11)$$

Так как в § 4 мы покажем, что так называемая ширина связи между одинаковыми атомами лишь незначительно изменяет ширину, обусловленную ударным затуханием, то выражение (11) мы можем рассматривать как фактическую ширину при плотности газа N , поскольку для взаимодействия существенны лишь дипольные силы. При неслишком малом значении f эти силы будут преобладать.

Влияние столкновения с посторонним атомом не может уже быть так точно вычислено. О ходе $\Delta \omega_0(r)$ можно составить себе по Яблонскому³² наглядное представление, если нарисовать „франковские потенциальные кривые“ светящегося атома, т. е. значения его термов как функции расстояния r от возмущающего постороннего атома (рис. 3). Разность обоих потенциалов определяет тогда собственную частоту ω_0 , если удар можно рассматривать как адиабатический процесс, что имеет место при невызывающих тушения соударениях. Так как верхний терм, наверное, сильнее подвергается влиянию, чем нижний, мы можем, в частности, для внешних областей сферы влияния считать для $\Delta \omega_0$ решающим ход верхней кривой. Во внешней области кривая опускается или поднимается благодаря поляриационным действиям, что можно приближенно оценить по Лондону⁴¹. Рассмотрим два разнородных атома I и II, из которых первый возбужден. Изменение потенциала равно

$$\Delta E = -\frac{C}{r^6}. \quad (12)$$

При допущении, что от возбужденного состояния атома I возможен только один переход — к нормальному состоянию, мы получаем приближенно для верхнего и нижнего пределов:

$$\left. \begin{aligned} C_{\max} &= \frac{3}{2} \alpha_2 \Delta F (\alpha_1 + \alpha'), \\ C_{\min} &= \frac{3}{2} \alpha_2 \Delta F \left(\alpha_1 \frac{\Delta E'}{\Delta F + \Delta E'} + \alpha' \right) \\ \alpha' &= \frac{e^2}{m} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{f_0 \Delta F}{(\Delta F - \Delta E_0) (\Delta E_0)^2} \end{aligned} \right\} \quad (12a)$$

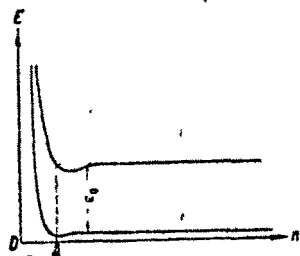


Рис. 3.

Здесь означают: z_1 — поляризуемость возбужденного атома I, z_2 — поляризуемость возбужденного атома II, f_0 и ΔE_0 — значение f и разность энергий, соответствующие возбужденной в атоме I линии, ΔF — средняя энергия возбуждения атома II, $-\Delta E'$ — разность энергий между состоянием возбуждения I и ближайшим высшим термом, который с предыдущим комбинируется; $\Delta E''$ — разность между энергией ионизации и состоянием возбуждения I.

Эти выражения получаются из известной точной формулы (Лондон):

$$C = \frac{3}{m^2} \left(\frac{he}{2\pi} \right)^4 \sum_{k, k'} \frac{f_{kk'} f_{ee'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{e'} - F_e)(E_{k'} + F_{e'} - E_k - F_e)},$$

где E_k и F_k — энергии состояний атомов I и II, $f_{kk'}$ и $f_{ee'}$ означают f -значения переходов к состояниям с энергией $E_{k'}$ и $F_{e'}$. Радиус действия ρ определяется из

$$C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(v^2 t^2 + \rho^2)^3} \sim 1.$$

Таким образом:

$$\rho \approx \sqrt[5]{\frac{C}{v}}. \quad (12b)$$

Вычисления ρ для различных посторонних газов на основании этой формулы приведены в следующем параграфе для сравнения с экспериментальным материалом. Они лежат между 4 и 10 Å, т. е. имеют вполне приемлемую величину, которая между прочим слабо зависит от выбора α и V благодаря корню 5-й степени. Основной недостаток этой оценки заключается прежде всего в том, что приближение Лондона здесь справедливо только качественно. При этих маленьких расстояниях электронные облака уже заметно пересекаются и, конечно, вызывают добавочные смещения термов, которые значительно изменяют ρ (увеличивают). Несмотря на это, сводка в следующем параграфе покажет, что указанные соображения качественно правильно отражают действительные соотношения.

Мы должны будем принять, и при тушащих столкновениях, что частота светящегося атома изменяется еще до остановки колебаний. О величине изменения можно, однако, мало сказать. Формула Лондона здесь непригодна, так как процесс, наверное неадиабатический. Эффективный диаметр тушения может поэтому быть лишь нижней границей оптического диаметра, что совпадает и с экспериментальными данными.

3. Экспериментальный материал, относящийся к ударному затуханию

Уже давно было известно, что спектральные линии обладают шириной, зависящей от давления газа. Это было установлено измерениями инфракрасных полос ^{8, 1, 23}. Линии с большой

длинной волны потому хорошо подходят для этих исследований что отношение доплеровской ширины к ударному уширению пропорционально частоте, и поэтому при атмосферном давлении в инфракрасной области доплеровским эффектом можно пренебречь по сравнению с ударным затуханием. Количественные данные о величине ширины не могут быть получены из этих работ. Измерения обнаруживают с большей или меньшей точностью пропорциональность между шириной и давлением.

В последнее время Беккер², Куссман³¹ и Виммер⁷⁸ исследовали ударное уширение на инфракрасных полосах. Виммер—на CO_2 , Беккер и Куссман—на HCl . Они исследовали зависимость от примеси различных посторонних газов и получали специфические влияния. В то время как Куссман и Виммер косвенным путем определяли лишь изменение поглощения, Беккер на полосе HCl 3,46 μ мог непосредственно показать дисперсионную форму линии. Из его измерений при большом давлении газа—без примесей постороннего (4—12 at)—эффективный радиус получается равным 13,6 $\text{\AA}$. Сам автор считает нужным наряду с ударным затуханием ввести еще ширину, вызванную связью, и получает поэтому несколько меньший диаметр, что по нашему мнению не нужно (см. п. 5). Вследствие особенно малого значения у инфракрасной полосы, теоретическая формула (11) здесь уже неприменима, так как протяжение молекулы, наверное, значительно больше, чем вычисленное сечение, так что возмущения частоты посредством деформации электронной оболочки значительно больше, чем дипольное взаимодействие (см. далее у Hg). Оптическое эффективное сечение между одинаковыми молекулами в этом случае незначительно больше, чем между неодинаковыми, что Лазарев³⁹ и нашел экспериментально.

Строгое доказательство того, что наблюдаемое уширение обусловлено именно соударениями и поэтому зависит только от числа столкновений, дал Ортманн⁵², наблюдая уширение линии Hg , 2537 $\text{\AA}$ посредством прибавления H_2 , показав, что повышение температуры от T_1 до T_2 дает такое же уширение, как повышение давления в $\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ раз. Эффективное сечение при этом принимается

независящим от температуры. Он употреблял косвенный метод для измерения ширины. Куйце³³ удалось проследить пропорциональность между шириной, обусловленной ударным затуханием, и давлением на Hg -линии до 50 at .

Первые количественные данные, относящиеся к ширине, и получающиеся отсюда оптические диаметры столкновения можно найти в работах Флюхтбауэра и его сотрудников. Они исследовали резонансные линии $\text{Na}^{16, 17}$, Cs^{14} и Hg^{15} при очень больших давлениях постороннего газа от 3 до 50 at , чтобы перекрыть доплеровскую ширину. Получающаяся ширина в этом случае—порядка величины одного $\text{\AA}$ и поэтому легко непосредственно измерима. Минковский^{48, 50} измерял ширину линий поглощения

при значительно более низких давлениях постороннего газа. Он работал с давлениями, приблизительно равными 100 мм, и избегал доплеровской ширины, употребляя, как он это делал в своих измерениях естественной ширины линии⁴⁹, очень толстые слои газа. При этом измерялись только крылья линии поглощения, из которых легко вычислить ширину, если известна форма линии. О наблюдавшихся асимметриях речь будет идти в следующем параграфе*. Косвенные методы для определения ширины линии Hg применяли Земанский⁷⁰ и Кунце³³, Шютц³⁸ для Na. Земанский и Кунце измеряли полное поглощение уширенной линии; Шютц пользуется вращением плоскости поляризации в магнитном поле для определения ширины.

В приведенных ниже таблицах 1а 1б сопоставлены получающиеся из наблюдений ширины линий оптические диаметры лучше всего исследованных паров Na и Hg с некоторыми посторонними газами. Они вычисляются по формуле:

$$\rho^2 = \frac{\delta_s}{2N \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_1 + m_2}}} \cdot \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}},$$

где δ_s — ширина, выраженная в единицах циклической частоты.

ТАБЛИЦА 1а

Оптические диаметры Hg-линии 2537 относительно посторонних газов в Å

Примесь	H,	He	Ar	Ne	N ₂	O ₂	CO ₂	CO
Фиктбауер, Иоос и Динкельбакер	5,27	—	9,44	—	8,05	8,07	11,2	
Земанский	4,95	3,88	7,85	—	7,15	—	—	6,68
Кунце	—	5,1	8,8	6,1	—	—	—	—
Теоретическ. на основ. (12b) max min	—	5,0 3,2	8,3 5,4	6,7 4,4	7,9 5,1	— —	9,1 6,0	— —
Диаметр тушения по Стюарту	5,2	—	—	—	—	7,7	—	6,9

Для сравнения приведены, кроме того, для сильнотушащих газов, т. е. H₂, O₂, и CO, для Hg, H₂ и N₂ для Na, эффективные радиусы тушения резонансной флуоресценции на основании

* Я выражаю проф. Минковскому благодарность за подробное сообщение своих опытных данных.

измерений Стюарта⁶⁶ и Манниконфа⁴⁴; для нетушащих газов приводятся теоретически вычисленные на основании (12b) эффективные диаметры. Поляризуемость газов и значение энергии

ТАБЛИЦА 1b

Оптические диаметры линий натрия Na-D относительно разных газов в Å.

П р и м е с ь	H ₂	He	Ar	Ne	N ₂
Шюц	5,8	5,6	9,0	6,15	8,3
Минковский	—	—	7,9	—	7,7
Теорет. на основ. (12) max	—	6,3	10,0	7,9	—
min	—	4,8	7,6	6,0	—
Диаметр тушения по Манниконфу	4,5	—	—	—	8,2

сопоставлены в табл. 2. Поляризуемости возбужденных атомов можно вычислить из эффекта-Штарка 2-го порядка соответствующей линии:

$$\Delta = \frac{\alpha}{2h} F^2,$$

где Δ — смещение частоты в поле F . Приведенные в табл. 2 величины эффекта-Штарк взяты из работ Ладенбурга³⁶ и Браздюнаса⁴.

ТАБЛИЦА 2

	He	Ne	Ar	Na	Hg	N ₂	O ₂	CO ₂	CO
Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$	0,20	0,39	1,63	96*	20*	1,74	1,57	2,7	1,9
Минимальная энергия возбуждения в V	1,98	16,5	11,5	2,1	4,7	6,5	8	—	6,1
Энергия ионизации	24,6	21,5	15,6	5,1	10,4	17	13	14,3	10

Мы видим, что экспериментальные результаты так сильно отличаются друг от друга, что нельзя ожидать лучшего совпадения опыта с теорией. Измерения Фюхтбауэра и его сотрудников, в частности измерения с Na, сделаны раньше. Большое давление могло сказаться на надежности результатов, поэтому им следует приписать меньший вес. Теоретические значения, полученные из тушения (12b), меньше экспериментальных, что вполне укладывается в рамки теории. Количественные соотношения величин

езде отображены верно. Существует очевидная зависимость диаметра от молекулярного веса постороннего газа: больший молекулярный вес влечет за собою больший оптический радиус. На основании наших теоретических представлений это обстоятельство объясняется для нетушащих газов тем, что 1) поляризуемость имеет тот же ход и 2) относительная скорость при более высоком весе меньше, что по (12b) вызывает больший радиус.

Об уширении при увеличении плотности основного газа имеется значительно меньшее количество экспериментальных работ. Что в этом случае уширение значительно сильнее, чем при добавлении постороннего газа, установили Герлах и Шютц¹⁰. Эту ширину очень часто ошибочно объясняли резонансной связью одинаковых атомов^{29,13}. В п. 5 будет показано, что резонансная связь только незначительно изменяет затухание вследствие соударений. Правда, повышенный оптический диаметр также основывается на своего рода резонансном явлении.

Минковский⁴⁹ заметил при измерении естественной ширины Na — D₁-линии, что при давлениях, начиная приблизительно от 1/100 мм и выше, линия шире, чем этого требовало бы одно только естественное затухание. Если вычислить на основании формулы (11) ширину ударного затухания при 1/100 мм давления ($N = 1,6 \cdot 10^{14}$), то получим $\delta_s = 0,69 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$. Эта ширина достигает, следовательно, как раз порядка величины естественной ширины линии ($\delta_n = 3,2 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$). Те же наблюдения сделали Шютц⁵⁸ и Вейнгеро⁷⁶, которые измеряли ширину косвенным образом посредством магнитного вращения. У Шютца отклонения от естественного затухания замечались уже при $4 \cdot 10^{-3}$ мм; если принять во внимание ошибки наблюдения, то можно считать, что наблюдаемые отклонения объясняются ударным затуханием, величина которого по (11) дана только приближенно. В неопубликованных снимках Минковского, которые он мне предоставил любезнейшим образом, резонансная линия цезия при 5 мм давления паров имеет ширину примерно $\delta_s \sim 0,8 \cdot 10^{10}$, что очень хорошо соответствует теоретическому значению $\delta_s \sim 1 \cdot 10^{10}$ по (11).

Уширение линии ртути было измерено Ортманом и Прингсгеймом⁵³. Они нашли, что повышение давления пара ртути с 0,0001 до 7,3 мм обуславливает такое же уширение, как добавление смеси Ne — He под давлением 250 мм. Из этой разности давлений можно вычислить отношение оптических диаметров. Диаметр атомов смеси можно взять из табл. 1. Мы получаем, таким образом, для эффективного диаметра $\rho \sim 50 \text{ \AA}$, в то время как формула (11) дает для той температуры, которую употребляли Ортман и Прингсгейм, только 14,3 Å. Это расхождение указывает на то, что наряду с дипольным действием и другие причины должны вызывать значительное уширение; оно, возможно, имеет связь с малым значением f у Hg-линии. Употребляемая для вывода (11) модель заменяет весь атом осциллятором, имеющим при $f = \frac{1}{35}$

очень маленькие амплитуды, которые, наверно, значительно меньше, чем размеры возбужденного атома ртути. Ширина не будет тогда уже независима от температуры, что, пожалуй, доступно экспериментальной проверке. У $\text{Na}-D_1$ -линии с $f=1/2$ представляется более допустимым заменить атом осциллятором¹.

Об уширении линий Na и Hg (в парах Na и Hg) есть еще 2 работы Трумпи⁶⁷, сделанные им под влиянием теории связи Гольтсмарка²⁸; он нашел требуемую там пропорциональность корню из плотности, в противоречии формуле (11). Мы покажем в п. 5, что ширина, обусловленная связью, должна была бы быть несущественна по сравнению с ударным затуханием и не находится в зависимости от $\sqrt{N}$. Уширения, наблюдавшиеся Трумпи, кроме того, значительно больше, нежели у других авторов. Большое давление постороннего газа очень мешает в его измерениях. Мы поэтому думаем, что измерения Трумпи не свидетельствуют против того, что уширение в собственном газе обусловлено соударениями. То же справедливо для измерений ширины Гаррисоном и Слэтером²⁰ на высокочастотных линиях главной серии Na , которые также полагали, что нашли зависимость от $\sqrt{N}$. Подробную критику измерений Трумпи можно найти у Гаше, Поляни и Фогта²¹ и работ Гаррисона и Слэтера у Минковского⁵⁰.

Совершенно не укладываются в рамках существующих теорий измерения Вайбеля⁷⁷ на высокочастотных линиях главной серии цезия. Он находит при давлении паров от 10 до 30 мм уширения, которые, примерно, в 200 раз больше уширения в кислороде при том же давлении; отсюда следует для оптического радиуса величина более 100 Å. Так как значения f этих линий меньше, чем 10^{-4} , дипольные взаимодействия не могут иметь места, так что и теория Гольтсмарка неприменима, хотя и была обнаружена зависимость давления от $\sqrt{N}$. Вследствие большой поляризуемости цезия ($\alpha = 54 \cdot 10^{-24}$) будет, правда, ширина из-за ван-дер-ваальсовских сил особенно большой (формула 12b), она не может, однако, достигнуть наблюдавшегося значения, так как силы быстро убывают с $\frac{1}{r^6}$. Можно было бы, пожалуй, в качестве объяснения привлечь образование квазимолекул Cs_2 , которые вследствие большой поляризуемости довольно часты и сильно смещают энергию нормального состояния. Г. Кун (*Zs. Physik* 76, 782, 1932) наблюдал подобные уширения на первых линиях Cs . Однако, найденная им форма линий (резкие края) отличается весьма от найденной Вайбелем.

* Так как Ортман и Прингсгейм измеряли уширения косвенным образом, то сравнение уширений в собственных парах и в постороннем газе могут быть сильно искажены вследствие незначительной разницы в форме линий при этих уширениях (асимметрия), которая может благодаря тесно расположенным компонентам тонкой структуры сильно сказаться в общем поглощении. Этим указанием я обязан проф. Минковскому.

4. Асимметрии и смещения

В предыдущих параграфах принимались во внимание только изменение фазы и прекращение колебаний, вызванные столкновением и обуславливающие симметричное уширение. Ниже будет исследовано влияние измененных столкновением частот на форму линии.

Вообще, эти частоты могут быть заметны только тогда, когда время удара $\Delta\tau$ не слишком мало по сравнению с продолжительностью свободного пробега τ . В противном случае интенсивность излученных в продолжение $\Delta\tau$ частот слишком мала по сравнению с полной интенсивностью, так что измененные частоты могут сказаться только изменением фазы. Мы рассмотрим в этом параграфе только действия атомов постороннего газа. Влияния одинаковых атомов будут рассмотрены в следующем параграфе как и ширина, обусловленная связью.

Если в формулу Лондона (12) подставить приблизительные значения величин, то при расстоянии атомов друг от друга порядка 10^{-7} см получается уже измеримый сдвиг частоты, примерно, 10^3 сек $^{-1}$. Чтобы это было заметно на форме линии, свободный пробег при эффективном диаметре около 10^{-7} см должен быть того же порядка величины. Это имеет место при температурах приблизительно в 300° уже при давлениях свыше 1 тыс. мм. Мы должны, следовательно, ожидать при нескольких атмосферах давления постороннего газа отклонения от формы линии, обусловленной ударным затуханием.

Чтобы теоретически вычислить правильную форму линий, надо было бы: 1) точно знать характер влияния атомов, чтобы определить $\omega_0(t)$ и $A(t)$; 2) полученное таким образом колебание разложить по (2). Так как это невозможно, то мы удовольствуемся качественным определением частот, излучаемых во время столкновений. Мы полагаем, что они появляются в спектре с интенсивностью, пропорциональной продолжительности их существования, и с размытостью, зависящей от их короткого времени излучения (мы определяем, следовательно, лишь функцию $H(\omega_0)$ вместо $I(\omega)$, § 1).

Мы рассмотрим вместе с Яблонским^{32*} для этой цели рис. 3, представляющий качественный ход потенциальных кривых для Na или Ng относительно атомов постороннего газа.

Поляризационные действия, наверное, вызывают здесь понижение возбужденного терма, так как у обоих газов в квадратичном эффекте Штарка он сдвинут в красную сторону. Мы видим из рисунка, что все соударения, минимальное расстояние r_0 которых не меньше отрезка OA , вызывают смещение частоты в красную сторону. Так как прохождения с большим r чаще,

* В цитированной работе Яблонский полагает, что определенная таким образом форма линии дает уже полную ширину столкновений. Мы видели, однако, в п. 2, что настоящее ударное затухание не может еще содержаться здесь.

чем с малым τ , то при сколько-нибудь заметном повышении потенциальной кривой красное смещение сильнее выступает, чем фиолетовое.

Отклонения в красную сторону могут быть самое большое равны глубине поляризационного углубления верхней потенциальной кривой. Эта глубина — порядка величины нескольких милливольт. Граница для отклонений в фиолетовую сторону дается для линии испускания величиной $\frac{3}{2} kT$; выше атом не может подняться по потенциальной кривой. Для линии поглощения отклонение теоретически не ограничено, так как верхняя кривая поднимается раньше, чем нижняя, и может очень быстро достичь довольно больших значений. Оба отклонения, однако, всегда очень мало вероятны, так как они наступают при очень сильном сближении атомов; длинноволновыми отклонениями, в случае, если они более или менее заметны, во всяком случае можно пренебречь.

Вследствие нашего недостаточного знания потенциальных кривых нельзя сказать ничего определенного о происхождении формы линии. Поэтому ниже будет только показано, как можно с помощью правдоподобных предположений интерпретировать экспериментальные результаты. Марбенау⁵⁰ делал попытки количественно определять смещения при помощи более точной оценки поляризационных сил и пришел к тем же результатам.

Особого рассмотрения требуют измерения Минковского⁵⁰ D-линий при прибавлении N_2 , H_2 , Ar, N и некоторых углеводородов. Он наблюдал асимметрии уже при давлениях постороннего газа в 10—200 мм (собственное давление пара 10^{-3} — 10^{-4} мм), при которых отношение $\frac{\Delta\tau}{\tau}$ — порядка 10^{-2} . Это не противоречит нашим представлениям, а основывается лишь на особенности его метода. Чтобы избежать доплеровского эффекта, он употребляет для измерений поглощения очень толстые слои газа, полностью поглощающие внутреннюю часть спектральной линии, так что измерению подвергаются только края на расстоянии нескольких десятых Å от середины. Там, однако, интенсивность так мала по сравнению с серединой линии, что даже добавление 1/10.0 полной интенсивности уже может быть замечено. Поглощение в толстых слоях поэтому чрезвычайно чувствительно по отношению к большим смещениям частот, имеющих малую интенсивность.

Полученные им отклонения от формы линии, обусловленной ударным затуханием, вполне соответствуют теоретическим ожиданиям. Он нашел на красной стороне такие асимметрии на расстоянии нескольких десятых милливольт от середины линии, которые как раз совпадают с порядком величины поляризационных энергий. Смещения в фиолетовую сторону появляются только у двух посторонних газов H_2 и He и очень слабы. Как раз эти газы имеют по табл. 1 слабую поляризуемость. Следовательно, перевес фиолетового смещения понятен. Величина красных сме-

щений растет в порядке: Ne, N₂, Ar, углеводороды, что по табл. 1 соответствует величине поляризуемости, за исключением N₂, который должен был бы действовать сильнее аргона. Но как раз N₂ является тушащим газом, и понятно, что его смещение частоты во время столкновения не может полностью проявиться, так как колебания прекращаются. Связь между красным смещением и молекулярным весом постороннего газа, установленная Минковским, может быть объяснена только уже упомянутым параллелизмом между поляризуемостью и молекулярным весом.

Мы рассмотрим теперь измерения Фюхтбауэра и его сотрудников. Здесь непосредственно измерялся коэффициент поглощения в тонких слоях газа, причем при давлениях, лежащих согласно нашему ожиданию всегда выше нескольких атмосфер, наблюдались асимметрии в распределении интенсивностей в уширенных линиях. Асимметрии, величиною в несколько десятых Å, лежали здесь также на красной стороне, за исключением N₂, который или уширял симметрично или обуславливал слабое смещение в фиолетовую сторону. Фюхтбауэр и Гофман¹⁴ нашли в цезии при давлении азота в 3,2 ат красное смещение, Фюхтбауэр и Шелль¹⁷ — в D-линиях при 2 ат азота; точно так же Фюхтбауэр и Мейер¹⁶ — при 3,5 ат N₂. Наиболее точные количественные данные находятся в работе Фюхтбауэра, Нооса и Динкельакера¹⁵ о распределении интенсивностей в линии Hg—2537 при прибавлении N₂, N₂, Ar, O₂ и CO₂ при давлениях, начиная с 10 ат и выше. При 10 ат и 500° абс. среднее расстояние двух атомов уже приблизительно $2 \cdot 10^{-7}$ см. Мы должны поэтому предположить, что атом Hg на протяжении большей части своего пути находится под влиянием поляризационных сил.

Красные смещения не обнаруживают параллельного хода с поляризуемостью. Вероятно, здесь уже нельзя ожидать даже приближенной пригодности формулы Лондона (12), так как при таких малых расстояниях атом Hg подвергается одновременно влиянию со стороны нескольких посторонних атомов. Кроме того, в большинстве случаев электронные оболочки сильно проникают друг в друга и таким образом дают новые смещения частот, которые уже не имеют ничего общего с поляризацией. Малая асимметрия при добавлении N₂ зависит, вероятно, как от маленькой электронной оболочки, так и от малой поляризуемости.

К той же категории относится найденное Гопфильдом²⁴ асимметрическое уширение ультрафиолетовой резонансной линии гелия 585 Å. Линия несимметрично уширена в стороны высоких частот. Теоретическое толкование нашел Вейцель⁷⁵, которому удалось показать из анализа термов, образующихся при сближении двух атомов гелия, что терм, комбинирующийся с основным состоянием, ведет к отталкиванию и поэтому при приближении атомов сильно повышается.

Кроме того, в связи с этим надо упомянуть об уже цитированных в § 1 асимметрических уширениях линии ртути при вы-

соком давлении газа, собственного и постороннего (около 20—200 мм Hg, свыше 1 атм постороннего газа), наблюдавшихся Ольденбергом в поглощении, которые у аргона даже обнаруживали полосатую структуру. Здесь также резонансный уровень атома Hg сложным образом сдвигается слабо связанными посторонними атомами. Напротив, значительно большие расширения, найденные Ольденбергом в спектре флюоресценции этой смеси газов, не могут основываться на адиабатических смещениях термов, а на других способах переноса энергии. Они обуславливают на красной стороне линии непрерывный спектр длиной до 100 Å.

Подводя итоги, можно установить, что наблюдаемые смещения линий и асимметрии в основном можно истолковать теоретически, не прибегая к маловероятным предположениям о влиянии посторонних атомов на термы.

До сих пор рассматривалось главным образом взаимодействие двух атомов. Эгого достаточно для установления формы линии при предположении малой плотности и малой сферы действия. В частности, второе предположение уже не осуществлено: 1) при действии одинаковых атомов друг на друга, так как дипольные силы убывают лишь с $\frac{1}{r^3}$ — простое рассмотрение только двух атомов в п. 2 допустимо поэтому только тогда, когда можно показать, что влияние всех одинаковых атомов друг на друга (ширина связи) не вносит ничего существенного, 2) если атомы несут заряды, дипольные или квадрупольные моменты и термы излучающего атома чувствительны к электрическим полям. Оба случая будут поэтому отдельно рассмотрены в следующих пунктах.

5. Ширина, обусловленная связью

В однородном газе при поглощении или излучении резонансной линии устанавливается связь между атомами, основывающаяся на том, что излучение многократно поглощается и вновь излучается, пока не установится стационарное состояние равновесия, при котором все атомы колеблются связно. Для того чтобы рассчитать это состояние колебаний, заменяют атомы газа осцилляторами, которые в случае поглощения возбуждаются одной световой волной, а в случае излучения получают благодаря тепловому возбуждению импульсы, распределенные статистически по величине и направлению. Эти осцилляторы связаны посредством дипольных полей.

Какие факторы играют при этом роль, лучше всего видно на простейшем примере двух связанных осцилляторов⁷⁰. Система двух одинаковых осцилляторов, расстояние между которыми мало относительно длины волны $\frac{c}{\omega_0}$, имеет два собственных колебания $\omega_0 \pm \Delta$. Одно есть параллельное колебание, другое — антипараллельное. Естественное затухание при параллельном колебании вдвое больше, чем у изолированного осциллятора; при

антипараллельном колебании затухание вообще нечетное и не может быть пренебрежено квадрупольным излучением. Для излучения и поглощения поэтому значение только параллельное колебание. Отсюда мы заключаем, что при большом числе осцилляторов имеют место следующие эффекты: смещение линии в красную сторону, так как колебания, имеющие сильное затухание, а поэтому и сильное поглощение или излучение, сдвигаются в сторону длинных волн; уширение 1) вследствие различных по величине смещений Δ отдельных собственных колебаний, 2) вследствие их, иногда значительного, увеличенного затухания, которое должно вызвать большую естественную ширину линии *.

Точный расчет колебательного состояния многих осцилляторов наталкивается на непреодолимые трудности. В лучшем случае можно сделать общие указания относительно распределения собственных колебаний. Гольтсмарк ²⁸ рассчитал, например, средний квадрат Δ^2 отклонений от невозмущенной частоты осциллятора. Эта величина, однако, характеризует ширину линий только тогда, когда известна форма линии и интенсивности отдельных собственных колебаний в излучении. Гольтсмарк, однако, произвольно принимает, что форма линии есть гауссовская кривая ошибок и что все колебания имеют одинаковую интенсивность. Он получает тогда после усреднения по всем возможным распределениям осцилляторов по месту для ширины:

$$\delta_{\text{ст}} = \sqrt{\ln 2} \frac{16\pi}{15} \frac{e^2}{2m\omega_0 r_0^{3/2}} \sqrt{N}.$$

Странною кажется зависимость от корня из плотности и от минимального расстояния осцилляторов r_0 , т. е. от радиуса атома. Последнее объясняется неправильностью допущения гауссовского распределения, в котором близкие прохождения с сильным изменением частоты (в действительности редкие) имеют слишком большой вес. (Насколько мало связаны средний квадрат смещения частоты и ширина линии, видно по дисперсионному распределению, для которого Δ^2 бесконечно, несмотря на конечную ширину линии).

Френкель ¹³, перенесший расчеты Гольтсмарка в квантовую механику, избегает одной ошибки, учитывая интенсивности собственных колебаний. Однако и он принимает гауссовское распределение и получает ту же зависимость от r_0 и N . Далее, Л. Шютц-Менсинг ⁴⁶ показала, что несколько более точное усреднение по положениям атомов дает прямую пропорциональность между шириной и N (тот же автор еще раньше ⁴⁵ рассматривал вопрос о связи двух атомов с точки зрения старой квантовой теории и нашел при применении своих результатов к газу пропорциональность между шириной и N).

* Эти влияния существенно зависят от расположения атомов. При регулярном расположении, например, в кристаллической решетке, они уничтожаются полностью интерференцией. Большой идеальный кристалл имеет бесконечно узкую линию поглощения.

Все эти работы⁸¹ мало говорят о действительном уширении из-за связи вследствие произвольности взятой формы линии. Существует, однако, простой метод⁷¹ для определения формы линии при поглощении. Колебательное состояние газа под влиянием плоской световой волны известно из теории дисперсии. Эта теория дает для комплексного показателя преломления $n = n(1 + ik)$ (n — обычный показатель преломления, k — коэффициент поглощения).

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (13)$$

где α — поляризуемость отдельного атома⁷² для частоты ω . Согласно теории вынужденных колебаний, имеем:

$$N\alpha = \frac{A}{(\omega_0 - \omega) - i\gamma}, \quad A = \frac{1}{2} \frac{e^2 N}{\omega_0 m} \cdot f, \quad (14)$$

где ω_0 — собственная частота, γ — постоянная затухания осцилляторов, представляемых на месте атомов, f — число дисперсионных электронов, относящихся к соответствующему переходу. В этой формуле уже заключаются взаимодействия атомов, поскольку они происходят от дипольных влияний осцилляторов, заменяющих атомы. Как раз это отличает формулу Лорентц-Лоренца (13) от более простой формулы

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha,$$

которая только приравнивает макроскопическую поляризуемость $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ сумме атомных поляризуемостей ($\epsilon = n^2$ есть диэлектрическая постоянная).

Коэффициент поглощения газа nk легко получить из уравнения (13), которое дает в явном виде форму уширенной связью линии поглощения. Если ввести величины нулевой размерности

$$b = \frac{4\pi A}{\gamma}, \quad \Delta = \frac{\omega - \omega_0 + \frac{4\pi A}{3}}{\gamma} \quad (15)$$

и, таким образом, выразить все частоты в единицах постоянной затухания γ , то получается

$$nk = \sqrt{\frac{(\Delta - b)^2 + 1}{\Delta^2 + 1}} \sin \frac{1}{2} \cdot \arctg \frac{b}{\Delta(\Delta - b) + 1} \quad (16)$$

для формы линии поглощения, которая зависит только от одного параметра b . Для $b \ll 1$ (16) принимает вид:

$$nk = \frac{1}{2} \frac{b}{\Delta^2 + 1} = \frac{2\pi A \gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2},$$

* Недавно Мровка⁸¹ вычислил среднее квадратичное смещение Δ^2 для атомного газа Н на основании волновой механики, и он принимает для вычисления ширины линии произвольно распределение Гауса. Смещения частот вызываются здесь главным образом обменными силами (Austauschkraften) между атомами Н, так что его результат и по этой причине к действительному газу неприменим.

соответствующий обыкновенному дисперсионному распределению (4) гл. II. Условие выполняется, если

$$\frac{2 \pi e^2}{\omega_0 m} fN \ll \gamma. \quad (17)$$

γ состоит из естественного затухания δ_n , и ударного затухания δ_s . При очень малой плотности $\delta_n \gg \delta_s$. Подставляя δ_n из (2) и (8) гл. 2, получим условие, при котором применимо (17):

$$\frac{1}{8\pi^2} \frac{g_n}{g_n} Z \ll 1, \quad (18)$$

где Z — число атомов в кубе с ребром, равным длине волны. Для D_1 -линии для выполнения условия (18) при 500° абс. давление должно быть $p \ll 0.5 \cdot 10^{-2}$ мм. Если неравенство (18) не соблюдено, то мы имеем смещение и уширение линии, которые мы должны, в сущности, рассматривать как ширину связи.

Таким образом, согласно нашим взглядам, ширина связи полностью содержится в ходе коэффициента поглощения, получаемого по формуле Лорентц-Лоренца.

Форма линии поглощения определяется исключительно параметром b . Заслуживает внимания, что b стремится при высоких давлениях к предельному значению, одинаковому для всех газов и не зависящему от температуры, поскольку ударное затухание вызвано только дипольным взаимодействием⁷². Согласно (11), часть затухания, обусловленная соударениями γ_s в этом случае:

$$\delta_s = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m\omega_0} fN.$$

При более высоких давлениях можно пренебречь δ_n по отношению δ_s , и мы получаем

$$b = 4 \text{ для } \delta_s \gg \delta_n.$$

Соответствующая форма линии приведена на рис. 4; она не зависит от температуры, поскольку имеет место (11). Зависимость от давления заключается только в изменении масштаба, а именно единица для γ растет пропорционально плотности. Асимметрия формы линии в точности соответствует рассмотренной в предыдущем пункте асимметрии формы линии, обусловленной силовыми полями соседних атомов. Для сравнения пунктиром нарисована линия без учета связи. Следует заметить, что разница между обеими кривыми вблизи их максимума не имеет физического значения. nk там больше или равно 1, так что в слоях нормальной толщины вся область частот полностью

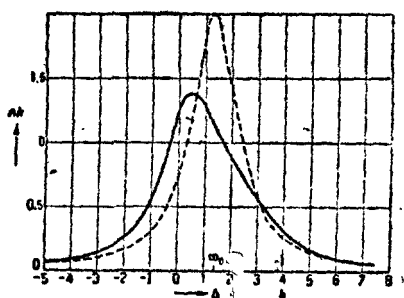


Рис. 4.

поглощается. Напротив, для слесов с толщиной, сравнимой с длиной волны, уже не действительна формула Лорентц-Лоренца. Влияние связи может поэтому быть найдено только на краях линии, где оно, однако, выражено не так сильно, как в середине. О фактическом уширении связи, независимой от затухания вследствие соударений, не может поэтому быть речи.

Учет эффекта Допплера изменяет предыдущее рассмотрение следующим образом:

1) При низких давлениях эффект Допплера уменьшает связь. Отклонение от обыкновенной формы линии (7), уширенной затуханием и эффектом Допплера, наступает только при плотностях, уже не удовлетворяющих условию *

$$\frac{1}{8\pi^2} \frac{g_n}{g_n} Z \ll \frac{\delta_0}{\delta_n} \quad (19)$$

Справа стоит не 1, как в (18), а отношение доплеровской ширины к естественной, равное D -линии при 500° приблизительно 200. Для того чтобы (7) имело место должно быть поэтому $p \ll 4$ мм.

2) Эффект Допплера видоизменяет форму уширенной линии весьма сложным образом. Однако он проявляется только в области частот, лежащей, примерно, на семикратном расстоянии справа и слева от ω . На большем расстоянии изменение меньше 1%. Если, поэтому, полная ширина линии приблизительно в десять раз больше, чем доплеровская, то вся измененная доплеровским эффектом область частот находится внутри области, где $nk \sim 1$, так что наблюдаемая форма линии все-таки может быть изображена ходом поглощения рис. 4, которую можно применять при условии

$$\delta_0 < \delta, \text{ или по (12) } \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} < \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m\omega_0} fN, \quad (20)$$

где μ — молекулярный вес, а m — масса электрона.

Для Na при 500° абс. должно быть $p > 20$ мм, для Hg при 300° получается вследствие малого значения f даже $p > 76$ мм; если же взять для Hg измеренное Ортманном и Прингсгеймом значение (см. п. 3), то $p > 8$ мм. Для плотностей, не удовлетворяющих ни (19), ни (20), нельзя в явном виде написать ход поглощения. Мы, однако, вполне можем принять, что и в этой промежуточной области связь не существенно изменяет форму линии.

Универсальная форма линии на рис. 4, однако, верна лишь постольку, поскольку для ударного затухания имеют значение только дипольные действия, т. е. поскольку справедливо уравнение (12). Она представляет, таким образом, форму линии в чистом газе из осцилляторов. Но у Hg и Cs, например, ширина по Ортманну и Прингсгейму больше чем (10), из чего можно заключить, что имеются еще и другие вызывающие затухание факторы. Таким образом значение b может быть только уменьшенное, что еще сильнее ослабляет действие связи.

* δ_0 есть доплеровская ширина, деленная на $\sqrt{2}$.

Целью этого пункта было показать, что уширение линий поглощения благодаря повышению собственного давления газа не может основываться на связи атомов, а происходит из-за сильно увеличенного благодаря резонансу оптического сечения.

Сказанное, вообще говоря, не действительно для формы линии испускания *. Все же представляется допустимым, что форма линии испускания не очень сильно отличается от линии поглощения, так что можно принять, что связь не имеет существенного значения и в излучении.

6. Уширение вследствие эффекта-Штарка

Электрические поля зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов газа смещают вследствие эффекта-Штарка термы и, таким образом, могут вызвать уширение ⁶³. Невозможно проследить возмущение частоты во времени; можно лишь определить вероятность (статистический вес) возникновения поля определенной напряженности и связанное с ним смещение частоты. Мы определяем, таким образом, только $H(\omega_0)$, а не $I(\omega)$. Разница между $H(\omega_0)$ и действительным распределением интенсивности $I(\omega)$ будет порядка величины ширины, обусловленной соударениями, так как дополнительная ширина в существенном зависит от разложения Фурье получающихся при соударении сильных изменений частоты. Если поэтому уширение из-за соударений мало по сравнению с шириной $H(\omega_0)$, то $H(\omega_0)$ можно считать определяющей форму линии.

Возникает вопрос: получают ли при сильно изменяющихся пространственно и во времени полях смещения термов, соответствующие значению Штарк-эффекта в постоянных полях? Так как изменения во времени все же еще медленны по сравнению с частотами света, то главная задача заключается в рассмотрении вопроса о пространственных неоднородностях, величина которых — наверно порядка размеров атома. Так как Штарк-эффект в неоднородных полях до сих пор еще не мог быть исследован ⁶⁴, то мы примем вместе с Гольтсмарком, что для расщепления термов решающее значение имеет напряженность поля в центре атома.

Дебай ⁷ дал простой метод оценки средней напряженности междумолекулярного поля $\bar{F}$ и, в частности, — его зависимости от давления. Мы различаем 3 случая: 1) молекулы заряжены (ионы), 2) они несут дипольные моменты μ , 3) имеют квадрупольный момент Θ . Подлежащая вычислению средняя напряженность поля имеет размерность $g^{\frac{1}{2}} \text{ см}^{\frac{1}{2}} \text{ сек}^{-1}$. В случае 1) $\bar{F}$ должно быть найдено по заряду e -иона с размерностью $g^{\frac{1}{2}} \text{ см}^{\frac{1}{2}} \text{ сек}^{-1}$ и из числа N атомов газа в кубических сантиметрах. Из этих величин на-

* Кроме того случая, когда возбуждение производится светом (резонансная флуоресценция). Линия испускания имеет тогда, если не считать эффекта Доплера, ту же форму, что и линия поглощения.

пряженность поля может быть составлена только в комбинации $e N^{\frac{2}{3}}$. Мы можем поэтому принять, что средняя напряженность поля имеет следующий вид:

$$F = C_1 e N^{\frac{2}{3}}.$$

Для случая 2) получаем таким же образом

$$F' = C_2 \mu N$$

и для квадрупольных моментов

$$\bar{F} = C_3 \Theta N^{\frac{4}{3}}.$$

Значения постоянных может дать только точный расчет, проделанный Гольтсмарком^{25,26,27}. Он получает:

$$C_1 = 2,60, C_2 = 4,54, C_3 = 8,26.$$

Мы приводим здесь результаты расчета: вероятность $W(f)df$ найти в газе редуцированную напряженность поля $f = \frac{F}{\bar{F}}$ с абсолютным значением (f) дается

$$W(f) = \frac{2}{\pi f} \int_0^{\infty} r dr \sin vr - \left(\frac{r}{f}\right)^{3,k},$$

$k = 2, 3, 4$ для ионов, диполей и квадрупольей. Интеграл выражается явно только для диполей и дает:

$$W(f) = \frac{4}{\pi} \frac{f^2}{(f^2 + 1)^2}. \quad (21)$$

Графическое изображение функций для двух других случаев можно найти у Гольтсмарка²⁷.

Форма уширенной линии зависит от характера влияния поля на частоты. Линейный Штарк-эффект дает симметрическую, квадратичный—односторонне уширенную линию. Если положить, что напряженность поля F дает расщепление с распределением интенсивности $I(F, \omega)$, то получающаяся форма линии определяется выражением:

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} I(F, \omega) W(F) dF. \quad (22)$$

Мы рассмотрим ниже только форму линии, обусловленную симметричным Штарк-эффектом. Асимметричные уширения не измерялись экспериментально непосредственно.

Гольтсмарк просто принимает для линейного Штарк-эффекта, что полем F линия симметрично растягивается в широкую полосу, причем полное количество света остается постоянным. Ширина Δ -полосы должна быть равна максимальному штарковскому расщеплению $\Delta = s \cdot F$. Таким образом получается грубое усреднение по действительным расщеплениям. Из (21) и (22) по-

лучается тогда для уширений благодаря диполям дисперсионное распределение:

$$J(\omega) = \frac{\delta_{Cl}}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \delta_{Cl}^2},$$

причем ширина δ_{Cl} есть максимальное $\pi\Gamma_{\alpha_1}$ локковское расщепление при среднем поле F :

$$\delta_{Cl} = s \cdot F = 4,54 \cdot s \cdot \mu \cdot N.$$

Ионы дают аналогичную форму линии, математически не выражаемую явно, ширина которой соответствует штарковскому уширению при $1,25 \bar{F}$:

$$\delta_{Cl} = 3,25 \cdot s \cdot e \cdot N \frac{2}{3}.$$

Для квадрупольей:

$$\delta_{Cl} = 5,52 \cdot s \cdot \Theta \cdot N \frac{2}{3}.$$

Для экспериментального доказательства уширения посредством Штарк-эффекта более всего пригоден водород, вследствие его сильного линейного Штарк-эффекта. Расщепление $H\alpha$ -линии равно $1 \text{ \AA}$ при 15 электростатических единицах. Большинство линий других элементов не имеет линейного Штарк-эффекта. Только сильно водородоподобные термы обнаруживают у легких элементов линейное расщепление. Это термы высших квантовых чисел, начиная, приблизительно, с D -термов. Так как при нормальных напряженностях поля эффектами высших порядков можно пренебречь по сравнению с линейными, то линии, исходящие из D - или более высоких термов, сильнее уширены, чем переходы $P \rightarrow S$. Отсюда выражение „диффузная“ серия для серии $D \rightarrow S$ и $D \rightarrow P$.

Гольцмарк рассчитал уширение $H\alpha$ -линии, вызванное квадрупольным моментом молекулы H_2 ($3,2 \cdot 10^{-26}$)^{25,26}, и нашел ширину при различных давлениях в согласии с измерениями Майкельсона⁴⁶. Уширение равно, приблизительно, $0,1 \text{ \AA}$ при 200 мм давления и 300° абс. Очень значительные уширения наблюдаются в линиях испускания в вольтовой дуге, где молекулярное электрическое поле возбуждается понами. Этим способом Гельберт³¹ получил у бальмеровских линий ширину до $60 \text{ \AA}$.

Гольцмарк и Трумп²⁹ исследовали таким же образом линии других элементов, также обнаруживающих линейный Штарк-эффект, а именно у He, Li, Ag, Cu и Ni. Величина Штарк-эффекта линий этих элементов была известна, так что авторы могли заключить о среднем молекулярном электрическом поле по измеренной ширине. Из ширины самых разнообразных линий всегда получалась, примерно, та же напряженность поля, лежащая между 10 и 50 тыс. V см, при $10 - 20 \text{ \AA}$, что соответствует приблизительно 10^{16} ионам в 1 см^3 . Ширина линии была порядка $1 \text{ \AA}$.

Если молекулярно-электрическое уширение посредством линейного Штарк-эффекта и имеет существенное значение в рассмотренных случаях, то можно быть все же уверенным, что молекулярные электрические поля не имеют почти никакого влияния на резонансные линии высших элементов. Как D -линии, так и Hg-линия 2537 не имеют, например, никакого линейного Штарк-эффекта, а квадратичный составляет $1,06 \cdot 10^{-12} \text{ F}^2 \text{ Å}^2$ у Na и $5,2 \cdot 10^{-14} \text{ F}^2$ и $1,9 \cdot 10^{-14} \text{ F}^2 \text{ Å}^2$ у Hg (δ и π компоненты), причем F есть измеренная в V см напряженность поля. Это дает даже у сильно дипольного газа ($\mu = 3,10^{-18}$) при атмосферном давлении ($F^2 \sim 10^5 \text{ V}^2/\text{см}^2$) уширение и смещение незначительные, чем естественная ширина линии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. v. Bahr, Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909.
2. H. Becker, Zs. Physik **59**, 583, 1930.
3. P. M. S. Blackett u. Franck, Zs. Physik **34**, 389, 1925.
4. P. Brazdiunas, Ann. d. Phys. **6**, 733, 1930.
5. H. Buisson u. C. Fabry, C. R. **154**, 1224, 1500, 1912.
6. E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.
7. P. Debye, Physik. Zs. **20**, 160, 1919.
8. W. Dufour, C. R. **145**, 173, 757, 1907.
9. W. Ehrenberg u. H. Mark, Zs. Physik **42**, 807, 1927.
10. W. Ehrenberg u. G. Susich, Zs. Physik **42**, 823, 1927.
11. P. Ehrenfest, Naturwiss. **11**, 543, 1923.
12. J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, part 3, 1925.
13. J. Frenkel, Zs. Physik. **59**, 198, 1930.
14. C. Füchtbauer u. W. Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
15. C. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
16. C. Füchtbauer u. H. Meier, Physik. Zs. **27**, 853, 1926.
17. C. Füchtbauer u. C. Schell, Physik. Zs. **14**, 1164, 1913.
18. R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 396, 1921.
19. W. Gerlach u. W. Schütz, Naturwiss. **11**, 637, 1923.
20. G. R. Harrison a. J. C. Slater, Phys. Rev. **26**, 176, 1925.
21. R. L. Hasche, M. Polanyi u. E. Vogt, Zs. Physik **41**, 587, 1926.
22. E. F. M. v. d. Heid, Zs. Physik **70**, 508, 1931.
23. G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 617, 1911.
24. L. Hopfield, Astrophys. Journ. **72**, 133, 1930.
25. J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.
26. J. Holtsmark, Physik. Zs. **20**, 160, 1919.
27. J. Holtsmark, Physik. Zs. **25**, 73, 1924.
28. J. Holtsmark, Zs. Physik. **34**, 722, 1925.
29. J. Holtsmark u. Trumpp, Zs. Physik **31**, 803, 1925.
30. T. R. Hogness u. J. Franck, Zs. Physik **44**, 26, 1927.
31. E. Hulburt, Phys. Rev. **22**, 21, 1923.
32. A. Jablousni, Zs. Physik **70**, 723, 1931.
33. P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931.
34. W. Kussmann, Zs. Physik **48**, 831, 1928.
35. H. Kallmann u. F. London, Zs. Physik. Chem. Abt. B. **2**, 207, 1920.
36. R. Ladenburg, Physik. Zs. **30**, 369, 1929.
37. R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1914.
38. R. Ladenburg u. S. Levy, Zs. Physik **65**, 189, 1930.
39. W. Lasareff, Zs. Physik **64**, 598, 1930.
40. W. Lenz, Zs. Physik **25**, 290, 1924.
41. F. London, Zs. Physik **63**, 245, 1930.

42. H. A. Lorentz, *Amst. Proc.* **8**, 591, 1906.
43. W. C. Mandersloot, *Jarb. d. Radioakt.* **13**, 1, 1916.
44. R. Mannkopff, *Zs. Physik* **36**, 315, 1926.
45. L. Mensing, *Zs. Physik* **34**, 611, 1925.
46. L. Mensing, *Zs. Physik* **61**, 655, 1930.
47. A. A. Michelson, *Phil. Mag.* **34**, 208, 1892.
48. R. Minkowski, *Physik. Zs.* **23**, 72, 1922.
49. R. Minkowski, *Zs. Physik* **36**, 839, 1926.
50. R. Minkowski, *Zs. Physik* **55**, 18, 1929.
51. O. Oldenberg, *Zs. Physik* **47**, 484, 1928; **51**, 605, 1928.
52. W. Orthmann, *Ann. D. Phys.* **78**, 601, 1925.
53. W. Ortmann u. P. Pringsheim, *Zs. Physik* **46**, 106, 1927.
54. A. Pannekoek, *Month. Not.* **91**, 139, 1930.
55. F. Reiche, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* **15**, 3, 1913.
56. O. Schönrock, *Ann. d. Phys.* **20**, 995, 1900.
57. W. Schütz, *Zs. Physik* **35**, 250, 864, 1925.
58. W. Schütz, *Zs. Physik* **45**, 30, 1927.
59. W. Schütz, *Zs. Physik* **64**, 682, 1930.
60. W. Schütz, *Naturwiss.* **20**, 64, 1932.
61. W. Schütz, *Zs. Physik* **71**, 301, 1931.
62. O. Slater, *Phys. Rev.* **25**, 395, 1925.
63. J. Stark, *Verh. d. Deutsch. Physik Ges.* **8**, 109, 1900; *Ann. d. Phys* **21**, 422, 1906.
64. O. Stern, *Phys. Zs.* **23**, 476, 1922.
65. O. Stern u. M. Volmer, *Physik. Zs.* **20**, 183, 1919.
66. H. A. Stuart, *Zs. Physik.* **32**, 262, 1925.
67. B. Trumphy, *Zs. Physik.* **34**, 715, 1925; **45**, 591, 1926.
68. A. Unsöld, *Zs. Astrophys.* **2**, 199, 1931.
69. W. Voigt, *Münchener Ber.* 683, 1912.
70. V. Weisskopf, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* (3) **12**, 36, 1931.
71. V. Weisskopf, *Zs. Physik.* **75**, 287, 1932.
72. Z. Weisskopf, *Zs. Physik.* **77**, 398, 1932.
73. V. Weisskopf u. E. Wigner, *Zs. Physik.* **63**, 54, 1930.
74. V. Weisskopf u. E. Wigner, *Zs. Physik.* **65**, 18, 1931.
75. W. Weizel, *Phys. Rev.* **38**, 642, 1931.
76. M. Weingeroff, *Zs. Physik.* **53**, 459, 1929.
77. F. Waibel, *Zs. Physik.* **53**, 459, 1929.
78. M. Wimmer, *Ann. d. Phys.* **81**, 1091, 1926.
79. M. W. Zemanski, *Phys. Rev.* **36**, 219, 1930.
80. H. Margenau, *Phys. Rev.* **40**, 387, 1932.
81. B. Mrowka, *Ann. d. Phys.* **12**, 754, 1932.